



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA

TESIS DOCTORAL

“Estudio de la durabilidad del plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre films y no tejidos de polipropileno. Mejora de la absorción de los no tejidos de polipropileno para aplicaciones en filtración”

Autor:

Rosa M^a López Ferre

Dirigida por:

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil
Dr. Rafael A. Balart Gimeno

Fecha de presentación:

Diciembre 2015

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de Tesis, el Dr. Rafael Balart Gimeno y la Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil, su gran dedicación e inestimable ayuda y guía durante el largo proceso que ha supuesto la realización de este trabajo de investigación, y sin los cuales no hubiera sido posible finalizar este estudio.

También quiero agradecer al Dr. David García Sanoguera, a la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y a la Dra. M^a Dolores Samper Madrigal el apoyo prestado en la realización de este trabajo.

De forma especial, agradezco a mi compañero Óscar Calvo su excelente trabajo y colaboración, así como el apoyo y el inestimable conocimiento que me ha aportado.

A mis compañeros del Área de Proyectos de AITEX, especialmente a Mónica Pascual y Marcela Ferrándiz por el enorme interés, apoyo y ánimos prestados.

A la dirección de AITEX por sus consejos y apoyo durante la utilización de las instalaciones, equipos y recursos.

Finalmente, mi agradecimiento más cariñoso y sincero a mis hijos, a David y a toda mi familia por el tiempo *robado*. Sin su apoyo incondicional, paciencia y ánimos este trabajo no se hubiera hecho realidad.

Gracias.

RESUMEN

“Estudio de la durabilidad del plasma de baja presión CH₄-O₂ sobre films y no tejidos de polipropileno. Mejora de la absorción de los no tejidos de polipropileno para aplicaciones en filtración”

En este trabajo, se ha llevado a cabo una investigación sobre la durabilidad del comportamiento hidrofílico de films y no tejidos de polipropileno, PP (de diferentes gramajes) mediante el empleo de tecnología de plasma de baja presión por descarga luminiscente con mezcla de gases CH₄-O₂ 80:20, así como la mejora de propiedades tecnológicas (absorción) en dichos no tejidos para su aplicación en el campo de la filtración.

En primer lugar, se han estudiado en detalle los efectos del plasma sobre los films de PP con diferentes tiempos de tratamiento optimizando inicialmente la potencia. La variación del comportamiento hidrofílico (humectabilidad) se ha evaluado mediante el estudio de los ángulos de contacto y energía superficial con diferentes líquidos de medida. La variación de la estructura/composición química (funcionalización) de la superficie se ha estudiado para diferentes tiempos de tratamiento mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La evaluación de los cambios en la topografía (morfología y rugosidad) se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). De forma complementaria, se ha estudiado la variación de peso para obtener información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film. Una vez optimizado el tiempo de tratamiento, se ha llevado a cabo un estudio sobre la durabilidad de las propiedades hidrofílicas obtenidas a través del seguimiento de los cambios en los ángulos de contacto, energía superficial y en la composición química/funcionalización de la superficie del film para diferentes tiempos de envejecimiento y en diferentes condiciones. Finalmente, se ha evaluado la mejora de la humectabilidad sobre sustratos no tejidos de PP de diferentes gramajes a distintos tiempos de tratamiento así como su durabilidad. A nivel tecnológico, la mejora de las propiedades de absorción y filtración de dichos sustratos se ha estudiado mediante la medida de la capacidad y el tiempo de absorción del líquido así como su velocidad de propagación.

Para el film de PP, el incremento de humectabilidad es función del tiempo y potencia de tratamiento con plasma CH₄-O₂ 80:20 siendo sus valores óptimos 150 W y 60 segundos de tratamiento. El mecanismo principal de actuación de dicho plasma es la funcionalización superficial por inserción de especies activas (que contienen oxígeno) por deposición de una fina capa de polímero funcionalizado (plasmapolimerización) y ligera modificación de la topografía (predominio de deposición frente a abrasión). De forma general, el proceso de recuperación hidrofóbica (envejecimiento) con CH₄-O₂ se produce en menor extensión que cuando se utilizan otros gases (O₂, N₂, Ar, etc.) debido a que la presencia de un componente orgánico favorece la plasmapolimerización y el oxígeno permite la formación de especies oxigenadas. La mejora del tratamiento se mantiene aceptable tras tres semanas de envejecimiento en condiciones ambientales. Asimismo, el envejecimiento es más acusado en condiciones más agresivas (especialmente de temperatura), por favorecer la difusión o movimiento de especies orgánicas de bajo peso molecular así como la reordenación de diferentes grupos polares hacia el interior.

En general, el tratamiento con dicho plasma provoca una notable mejora en las propiedades humectantes de los diferentes substratos no tejidos de PP, independientemente del gramaje, y ésta queda reflejada a través de la mejora de varias propiedades ligadas a los fenómenos de absorción: capacidad y velocidad de absorción de líquido y tiempo de mojado. De esta forma, se incrementa su capacidad de absorción y las posibilidades de utilización en filtración. No se aprecian signos de degradación ni cambios significativos de morfología superficial y los efectos del tratamiento todavía se mantienen en niveles aceptables tras tres semanas del tratamiento.

RESUM

“Estudi de la durabilitat del plasma de baixa pressió CH₄-O₂ sobre films i no teixits de polipropilè. Millora de l'absorció dels no teixits de polipropilè per a aplicacions en filtració”

En este treball, s'ha dut a terme una investigació sobre la durabilitat del comportament hidrofílic de films i no teixits de polipropilè, PP (de diferents gramatges) per mitjà de la utilització de tecnologia de plasma de baixa pressió per descàrrega luminescent amb mescla de gasos CH₄-O₂ 80:20 així com la millora de propietats tecnològiques (absorció) en aquests no teixits per a la seua aplicació en el camp de la filtració.

En primer lloc, s'han estudiat en detall els efectes del plasma sobre els films de PP amb diferents temps de tractament optimitzant inicialment la potència. La variació del comportament hidrofílic (humectabilitat) s'ha avaluat per mitjà de l'estudi dels angles de contacte i energia superficial amb diferents líquids de mesura. La variació de l'estructura/composició química (funcionalització) de la superfície s'ha estudiat per a diferents temps de tractament per mitjà d'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier amb reflectància total atenuada (FTIR-ATR) i espectroscòpia fotoelectrònica de rajos X (XPS). L'avaluació dels canvis en la topografia (morfologia i rugositat) s'ha realitzat per mitjà de microscòpia electrònica d'agranat (SEM) i microscòpia de força atòmica (AFM). De forma complementària, s'ha estudiat la variació de pes per a obtenir informació sobre la deposició o arrancada de material en la superfície del film. Una vegada optimitzat el temps de tractament, s'ha dut a terme un estudi sobre la durabilitat de les propietats hidrofíliques obtingudes a través del seguiment dels canvis en els angles de contacte, energia superficial i en la composició química/funcionalització de la superfície del film per a diferents temps d'envelliment i en diferents condicions. Finalment, s'ha avaluat la millora de l'humectabilitat sobre substrats no teixits de PP de diferents gramatges a distints temps de tractament així com la seua durabilitat. A nivell tecnològic, la millora de les propietats d'absorció i filtració dels substrats s'ha estudiat per mitjà de la mesura de la capacitat i temps d'absorció del líquid així com la seua velocitat de propagació.

Per al film de PP, l'increment de humectabilitat és funció del temps i potència de tractament amb plasma CH₄-O₂ 80:20 sent els seus valors òptims 150 W i 60 segons de tractament. El mecanisme principal d'actuació d'aquest plasma és la funcionalització superficial per inserció d'espècies actives (que contenen oxigen) per deposició d'una fina capa de polímer funcionalitzat (plasmapolimerització) i lleugera modificació de la topografia (predomini de deposició enfront d'abradió). De forma general, el procés de recuperació hidrofòbica (envelliment) amb CH₄-O₂ es produïx en menor extensió que quan s'utilitzen altres gasos (O₂, N₂, Ar, etc.) pel fet que la presència d'un component orgànic afavorix la plasmapolimerització i l'oxigen permet la formació d'espècies oxigenades. La millora del tractament es manté acceptable després de tres setmanes d'envelliment en condicions ambientals. Així mateix, l'envelliment és més acusat en condicions més agressives (especialment de temperatura), per afavorir la difusió o moviment d'espècies orgàniques de baix pes molecular així com la reordenació de diferents grups polars cap a l'interior.

En general, el tractament amb aquest plasma provoca una notable millora en les propietats humectants dels diferents substrats no teixits de PP, independentment del gramatge, i ésta queda reflectida a través de la millora de diverses propietats lligades als fenòmens d'absorció: capacitat i velocitat d'absorció de líquid i temps de mullat. D'aquesta manera,

s'incrementa la seua capacitat d'absorció i les possibilitats d'utilització en filtració. No s'aprecien signes de degradació ni canvis significatius de morfologia superficial i els efectes del tractament encara es mantenen en nivells acceptables després de tres setmanes del tractament.

ABSTRACT

“Study of durability of the CH₄-O₂ low-pressure plasma on polypropylene films and non wovens. Improvement of polypropylene nonwovens absorption properties for filtration applications”

In this work, a research on the durability of the hydrophilic behavior of films and nonwovens of polypropylene, PP (of different weights) using low-pressure discharge luminescence plasma technology with a mixture of gases CH₄-O₂ 80:20, as well as on the improvement of technological properties (absorption) in such nonwovens for applications in the field of filtration has been carried out.

Firstly, the effects of plasma on PP films with different treatment times have been studied in detail, optimizing previously the treatment power. The hydrophilic behavior variation (wettability) has been evaluated by studying the contact angles and surface energy with different measuring liquids. The variation of the chemical structure/composition (functionalization) of the surface has been studied for different times of treatment by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and the x-rays photoelectron spectroscopy (XPS). The evaluation of changes in the topography (morphology and surface roughness) has been done by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). As a complement, weight variation has been studied for obtaining information about deposition or etching of material on the film surface. Once the treatment time has been optimized, a study on the durability of the hydrophilic properties obtained has been carried out through the monitoring of changes in the contact angles, surface energy and the chemical composition/functionalization of film surface for different ageing times and in different conditions. Finally, the improvement of wettability on PP nonwoven substrates of different weights and its durability have been evaluated for different treatment times. At technological level, the improvement of the absorption and filtration properties of these substrates has been studied by measuring the absorption capacity and absorption time of the liquid as well as its propagation velocity.

For the PP film, the increase of wettability depends on the power and treatment time with plasma CH₄-O₂ 80:20, being 150 W and 60 seconds of treatment the optimal values. The main mechanism of this plasma is the surface functionalization by inclusion of active species (containing oxygen) by deposition of a thin layer of functionalized polymer (plasmopolymerisation) and slight modification of the topography (predominance of deposition against etching). In general, the hydrophobic recovery process (ageing) with CH₄-O₂ occurs to a lesser extent than in other gases (O₂, N₂, Ar, etc.) due to the presence of an organic component promotes the plasmopolymerisation and oxygen allows the formation of oxygen species. Improvement of treatment remains acceptable after three weeks of ageing at environmental conditions. Furthermore, ageing is more pronounced in more aggressive conditions (especially temperature), by promoting diffusion or movement of low molecular weight organic species as well as the reorganization of different polar groups towards the core of the material.

In general, the mentioned plasma treatment causes a significant improvement in the wetting properties of different PP nonwoven substrates, regardless of the weight, and this is reflected through the improvement of various properties related to the absorption phenomena: absorption capacity and absorption velocity of the liquid and its wetting time. In this way,

increases its absorption capacity and possibilities for using in filtration applications. Degradation marks or significant changes in surface morphology are not appreciated and the effects of the treatment are still at acceptable levels after three weeks of treatment.

INDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	15
1.1 POLIPROPILENO	17
1.1.1 ESTRUCTURA DEL PP.....	18
1.1.2 PROPIEDADES DEL PP.....	19
1.1.3 APLICACIONES DEL PP.....	20
1.1.3.1 Films de polipropileno.....	21
1.1.3.2 Fibras de polipropileno.....	22
1.2 TECNOLOGÍA DE PP EN APLICACIONES TEXTILES	25
1.2.1 TECNOLOGÍA DE NO TEJIDOS.....	26
1.2.2 OTRAS TECNOLOGÍAS.....	29
1.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	32
1.3.1 TÉCNICAS CONVENCIONALES.....	33
1.3.2 TÉCNICAS DE ALTO RENDIMIENTO MEDIOAMBIENTAL. TECNOLOGÍA DE PLASMA.....	35
1.4 PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE	41
1.4.1 DURABILIDAD DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA.....	45
II. OBJETIVOS	49
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
III. EXPERIMENTAL	55
3.1 MATERIALES	57
3.1.1 FILM DE POLIPROPILENO.....	57
3.1.2 SUBSTRATOS TEXTILES DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.....	57
3.2 TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS	59
3.2.1 TRATAMIENTO CON PLASMA A BAJA PRESIÓN.....	59
3.2.2 CÁLCULO DE ENERGÍAS SUPERFICIALES (SSE).....	61
3.2.3 ENVEJECIMIENTO.....	62
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	64
3.3.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	64

3.3.2	TÉCNICAS MICROSCÓPICAS	67
3.4	OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS.....	73
3.4.1	MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO	73
3.4.2	DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE PESO	76
3.4.3	DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE ABSORCIÓN	78
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
4.1	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE CON CH₄-O₂ SOBRE FILM DE POLIPROPILENO.	83
4.1.1	INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE TRATAMIENTO EN LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO.....	83
4.1.2	INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE TRATAMIENTO EN LA VARIACIÓN DEL PESO DE FILM DE POLIPROPILENO.....	91
4.1.3	CONCLUSIONES PARCIALES	92
4.2	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE CON CH₄-O₂ SOBRE FILM DE POLIPROPILENO.	95
4.2.1	INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN EN LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO.....	95
4.2.2	INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN EN LA VARIACIÓN DE PESO DEL FILM DE POLIPROPILENO.....	98
4.2.3	CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO MEDIANTE FTIR-ATR.....	99
4.2.4	CARACTERIZACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO MEDIANTE XPS.....	102
4.2.5	CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LA SUPERFICIE DEL FILM DE POLIPROPILENO.....	117
4.2.5.1	Caracterización topográfica de la superficie del film de polipropileno mediante microscopia electrónica de barrido SEM.....	117
4.2.5.2	Caracterización de los cambios en la rugosidad superficial mediante microscopia de fuerza atómica AFM.....	120
4.2.6	CONCLUSIONES PARCIALES	124
4.3	ESTUDIO DEL EFECTO DE ENVEJECIMIENTO SOBRE EL FILM DE POLIPROPILENO	128
4.3.1	ESTUDIO DEL EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO.....	129
4.3.1.1	Envejecimiento aire	129
4.3.1.2	Envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T = 23°C, Hr = 50%)	132
4.3.1.3	Envejecimiento en cámara climática (T = 50 °C; Hr = 40%).....	135

4.3.2	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TRES CONDICIONES DE ENVEJECIMIENTO	137
4.3.2.1	Estudio del efecto del envejecimiento mediante FTIR-ATR.	142
4.3.2.2	Estudio del efecto del envejecimiento mediante XPS.	147
4.3.3	CONCLUSIONES PARCIALES	168
4.4	EFFECTO DEL PLASMA DE BAJA PRESIÓN DE CH₄-O₂ EN LAS PROPIEDADES HUMECTANTES Y DE ABSORCIÓN DE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.....	173
4.4.1	OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN CH ₄ -O ₂ APLICADO SOBRE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.	174
4.4.1.1	Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Pegatex®S.	175
4.4.1.2	Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Vicatex®.	183
4.4.1.3	Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Manatex.....	190
4.4.1.4	Variación de la energía superficial de sustratos de polipropileno no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma CH ₄ -O ₂	198
4.4.2	DURABILIDAD DEL TRATAMIENTO CON PLASMA DE BAJA PRESIÓN CH ₄ -O ₂ APLICADO SOBRE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.	201
4.4.2.1	Durabilidad de los efectos del plasma de CH ₄ -O ₂ en envejecimiento en aire.....	201
4.4.2.2	Durabilidad de los efectos del plasma de CH ₄ -O ₂ en envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).....	208
4.4.2.3	Durabilidad de los efectos del plasma de CH ₄ -O ₂ en envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).	215
4.4.2.4	Estudio comparativo de la influencia de las condiciones de envejecimiento en la durabilidad de los efectos del plasma de CH ₄ -O ₂ sobre sustratos de polipropileno no tejidos.	221
4.4.3	INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO CON PLASMA CH ₄ -O ₂ SOBRE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO.....	228
4.4.3.1	Influencia del tratamiento con plasma CH ₄ -O ₂ sobre el tiempo de mojado en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.....	229
4.4.3.2	Influencia del tratamiento con plasma CH ₄ -O ₂ sobre la capacidad de absorción de líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.....	232
4.4.3.2	Influencia del tratamiento con plasma CH ₄ -O ₂ sobre la velocidad de absorción del líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.....	235
4.4.4	CONCLUSIONES PARCIALES	243
V.	CONCLUSIONES	253

VI. REFERENCIAS.....263

VII. APÉNDICES277

ÍNDICE DE TABLAS279

ÍNDICE DE FIGURAS284

I. INTRODUCCIÓN

1.1 POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un material termoplástico, compatible con muchas técnicas de procesamiento, incluyendo inyección, extrusión, moldeo por soplado o termoconformado. Además, se utiliza ampliamente en diferentes sectores como son el envasado, construcción, automovilismo, eléctrico y electrónico u otros (Figura 1), destacando su uso especialmente en el sector del envasado.

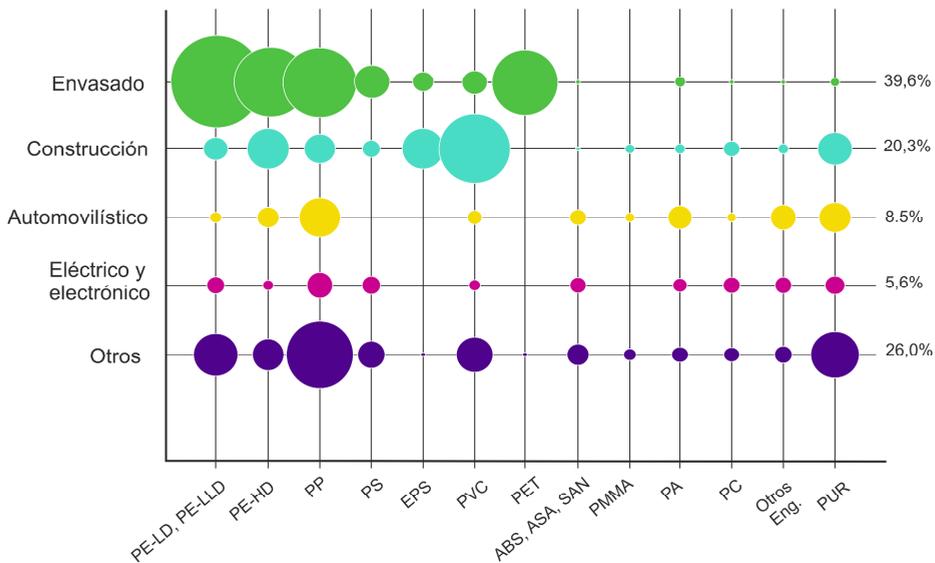


Figura 1. Demanda europea de plásticos según aplicaciones y tipo de polímero. Fuente: Plastic Europe Market Research Group (PEMRG), Plastics, the facts 2014.

Como se puede observar en la Figura 2, el PP fue el polímero más utilizado en 2013 en la Unión Europea con un consumo del 18,9 % respecto del total. Además, junto con el resto de las poliolefinas, incluyendo polietileno de baja densidad (PE-LD), polietileno lineal de baja densidad (PE-LLD) y polietileno de alta densidad (PE-HD), suponen más de un 48 % del consumo total de polímeros en Europa.

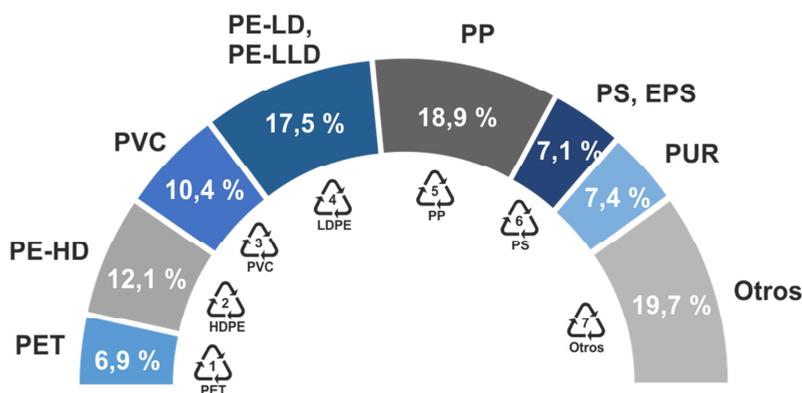


Figura 2. Demanda europea de plásticos según el tipo de polímero. Fuente: Plastic Europe Market Research Group (PEMRG), Plastics, the facts 2014.

El uso tan elevado de este polímero es debido a su bajo coste y elevada versatilidad, es uno de los polímeros más ligeros ($0,895 - 0,92 \text{ g cm}^{-3}$), es más rígido y resistente que el PE y su temperatura de fusión es la más alta de todos los “commodities” termoplásticos, situada entre 160 y $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y presenta una excelente resistencia química, incluyendo resistencia a muchos solventes orgánicos, excepto a agentes oxidantes fuertes

1.1.1 ESTRUCTURA DEL PP

El polipropileno es preparado por la polimerización del propileno (Figura 3) con la presencia de un catalizador y bajo condiciones controladas de presión y temperatura. La reacción de polimerización, ya sea utilizando catalizadores tipo Ziegler-Natta o bien metalocénicos, es altamente estereoespecífica. Las moléculas de propileno se añaden a la cadena polimérica solo en una particular orientación, dependiendo de la estructura química y cristalina del catalizador, y se genera una cadena polimérica regular y con una estructura tridimensional repetitiva [1].

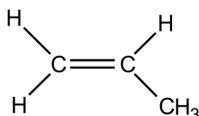


Figura 3. Estructura química de la molécula de propileno.

Las moléculas de propileno se unen a la cadena principal generalmente mediante uniones cabeza-cola y, por tanto, los grupos propileno se hallan en posiciones alternadas en la

cadena de polipropileno. En función de la orientación de los grupos metilo en la cadena polimérica, se distinguen diferentes tipos de PP [1]:

- PP isotáctico (Figura 4.a): es el más habitual a nivel comercial, los grupos metilo están situados al mismo lado de la cadena polimérica. Esta configuración causa que este tipo de PP sea altamente cristalino y, por tanto, con buenas propiedades mecánicas.
- PP sindiotáctico (Figura 4.b): los grupos metilo ocupan posiciones alternas a lo largo de la cadena polimérica, formando una configuración regular pero, debido a su peculiar estructura, posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico, lo que confiere a este tipo de PP mejor resistencia al impacto y mayor transparencia.
- PP atáctico (Figura 4.c): los grupos metilo se orientan de forma aleatoria a lo largo de la cadena polimérica dando lugar a un polímero amorfo usado principalmente para adhesivos y alquitranes.

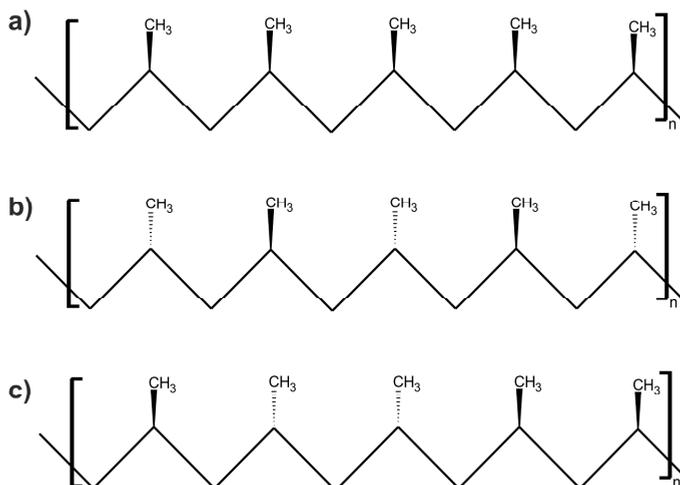


Figura 4. Estructura química de los diferentes tipos de polipropileno según la disposición de los grupos metilo laterales.

1.1.2 PROPIEDADES DEL PP

El polipropileno es un material semirrígido y translúcido con buena resistencia química, pero las propiedades térmicas y mecánicas varían en función del grado de cristalinidad. En la Tabla 1 se pueden observar algunas propiedades térmicas y mecánicas de PP comercial.

Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas de PP comercial [2, 3]

Propiedad	Homopolímero PP
Índice de fluidez (g/10 min) (2,16 Kg, 230 °C)	0,2 - 3,0
Resistencia a tracción (MPa)	29 - 34
Elongación a la rotura (%)	115 - 350
Módulo elástico (GPa)	1,4
Módulo de flexión (GPa)	1,1 - 1,3
Dureza Rockwell	90 - 95
Temperatura VICAT (°C)	145 - 150

Muchos de los grados comerciales de PP tienen un nivel intermedio de cristalinidad con rangos entre el 40 y el 60 %. El PP completamente isotáctico presenta el punto de fusión en 171 °C pero la temperatura de fusión de los grados comerciales se encuentra entre 160 y 166 °C. Esta variación es debida a que el polímero comercial contiene una cierta cantidad de PP atáctico y la cristalinidad disminuye [1]. Hay que destacar que a temperaturas elevadas, el PP tiende a oxidarse y, por tanto, el PP comercial es estabilizado con el uso de antioxidantes[4-9]. Su temperatura de uso máxima es de 110 °C y la temperatura de fragilización es de 0°C [10].

Su excelente resistencia química incluye resistencia a la mayoría de disolventes orgánicos, exceptos a los oxidantes muy fuertes. En la Tabla 2 se puede observar una clasificación de la resistencia química del PP a algunos productos.

Tabla 2. Clasificación de la resistencia química del PP según el producto [2].

Clasificación	Resistencia química
Ácido diluído	Muy bueno
Álcalis diluído	Muy bueno
Aceites y grasas	Moderado
Hidrocarburos alifáticos	Pobre
Hidrocarburos aromáticos	Pobre
Hidrocarburos halogenados	Pobre
Alcoholes	Muy bueno

1.1.3 APLICACIONES DEL PP

El PP es un material relativamente fácil de conformar, tiene un excelente balance entre propiedades y procesabilidad y se adapta prácticamente a todos los tipos de técnicas de conformado de polímeros. Si además se le añaden los diferentes tipos y grados de PP, la diversidad de productos producidos es muy amplia, tal y como se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de productos de PP según la tecnología de transformado utilizada.

Clasificación	Tecnología de transformado	Aplicaciones
Piezas PP rígidas	Moldeo por inyección	Juguetes. Carcasas electrodomésticos. Mobiliario. Envases de pared con espesor superior a 1 mm. Componentes y piezas de automóviles. Contenedores.
Piezas PP rígidas huecas	Moldeo por soplado	Recipientes huecos como botellas. Envases de pared delgada, espesor inferior 0,8 mm. Depósitos de combustible.
PP resistente altas (microondas) y bajas temperaturas (congelador)	Termoconformado	Contenedores de alimentos
Perfiles PP	Extrusión	Tubos. Chapas. Perfiles.
Fibras	Extrusión	Hilos. Tejidos: alfombras, ropa. No tejidos: productos higiénicos desechables, membranas, filtros, geotextiles.
Film orientado biaxialmente (BOPP)	Extrusión + estirado	Envases alimentarios. Film retráctil al calor.
Film orientado uniaxialmente	Moldeo por inyección	Tira rasgada para facilitar la apertura de envases.
Film sin orientación preferente	Moldeo por inyección o soplado	Embalajes y bolsas. Condensadores eléctricos.

1.1.3.1 Films de polipropileno

El film de PP se utiliza ampliamente en embalaje debido al precio competitivo y baja densidad. Este tipo de film está sustituyendo al film producido con otros materiales, como el realizado con polietileno, cloruro de vinilo, poliéster y celofan. Casi el 90 % del film es utilizado en aplicaciones alimentarias aunque también se puede utilizar para envoltorios de papelería, tejidos y cigarrros.

Tanto los copolímeros aleatorios como los homopolímeros de PP son utilizados en la producción de film y una de las características que deben presentar es un índice de fluidez relativamente bajo, comprendido entre 2 y 8 g/10 min [1].

Los films se pueden clasificar según su orientación en:

- Films sin orientación: pueden ser producidos mediante moldeo por inyección o soplado y son bastante flexibles y fáciles de sellar. Presentan buena estabilidad térmica, bajo módulo de flexión, excelente resistencia a la perforación y buena resistencia al impacto. Sin embargo presentan pobres propiedades barrera a gases, como el oxígeno y dióxido de carbono. Entre las aplicaciones se incluyen: embalaje de ropa, envasado de pan, capa de barrera en pañales desechables y uso en condensadores eléctricos.
- Film orientado uniaxialmente: para conseguir este film se utiliza moldeo por inyección y el film queda orientado en la dirección del flujo de inyección. Las propiedades físicas dependen del grado de orientación y, además, las propiedades superficiales del film dependen del molde utilizado. El film orientado uniaxialmente es transparente y brillante, con alta resistencia a la tracción en la dirección de la orientación, alrededor de 3 veces más resistente que el film de polietileno de baja densidad, además presenta buenas propiedades barrera a la humedad y resistencia al rallado.
- Film orientado biaxialmente (BOPP): este film está estirado en la dirección de la máquina de procesado y en la dirección transversal. El sellado por calor de estos films es difícil, se obtiene film transparente y con alto brillo, y presenta mejores propiedades barrera a la humedad y oxígeno. Los films BOPP se utilizan ampliamente en envases de alimentos y han remplazado al celofán en el envasado de snacks y tabaco debido a sus propiedades favorables y bajo coste.

1.1.3.2 Fibras de polipropileno

Las fibras de polipropileno se producen por hilatura por fusión [11-14], “melt spinning” en terminología inglesa, donde el polímero es forzado a pasar a través de pequeños orificios formando las fibras. Con estas fibras se pueden obtener:

- Hilos
- Tejidos
- No tejidos

Aunque originalmente las fibras de PP se utilizaban para fabricar alfombras, sus buenas propiedades físicas y mecánicas, especialmente su alta tenacidad y alta resistencia mecánica y química le han dado un valor funcional, de forma que se ha introducido ampliamente en otras aplicaciones industriales, tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4. Principales aplicaciones industriales de las fibras de PP.

Fibra cortada	Multifilamento continuo
Portador de asbestos	Hilo de coser
Tejidos de protección	Envoltorios y bolsas
Filtros	Tejidos de protección
Fieltros	Cintas transportadoras
Productos médicos y quirúrgicos	Cuerdas
No tejidos	Redes de pesca
Refuerzo de papel	Bolsas de lavandería
Lonas	Productos médicos y quirúrgicos
Tejidos para calzado	Refuerzo de papel
Backing de alfombra	Lonas
Refuerzo de hormigón	Filtros de cigarros
	Césped artificial

No tejidos utilizados en filtración

El desarrollo de las fibras sintéticas y de los procesos de fabricación de los no tejidos han modificado sustancialmente el campo de los textiles en filtración, ofreciendo ventajas sobre los tejidos de calada.

El campo de los no tejidos utilizados en filtración es muy amplio, ya que los no tejidos presentan una amplia gama de posibilidades debido al elevado número de factores que intervienen en su elaboración y que pueden ser controlados y dirigidos a la obtención de un artículo con determinadas propiedades.

Los medios de filtración no tejidos han existido durante cientos de años en una u otra forma, incluidos los fieltros de lana o celulosa. Sin embargo, con la aparición de los polímeros sintéticos se promovió el uso de no tejidos de poliéster y polipropileno. Los no tejidos se usan ampliamente en diferentes sistemas de filtración como son:

- Filtración de polvos industriales
- Filtración de aire
- Filtración de líquidos
- Filtración en automoción

- Filtros usado en medicina

No tejidos utilizados para absorción

El proceso de absorción es un método por el cual una sustancia, ya sea líquida o sólida, deja pasar a su interior otra sustancia, ya sea un líquido o un gas, a través de pequeños poros o espacios.

La penetración espontánea del líquido en el sólido o red de fibras se debe a las fuerzas capilares, a la interacción de la superficie con el líquido, a las configuraciones geométricas de la estructura de los poros, y a la comunicación existente entre los distintos poros del sólido. En un material fibroso, para que el transporte del líquido sea efectivo las fibras deben ser fácilmente mojadas por el líquido, la interrelación de fibras/poros debe tener las dimensiones adecuadas para producir la suficiente presión capilar, los poros deben estar conectados entre sí para producir el transporte del líquido y una porosidad suficiente para retener el líquido.

Los substratos absorbentes de naturaleza textil se utilizan cuando se precisa una buena capacidad de absorción a la vez que se necesita que el substrato sea flexible para adaptarse a diferentes formas y tenga buena resistencia.

Los medios absorbentes textiles más ampliamente utilizados son los no tejidos. Estos tejidos tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de diferentes líquidos, como el agua, aceites, grasas, productos químicos, metales pesados[15-18] ... Este tipo de substrato absorbente lo podemos encontrar en una sola capa para su utilización para absorber fugas de líquidos industriales o construcción, pero también se suelen encontrar formando como mínimo dos capas, una que es el no tejido que tiene una gran capacidad de absorción y otra capa permeable que tiene una baja absorción de la humedad, esta última configuración se utiliza para ropa deportiva y en alimentación.

1.2 TECNOLOGÍA DE PP EN APLICACIONES TEXTILES

Hasta finales del siglo XIX todas las fibras empleadas en el sector textil eran fibras naturales como lino, algodón, lana, seda,... Posteriormente el desarrollo de nuevos materiales provocó el desarrollo de tejidos elaborados con fibras artificiales como el rayón o sintéticas como el nylon, poliéster, polipropileno o polietileno.

Actualmente, las innovaciones y la búsqueda de nuevos productos han provocado la incorporación de nuevas técnicas y materiales tecnológicamente avanzados. Estos nuevos textiles son denominados textiles técnicos, debido a que tienen las propiedades específicas requeridas para el desarrollo de una determinada función, adaptándose al entorno y con propiedades técnicas específicas elevadas, como son ligereza, rendimiento mecánico, térmico, conductividad, resistencia al fuego, ... [19].

Los textiles técnicos se suelen utilizar en aquellas aplicaciones en los que la funcionalidad es más importante que la estética como son:

- Geotextiles (ingeniería civil)
- Prendas de protección personal
- Automoción y transporte
- Agricultura, jardinería y pesca
- Embalaje
- Edificación
- Medicina e higiene
- Prendas de deporte y tiempo libre
- Calzado
- Interiorismo y decoración
- Filtración
- Protección del medio ambiente

Los tejidos o no tejidos realizados con PP también son utilizados como textiles técnicos, por ejemplo como geotextiles de PP realizados mediante punzonado que han sido analizados mediante análisis dinámico termomecánico a diferentes temperaturas [20]. En otro estudio se evaluaron y compararon geotextiles realizados de PP y polietileno tereftalato (PET) y demostraron que los geotextiles realizados con PP presentan una

protección más fuerte que los realizados con PET [21]. También se pueden encontrar geotextiles híbridos, por ejemplo realizados con fibras de PP y yute [22].

Los no tejidos realizados con PP también se usan ampliamente como filtros, por ejemplo como filtros de aire y gases [23, 24]. Recientes investigaciones han utilizado nuevas boquillas con el procesado melt-flown para obtener filtros no-tejidos de escala nanométrica más eficaces [25], e incorporando un 3% de quitosan al PP se consiguen filtros no tejidos eficaces para la purificación de aire en salas blancas [26].

Otras aplicaciones de los no tejidos realizados con PP son en toallitas de higiene personal o en tejidos deportivos [27], en el sector médico, por ejemplo, como andamios realizados con no tejidos de PP [28] o como separador en baterías de ión de Litio [29].

1.2.1 TECNOLOGÍA DE NO TEJIDOS

El punto de fusión del PP, comprendido entre 160 y 170 °C, es una ventaja en el procesamiento de los no tejidos, ya que permite que las diferentes fibras se unan entre sí mediante calor, sin necesidad de utilizar aglutinantes.

Los métodos tradicionales para fabricar no tejidos son el punzonado, “nedlee punch” en inglés, y spunlace que pertenecen a los no tejidos unidos por unión mecánica.

Punzonado

Los no tejidos realizados mediante punzonado se forman mediante un entrelazado de fibras o filamentitos mezclado aleatoriamente y consolidado mediante unas agujas [30]. Dichas agujas se mueven y punzonan alternativamente a elevada velocidad entrelazando las fibras. Esto se obtiene porque las agujas no tienen una sección regular, ya que están provistas de unas espigas en dirección contraria al sentido de penetración.

Los factores más importantes en este proceso son las agujas, tanto la cantidad de agujas como la velocidad a la cual se realiza el proceso.

Spunlace

En este proceso, las diferentes fibras son enlazadas por medio de finos chorros de agua a alta presión. El proceso se divide en 4 pasos, primero una compactación de las fibras para eliminar inclusiones de aire, luego enredo de las fibras mediante los chorros de agua y por último eliminación del agua del tejidos. Los no tejidos obtenidos tienen alta capacidad de absorción, buena resistencia y suavidad. Uno de los factores más importantes en este proceso es la velocidad y presión de los chorros de agua.

Los dos principales procesos de fabricación de no tejidos de PP para aplicaciones técnicas son el fundido por extrusión (spunbond) y el fundido por soplado (meltblown).

Spunbond

Es el proceso más rápido y económico para obtener no tejidos. Tal y como se observa en la Figura 5, el polímero es fundido en una extrusora para formar filamentos continuos. Estas fibras son enfriadas rápidamente por una corriente de aire frío y se depositan de forma aleatoria en una cinta transportadora. A la estructura que forman las fibras se le conoce como red. Posteriormente la red es transferida a un calandrado que aplica presión y temperatura para unir las fibras y conseguir las propiedades del producto final. Por último, el material es bobinado.

Los no tejidos de PP realizados mediante el proceso Spunbond ó Spunlaid se utilizan en agricultura como mantas térmicas, en productos de higiene, para la fabricación de bolsas, tejidos de protección desechables como mascarillas y gorros, soporte de impresión digital,

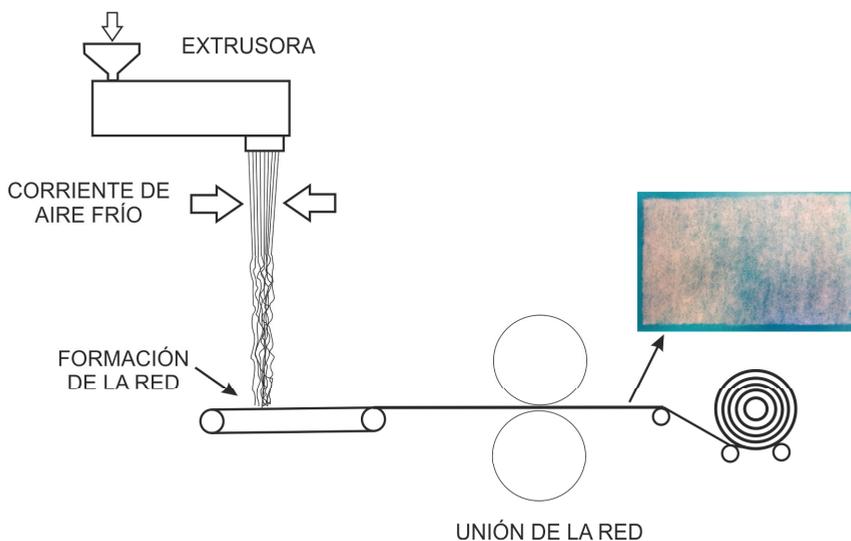


Figura 5. Esquema del proceso spunlaid, utilizado en la fabricación de no tejidos.

Meltblown

Este proceso permite la producción de no tejidos de filamento más fino, comparado con el proceso spunbond. Los no tejidos formados con esta técnica tienen filamentos con diámetros comprendidos entre 0,5 y 10 μm y cuyo diámetro medio es de 1-2 μm . Los no tejidos obtenidos con esta técnica son conocidos por su elevada área superficial por

unidad en peso, altas propiedades aislantes y elevadas propiedades barrera. Estas propiedades provocan que sean idóneos para su uso en filtración de alta eficacia de aire, líquido y partículas [23, 25, 26, 31, 32], ya que el PP tiene buena resistencia a la temperatura (hasta 120 °C) y buena resistencia química.

En este proceso, ilustrado esquemáticamente en la Figura 6, el polímero se funde mediante extrusión y para mantener constante el caudal, el polímero fundido pasa a través de una bomba de dosificación. Posteriormente, el material fundido se introduce en la matriz o boquilla, que es el elemento más importante en el proceso melt-blown, a la vez que aire caliente a alta velocidad que genera fibras de diámetro muy pequeños. Los filamentos son rápidamente depositados y se forma un velo no tejido de filamentos autofijados. Por último, los no tejidos pueden ser bobinados para su posterior procesamiento.

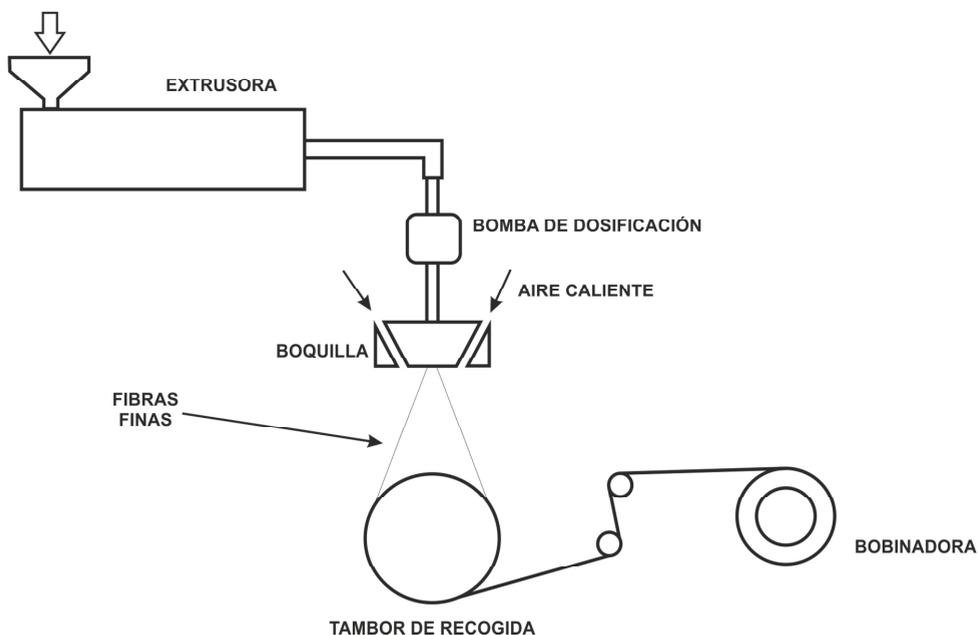


Figura 6. Esquema del proceso melt-blown, utilizado en la fabricación de no tejidos.

Ambas técnicas de procesado de no tejidos necesitan PP con un elevado índice de fluidez y estrecha distribución de peso molecular.

Una de las aplicaciones más importantes de los no tejidos de PP es su uso como membranas para aplicaciones de filtración [24, 33-35], debido a una excelente combinación de la relación entre superficie y volumen y gran porosidad. Estos filtros se

pueden utilizar para diferentes propósitos como son la filtración de aire, purificación de aguas residuales, adsorción de líquido, el transporte de agua, etc. [23, 25, 27, 36, 37].

1.2.2 OTRAS TECNOLOGÍAS

Electrohilado

Los no tejidos realizados con nanofibras se pueden utilizar en sistemas de filtración de líquidos, polvos y gases y debido a sus ventajas como: gran área superficial, ligereza y baja caída de la presión, son aptos para su uso como tejidos de barrera, aplicaciones biomédicas y ropa de protección [38].

Las nanofibras se pueden realizar con diferentes métodos, por ejemplo mediante el proceso de melt-blown [25], aunque el diámetro medio de las fibras obtenidas con este método está comprendido entre 1-2 μ m, se puede reducir el diámetro de las fibras modificando la boquilla [25]. Sin embargo, la técnica de electrohilado, "electrospinning" en terminología inglesa, se ha utilizado ampliamente durante los últimos años para realizar no tejidos realizados con nanofibras [38]. Los no tejidos realizados con nanofibras de PP y fabricados mediante electrohilado se pueden usar para sistemas de filtrado o como separador en baterías ión-litio, y además se pueden realizar diferentes tratamientos superficiales para mejorar alguna característica específica, por ejemplo recubrimientos sobre el no tejido para mejorar propiedades electroquímicas utilizando un polímero compuesto formado por polifluoruro de vinilideno (PVDF) y SiO₂ [39].

El montaje para la utilización de la técnica de electrohilado, Figura 7, consta de un capilar a través del cual pasa una solución polimérica, una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos, uno de ellos conectados al capilar y el otro conectado al plato colector, que es una lámina o mandril conductor donde se depositarán las fibras.

Para utilizar esta técnica, primero el polímero se tiene que diluir completamente en un disolvente [40] para obtener fibras homogéneas, además la solución tiene que ser dieléctrica, esta propiedad se puede mejorar añadiendo disolventes con altas constantes dieléctricas. Una vez la solución está en la jeringa, se aplica el potencial eléctrico y la gota que forma la jeringa se deforma hasta que el campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la solución y empieza a fluir hacia el plato colector, durante el traspaso del material de la jeringa al plato colector el disolvente se evapora y las fibras llegan solidificadas al plato colector [38].

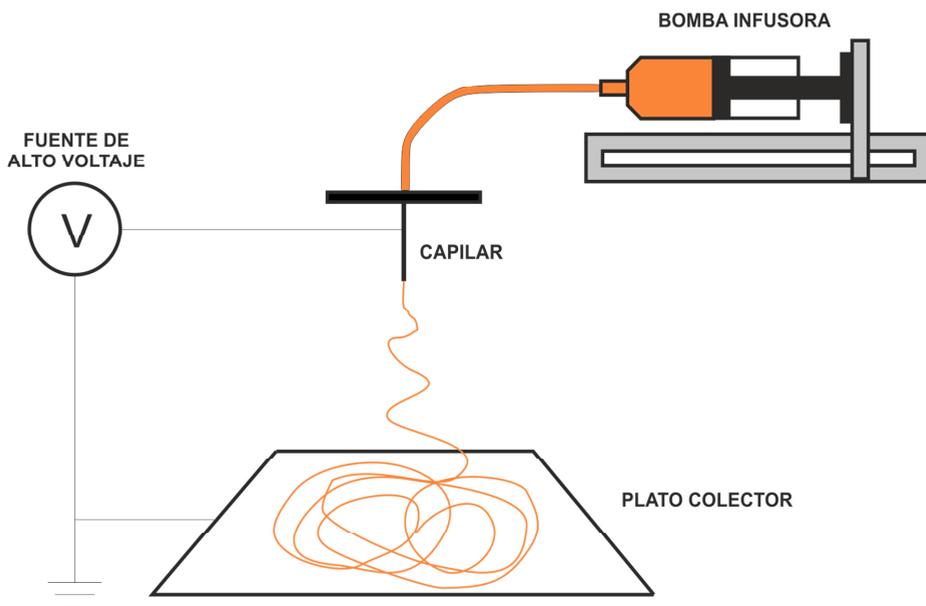


Figura 7. Esquema del proceso electrohilado, adaptado de Duque L.M., 2014 [41]

El PP no es un material que se disuelva fácilmente a temperatura ambiente, por este motivo es usualmente electrohilado en estado fundido [42, 43], aunque los diámetros de fibra obtenidos son mayores. Para remediar este problema, Chen Z. y col. realizaron un estudio añadiendo aditivos polares, ácido esteárico y estearato de sodio, en PP puro. Consiguieron reducir un 69,3% el diámetro de las fibras añadiendo un 8% de ácido esteárico (desde 6,4 a 1,6 μm) y hasta 1,8 μm utilizando entre 8 - 10 % de estearato de sodio [44]. Otra forma de reducir el diámetro de las fibras de PP realizadas por electrohilado por fusión, es con el uso de agentes hidrofílicos como aditivos y recubrimientos [45]. Cao L. y col utilizaron beta nucleadores para obtener fibras de PP isotáctico con diámetro inferior a 5 μm . Los beta nucleadores aumentan la cristalinidad y mejoran las propiedades mecánicas, las membranas obtenidas con estas fibras se pueden usar en ropa protectora, medios de filtrado, refuerzo de materiales compuestos y como andamios en ingeniería tisular [46].

En otro estudio se compararon membranas realizadas con fibras de PP mediante electrohilado con diferentes orientaciones, unas estaban orientadas al azar y otras tenían una orientación determinada. Con las fibras orientadas se consiguió reducir el tamaño de poro desde 27,29 μm hasta los 18,96 μm [47].

No tejidos realizados con materiales compuestos

Durante los últimos años se han desarrollado materiales compuestos con partículas o nanopartículas para generar no tejidos mediante las diferentes técnicas citadas anteriormente.

Liado K. y col. realizaron membranas utilizando fibras de PP/CaCO₃. Estos no tejidos son superhidrofílicos y superoleofóbicos bajo el agua, por lo que pueden ser usados en el tratamiento de aguas residuales para separar el aceite [48]. Los no tejidos de PP también pueden ser aditivados con fibras de carbono activadas para la absorción de vapores químicos [49], con nanovarillas de óxido de zinc (ZnO) [33], con nanopartículas de cobre y plata para mejorar la resistencia eléctrica [50], con nanoarcillas [51] o con nanotubos de carbono mejorando la resistencia y el módulo a tracción y consiguiendo buena conductividad eléctrica e hidrofobicidad [52].

1.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

En los últimos años ha crecido el interés por la modificación superficial de sustratos poliméricos. Este tipo de modificaciones varía las propiedades superficiales sin afectar las propiedades intrínsecas del material. Esto genera materiales con nuevas propiedades que pueden resolver problemas de producción, diseño e incluso el desarrollo de aplicaciones totalmente nuevas.

El uso creciente de materiales poliméricos en campos altamente tecnológicos, como automoción, filtración o medicina, ha provocado el desarrollo de nuevos métodos para la modificación de alguna propiedad específica para poder cubrir las limitaciones que presentan los polímeros. Hay que destacar que el amplio uso de los polímeros es debido a sus excelentes propiedades, como baja densidad, propiedades electrónicas versátiles, resistencia química aceptable y bajo coste, pero presentan limitaciones en cuanto a sus propiedades superficiales debido a que presentan bajos valores de energía superficial, que provocan, por ejemplo, dificultades de pegado con el empleo de adhesivos. En este sentido, en muchas ocasiones es necesario llevar a cabo la modificación de las propiedades superficiales [53, 54] para incrementar la energía superficial, relacionada con la humectabilidad del material, y en consecuencia mejorar las propiedades adhesivas en procesos industriales [55-59].

Los tratamientos superficiales modifican la capa exterior pero sin alterar las propiedades del seno del material. En caso de penetrar demasiado, el tratamiento superficial podría deteriorar las propiedades mecánicas del material. Con los tratamientos superficiales se pueden modificar diferentes propiedades, por ejemplo: mejorar las propiedades adhesivas, eliminar contaminantes, prevenir la migración de algún componente, anclar diferentes grupos reactivos,...

El tipo de tratamiento superficial suele escogerse dependiendo del polímero y del tipo de funcionalidad que se quiera conseguir. Entre los tratamientos superficiales más frecuentes se encuentran: la limpieza con disolventes, tratamientos mecánicos como abrasión o lijado, tratamientos químicos y tratamientos físicos.

La modificación de las propiedades de los polímeros mediante tratamientos superficiales químicos provoca una abrasión superficial y la inserción o anclaje de grupos funcionales. Este tipo de tratamientos presentan una serie de problemas medioambientales, relacionados con la toxicidad de algunos productos empleados en los tratamientos y la generación de una gran cantidad de residuos.

Los métodos físicos se basan en la exposición del polímero a diferentes tipos de radiaciones: ultravioleta, radiaciones de alta energía (rayos gamma y beta), que provocan una modificación de la rugosidad de la superficie y también pueden anclar grupos funcionales. Este tipo de radiaciones pueden provocar una degradación si no se controlan bien las condiciones de trabajo. En los últimos años, el tratamiento con plasma ha adquirido importancia y permite modificar la superficie de polímeros sin ser un tratamiento tan agresivo como los citados anteriormente.

1.3.1 TÉCNICAS CONVENCIONALES

Entre las técnicas convencionales de la modificación superficial de polímeros destacan:

- **Flameado:** en esta técnica, la superficie del polímero se expone a una llama rica en oxígeno durante periodos de tiempo muy cortos. Este tratamiento provoca una oxidación de la superficie no permanente en el tiempo, por tanto, este tratamiento se realiza como tratamiento previo a otros como adhesión o impresión [60].
- **Radiaciones UV:** la radiación ultravioleta está comprendida entre 100 y 400 nm de longitud de onda. Esta radiación interacciona con el oxígeno del aire atmosférico modificando la superficie de los polímeros, incrementando la rugosidad, generando grupos polares [61], induciendo polimerización por injerto y mejorando las propiedades de adhesión. Este tipo de tratamiento es muy efectivo, el coste es bajo, los equipos son simples, ya que solo se necesita una lámpara que emita luz UV, y las cadenas o grupos injertados están limitados a regiones cercanas a la superficie sin dañar el interior del polímero.

Los factores que más afectan a este tratamiento son:

- Longitud de onda
- Tiempo de exposición
- Distancia entre la fuente y el sustrato

El tratamiento superficial mediante UV se ha usado en sustratos no tejidos de PP para modificar la superficie. Pan K. y col. modificaron membranas de PP no tejidos induciendo el injerto de ácido acrílico en la superficie de la membrana con el uso de radiación UV utilizando una lámpara de 1000 W y la longitud de onda estaba comprendida entre 232-500 nm [62]. En cambio, Palacios-Jaimes y col. generaron injertos de aceites de soja

epoxidado acrilado (AESO) en la superficie de membranas microporosas de PP con el uso de radiación UV [63]. Dontula N. y col. activaron la superficie de sustratos de policarbonato y olefinas termoplásticas utilizando radiación UV para mejorar sus propiedades de adhesión [64].

- Radiaciones por haz de electrones: actúan modificando topográficamente la superficie e incorporando grupos funcionales pero son radiaciones altamente energéticas y pueden provocar degradación del sustrato.

El haz de electrones tiene suficiente energía para arrancar electrones de los átomos y convertirlos en partículas cargadas eléctricamente, denominados iones. Los efectos que producen los tratamientos de ionización son dos principalmente:

- En función de tipo de polímero se puede variar el grado de polimerización, incrementándolo o disminuyéndolo.
- Creación de radicales libres en la molécula: la formación de radicales puede provocar una posterior reticulación con cadenas poliméricas próximas, la inserción de grupos funcionales o si la molécula se somete a la presencia de oxígeno, este puede reaccionar con el radical libre provocando una escisión de la cadena polimérica.

Este tipo de tratamiento se ha usado en diferentes estudios para modificar alguna propiedad en no tejidos. Kim K.J. y col. modificaron fisicoquímica y electroquímicamente membranas de polietileno (PE) utilizadas como separadores en baterías ión-litio, la radiación con haz de electrones genera en la superficie del PE grupos carbonilo sin afectar al tamaño de poro de la membrana. Estas membranas exhibieron mejor conductividad iónica [65]. Lee J.Y. y col. también modificaron mediante haz de electrones separadores de baterías de Litio, pero el material del no tejido fue acrilato borato de polietilenglicol (PEGBE) [66]. Lee J.B. y col. estudiaron el efecto de radiaciones de haz de electrones sobre no tejidos realizados con nanofibras de ácido poli(láctico-co-glicólico) (PLGA) con el fin de modular la biodegradación del material para aplicarlos como andamios en ingeniería de tejidos blandos [67]. Madrid J. F. y col. modificaron mediante haz de electrones no tejidos de abaca/poliéster, los tejidos fueron funcionalizados mediante el injerto de glicidil metacrilato [68].

1.3.2 TÉCNICAS DE ALTO RENDIMIENTO MEDIOAMBIENTAL. TECNOLOGÍA DE PLASMA

El creciente interés por la tecnología del plasma puede deberse a los siguientes factores:

- Las restricciones medioambientales impuestas por las legislaciones de algunos países que dificultan el uso de los tratamientos térmicos, ya que usan productos altamente contaminantes.
- Mejor conocimiento de los procesos del plasma.
- Desarrollo de nuevas tecnologías del plasma

La tecnología del plasma es una alternativa en la industria textil para mejorar diferentes procesos como acabados, tintado o impresión y para mejorar propiedades como retardancia a la llama [69, 70]. Además se utiliza ampliamente en el tratamiento superficial de polímeros para modificar ciertas propiedades mediante un tratamiento en seco y respetando el medio ambiente. Además, evita las operaciones manuales y la utilización de agua y productos químicos considerándose una tecnología respetuosa con el medio ambiente [71-73].

El tratamiento superficial de plasma para modificar propiedades superficiales no está limitado solamente a materiales poliméricos, sino que también se puede aplicar en otros materiales como metales [74, 75] o maderas [76, 77].

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia y es el resultado de ionizar parcialmente un gas. De esta forma, se generan especies activas, electrones, iones, radicales libres, fotones, moléculas en estados electrónicos excitados y partículas neutras, que interactúan con las capas más exteriores del sólido, modificándolo a nivel superficial.

Contrariamente a lo que ocurre con el plasma caliente, como es el creado en el sol, este tipo de plasma tiene lugar a temperatura ambiente y se conoce comúnmente como plasma frío o plasma a baja temperatura.

Exceptuando los electrones, las otras especies se producen por la colisión entre los electrones y las moléculas de gas existente en la zona del plasma. El número de iones y electrones es igual, por lo que el plasma es eléctricamente neutro.

Las especies generadas en el plasma son aptas para producir modificaciones físicas y reacciones químicas en la superficie de los sustratos sometidos a la acción del plasma. El tipo de modificación o reacción depende, principalmente, de la naturaleza de los gases que conforman el plasma, así como de su nivel de energía y de la naturaleza del sustrato,

aunque hay que destacar la esterilización de tejidos [78], la microabrasión superficial, la activación de superficies [79, 80], y deposición polimérica [81] y de metales [82].

Hay diferentes formas de inducir la ionización de los gases [83]:

- Descarga luminiscente: se trata de un gas ionizado con concentraciones positivas y negativas y un gran número de especies neutras. Es la forma más simple de producir plasma, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos que están insertados o en el interior de una celda llena un gas, tal y como se puede apreciar en la Figura 8. La descarga luminiscente se lleva a cabo a presiones reducidas, 0,1 a 1 Mbar, siendo este el método que asegura la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad, debido a la abundancia de especies reactivas presentes en el aire como el oxígeno [84] o el nitrógeno. 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 el par de electrodos [83, 85].

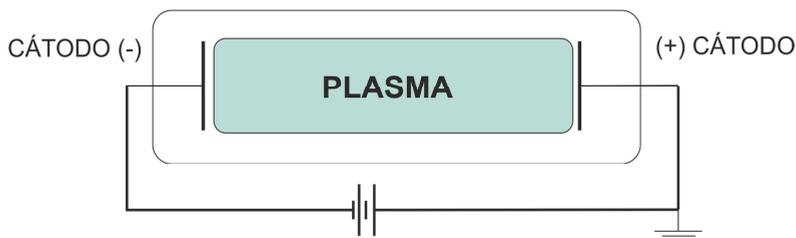


Figura 8. Esquema de la generación de plasma por descarga luminiscente.

Una de las limitaciones es que se necesita trabajar en una cámara cerrada con presión reducida, implicando un inconveniente para su uso en procesos de producción en serie. Además, el tamaño de la cámara limita el tamaño de las piezas a tratar.

Las descargas luminiscentes son usadas en un gran número de campos de aplicación, como microelectrónica, en tecnología de materiales para el tratamiento de superficies, grabado de superficies, depósito de finas capas para recubrimiento de protección, polimerización por plasma, modificación de polímeros como el PP, PS o PET [86-88], ...

Los tratamientos por plasma de descarga luminiscente también se utilizan para provocar modificaciones superficiales y mejorar las propiedades de los materiales textiles, con lo que la citada técnica es aplicable tanto en aplicaciones textiles tradicionales: indumentaria, hogar o decoración, y en aplicaciones de uso técnico: geotextiles, textiles para usos industriales, automoción [85, 89, 90].

Las investigaciones en este campo se centran en la creación de nuevas superficies que mejoren su comportamiento a la humectación para la posterior adhesión a productos de recubrimiento y laminado, o para mejorar su comportamiento al tintado, encogimiento, tratamientos de ignifugación para conferir propiedades hidrofóbicas, disminución del arrugado, etc. [91-94].

- Descarga corona: el tratamiento corona es una de los más populares para la modificación de la superficie de polímeros, aunque presenta problemas de homogeneidad [95] y, por tanto, son difícilmente reproducibles.

Se produce al aplicar un voltaje elevado, del orden de los kV, entre un par de electrodos metálicos, uno conectado a un alto voltaje y el otro conectado a tierra y en contacto con el sustrato a tratar, como se puede observar en la Figura 9. El sustrato en forma de film/lámina pasa entre el espacio libre entre los dos electrodos y es tratado mediante el aire ionizado a presión atmosférica. Este tratamiento aporta grupos polares de diversa naturaleza sobre la superficie tratada. El efecto conseguido como puede ser la activación de la superficie o el aumento de la humectabilidad no es tan duradero como en otros tipos de plasma.

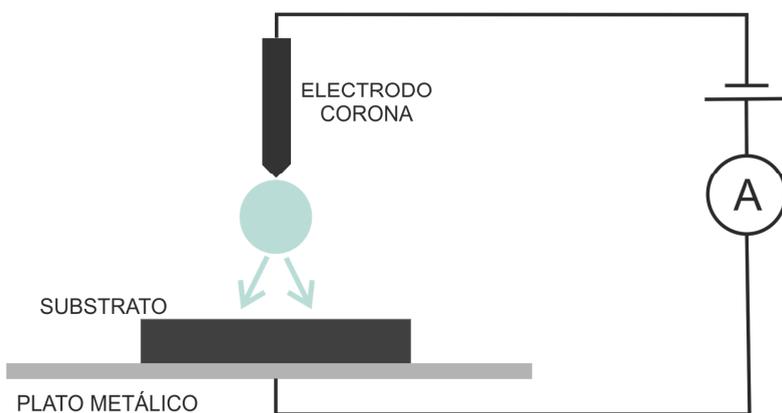


Figura 9. Esquema de la generación de plasma por descarga corona, adaptado de Eifert A., 2015 [95].

Este tratamiento se suele utilizar a nivel industrial, después de la extrusión de films para incorporar aditivos o antiestáticos y posteriormente almacenarlos. Pero también se utiliza esta técnica en el campo de la investigación para mejorar diferentes propiedades, por ejemplo Labay C. y col. trataron tejidos de PP y poliamida 6,6 con plasma producido por descarga corona para estudiar la liberación controlada de medicamentos [96] y, por otro lado, también se utiliza esta tecnología para investigar las propiedades adhesivas de tejidos de poliéster [97].

- Descarga de barrera dieléctrica (DBD): en este proceso el plasma se genera aplicando voltaje en forma de pulsos sobre un par de electrodos, y por lo menos uno de ellos está recubierto por un material dieléctrico, en la Figura 10 se puede observar un esquema de funcionamiento de descarga de barrera dieléctrica. Por lo general, los electrodos suelen tener una configuración plana, utilizando placas paralelas, y como material dieléctrico se puede utilizar vidrio, cuarzo, cerámicas y polímeros. Este tipo de descarga permite una modificación superficial más homogénea que con la descarga corona y también se realiza a presión atmosférica.

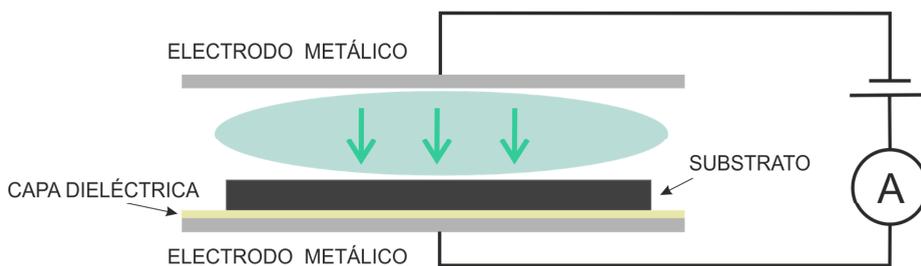


Figura 10. Esquema de la generación de plasma por descarga de barrera dieléctrica, adaptado de Da Ponte A., 2012 [98].

La descarga de barrera dieléctrica es ampliamente utilizada a nivel industrial para la generación de ozono [15, 99-101], además se utiliza para la fabricación de semiconductores, láseres de CO₂ de alta potencia [102] destinados a soldadura y corte de metal, etc. La temperatura relativamente baja del DBD lo convierte en un método atractivo para la generación de plasma a presión atmosférica, por ejemplo para mejorar las propiedades físicas y químicas de film de PP [103], mejorar la adhesión de diferentes sustratos poliméricos

como el polietileno, PP, poliestireno o polietileno tereftalato [104, 105], inmovilizando polisacáridos antibacterianos en sustratos de PP [106], recubrimiento de PP con platino [107], plasmapolimerización con vapor de hexametildisiloxano [108] o tratamiento de fibras de para-aramida para mejorar la adhesión y humectabilidad utilizando gas argón [109].

Una vez vistas las tecnologías disponibles para la generación de plasma, también se tiene que tener en cuenta la presión a la que se aplica el plasma, por tanto podemos diferenciar varios tipos de plasma, **plasma a baja presión y plasma a presión atmosférica**.

Plasma a presión atmosférica: en este caso, la generación del plasma se produce a presión atmosférica o superior, donde se encuentra gran cantidad de componentes que desarrollan procesos de recombinación proporcionales a las colisiones entre moléculas.

El plasma atmosférico, habitualmente, es generado 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 se transmite a otras especies neutras del gas debido a las colisiones producidas. Las colisiones pueden ser elásticas o inelásticas. En el primer tipo, no existe intercambio de energía con las especies neutras, pero aumenta ligeramente la energía cinética. Las colisiones inelásticas modifican la carga electrónica de las especies neutras y provocan la creación de especies o iones excitados [110, 111].

Las especies excitadas suelen tener un tiempo de vida muy corto, sin embargo las especies denominadas "metaestables", que también están excitadas, tienen un mayor tiempo de vida y son las que al colisionar con el sustrato lo activan superficialmente.

El sustrato se hace pasar por la boquilla a una velocidad y distancia determinada. Dentro de la tobera se produce una descarga eléctrica controlada. Mediante un chorro de aire dirigido a la descarga se separan los componentes reactivos del arco voltaico y salen fuera de la tobera en dirección al sustrato.

Este tratamiento se realiza para mejorar la adhesión en diferentes sectores industriales [112-114], como la adhesión de resinas en cerámicas dentales [115] o la modificación superficial de silicona [116] o del ácido poliláctico [117].

Plasma a baja presión: como su nombre indica, la descarga se realiza a baja presión, en el que se puede introducir gases como el nitrógeno o el oxígeno para limpiar o activar las superficies. Las velocidades de recombinaciones de componentes son bajas, por lo que requieren potencias de mantenimiento 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 a baja presión de grandes dimensiones para aplicaciones industriales, pero hay que tener en cuenta que se trata de un tratamiento en discontinuo y que la producción se ralentiza.

1.4 PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE

La tecnología de plasma a baja presión empezó a ser integrada hace más de 20 años en ciertas industrias (ej. tratamiento de piezas plásticas), pero no ha sido hasta hace apenas 5 años que ha alcanzado una madurez tecnológica suficiente para encontrar aplicaciones de éxito en otros mercados, por ej. para elementos de filtración como máscaras de respiración, filtros HVAC, separador de baterías, ropa de deporte [118]... El uso de esta tecnología en la industria es debido a que es respetuosa con el medio ambiente, ya que resulta una alternativa a los procesos de tratamiento superficial en húmedo, no usa agua, apenas utiliza productos químicos y genera pocos residuos y emisiones.

La atmósfera del plasma obtenido a baja presión por descarga luminiscente está constituida por electrones libres, radicales, iones, radiación UV y una gran cantidad de diferentes partículas excitadas que dependen del gas utilizado. En la Figura 11 se puede observar el principio del tratamiento del plasma, ya que diferentes especies reactivas en la cámara de plasma interactúan con la superficie del sustrato.

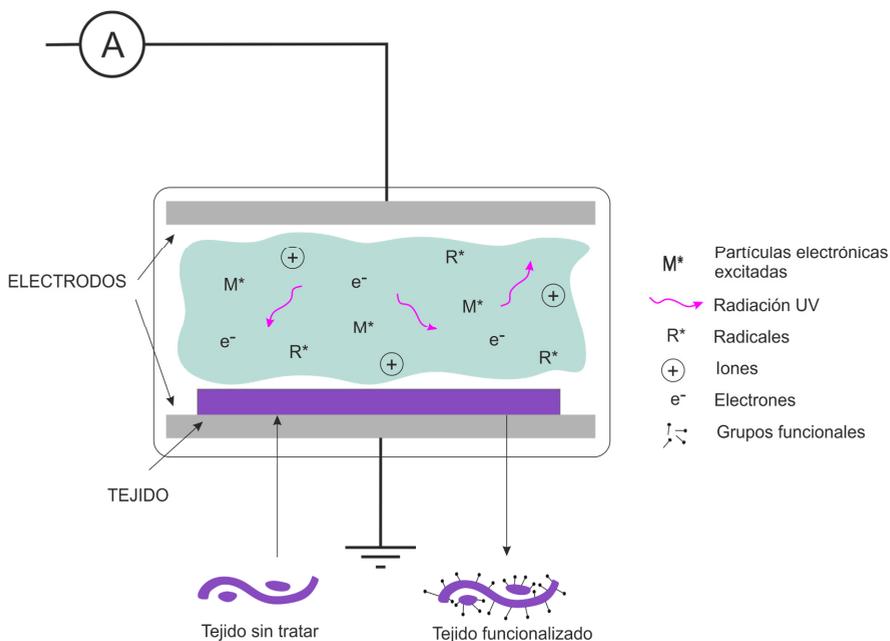


Figura 11. Esquema del tratamiento de tejidos mediante plasma de baja presión por descarga luminiscente, adaptado de Barz J.[119].

Las principales ventajas que aporta el plasma a baja presión son:

- Es un tratamiento adecuado para usarse prácticamente sobre cualquier sustrato.

- Optimiza las propiedades superficiales del material sin modificar sus propiedades intrínsecas.
- Es una técnica aplicable a la modificación superficial de polímeros, que son difícilmente modificados por vía química.
- El consumo de productos químicos es muy bajo, debido a que se trata de un proceso físico.
- El proceso se realiza en un sistema seco y cerrado, por lo que se trata de un proceso altamente seguro y presenta alta fiabilidad.
- Es respetuoso con el medio ambiente.
- El tratamiento es muy homogéneo en toda la superficie, necesario para mejorar las propiedades humectantes y la adhesión de los sustratos tratados, así como la posibilidad de conseguir superficies hidrofóbicas.

La mayor desventaja es que se trata de un proceso discontinuo por tener que generar bajas presiones, vacío, por lo que se debe trabajar por lotes de material a tratar, además hay que tener en cuenta el elevado coste de los equipos [120-122].

Las diferentes especies reactivas generadas reaccionan con el sustrato generando diferentes efectos a nivel superficial: limpieza, activación de la superficie y deposición [123].

Limpieza o microabrasión superficial

La limpieza consiste en la eliminación de contaminantes orgánicos de la superficie del sustrato. El “micro-etching” [124, 125] produce una abrasión por la ruptura de enlaces covalentes débiles, presentes en la superficie del sustrato y que generalmente son átomos de hidrógeno. En la Figura 12 se puede observar una representación esquemática de la degradación de la superficie que se manifiesta, generalmente, por una pérdida de peso. El gas utilizado suele ser oxígeno y se produce una combustión fría que transforma los contaminantes de la superficie del sustrato en productos típicos de la combustión como agua, dióxido de carbono, óxido nítrico y afines.

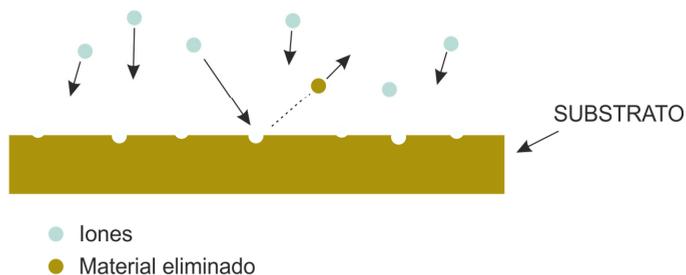


Figura 12. Representación esquemática de tratamiento de abrasión superficial realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.

El plasma con oxígeno [84, 126] limpia y genera abrasión superficial y aumenta la humectabilidad y por tanto las propiedades de adhesión y tintura [127, 128] mejoran. Este tipo de plasma puede formar numerosas especies con gran capacidad reactiva, entre las que se pueden encontrar O^+ , O^- , O^{+2} , O , O_3 , ozono ionizado, oxígeno excitado metaestable y electrones libres.

Activación de la superficie

En el caso de la activación superficial, en la superficie, diferentes átomos son reemplazados por grupos altamente reactivos, cambiando la estructura del substrato y su composición elemental en las primeras capas moleculares (Figura 13). La implantación de los átomos es el proceso más importante del tratamiento con plasma. Las moléculas de los gases, habitualmente oxígeno y nitrógeno, aunque se pueden emplear otros, como los indicados en la Tabla 5, interaccionan con varios de los grupos químicos de la superficie del substrato, creando numerosos grupos, $-OH$, $-CO$, $-COOH$, $-NH_2$, $-NHCO$ [121, 129] entre otros, que modifican las propiedades de la superficie de hidrofóbica a hidrofílica, incrementan la adhesión, la humectación y la biocompatibilidad [130-134], fenómenos que con métodos tradicionales son difícilmente conseguidos [89]. Además, la funcionalización se consigue con tratamientos medioambientales eficaces y con nula generación de residuos. Por otra parte, también hay que destacar que los radicales creados en la superficie del substrato son capaces de iniciar polimerización por injerto en contacto con determinados monómeros.

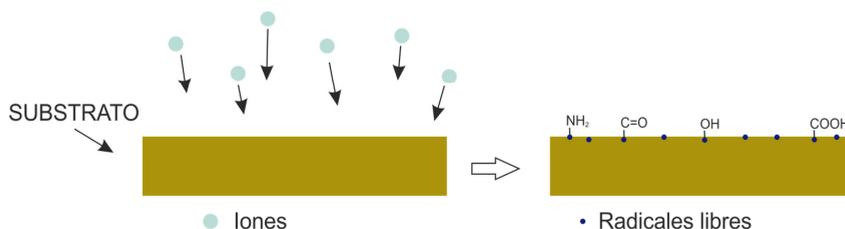


Figura 13. Representación esquemática de tratamiento de activación superficial realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.

Tabla 5. Gases normalmente utilizados para el tratamiento por plasma[135].

Gas	Efecto
Oxígeno, O ₂	Modificación de polímeros Limpieza Desengrasado Hidrofilización
Hidrógeno, H ₂	Limpieza de metales Reducción de capas oxidadas
Gases nobles, He, Ne, Ar	Activación Desengrasado
Nitrógeno, N ₂	Activación de polímeros
N ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , ...	Modificación
Hidrocarburos: etileno, etano, acetileno, metano	Polimerización
CF ₄ , SF ₆	Descrudado
Fluorocarbonos, C ₂ F ₄ , C ₂ F ₆ , ...	Hidrofobización Polimerización
Si-reactivos orgánicos, HMDSO, TMS, ...	Polimerización

Deposición, también llamado plasmapolimerización o plasma CVD

Al introducir gases orgánicos en el plasma, se generan productos similares a polímeros sobre los sustratos. Este tipo de proceso se denomina “polimerización por plasma” o “plasmapolimerización” y depende principalmente del flujo del gas, de la presión del sistema y de la fuente de energía.

La estructura química del gas utilizado es importante para crear una superficie con propiedades especiales. Este proceso deposita una fina capa de polímero en la superficie del sustrato, de espesor inferior una micra, Figura 14. Las plasmapolimerización puede

utilizar cualquier gas o vapor que contenga carbono o sílice [136]. El plasmapolímero se formará a partir de fragmentos que son resultantes de la fragmentación del monómero bajo la influencia del plasma.

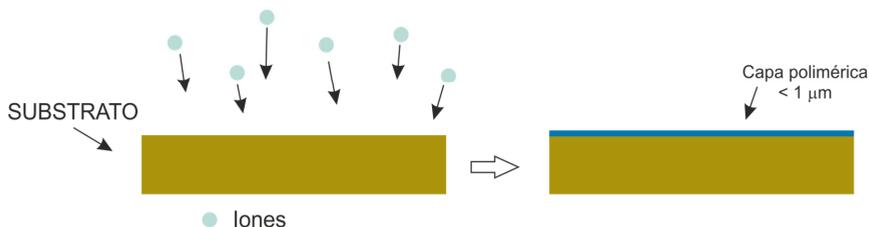


Figura 14. Representación esquemática de plasmapolimerización realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.

La variedad de capas de plasmapolimerización producidas puede aumentar si mezclamos el monómero con gases que se utilizan normalmente en procesos de modificación superficial. El resultado será una superficie de plasmapolímero, que combina las ventajas principales del plasmapolímero con la funcionalidad de la superficie modificada con plasma [135]. Compuestos como el hexametildisiloxano (HMDSO)[74, 108, 137], el tetraoxisilano (TEOS), monómeros fluorocarbonados como el 2-(perfluorohexil) etil acrilato [138] o CH_2F_2 y $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ [139], tetrametilsilano [140] o una solución oligomérica poliédrica de silsesquioxano [141] son utilizados de manera habitual [142].

1.4.1 DURABILIDAD DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA

Es importante tener en cuenta que las especies generadas con el tratamiento con plasma son altamente inestables. Esto puede repercutir de forma negativa en una pérdida de propiedades de humectabilidad con el paso del tiempo [143].

La evolución del tiempo de envejecimiento representa un paso fundamental para la inserción del plasma dentro de un sistema de producción industrial, sobre todo cuando los substratos tratados se tienen que almacenar durante un tiempo. Por este motivo es importante determinar cuanto tiempo debe transcurrir desde que se activa la superficie hasta la realización de otro tratamiento como puede ser adhesión, pintado, ...

El envejecimiento o recuperación hidrofóbica, es un fenómeno que se origina por la tendencia termodinámica de las superficies a disminuir su energía libre y recuperar su valor inicial. En los tratamientos realizados con plasma corona se observa que en pocas semanas el tratamiento se ha perdido totalmente [144].

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la recuperación hidrofóbica de las superficies poliméricas tratadas con plasma [144-146]. Dichos mecanismos incluyen:

- La reorientación de las cadenas del polímero hacia el interior para esconder los grupos funcionales polares [131, 147].
- La unión (cross-linking) cerca de la superficie. Este fenómeno se produce por las reacciones de recombinación entre los radicales cuyo átomo central es el carbono durante la ruptura de enlaces. Este proceso supone una densificación de material, con lo que se modifican sus propiedades mecánicas, como por ej. la dureza y resistencia al desgaste. Este fenómeno debe tenerse en cuenta en los tratamientos con UV a vacío aunque varios estudios identifican el anterior efecto como el más importante [145, 148, 149].
- La adsorción de contaminantes espontáneos.
- La migración de aditivos hacia la superficie.
- La difusión de oligómeros altamente oxidados hacia el interior del material [150].

El envejecimiento también está fuertemente influenciado por las condiciones ambientales. La alta temperatura ayuda a la cadena polimérica a moverse libremente y acelera la reestructuración de la superficie. Por otro lado, en condiciones de elevada humedad, las moléculas de agua son adsorbidas en la superficie hidrofílica y dichas moléculas de agua modifican la rotación o difusión de grupos polares [151, 152].

La reestructuración de la superficie debida a la reorientación y difusión en la superficie puede reducirse limitando la movilidad de las cadenas poliméricas. Dicha movilidad ocurre principalmente en una región amorfa y la movilidad en una región cristalina es muy limitada debido a una estructura compacta y ordenada. Con polímeros altamente cristalinos, la recuperación hidrofóbica es más lenta debido a que la movilidad de la cadena altamente restringida en la región cristalina podría dificultar los movimientos rotacionales y traslacionales en la superficie después del tratamiento de plasma. Por tanto, la movilidad restringida de la cadena disminuye la velocidad de envejecimiento de la superficie hidrofílica con un polímero cristalino [153].

La durabilidad se puede determinar a midiendo cómo varían los ángulos de contacto con el tiempo [154, 155]. De esta manera puede apreciarse la inestabilidad de las especies activas polares generadas en la superficie del material polimérico tratado. Las medidas se

realizan a lo largo de un periodo de tiempo determinado, para observar los cambios producidos en los ángulos de contacto y, en consecuencia, en la humectabilidad de la superficie, ya que habitualmente el proceso de envejecimiento es un proceso controlado por las leyes de difusión y ocurre rápidamente en poco tiempo [152].

En este proceso de envejecimiento del tratamiento se distingue claramente el aumento progresivo de los valores de ángulos de contacto conforme transcurre el tiempo. El aumento es generalmente rápido durante los primeros días, tendiendo a estabilizarse este incremento en los días posteriores. El envejecimiento de la superficie tratada está causado por la reorientación o incluso desaparición de especies inestables generadas por el plasma en la superficie del material, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia, su humectabilidad [156].

Los cambios superficiales, además de midiendo los ángulos de contacto, pueden ser investigados utilizando la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). El efecto de la cristalinidad se puede estudiar utilizando el mismo polímero con distintos grados de cristalinidad y el grado de crosslinking puede ser medido midiendo el contenido en gel, así como se puede medir el efecto de la densidad de crosslink en el ageing [152].

II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es la investigación de la durabilidad del comportamiento hidrofílico de films y no tejidos de polipropileno que se obtiene mediante el empleo de tecnología de plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ así como el análisis de la mejora de propiedades tecnológicas (absorción) en dichos no tejidos para su aplicación en diversos campos de la filtración. El objetivo central de este estudio es analizar la durabilidad del tratamiento de plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre un film de polipropileno y sobre no tejidos de polipropileno de diferentes gramajes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para la consecución de este objetivo general se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Analizar los efectos del tratamiento de plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre film de polipropileno.

Las propiedades hidrofílicas del film de PP se modifican tras el tratamiento de plasma a baja presión CH_4O_2 , por tanto se analizarán los mecanismos y modificaciones obtenidas sobre la superficie de dicho film. Para ello, primero se optimizará la potencia de trabajo y después el tiempo de exposición, que se definirán mediante medidas de ángulo de contacto y cálculo de energías superficiales. Después se estudiará la variación de la estructura/composición química (funcionalización) de la superficie según el tiempo de tratamiento mediante caracterización con técnicas espectroscópicas (FTIR-ATR para un análisis cualitativo de la composición y XPS para el análisis cuantitativo). En cuanto al estudio sobre la variación de la topografía (morfología y rugosidad) del film para distintos tiempos de tratamiento se realizará mediante técnicas microscópicas (SEM para el estudio cualitativo y AFM para el cuantitativo). Por último, se realizará el estudio de la variación de peso en los films tratados con plasma de baja presión, como técnica sencilla que aportará información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film.

- Estudio del efecto del envejecimiento sobre la humectabilidad del film de PP tratado con plasma a baja presión.

Se investigará la durabilidad de las propiedades hidrofílicas obtenidas sobre el film de PP tras dicho tratamiento con plasma y se analizará los posibles mecanismos de recuperación hidrofóbica. Para ello, se realizará un seguimiento de los cambios en los ángulos de contacto y energía superficial con respecto al tiempo de envejecimiento utilizando 3 condiciones diferentes: aire, cámara de acondicionamiento y cámara climática. Las medidas se realizarán a lo largo de 3 semanas (21 días). Por último, siempre que las variaciones en humectabilidad sean significativas, se realizará el estudio cualitativo y cuantitativo de la variación de composición química/funcionalización en la superficie del film mediante FTIR-ATR y XPS respectivamente.

- Estudio de la mejora y durabilidad de las propiedades superficiales (humectabilidad) y de absorción de no tejidos de PP de diferente espesor al ser tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$.

Tras conocer los mecanismos de actuación del plasma sobre film de PP estudiados en los anteriores objetivos específicos, se investigará la mejora de las propiedades de absorción (relacionadas con la humectabilidad) y, por tanto, de la capacidad de filtración de no tejidos de PP de diferente espesor tratados con plasma. De esta forma, una investigación básica realizada sobre el film se traducirá en una aplicación tecnológica de dicho estudio. Para ello, primero se realizará un estudio de la influencia del tiempo de exposición de los diferentes sustratos al plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ mediante las medidas de ángulo de contacto, cálculo de energías superficiales y obtención de microfotografías SEM. Con ello se pretende evaluar la mejora en la humectabilidad conseguida con dicho tratamiento, observar posibles modificaciones superficiales y evaluar la posible influencia del gramaje en dichas propiedades. En segundo lugar, se validará la durabilidad del efecto del plasma en función de las condiciones de almacenamiento mediante la medida de ángulos de contacto y cálculo de energías superficiales. Por último, se llevará a cabo un estudio de la influencia del tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre algunas propiedades tecnológicas relacionadas con la capacidad de absorción y poder de filtración de los sustratos tratados: capacidad de absorción de líquido, tiempo de absorción de líquido y velocidad de propagación del líquido.

Los objetivos planteados se desarrollaran a lo largo de la presente tesis doctoral. La planificación se presenta de forma esquemática en la Figura 15.

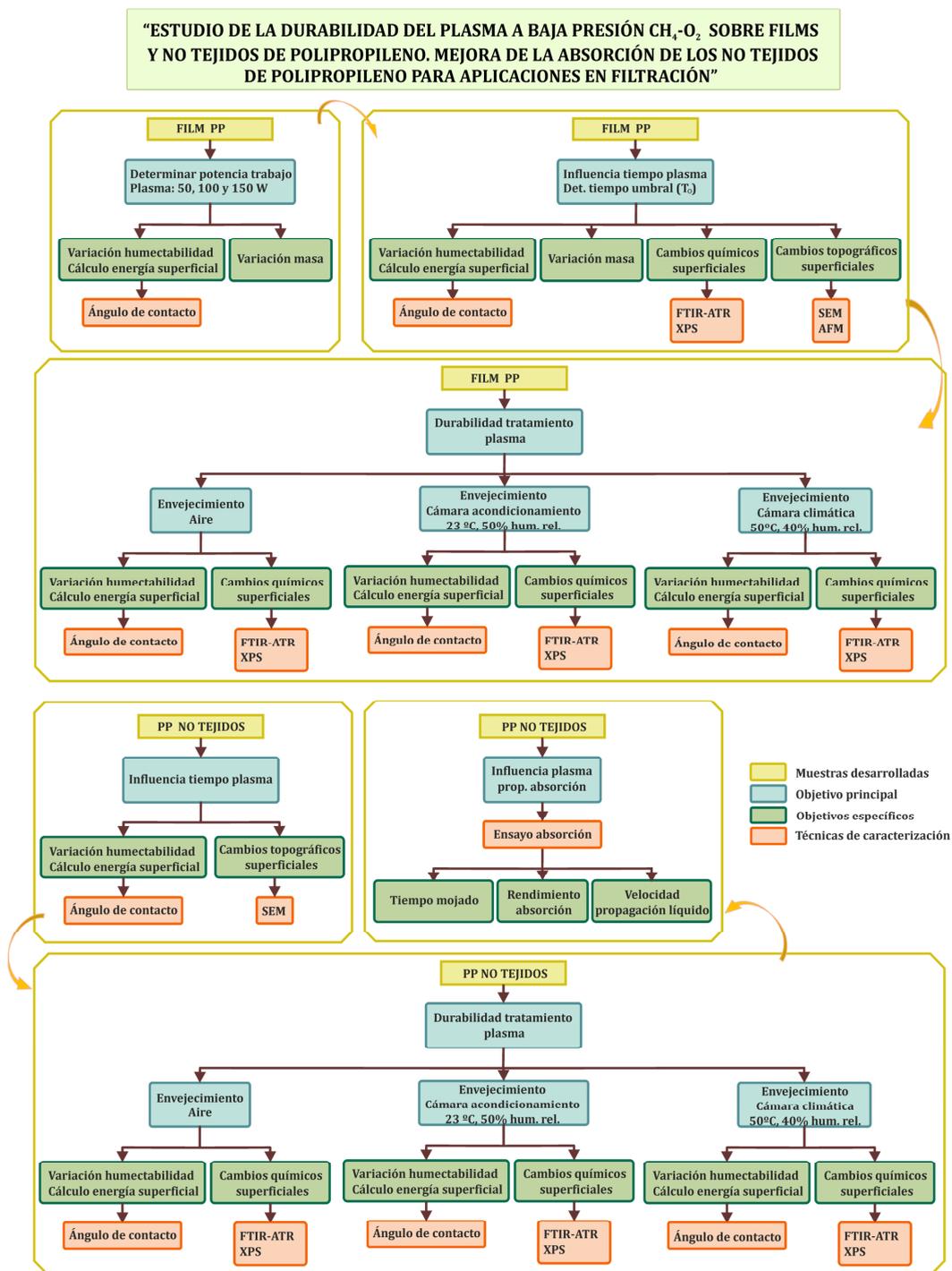


Figura 15. Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el estudio global.

III. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

3.1.1 FILM DE POLIPROPILENO

El material empleado para el estudio y análisis de los efectos del plasma y la durabilidad del tratamiento con plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ es un film de polipropileno suministrado por Logoplast, S.L: con un espesor de 50 μm . Otras características se describen a continuación:

- Film de polipropileno (PP), transparente, suministrado en forma de bobina cilíndrica de 12 kg de peso de material y con un ancho de 30 cm.
- Densidad: 0,91 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Temperatura de fusión: 140,2^o C (determinada por DSC).
- Film sin orientación preferente obtenido por soplado.

3.1.2 SUBSTRATOS TEXTILES DE POLIPROPILENO NO TEJIDO

Los materiales empleados para el estudio y análisis de la durabilidad de las propiedades superficiales y tecnológicas (absorción) del tratamiento con plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre no tejidos de polipropileno, corresponden a diferentes estructuras, con diferentes gramajes, que cubren un amplio rango de aplicaciones industriales:

Substrato 1

No tejido spundbond de polipropileno 100%, (PEGATEX®S), suministrado por la empresa PEGAS NONWOVENS, s.r.o., de la República Checa. Presenta un color azul claro, con un gramaje de 16,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Este substrato se suele utilizar para fabricar pañales para bebés, empapadores de incontinencia para adultos y personas mayores y productos de higiene femenina. Para la fabricación de estos productos se necesita un substrato textil con capacidad de transporte de líquido y humedad hacia la zona en que se acumula el líquido (gel superabsorbente). Debe ser ligero, no permanecer húmedo, inerte y con tacto suave para que no moleste y ni irrite zonas sensibles de los usuarios.

Substrato 2

No tejido spundbond de polipropileno 100%, (VICATEX®), suministrado por VICATEX NV, S.L. empresa de Ontinyent (Valencia). Presenta un color blanco, con gramaje de 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Substrato de protección de suelos de cultivo. En nuevos métodos de cultivo y agricultura se busca optimizar el desarrollo y crecimiento de las plantas. Para ello se utilizan substratos textiles de protección que deben ofrecer permeabilidad al agua, al aire y a la luz, para crear un microclima óptimo de crecimiento vegetal.

Utilizar estos substratos permeables permite minimizar la evaporación y reducir el uso de herbicidas.

Substrato 3

No tejido spunbond de polipropileno 100%, de la casa MANATEX de BANYERES, empresa de Banyeres de Mariola (Alicante). Presenta un color blanco, con un gramaje de 70 g·m⁻².

Fabricación de filtros de piscina. Pueden encontrarse filtros de este tipo en formato plegado, dentro de cilindros metálicos, bien de manera individual con solo no tejido de PP o combinados con filtros de poliéster y láminas de PVC (filtros multicapa). Deben ser capaces de trabajar con grandes volúmenes de agua y ser inertes químicamente, para resistir el ataque del cloro.

3.2 TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS

A continuación se describen los métodos empleados en el tratamiento con plasma y los diferentes envejecimientos así como los equipos utilizados junto con sus características técnicas. Además se detalla el modelo matemático de cálculo de energía superficial.

3.2.1 TRATAMIENTO CON PLASMA A BAJA PRESIÓN

El tratamiento con plasma se ha llevado a cabo en un equipo de radiofrecuencia RF trabajando en condiciones de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$. El equipo utilizado ha sido el modelo CD400 MC option PC [serial number 002/094] para tratamientos a escala laboratorio: Plasmasystem CD 400 PC MHz (Europlasma, Oudenaarde, Bélgica) (Figura 16).



Figura 16. Equipo de plasma de baja presión Modelo CD400 MC option PC, de Europlasma.

Dicho sistema generador consta de 6 partes principales más 2 accesorios necesarios para los tratamientos de plasmapolimerización:

- La bomba de vacío.
- La fuente de alimentación eléctrica; Generador de radiofrecuencia (RF) CESAR 136 RF-GENERATOR de 13.56 MHz y 600 Watt. La potencia de trabajo se encuentra alrededor de los 300 W, siendo la máxima potencia posible de 600 W. A mayor potencia de trabajo, más cortos resultan los tiempos de tratamiento ya

que las especies reactivas se excitan más rápidamente. Altas potencias de trabajo pueden, en ocasiones, dar lugar a un fuerte calentamiento de la cámara, reduciendo notablemente la eficiencia del tratamiento con plasma.

- Cámara de trabajo o reactor; cuyos datos técnicos se indican en la Tabla 6.
- Distribuidor de energía.
- PC.
- Equipo de medida, sistema de control de medida de parámetros del proceso, vacío, temperatura, temporizador para controlar el tiempo y MFC (reguladores electrónicos del flujo de cada gas).

Tabla 6. Datos técnicos de la cámara generadora de plasma utilizada

Material	Aluminio
Dimensiones internas (cm)	40 x 40 x 40
Grosor de la cámara	20
Volumen (l)	64
Puerta de la cámara	Abertura frontal, con cristal de inspección y sistema de seguridad de apertura conectado al PC
Bandejas portaprobetas	4, de aluminio, con capacidad para contener probetas de 30 cm de largo por 25 cm de ancho

Para poder llevar a cabo los procesos de plasmapolimerización, es necesario completar el equipo descrito con una serie de accesorios, que permitan trabajar con el gas monómero polimerizable en adecuadas condiciones de control del proceso y seguridad:

- Adecuación de un filtro a la bomba de vacío (MF-100) para impedir el paso del producto polimerizable al interior de ésta, y la instalación del sistema completo, (controladores de flujo MFC 300 SCCM, conducciones, válvulas y contenedor de seguridad), para poder trabajar con el monómero, que a presión atmosférica se encuentra en estado líquido y al someterlo a vacío, pasa a estado gaseoso siendo susceptible de ser excitado.
- Actualización de Sistema CD400 PC para llevar a cabo la deposición de recubrimientos hidrofílicos permanentes, también de EUROPLASMA. El complemento está compuesto por los siguientes elementos:
 - Generador avanzado de energía electromagnética PE 1000 de 1 kW, 40 kHz y 208 VAC.

- Electrodo primario para efectuar la polimerización por plasma.

El procedimiento operativo se ha llevado a cabo de la siguiente manera. Las muestras de material a tratar (20x20 cm) se han situado sobre las bandejas de la cámara de plasma y a continuación se han alcanzado las condiciones de vacío. Seguidamente se ha hecho pasar un caudal $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ del gas monómero (en este caso, una mezcla de metano y oxígeno en una proporción 80:20 en volumen), dando lugar a una presión de trabajo de 31-32 Pa. Posteriormente, se ha procedido a la aplicación de la diferencia de potencial entre los electrodos para conseguir la potencia de trabajo deseada. Seguidamente se ha mantenido el sistema en estas condiciones durante el tiempo de tratamiento requerido.

3.2.2 CÁLCULO DE ENERGÍAS SUPERFICIALES (SSE)

La energía superficial o 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 $\text{dynas} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ o $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. 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 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (PTFE) hasta varios miles de $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (metales, diamante) [155, 157].

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.

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 varios líquidos de diferente polaridad como son el agua, glicerol, diiodometano y 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 $(\gamma^p)^{1/2} / (\gamma^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_l (1 + \cos \theta) / (\gamma^d)^{1/2}$. 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.

3.2.3 ENVEJECIMIENTO

El paso del tiempo puede provocar una reorganización de las especies activas provocando una pérdida de energía superficial y por tanto una pérdida de humectabilidad. Se hace necesario pues un estudio de la durabilidad del tratamiento de plasma y cuantificar los fenómenos de recuperación hidrofóbica que se producen con el paso del tiempo.

La durabilidad se ha determinado a través del seguimiento de los ángulos de contacto con respecto al tiempo de envejecimiento utilizando tres condiciones diferentes de almacenamiento:

- Envejecimiento en aire.
- Envejecimiento en cámara de acondicionamiento. Las condiciones empleadas fueron las típicas de acondicionamiento de muestras: temperatura = 23°C y humedad relativa = 50%.
- Envejecimiento en cámara climática CTS mod C-70/1500. Las condiciones empleadas fueron, temperatura = 50°C y humedad relativa = 40%.
- El estudio del envejecimiento se ha prolongado a lo largo de tres semanas (21 días) para observar los cambios producidos con respecto a ángulos de contacto y energía superficial.

La elección de estas 3 condiciones de envejecimiento responde a que, en particular, es interesante trabajar en envejecimientos al aire para ver cómo afectan los cambios de humedad y temperatura en la humectabilidad superficial. Además, es interesante comparar los resultados con un envejecimiento en cámara de acondicionamiento con temperatura y humedad ambiental (situando condiciones ambientales pero de forma controlada); por otro lado y teniendo en cuenta que el proceso de recuperación hidrofóbica es un proceso regido por las leyes de la difusión, se ha utilizado un envejecimiento en condiciones térmicas más agresivas (humedad ambiental y temperatura elevada) para ver cómo acelera el proceso de recuperación hidrofóbica.

El envejecimiento al aire se ha realizado depositando las muestras en compartimientos separados, sin contacto alguno entre ellas, y en condiciones ambientales normales, sin exposición a condiciones extremas (sin exposición directa a radiación solar, sin polvo, etc.).

En lo referente al envejecimiento del film de polipropileno, la cámara de acondicionamiento utilizada corresponde a una pequeña estancia de 3 x 3 x 2,5 metros dotada con un acondicionador térmico que mantiene la temperatura a 23°C contínuamente y un humidificador que mantiene la humedad relativa al 50%.

Por último, la cámara climática utilizada para realizar el envejecimiento en condiciones controladas y agresivas fue una cámara CTS modelo C-70/1500 (Figura 17).



Figura 17. Cámara climática CTS modelo C-70/1500 empleada para el envejecimiento de los films

En cada uno de los ciclos empleados, se han extraído muestras cada cierto período de tiempo, diariamente hasta el 4^a día y cada 3,5 días hasta llegar al 21 día (3 semanas, 504 horas) para llevar a cabo la caracterización de los cambios en la humectabilidad a través de la determinación de los ángulos de contacto.

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Una característica esencial de la generación de plasmas a baja presión a partir de compuestos gaseosos es su relativamente alta densidad de especies reactivas, tanto de especies neutras como eléctricamente cargadas. Dentro de las neutras se consideran los átomos y moléculas distribuidas en los diferentes estados excitados atómicos y moleculares. Entre las partículas cargadas generadas destacan los electrones libres y los iones atómicos y moleculares caracterizados por sus respectivas densidades. Estos últimos, a su vez, pueden encontrarse distribuidos en sus distintos estados excitados,

aunque en plasmas fríos habitualmente se encuentran de forma mayoritaria en el estado iónico fundamental. De entre ellas, los electrones o partículas ligeras son los responsables de la activación o funcionalización de la superficie del sólido en el tratamiento de plasma, generando por medio de esta interacción nuevas especies reactivas polares en el material polimérico.

Para obtener información tanto del estado en que se encuentra el plasma en su conjunto como de las partículas que lo constituyen y de las formadas cuando interacciona con la superficie de un material se pueden emplear distintas técnicas experimentales. Entre estas técnicas experimentales destacan la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

a) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.

La técnica XPS explota el efecto fotoeléctrico para obtener información de la composición química y de la estructura de una superficie. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

Mediante el análisis XPS es posible saber la composición superficial (cuantitativa y cualitativamente) de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el H y el He. 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. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad.

Este tipo de análisis espectroscópico se usa en investigación, desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad en fabricación con muchas aplicaciones (polímeros y adhesivos, caracterización de superficies de sólidos en general, metalurgia, microelectrónica, catálisis heterogénea, fenómenos de corrosión).

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío (10^{-6} torr), la fuente de rayos X (ánodos de Al, Mg, Si, Zr, Ag, Ti, ó Cr, intensidad de radiación X máx. ancho de 1 – 2 eV), un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 μ .

Las energías de enlace observadas dependerán del entorno específico donde los grupos funcionales estén localizados. La mayoría de rangos son $\pm 0,2$ eV, pero algunos, por ej. muestras de fluorocarbonos pueden ser mayores.

Los análisis XPS de las diversas muestras de films poliméricos de PP tratados con plasma de oxígeno y metano han sido realizados con un equipo VG-Microtech Multilab (Figura 18) empleando radiación Mg K α (1.253,6 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 ha mantenido en $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. La regulación de la escala de energías de enlace se ha efectuado a partir de la transición C (1s) a 284,6 eV. La exactitud de los valores de energía de enlace ha sido $\pm 0,2$ eV. Los valores de energía de enlace se han obtenido a partir del programa Peak-fit implementado en el software de control del espectrómetro XPS.



Figura 18. Equipo XPS VG-Microtech Multilab.

b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las moléculas, al absorber la radiación infrarroja, cambian su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requiere muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas.

En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Este es pues, uno de los métodos más sencillos para obtener información sobre la estructura de un material polimérico.

La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas que componen la sustancia a analizar. El espectro infrarrojo del material es una representación del porcentaje de radiación infrarroja transmitida a través de la muestra en función del número de onda. La posición e intensidad de los picos que aparecen en el espectro se identifican con diferentes grupos que aportan una información muy interesante sobre la estructura del material y la cantidad de grupos que absorben para un determinado número de onda.

La espectroscopía infrarroja es una técnica altamente específica, puesto que prácticamente todas las sustancias absorben en el IR y tienen un espectro característico, de tal manera que el espectro de infrarrojos IR puede considerarse como la huella dactilar del material, facilitando en gran medida la identificación. Las vibraciones características de las moléculas permiten un análisis cualitativo de las mismas.

El espectro IR de un material está ligado a su propia estructura, de tal manera que además de permitir identificar y conocer la estructura de éste, permite identificar procesos relacionados con cambios de estructura, como procesos de degradación, presencia de aditivos o aparición de nuevas especies en la superficie de un material fruto de algún tipo de tratamiento superficial, como es el caso del tratamiento con plasma de oxígeno y nitrógeno sobre films poliméricos.

El espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14000 cm^{-1} , aproximadamente. Este método hoy en día permite barrer toda la región IR y, en particular, el IR medio que es la de mayor interés.

Esta técnica es de gran ayuda para la caracterización de grupos funcionales y de estructuras de materiales, así como para el estudio de superficies sólidas, superficies pulidas, estudio de películas depositadas sobre una gran variedad de superficies, etc. Esta

técnica es apropiada para el análisis e identificación tanto de sustancias orgánicas como de sustancias inorgánicas. Las áreas de aplicación son muy diversas: plásticos, diferentes áreas del sector químico, criminología, estudio de semiconductores, área farmacéutica o biotecnológica entre otras muchas.

Por último, hay que señalar que antes de cualquier identificación con el espectrómetro IR debe hacerse un "background" (ensayo sin muestra ó fondo blanco) para eliminar las interferencias del aire (O_2 , CO_2 , vapor de agua, etc...). Después, ya se podrán analizar correctamente las muestras.

El análisis infrarrojo, empleado para evaluar los cambios químicos inducidos por el tratamiento con plasma sobre el film de polipropileno, se ha efectuado con un espectrómetro Perkin Elmer spectrum BX (Perkin Elmer España S.L., Madrid, España) equipado con un accesorio ATR (Reflectancia total atenuada). Para cada una de las muestras se han fijado 50 scans (barridos) con una resolución de 4 cm^{-1} en la franja de número de ondas comprendida entre 4.000 y 600 cm^{-1} .

3.3.2 TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

En este punto van a exponerse aquellas técnicas empleadas que han sido de utilidad para identificar los cambios de morfología en la superficie de dichos films. Puesto que uno de los resultados de la acción del plasma es la generación de rugosidad superficial y arranque de material, tanto la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) como la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) serán herramientas útiles para evaluar esta acción del plasma.

La utilización de técnicas de microscopia permitirán analizar y en algunos casos cuantificar esta modificación de la superficie. Una de las técnicas más empleadas en el estudio de la superficie de materiales poliméricos es la microscopia electrónica de barrido, si bien esta técnica estará limitada a un estudio a nivel cualitativo.

a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución (en torno a 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Esta técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan

sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) sirve para examinar la superficie de los objetos a través de un delgado haz electrónico. Produce imágenes de gran aumento (incluso muy por encima de cien mil veces) y muestra la forma real de los objetos.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Por su parte, el microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 angstroms (1 ángstrom = 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 angstroms.

Para la observación y estudio de la morfología general y la rugosidad superficial de los films poliméricos de PP tratados con plasma durante diferentes tiempos se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de presión ambiental SEM QUANTA 200 (Figura 19) con sistemas integrados de microanálisis de Rayos-X GENESIS 2001.

Dicho microscopio dispone de la tecnología patentada ESEM, que permite al equipo alcanzar condiciones de vacío ambientales y permite, además, caracterizar cualquier tipo de muestra.

Dispone de tres modos de trabajo, que aportan diferentes ventajas:

- Modo Alto Vacío (normalmente 10^{-5} mbar): es el modo de trabajo convencional, para muestras conductoras.
- Modo Bajo Vacío (<1.3 mbar= 200Pa): para observar muestras aislantes sin necesidad de recubrirlas.
- Modo ESEM (26 mbar =2.600 Pa): en este modo se pueden examinar sin preparación previa todo tipo de muestras, incluso aquellas incompatibles con un SEM convencional o de bajo vacío. Permite observar muestras hidratadas (evitando que pierdan agua) y realizar experimentaciones dinámicas en las que actúen diversas condiciones de calor, frío, humedad, gases distintos del vapor de agua, etc. Además es compatible con el análisis químico de muestras a través de Microanálisis de Rayos-X.

Además el sistema integra un módulo de Microanálisis de Rayos-X integrado EDAX. Es un accesorio del microscopio electrónico, que se emplea para realizar un microanálisis por

energías dispersadas de rayos-x con detector SAPHIRE tipo Si (Li) para la detección de elementos ligeros.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado para la caracterización de films de PP.

La morfología de las superficies de los no tejidos de polipropileno tratados con plasma se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo FEI mod. Phenom de la compañía FEI Company (Eindhoven, Holanda) (Figura 20) con un voltaje de aceleración de 5 kV. Previamente a la observación de las muestras, estas fueron sometidas a un proceso de “sputtering” con una aleación de oro-paladio en un Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd. East Sussex, Reino Unido).



Figura 20. Microscopio electrónico de barrido utilizado.

En la Tabla 7 se muestra la ficha técnica donde se pueden ver las características del equipo utilizado en el presente estudio.

Tabla 7. Ficha técnica del microscopio electrónico de barrido (SEM).

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

b) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La técnica de microscopía de fuerza atómica AFM, aporta información de alta resolución y tridimensional en tiempo real. Esta técnica es de gran utilidad en la representación tridimensional de la rugosidad y en la obtención a nivel cuantitativo de los valores de rugosidad media (microestructura de materiales).

Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El método más usado en la industria para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro. El tratamiento estadístico de los datos permite determinar parámetros como la rugosidad rms (Rrms: root mean squared) y la rugosidad promedio (Ra).

Para el estudio de la rugosidad y obtención de imagen topográfica a escala nanométrica, se utiliza el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). El fundamento de la técnica consiste en medir el balance de fuerzas existentes entre los átomos de la superficie de la muestra y una fina punta o electrodo (de radio de curvatura de 20 a 60 nm), en función de la separación relativa superficie-punta exploradora. Cuando la punta se aproxima a la muestra, aparecen inicialmente una serie de fuerzas atractivas, tipo de fuerzas de Van de Waals. Al seguir acercándola, se hacen presentes fuerzas de tipo repulsión coulombiana (núcleo-núcleo y electrón-electrón), las cuales neutralizan y aún superan a las fuerzas atractivas. La interacción punta-muestra, para cada distancia, se evalúa situando la punta en el extremo de un vástago flexible. Al desplazar la punta sobre la superficie de la muestra se produce una deflexión del vástago, que se mide, por métodos ópticos, mediante un haz láser que se refleja especularmente en la parte posterior del vástago e incide sobre un fotodetector dividido en cuatro cuadrantes. Midiendo la posición del haz reflejado en cada cuadrante se pueden determinar los desplazamientos de la punta en la dirección z.

El microscopio de fuerza atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

La aplicación del AFM en la investigación de las propiedades (viscoelasticidad y dureza) y la microestructura de los materiales permite obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, esta técnica proporciona imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras.

La técnica permite efectuar la caracterización nanoestructural de materiales de naturaleza muy diversa (cerámicas, polímeros, metales...). En el trabajo que nos ocupa, la microscopía de fuerza atómica AFM se ha empleado para determinar la topografía y rugosidad superficial de las muestras (films) tratadas con plasma. El análisis AFM se ha hecho 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 ha evaluado la rugosidad (R_{rms}) en una dimensión de 5 mm x 5 mm.

3.4 OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS

A continuación se describen los métodos empleados para la medición de ángulos de contacto y la variación de peso así como los equipos utilizados junto con sus características técnicas. Además se describe la Norma Europea utilizada para la caracterización del comportamiento de absorción de los no tejidos de PP.

3.4.1 MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO

La activación inducida en la superficie de un film polimérico puede cuantificarse mediante la humectabilidad al agua. El concepto humectabilidad (también conocido como mojabilidad) hace referencia a la tendencia de un líquido a extenderse y penetrar en una superficie sólida, y para la mayoría de sustratos se mide a través del ángulo de contacto (θ) entre el líquido y la superficie del sólido. La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional: el ángulo de contacto decrece al aumentar la energía superficial.

La capacidad de absorción de un material está directamente relacionada con el valor del ángulo de contacto, ya que si este tiene un valor bajo significa que el líquido se expande sobre la superficie y es absorbido por el sólido. Por el contrario, cuando el valor del ángulo de contacto es elevado el grado de absorción del líquido por parte del material sólido es bajo.

Como se ha dicho anteriormente, el sector de filtración utiliza en gran medida sustratos textiles en forma de no tejidos, destacando los de polipropileno por sus propiedades globales. Conocidos los mecanismos de actuación del plasma mediante el estudio sobre films de PP, se ha estudiado sobre los no tejidos la influencia del tratamiento del plasma en la mejora de las propiedades de absorción, ya que éstas son representativas de las propiedades de filtración.

Para la evaluación de la humectabilidad tras el tratamiento de plasma y envejecimiento se ha utilizado un equipo de medición de ángulos de contacto Optical Contact Angle Meter KSV CAM 200 goniometer (KSV Instruments, Helsinki, Finlandia) (Figura 21), con el que se ha podido evaluar cuantitativamente el grado de hidrofiliidad de las muestras de film y no tejidos de PP tratadas con plasma a baja presión.

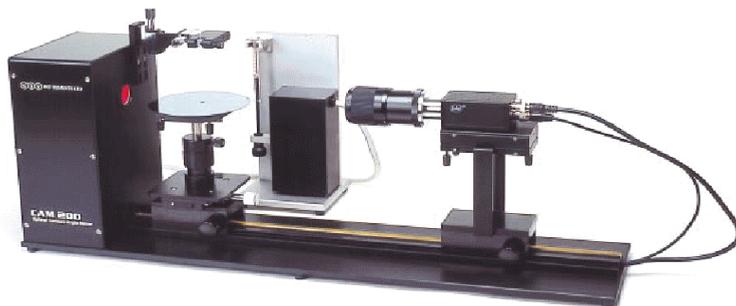


Figura 21. Equipo Contact Angle Meter CAM 200, empleado para la medición de ángulos de contacto.

El goniómetro consta principalmente de una cámara con todos sus accesorios y una salida de vídeo que está conectada a un PC y a través de la pantalla se emite la señal captada por ésta. Frente a la cámara se observa la fuente de luz y los elementos electrónicos que integran la unidad, así como la jeringa dosificadora y el portaprobetas (con accesorios de forma que las imágenes aparezcan centradas en el campo de visión de la cámara).

La fuente de luz es estroboscópica y monocromática, y el sistema de montaje (LED) integra y dirige la luz hacia la muestra. Estas características aseguran una imagen nítida incluso para objetos en movimiento, como es el caso de la gota al ser absorbida por el no tejido. Es muy importante que la imagen tenga buena calidad para que el software pueda distinguir entre la superficie del substrato a ensayar y la gota, condición indispensable para llevar a cabo el cálculo del ángulo de contacto. En la Figura 22 se puede observar una imagen tomada con la cámara del goniómetro, en ella se puede apreciar una gota sobre la superficie del film de PP.



Figura 22. Imagen tomada por la cámara del goniómetro. Gota sobre la superficie del film

La evaluación de los films y no tejidos tratados con plasma, mediante el mojado con líquidos de diversa naturaleza y polaridad permite obtener ciertos valores de ángulo de contacto, los cuales pueden emplearse para el cálculo de las energías superficiales de los sólidos.

Los líquidos empleados para la medición de ángulos de contacto se han seleccionado para disponer de un rango de líquidos con diferentes constantes polares y dispersivas y así obtener ajustes adecuados en los valores de la energía superficial. Los líquidos seleccionados, juntamente con sus valores de energía superficial y sus componentes polar y dispersiva se muestran en Tabla 8.

Tabla 8. Características de los diferentes líquidos empleados en la medición de ángulos de contacto para la determinación de la energía superficial de film y no tejidos de PP.

Líquido	$\gamma_s^d(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s^p(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
agua	22,0	50,2	72,2
glicerol	34,0	30,0	64,0
diiodometano	48,5	2,3	50,8
formamida	32,3	26,0	58,3

Mediante este equipo se obtiene una medida de la capacidad de absorción o hidrofiliidad de un líquido determinado por un sólido (en este caso láminas poliméricas de PP y no tejidos de PP) mediante el cálculo del ángulo de contacto (θ) que forma una gota de dicho líquido sobre la superficie del sólido. El error en las medidas de ángulo de contacto se ha

situado en torno a $\pm 3\%$ Los parámetros de los líquidos (a 20°C) ensayados en las medidas de ángulo de contacto son los mostrados en la Figura 23 se puede observar una representación esquemática del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.

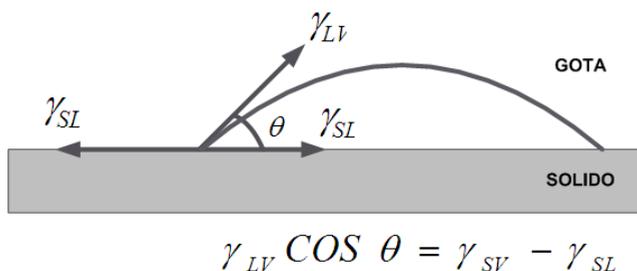


Figura 23. Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.

3.4.2 DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE PESO

El estudio de la variación de peso en los substratos tratados con plasma de baja presión, se muestra como una técnica sencilla que aporta información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film y el no tejido.

Como ya se ha comentado, la deposición de cadenas orgánicas sobre el film de polipropileno puede ser uno de los mecanismos de actuación del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$, esta deposición aporta además abundantes especies activas que permiten incrementar la energía superficial del material en su componente polar. Por otra parte la componente dispersiva se verá también afectada por el recubrimiento de material orgánico. La medida de este aporte, en forma de ganancia de peso, es una herramienta que permite cuantificar la intensidad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film.

Por otro lado, es conocido el hecho de que el plasma puede provocar también arranque de material (abrasión superficial) sobre la superficie de films poliméricos, hecho que también hace que se favorezca en cierta manera la humectabilidad y la capacidad de adhesión. Este mecanismo, denominado comúnmente como "etching", provoca una variación de la rugosidad superficial, actúa en menor medida que el mecanismo de activación y funcionalización de la superficie, pero también contribuye globalmente a incrementar la humectabilidad y adhesión del PP.

Esta sencilla caracterización se ha efectuado por pesada antes y después de la exposición al plasma de cada una de las muestras. Se ha tenido especial cuidado en la manipulación de la muestras para evitar que cualquier 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 ha trabajado con muestras de 10x10 cm, de manera que fueran fácilmente manipulables. Las pesadas se han realizado empleando una balanza analítica Mettler Toledo Classic Light AL104 (Figura 24) que tiene una sensibilidad de hasta 0,0001 g (décimas de miligramo), y todas las muestras fueron manipuladas con pinzas. Tras calcular la diferencia de peso inicial y final también se ha calculado el ratio de pérdida de peso ($\mu\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$), con lo que se tendrá una idea de la eficacia del tratamiento con plasma a la hora de incrementar la rugosidad superficial del PP.

Las características técnicas más relevantes de la balanza analítica de pesada empleada son:

- Resolución: 0,0001 g.
- Carga máxima: 210 g.
- Linealidad: 0,0002 g.
- Ajuste automático con pesa externa.
- Pesaje dinámico.
- Unidades de pesada seleccionables: g, kg, mg, ct, lb, oz



Figura 24. Balanza analítica empleada para determinar la variación de peso de las muestras de PP tratadas con plasma.

3.4.3 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE ABSORCIÓN

Para evaluar la influencia del tratamiento con plasma sobre las propiedades de absorción, la caracterización del comportamiento frente a absorción de los no tejidos de PP se ha llevado a cabo según las directrices de la Norma Europea UNE-EN-ISO 9073-6: "Textiles. Métodos de ensayo para los no tejidos. Parte 6: Absorción". Esta norma establece las bases para el ensayo y caracterización del comportamiento frente a absorción de substratos textiles de naturaleza no tejida. Concretamente se lleva a cabo la determinación de diferentes parámetros representativos del poder de absorción de substratos:

a) Tiempo de absorción de líquido

El tiempo de absorción de líquido se define como el tiempo requerido por una muestra absorbente para llegar a mojarse completamente por el líquido de ensayo, es decir, para impregnarse de un líquido en su estructura interior bajo las condiciones especificadas.

En este ensayo se mide el tiempo que se requiere para el completo humedecimiento de una tira probeta de substratos enrollada sin apretar sobre una cesta de alambre cilíndrica (Figura 25), el proceso de mojado se lleva a cabo desde todas las direcciones.

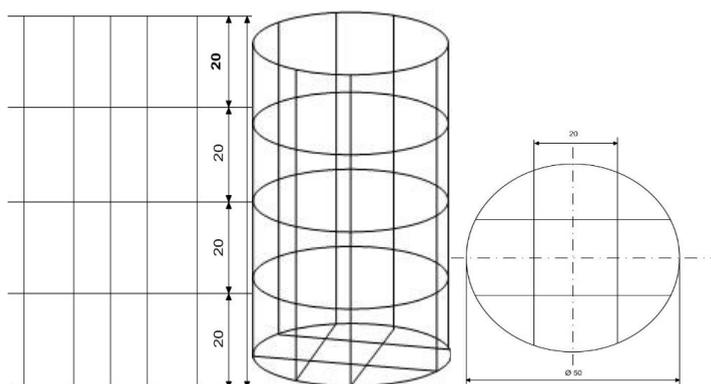


Figura 25. Cesta de alambre cilíndrica para estimación del tiempo de absorción de líquido

En este ensayo se ha empleado agua destilada para la determinación del tiempo de absorción de líquido. El tiempo se mide en segundos.

Las características de la celda de alambre son las siguientes: altura = 80 mm y diámetro = 50 mm con aberturas cuadradas de lado = 20 mm.

b) Capacidad de absorción de líquido (LAC)

La Capacidad de absorción de líquido (LAC) se define como la masa de líquido que es absorbida por la unidad de masa del absorbente ensayado, expresada como porcentaje de la masa del absorbente ensayado, bajo condiciones especificadas y después de un tiempo especificado.

Este ensayo aporta una estimación de la cantidad de líquido que puede absorber y retener la probeta después de tiempos de inmersión y drenaje especificados.

Este método mide el líquido almacenado en la misma probeta después de tener lugar el drenaje de forma vertical. Por razones prácticas, el tiempo de drenaje es bastante corto. Esto es especialmente importante si se utilizan líquidos muy volátiles, en cuyo caso, puede ser necesaria una evaluación de la pérdida por evaporación. En este estudio el líquido empleado ha sido el agua.

Se emplea una tela metálica de 120 mmx120 mm, con un marco metálico. Para la realización del ensayo, se cortan probetas de 100 mm x 100 mm. Si una probeta individual pesa menos de 1 g, se depositan probetas una encima de otras para que cada pila dé un peso de masa apilada al menos de 1 g.

Para el procedimiento operativo, se pesa la probeta (o pila de probetas) y se anota el peso seco; se coloca la probeta en la malla metálica y se sumerge 20 mm por debajo del líquido en la cubeta. Después de 60 s se saca la tela soporte y la probeta. Se cuelga libre y verticalmente para escurrir (drenar) durante un tiempo de 120 s. Finalmente se quita la tela metálica y se pesa la muestra mojada.

Los resultados se suelen expresar en forma de Capacidad de Absorción de Líquido (LAC) en %.

c) Velocidad de propagación del líquido

La velocidad de propagación del líquido se define como la medida de la capilaridad del material ensayado, es decir, el grado en el cual el líquido es transportado dentro del tejido por acción de la capilaridad.

En este ensayo se evalúa la velocidad de ascensión capilar en vertical de una muestra suspendida en el líquido de ensayo. En este ensayo se determina la altura capilar de una tira de sustrato de 30 mm de ancho y 250 mm de largo dispuesta sobre un soporte para medición de distancias, Figura 26.

Después del acondicionamiento de las probetas, se ponen en contacto con el líquido de ensayo (en este caso, agua destilada) y se determina la altura capilar en vertical al cabo de 10, 30 60 e incluso 300 s. Ello permite construir gráficos de altura capilar frente al tiempo

de espera. Estos gráficos permiten conocer la velocidad a una determinada altura capilar o bien a un determinado tiempo.

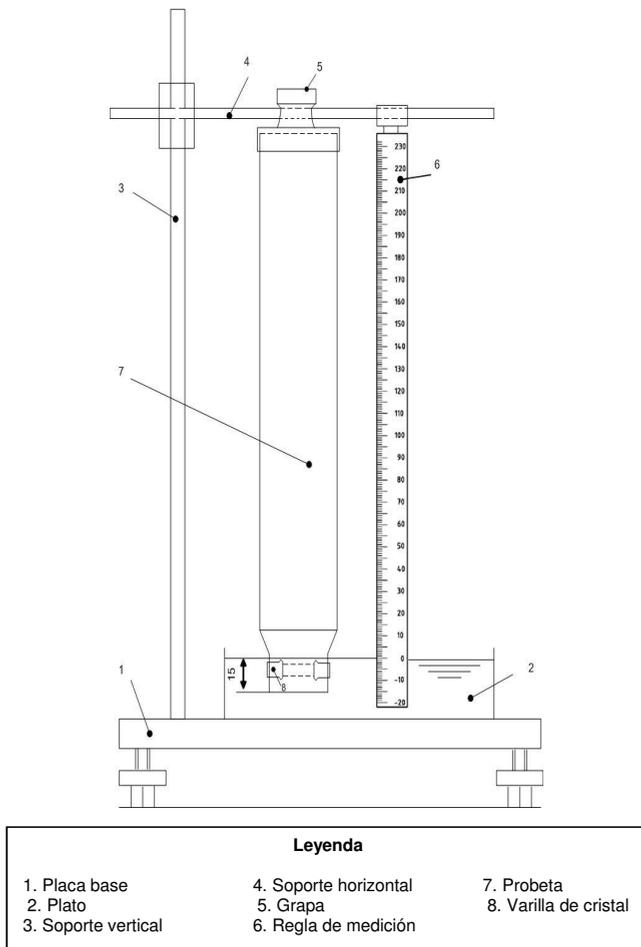


Figura 26. Equipo de ensayo para la medición de la velocidad de propagación

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE CON CH₄-O₂ SOBRE FILM DE POLIPROPILENO.

4.1.1 INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE TRATAMIENTO EN LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO.

El presente apartado tiene por objeto analizar la influencia de la potencia de trabajo del plasma de baja presión CH₄-O₂ sobre la humectabilidad del film de polipropileno. Si bien la potencia recomendada por el fabricante para este tipo de plasma está en torno a 150 W, se han realizado pruebas a tres potencias distintas (50, 100, 150 W) y diferentes tiempos de exposición (1, 2, 5, 10 min).

En la Tabla 9 y en la Figura 27.a, se muestran los valores ángulos de contacto y su variación con respecto al tiempo respectivamente, obtenidos con cuatro líquidos (agua, glicerol, diiodometano, formamida) y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de CH₄-O₂ con una potencia de trabajo de 50 W.

Tabla 9. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 50 W.

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	99,3	1,5	84,1	1,3	66,0	1,7	67,1	1,8
1	73,3	1,0	71,7	0,5	55,3	1,6	57,7	0,5
2	76,5	1,3	73,3	1,1	56,6	1,9	55,6	1,6
5	74,6	1,9	73,8	1,4	55,2	0,7	54,1	1,2
10	74,8	1,0	74,0	1,5	55,1	1,4	54,4	0,5

Como se puede observar, a medida que aumenta el tiempo de exposición los ángulos de contacto disminuyen, de forma brusca hasta tiempos cercanos a 1 minuto, para mantenerse sin variaciones durante los siguientes tiempos considerados. De esta forma, el descenso en el ángulo de contacto después de un minuto de exposición es del 25%, para el caso del agua y de alrededor de un 15% para los otros tres líquidos. Después del primer minuto de exposición, los valores se mantienen constantes de forma generalizada para los cuatro líquidos.

En lo referente a la energía superficial, los valores han sido calculados mediante el método de Owens-Wendt para cuatro líquidos. En la Tabla 10 y en la Figura 28.a se muestran los valores de energía superficial y sus componentes dispersiva y polar, así como su variación con respecto al tiempo, calculados para los cuatro líquidos considerados (agua, glicerol, diiodometano, formamida), y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de CH₄-O₂ con una potencia de trabajo de 50 W. Como era previsible, a tenor de los resultados obtenidos de ángulo de contacto anteriores, se obtiene un incremento notable de la energía superficial durante el primer minuto de exposición. Durante este primer minuto se alcanza un incremento de un 17 %, para tiempos mayores de exposición, este valor permanece prácticamente constante.

En lo referente a su componente polar, ésta, coincidiendo con la energía superficial, experimenta un crecimiento elevado durante el primer minuto, incrementando hasta 10 veces su valor, para posteriormente permanecer constante para tiempos de exposición más largos. En cuanto a la componente dispersiva, al contrario que la polar, no sólo no aumenta sino que se aprecia un ligero descenso, alrededor del 10%, durante el primer minuto de exposición- Para tiempos de exposición mayores no se producen variaciones significativas. Pese a todo, la componente dispersiva, relacionada con la topografía superficial, no contempla variaciones significativas en comparación con la componente polar, asociada a la funcionalización de la superficie del film.

Tabla 10. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 50W.

Tiempo de exposición (min)	γ_s (mJ·m ⁻²)	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)
0	28,7	1,1	27,7
1	33,6	10,2	23,4
2	33,1	8,6	24,5
5	33,7	9,3	24,4
10	33,6	9,1	24,5

De forma análoga a los resultados obtenidos con una potencia de trabajo de 50 W, en la Tabla 11 y en la Figura 27.b, se muestran los valores de ángulos de contacto y su variación con respecto al tiempo respectivamente, obtenidos con cuatro líquidos (agua, glicerol, diiodometano, formamida) y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de CH₄-O₂ con una potencia de trabajo de 100 W. La disminución de los valores del ángulo de

contacto es similar en los cuatro líquidos para un tiempo de exposición de un minuto, si bien en el caso del agua, el descenso de ángulo de contacto es extensible hasta cinco minutos de exposición. De este modo, para 1 minuto, en el caso del agua, el descenso es del 22%, pasando de valores cercanos a 99 a valores cercanos a 77, y para dos y cinco minutos esta disminución se mantiene, si bien de forma moderada, pasando de un descenso del 22% anterior a un minuto, al 35% a cinco minutos. Para el resto de líquidos utilizados la disminución al primer minuto es aproximadamente del 20% y se mantiene constante en estos valores para tiempos de exposición superiores.

En lo referente a la energía superficial, en la Tabla 12 y Figura 28.b, se muestran los valores de energía superficial y sus componentes dispersiva y polar, así como su variación con respecto al tiempo, calculados para los cuatro líquidos y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ con una potencia de trabajo de 100 W. Como se puede observar, la energía superficial se incrementa de forma significativa durante el primer minuto (alrededor del 22%) mientras que para tiempos de exposición mayores, los valores resultan prácticamente constantes.

Tabla 11. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para una potencia de trabajo $P= 100$ W.

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	99,3	1,5	84,1	1,3	66,0	1,7	67,1	1,8
1	77,3	1,0	70,2	1,5	53,8	0,7	52,1	1,3
2	74,5	1,1	70,3	1,4	52,3	1,3	50,2	1,0
5	64,8	1,3	69,3	0,9	51,1	0,4	51,2	0,4
10	64,5	1,1	66,7	1,1	51,0	1,7	53,6	0,6

En lo referente a su componente polar, ésta aumenta de forma notable durante el primer minuto, mientras que para tiempos de exposición mayores, experimenta un ligero incremento que alcanza el 5% para 10 minutos de exposición. En cuanto a la componente dispersiva, se observa una ligera disminución durante los primeros cinco minutos de exposición, manteniéndose constante posteriormente.

Tabla 12. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 100W.

Tiempo de exposición (min)	γ_s (mJ·m ⁻²)	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)
0	28,7	1,1	27,7
1	35,1	7,6	27,6
2	35,9	8,8	27,1
5	37,3	14,5	22,7
10	37,5	14,9	22,7

Al igual que con las potencias de trabajo de 50 y 100 W, los resultados obtenidos en referencia a ángulos de contacto para una potencia de trabajo de 150 W se muestran en la Tabla 13 y en la Figura 27.c. Al igual que lo visto anteriormente, para tiempos de exposición de un minuto se observan reducciones significativas en los valores de ángulos de contacto para los cuatro líquidos analizados; estos descensos varían de un 66% para el diiodometano hasta un 32% en el caso del glicerol; pero en todos los casos las disminuciones se muestran de forma notable, produciéndose una estabilidad en los valores para tiempos de exposición mayores.

Tabla 13. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 150 W.

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	99,3	1,5	84,1	1,3	66,0	1,68	67,1	1,8
1	51,5	0,7	57,3	1,2	28,8	1,4	39,9	0,9
2	47,8	1,2	55,0	0,8	27,1	1	38,3	0,8
5	50,8	0,3	57,0	0,9	26,9	1,02	40,2	1,5
10	49,9	0,8	57,0	1,3	27,0	0,89	41,1	1,1

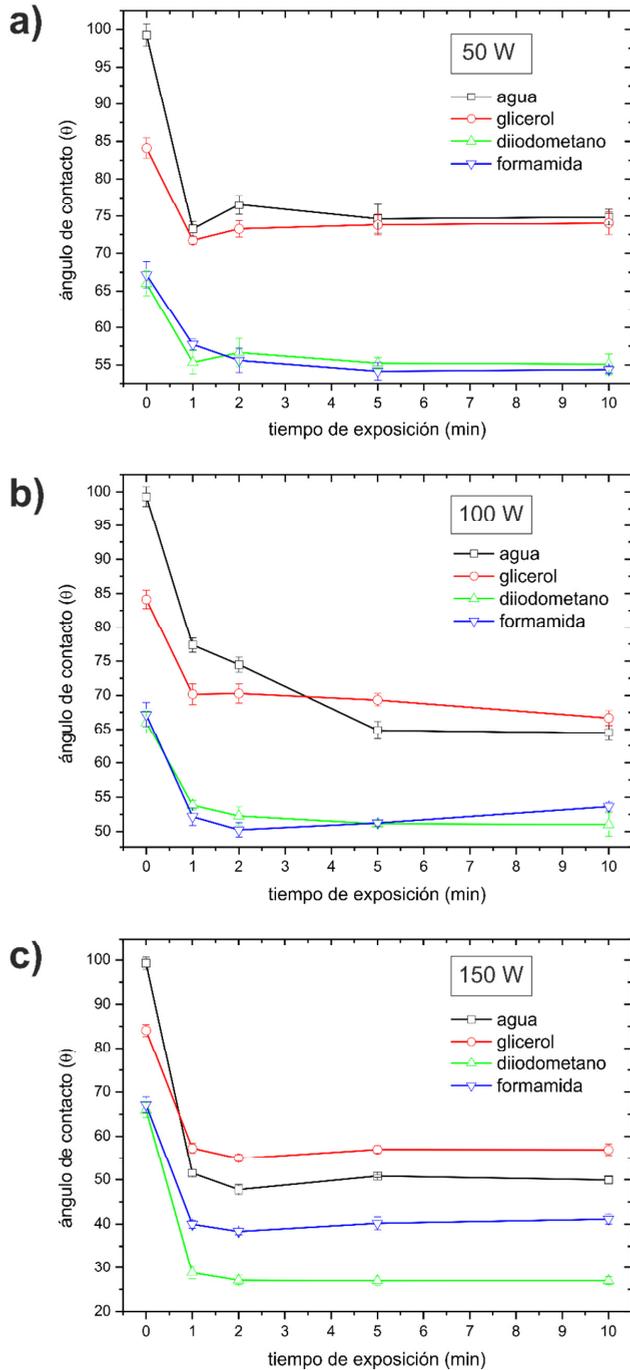


Figura 27. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para diferentes potencias de trabajo, (a) 50 W, (b) 100 W y (c) 150 W.

En lo referente a la energía superficial, la Tabla 14 y la Figura 28.c muestran los valores obtenidos en función del tiempo para una potencia de trabajo de 150 W. La energía superficial al igual que en las otras potencias analizadas, muestra un incremento considerable para tiempo de exposición de un minuto (alrededor de un 65%), manteniéndose constante para tiempos superiores. En lo referente a su componente polar, ésta muestra un incremento muy acusado para el primer minuto de exposición, multiplicando por 16 su valor inicial, mientras que para tiempos mayores de exposición, permanece constante. En lo referente a su componente dispersiva, los valores obtenidos no muestran variaciones significativas.

Tabla 14. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 150 W.

Tiempo de exposición (min)	γ_s (mJ·m ⁻²)	γ_s^p (mJ·m ⁻²)	γ_s^d (mJ·m ⁻²)
0	28,7	1,1	27,7
1	47,4	18,3	29,2
2	49,1	20,5	28,7
5	47,8	18,3	29,5
10	47,8	18,9	28,9

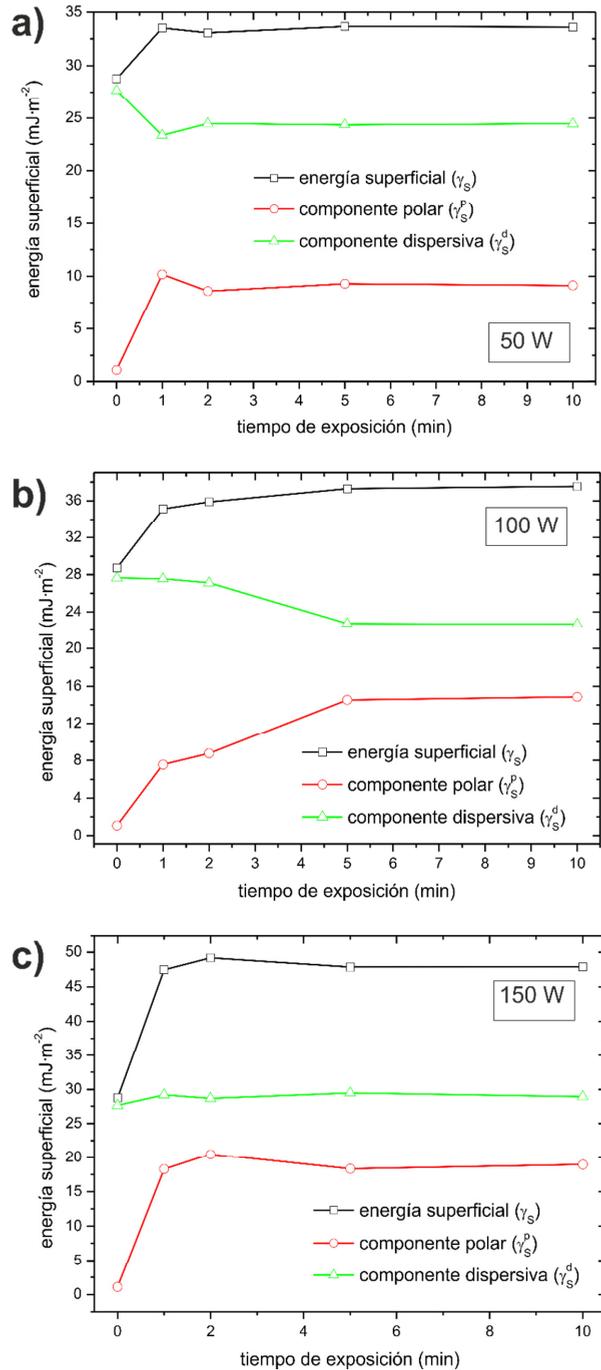


Figura 28. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para diferentes potencias de trabajo, (a) 50 W, (b) 100 W y (c) 150 W.

A tenor de estos resultados, se puede concluir que para todas las potencias consideradas se observa un incremento general en la humectabilidad de la superficie de polipropileno tratado. Este incremento se obtiene, principalmente, durante el primer minuto de exposición al plasma, manteniéndose constante para tiempos de exposición superiores. Este incremento de la humectabilidad viene ligado a un incremento en la energía superficial de la muestra. Por su parte, su componente polar experimenta un comportamiento similar al de la energía superficial, mientras que la componente dispersiva no ofrece cambios significativos con respecto al tiempo de exposición. Esto es debido en principio a una actuación preferente del plasma de CH₄-O₂ en la formación de grupos polares en la superficie del polipropileno por deposición de cadenas orgánicas activadas (plasmapolimerización), lo que queda reflejado en una mayor aportación de la componente polar en el valor final de energía superficial.

Por otra parte, cabe esperar que la actuación del plasma sobre la topografía de la superficie del material polimérico no sea significativa, y, por tanto, en la componente dispersiva no ofrece cambios de consideración. Esto es debido a un efecto de plasmapolimerización sobre la superficie, que contrarresta el incremento de la rugosidad propio de un tratamiento con plasma O₂.

A tenor de los resultados y a modo de conclusión, cabe decir que la potencia de trabajo de 150 W es la que ofrece los mayores niveles de humectabilidad. La energía superficial en este caso, muestra los valores más altos, pues su componente polar experimenta un incremento mayor. Esto permite plantear la hipótesis de que el mecanismo principal de actuación del plasma CH₄-O₂ es la activación de la superficie por deposición de cadenas orgánicas (plasmapolimerización) que a su vez producen especies activas en la superficie del film. Por su parte, la componente dispersiva a una potencia de 150 W no experimenta ninguna merma como a priori podía suponerse del fenómeno de plasmapolimerización.

Sin embargo, se puede observar que el efecto provocado por el tratamiento con plasma tiene lugar preferentemente durante el primer minuto de aplicación. Es por ello que se hace necesario redefinir el estudio del tiempo de exposición del plasma, con el objeto de analizar de una forma más precisa la influencia del tiempo y determinar el tiempo óptimo de exposición.

4.1.2 INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE TRATAMIENTO EN LA VARIACIÓN DEL PESO DE FILM DE POLIPROPILENO.

Como se ha visto en capítulos anteriores, la deposición de cadenas orgánicas sobre el film de polipropileno es uno de los mecanismos de actuación del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$; esta deposición aporta además abundantes especies activas que permiten incrementar la energía superficial del material en su componente polar. Por otra parte la componente dispersiva se verá también afectada por el recubrimiento de material orgánico. La medida de este aporte, en forma de ganancia de peso, es una herramienta que permite cuantificar la intensidad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film.

Se han considerado las variaciones de peso para films de polipropileno de tamaño 10 x 10 cm, tratados a diferentes potencias y a diferentes tiempos de exposición. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15. La representación gráfica de la variación del peso en función de tiempo y de la potencia se puede observar en la Figura 29. Como se puede ver, se aprecia un incremento en el peso de los films tratados con plasma. Este incremento es mayor a medida que se incrementa el tiempo de exposición.

Tabla 15. Variación del peso de los films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ a diferentes potencias y diferentes tiempos de exposición.

Potencia (W)	Tiempo de tratamiento (min)	Δ Peso (mg)	Δ Peso·cm ⁻² (μg·cm ⁻²)
50	1	0,1	1
50	2	2,1	21
50	5	3,8	38
50	10	8,1	81
100	1	12,2	122
100		25,5	255
100	5	32,2	322
100	10	40,3	403
150	1	24,5	245
150	2	38,0	380
150	5	45,1	451
150	10	53,1	531

Para tiempos cortos se observa un incremento mayor de peso, para tiempos de exposición mayores el incremento de peso con respecto al tiempo se suaviza, si bien crece constantemente. Este efecto se ve afectado de forma directa con la potencia de trabajo utilizada. Además, en relación con la potencia de trabajo, se observa un incremento significativo de la variación de peso a medida que se utilizan potencias mayores. Así para 2 minutos de exposición la ganancia de peso por unidad de superficie es de 21, 255, 380 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para una potencia de 50, 100 y 150 W respectivamente.

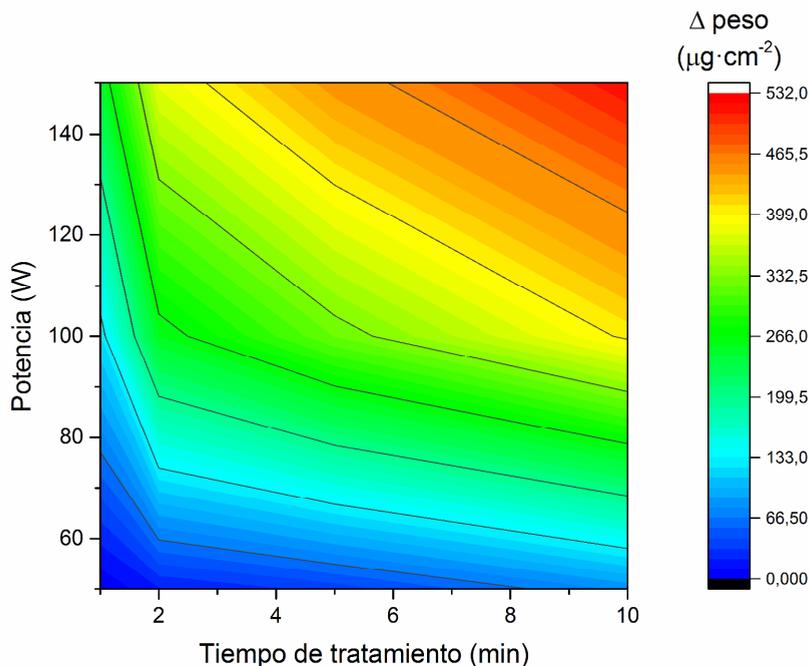


Figura 29. Variación de peso del film de PP en función del tiempo de exposición y de la potencia con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes potencias.

4.1.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Con respecto a la influencia de la potencia de tratamiento se puede concluir que para todas las potencias estudiadas (50, 100 y 150 W) se observa un incremento general en la humectabilidad de la superficie del polipropileno tratado, que se observa principalmente durante el primer minuto de exposición al plasma, manteniéndose constante para tiempos de exposición superiores. El incremento de la humectabilidad viene ligado a un descenso de los ángulos de contacto, que alcanza el 66% para el diiodometano a 1 minuto de tratamiento con 150 W, e incrementos en la energía superficial, llegando a incrementos del

65% también para 1 minuto de tratamiento para 150 W. Manteniéndose constantes para tiempos superiores. Los menores ángulos de contacto y mayores energías superficiales corresponden a las muestras de PP tratadas a 150 W.

La componente polar presenta un comportamiento similar al de la energía superficial total, mientras que la componente dispersiva no varía significativamente respecto al tiempo de exposición (una ligera disminución a 50 y 100 W, constante a 150 W). En principio, esto se debe a que el plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ actúa preferentemente formando grupos polares en la superficie del polipropileno por deposición de cadenas orgánicas activadas (plasmapolimerización), lo que provoca una mayor aportación de la componente polar en el valor final de energía superficial

Por otra parte, dicha plasmapolimerización sobre la superficie, contrarresta el incremento de la rugosidad propio de un tratamiento con plasma O_2 por lo que la actuación del plasma sobre la topografía de la superficie del material polimérico no es significativa, y por tanto en la componente dispersiva no ofrece cambios de consideración.

En base a los resultados y a modo de conclusión, cabe decir que la potencia de trabajo que ofrece los mayores niveles de humectabilidad es 150 W. Para dicha potencia se obtienen los valores más altos de energía superficial, pues su componente polar experimenta un incremento mayor. Esto indica que el mecanismo principal de actuación del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ es la activación de la superficie por deposición de cadenas orgánicas (plasmapolimerización) que a su vez producen especies activas en la superficie del film. Por otro lado, a 150 W de potencia la componente dispersiva no experimenta ninguna merma como a priori podía suponerse de fenómeno de plasma polimerización.

Los cambios más significativos ocurren en el primer minuto de tratamiento.

Con respecto a la variación de peso con el tratamiento de plasma se ha comprobado que uno de los mecanismos de actuación del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ es la deposición de cadenas orgánicas sobre el film de polipropileno que contienen abundantes especies activas, por lo que aumenta la componente polar de la energía superficial del material. La componente dispersiva se ve también afectada por el recubrimiento de material orgánico. El aumento de peso es una medida de dicho aporte y permite cuantificar la intensidad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film.

El mayor incremento de peso se observa a tiempos cortos (2 min). Para tiempos de exposición mayores el incremento de peso con respecto al tiempo continúa creciendo aunque de forma menos acusada. Respecto a la potencia, cuanto mayor es, más se incrementa la variación de peso (para 2 minutos de exposición, la ganancia de peso por

unidad de superficie es de 21, 255, 380 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para una potencia de 50, 100 y 150 W respectivamente).

4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN POR DESCARGA LUMINISCENTE CON CH₄-O₂ SOBRE FILM DE POLIPROPILENO.

4.2.1 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN EN LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO.

Una vez seleccionada la potencia de trabajo, que ofrece mejores resultados en la humectabilidad del film de PP, se analiza de una forma más precisa la influencia del tiempo de exposición del plasma de CH₄-O₂ sobre el film de polipropileno. Para ello se analizan la variación de los ángulos de contacto y energía superficial con una nueva secuencia de tiempos de exposición: 15, 30, 60 y 120 s.

En la Tabla 16, Tabla 13 y en la Figura 30, se muestran los valores ángulos de contacto y su variación con respecto a la nueva secuencia de tiempos respectivamente, obtenidos con cuatro líquidos (agua, glicerol, diiodometano, formamida) y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de CH₄-O₂ con una potencia de trabajo de 150 W.

Como era previsible, se produce una disminución de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos utilizados. Esta disminución se produce para tiempos cortos de forma más rápida, para tiempos mayores la disminución se suaviza. De esta forma, para una exposición de 15 segundos la pérdida de ángulo de contacto es de un 23, 13, 14, 18% para agua, glicerol, diiodometano y formamida respectivamente; mientras que la variación de ángulo de contacto de 60 a 120 s es de un 4, 3, 3 y 2% para los mismos líquidos. A tenor de estos resultados se puede apreciar que el tiempo óptimo de exposición es de 60 s, tiempo suficiente para conseguir prácticamente la totalidad del efecto humectante buscado por el tratamiento en plasma con CH₄-O₂.

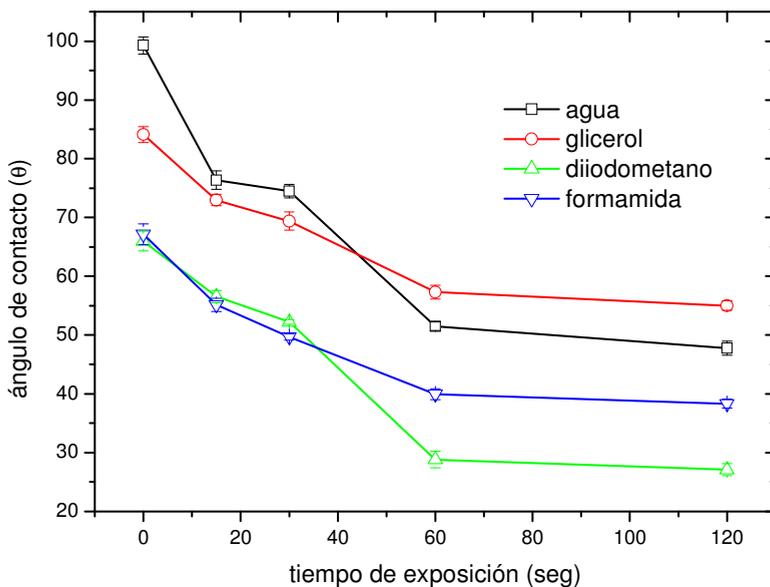


Figura 30. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].

Tabla 16. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].

Tiempo de exposición (s)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	99,3	1,5	84,1	1,3	66,0	1,7	67,1	1,8
15	76,3	1,6	73,0	0,9	56,6	1,0	55,1	1,1
30	74,5	1,1	69,4	1,6	52,2	0,4	49,7	0,5
60	51,5	0,7	57,3	1,2	28,8	1,4	39,9	0,9
120	47,8	1,2	55,0	0,8	27,1	1,0	38,3	0,8

Tabla 17. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para una potencia de trabajo $P= 150$ W en el rango de tiempo [0-120 s].

Tiempo de exposición (s)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^p ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^d ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
0	28,7	1,1	27,7
15	33,2	8,7	24,6
30	36,2	8,8	27,4
60	47,4	18,6	29,2
120	49,1	20,5	28,7

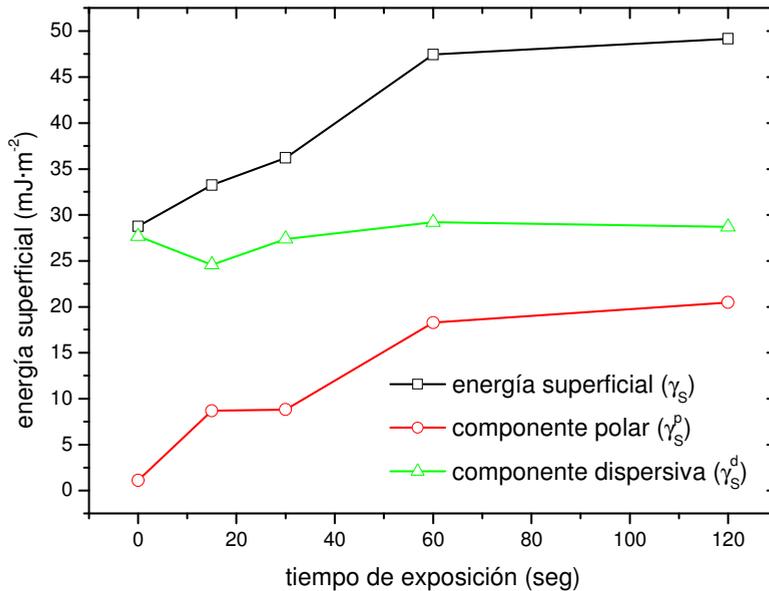


Figura 31. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para una potencia de trabajo $P= 150$ W en el rango de tiempo [0-120 s].

En lo referente a la energía superficial, en la Tabla 17 y en la Figura 31 se muestran los valores de energía superficial y sus componentes dispersiva y polar, así como su variación con respecto al tiempo, calculados para los cuatro líquidos considerados (agua, glicerol, diiodometano, formamida), y medidos sobre film de polipropileno tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ con una potencia de trabajo de 150 W. Como era previsible, a tenor de los datos de ángulos de contacto, el incremento de energía superficial se focaliza en los primeros segundos del tratamiento con plasma, mientras que para tiempos mayores este incremento es menor. Cabe destacar que se experimenta un incremento de energía

superficial de hasta un 94% durante el primer minuto, mientras que durante el segundo minuto tan sólo se incrementa un 6% más.

En lo relativo a su componente polar y dispersiva, la tendencia es similar a la analizada en el apartado anterior. La componente polar contribuye principalmente al incremento de energía superficial, mientras que la componente dispersiva, no experimenta variación significativa. Tomando como base la información obtenida sobre la variación de energía superficial y sus componentes polar y dispersivas, podemos intuir que el principal mecanismo de actuación del plasma CH₄-O₂ sobre el film de polipropileno es la funcionalización de la superficie por deposición de cadenas orgánicas de alto peso molecular debido a la presencia de un gas de naturaleza orgánica (CH₄), que a su vez, son activadas mediante la incorporación de grupos funcionales basados en el oxígeno, provocados por la presencia de O₂ en plasma. Por otra parte, el mecanismo de modificación topográfica de la superficie del polímero no repercute de forma significativa en un incremento de la energía superficial, previsiblemente por el efecto de deposición de cadenas orgánicas que este tipo de plasma produce sobre la superficie, reduciendo así el efecto abrasivo que otro tipo de tratamientos con plasma (O₂, N₂,...) producen.

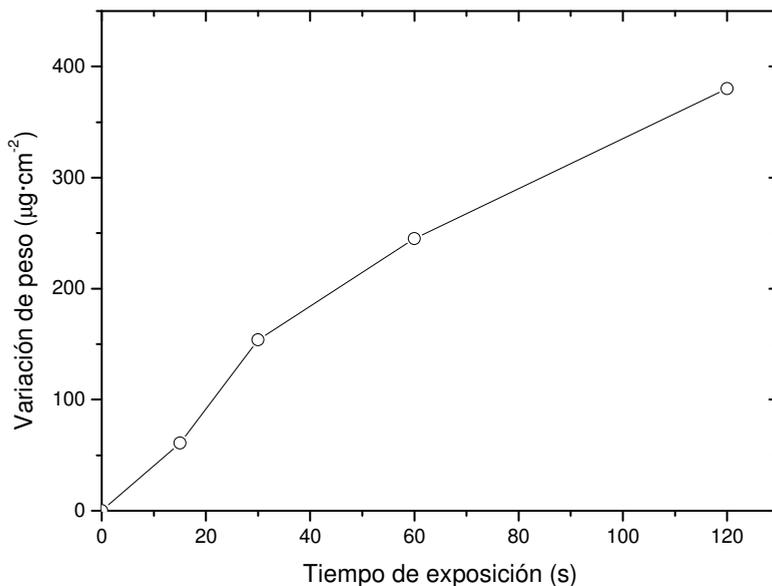
4.2.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN EN LA VARIACIÓN DE PESO DEL FILM DE POLIPROPILENO.

Tal como se ha comentado anteriormente, la cuantificación de la ganancia de peso durante el tratamiento con plasma CH₄-O₂, es una medida de la intensidad de tratamiento de plasma sobre la superficie del film de polipropileno. Los resultados de variación de peso para tiempos de exposición de 15, 30, 60 y 120 s a 150 W se muestran en la Tabla 18. La correlación gráfica de la variación de peso con respecto al tiempo de exposición se muestra en la Figura 32.

Los resultados observados son similares a los obtenidos para tiempos mayores, se observa un incremento de la ganancia de peso a medida que aumenta el tiempo de exposición, este incremento de peso está relacionado con la deposición de material orgánico durante la exposición del film al plasma

Tabla 18. Variación del peso de los films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ con una potencia de 150 W, a diferentes tiempos de exposición

Tiempo de tratamiento (s)	Δ Peso (mg)	Δ Peso·cm ⁻² ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
15	6,1	61
30	15,4	154
60	24,5	245
120	38,0	380

**Figura 32.** Variación de peso del film de PP en función del tiempo de exposición con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ con una potencia de trabajo de 150 W.

Los resultados obtenidos están en concordancia con la actuación del fenómeno de deposición de material (plasmapolimerización). La deposición de material se producirá durante todo el periodo de exposición al plasma.

4.2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO MEDIANTE FTIR-ATR.

Una de las técnicas de más sencilla aplicación para obtener información sobre la estructura de un material polimérico es la espectrofotometría de infrarrojos. Esta técnica permite registrar el porcentaje de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una

muestra, en función de su número de onda. Además la utilización de la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) permite focalizar la zona de análisis en la superficie de la muestra. De esta forma esta técnica es adecuada para evaluar los cambios químicos y estructurales inducidos por el tratamiento de plasma sobre el film de polipropileno.

En la Figura 33 y en la Figura 34 se muestran los espectros de FTIR-ATR de los films de polipropileno sin tratar y tratados mediante plasma por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes tiempos de exposición: 0, 15, 30, 60 y 120 s y con una potencia de trabajo de 150 W.

El tratamiento en plasma CH₄-O₂ durante diferentes tiempos, revela claramente la evolución de los grupos funcionales con presencia de O₂ en la superficie del film. Estos grupos polares consisten principalmente en un pico a 3200 cm⁻¹ correspondiente a un grupo hidroxilo (O-H), un grupo carbonilo (C=O) presente a 1647 cm⁻¹ y a 1720 cm⁻¹ aunque de forma débil y un grupo éster (C-O) localizado a 1166 cm⁻¹.

Como se puede observar no se aprecia una clara evolución de los picos, además el solapamiento de los diversos picos y la poca intensidad de algunos de ellos no permiten su utilización a nivel cuantitativo y poder cuantificar la presencia de oxígeno en los diferentes grupos funcionales generados. Por ello que se hace necesario la utilización de técnicas mas sensibles para este fin como el XPS, que se verán más adelante.

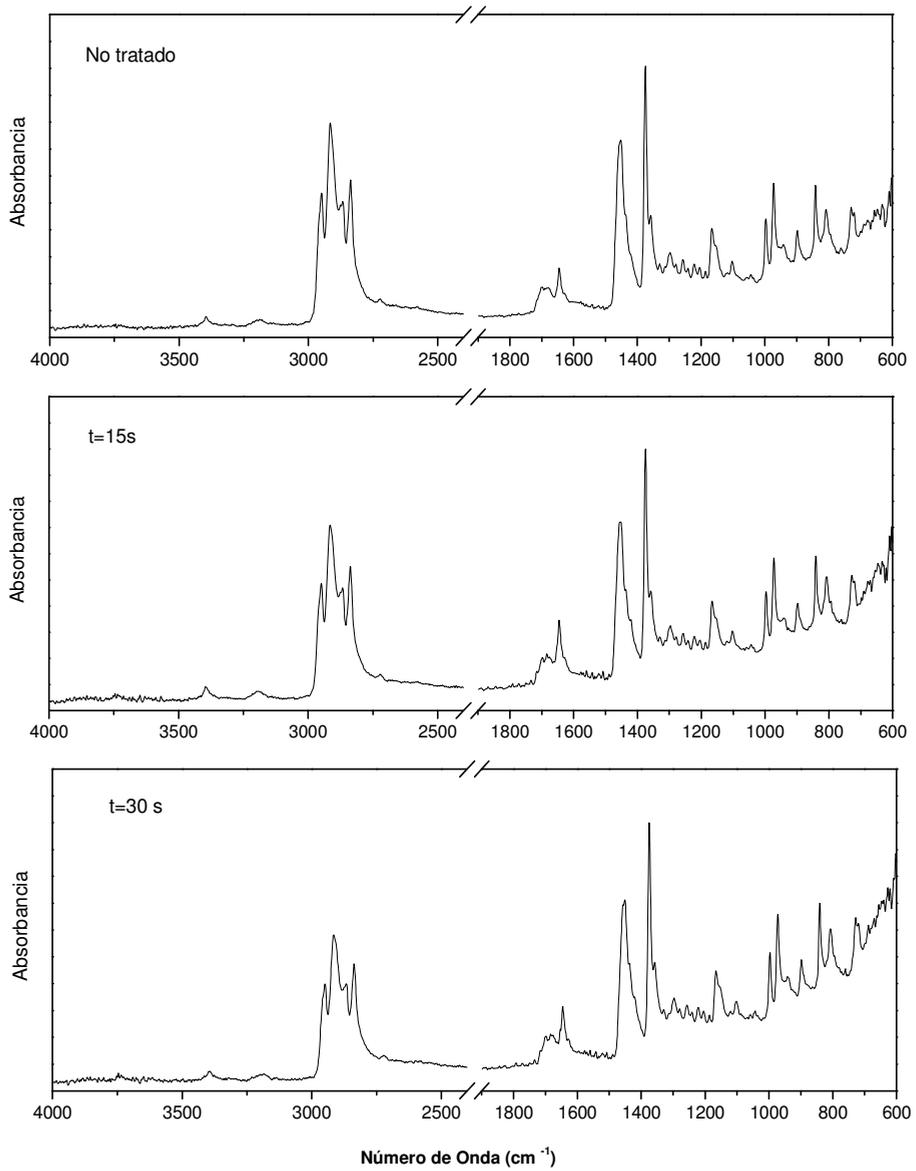


Figura 33. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ a diferentes tiempos: No tratado; $t=15$ s; $t=30$ s, para una potencia de trabajo $P=150\text{W}$.

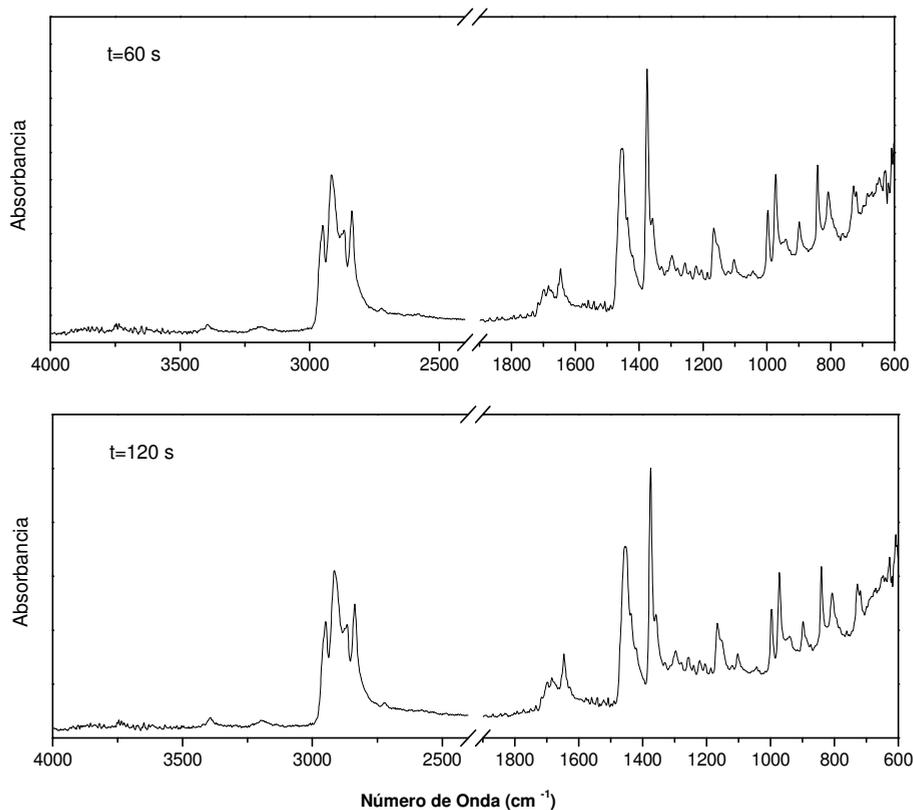


Figura 34. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes tiempos: t=60 s; t=120 s. para una potencia de trabajo P=150W.

4.2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LA SUPERFICIE DE POLIPROPILENO MEDIANTE XPS.

Si bien el análisis FTIR muestra de forma clara la formación de especies polares sobre la superficie del film de polipropileno, no permite llevar a cabo un análisis cuantitativo de dicho proceso de funcionalización ya que la profundidad del análisis FTIR-ATR es del orden de las micras mientras que el tratamiento con plasma actúa sobre las capas más externas del orden de los nanómetros; no obstante, el mecanismo de actuación del plasma de baja presión de CH₄-O₂ es muy distinto a otros plasmas como de O₂, N₂, Ar, ...

La presencia de un gas orgánico en el plasma da lugar a un proceso de síntesis de polímero sobre la superficie del film de polipropileno, es decir, el mecanismo de actuación de esta mezcla gaseosa es un mecanismo de plasmapolimerización. Por otro lado, la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción aporta las bases para la obtención de grupos polares

responsables en gran medida del incremento de la humectabilidad del film de polipropileno. Algunos estudios previos demuestran que el empleo de plasmas con metano conducen a un proceso CVD (Chemical Vapour Deposition) en los cuales se depositan capas muy finas (del orden de los nanómetros en función del tiempo de exposición) de polímero[158-162].

El análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) representa una técnica de gran utilidad para el análisis de la composición superficial y determinar la composición de la superficie tras el tratamiento con plasma de baja presión con mezcla de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Los resultados obtenidos mediante medición de ángulos de contacto muestran claramente un incremento de la humectabilidad en función del tiempo de exposición en el rango de tiempos comprendido entre 15 segundos y 60 segundos. Para tiempos del orden de 60 segundos se consigue la reducción de ángulos de contacto más importante, de tal manera que es el tiempo más apropiado para conseguir un incremento de humectabilidad.

Los resultados obtenidos mediante XPS muestran claramente un proceso de funcionalización por la deposición de una capa polimérica con un porcentaje de oxígeno importante. En la Figura 35 se muestran de forma comparativa los espectros XPS de baja resolución para muestras de film de polipropileno tratadas con diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Se aprecia claramente los picos correspondientes al carbono (C 1s en torno a 285 eV), al oxígeno (O 1s en torno a 533 eV) y nitrógeno (N 1s en torno a 399 eV).

En la muestra de film de polipropileno no tratada se aprecia claramente el pico correspondiente a la transición C 1s y unas contribuciones muy bajas del oxígeno (O 1s) y nitrógeno (N 1s). A medida que aumenta el tiempo de exposición a la mezcla gaseosa incrementa notablemente el pico correspondiente al oxígeno mientras que el del nitrógeno permanece prácticamente constante.

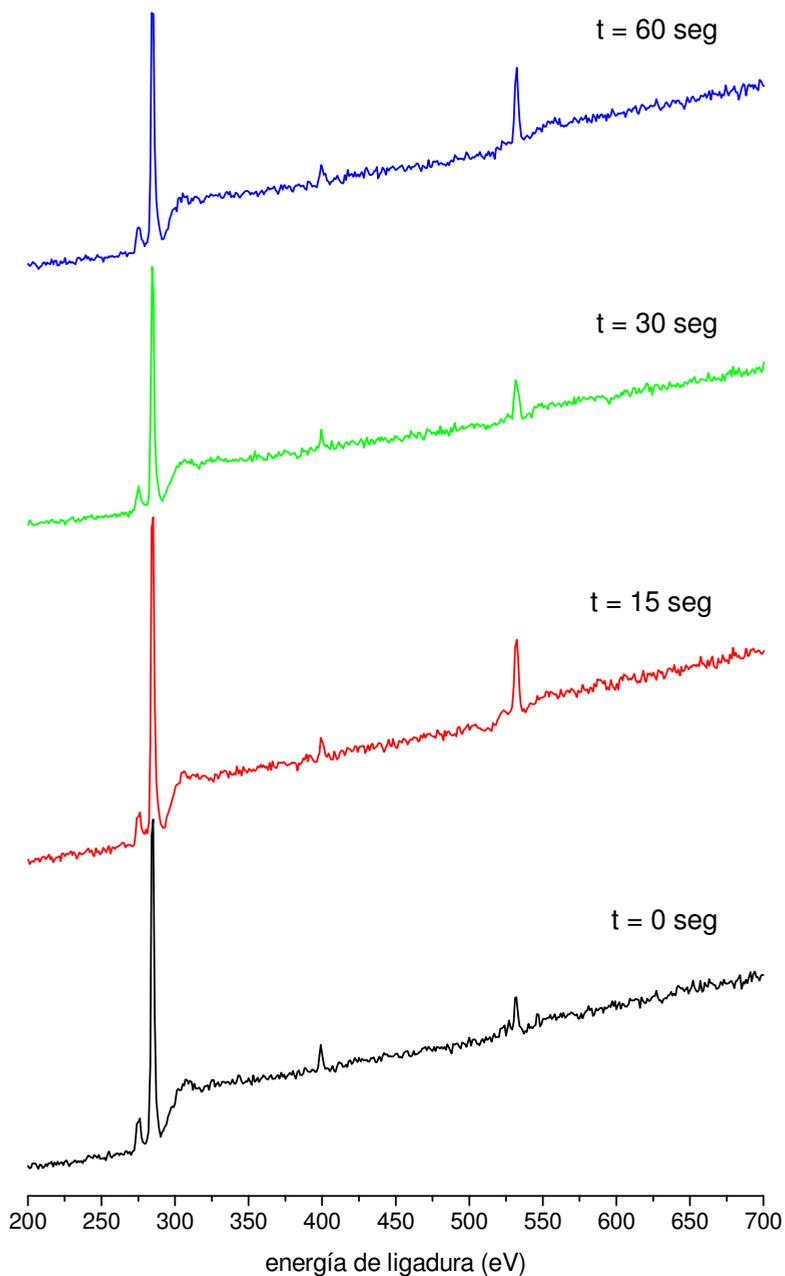


Figura 35. Espectros XPS de baja resolución de superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ para diferentes tiempos de exposición.

Estos resultados son coherentes con los observados anteriormente en tanto en cuanto la mezcla gaseosa permite la deposición de una capa polimérica con grupos que contienen oxígeno mientras que el nitrógeno no participa. Además, la estabilidad de las especies formadas en el tratamiento es bastante elevada (envejecimiento muy lento), de tal manera que las reacciones posteriores al tratamiento con plasma se producen en menor extensión y, en todo caso, también inciden en la inserción de especies con oxígeno debido a la reacción con el oxígeno y vapor de agua presentes en el aire.

Además del incremento de las contribuciones correspondientes al oxígeno, se produce una reducción del pico correspondiente al carbono, ya que la estequiometría del polímero depositado posee un elevado contenido de oxígeno tal y como se aprecia en la Tabla 19.

Tabla 19. Composición de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ para diferentes tiempos de exposición, obtenida a través de análisis XPS.

Tiempo exposición (seg)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
0	92,3	4,0	3,7	0,04	0,04
15	87,3	8,9	3,8	0,10	0,04
39	89,1	6,7	4,2	0,08	0,04
60	85,1	11,1	3,8	0,13	0,04

Se aprecia claramente una tendencia creciente en relación al incremento del contenido de oxígeno, pasando de valores en torno a 4,0 % en las muestra no tratada (debido a cierta oxidación superficial y especies adsorbidas) hasta valores del orden del 11,1 % mientras que el contenido en nitrógeno permanece prácticamente constante, en torno al 3,8 %, tanto para muestras no tratadas como para los diferentes tiempos de exposición al plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂. El ratio de oxidación, representativo de la polaridad conseguida mediante el tratamiento con plasma de baja presión se expresa según el ratio O/C.

Como puede apreciarse en la Tabla 20, este ratio prácticamente se triplica para tiempos de exposición de 60 segundos pasando de valores en torno a 0,04 hasta valores del orden 0,13 indicativos de un elevado grado de oxidación en la capa de polímero depositado. Por su parte el ratio de nitrógeno (N/C) se mantiene prácticamente constante con valores en torno a 0,04 indicando que no participa de forma significativa en el proceso de funcionalización. Lógicamente, durante el proceso de tratamiento con plasma, el nitrógeno no participa; sin embargo, al exponer el material tratado al aire, es posible que se

produzcan algunas reacciones que incidan en la inserción o reorganización de algunos grupos con nitrógeno.

El proceso de funcionalización se puede apreciar claramente a través del estudio de los espectros de alta resolución de las diferentes contribuciones. En la Figura 36 se muestran los resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución del pico N 1s de las muestras de film de polipropileno con diferentes tiempos de tratamiento. Como se ha visto anteriormente, prácticamente no se producen cambios en la composición superficial de nitrógeno, manteniendo unos ratios prácticamente constantes en relación al carbono.

Tabla 20. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂.

Tiempo de exposición (seg)	N(I)				N(II)			
	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	399,3	4.777,3	1,8	88,0	401,0	530,5	2,0	12,0
15	399,3	4.822,7	1,8	82,3	401,0	934,8	2,0	17,7
30	399,3	3.752,8	1,8	79,0	401,5	894,8	2,0	21,0
60	399,4	3.807,2	1,8	79,7	401,2	872,0	2,0	20,3

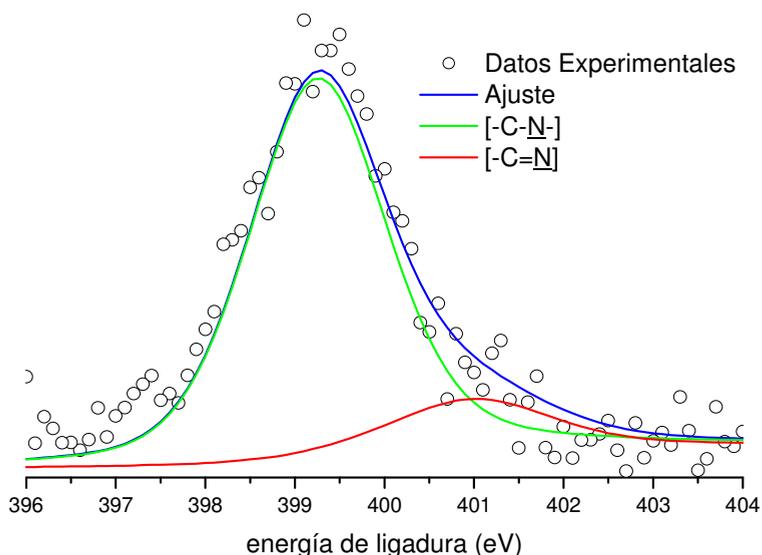


Figura 36. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.

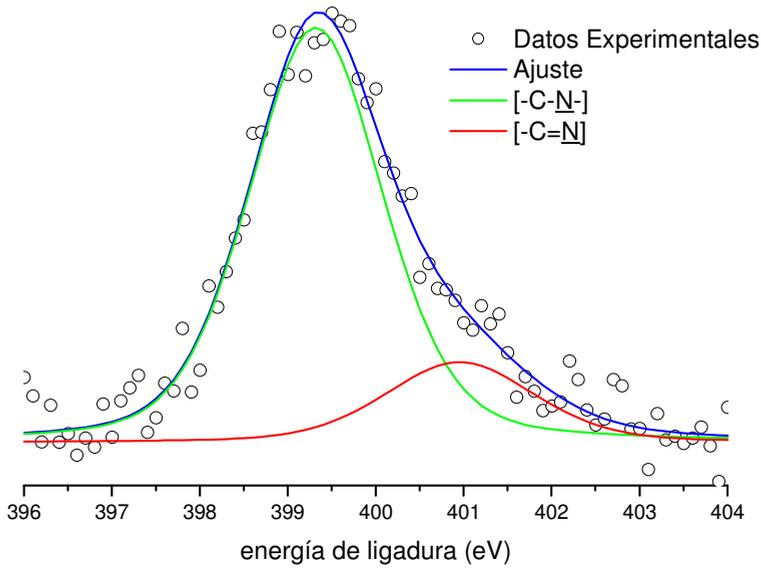


Figura 37. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 15 segundos.

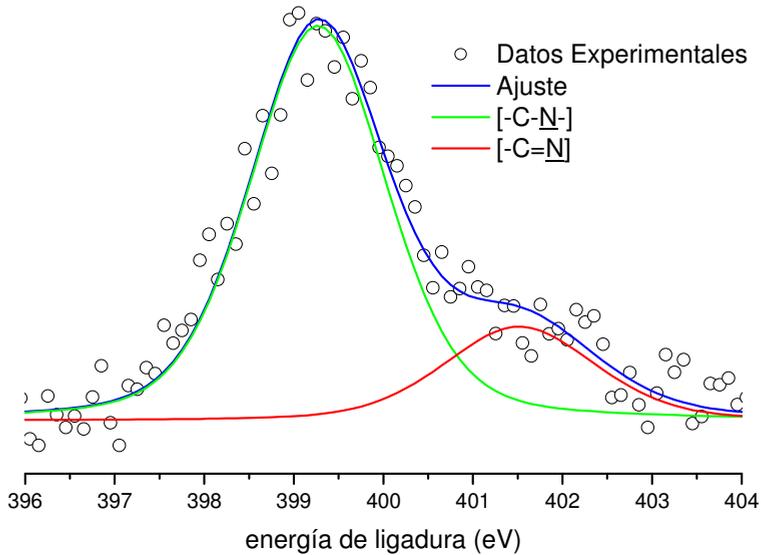


Figura 38. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 30 segundos.

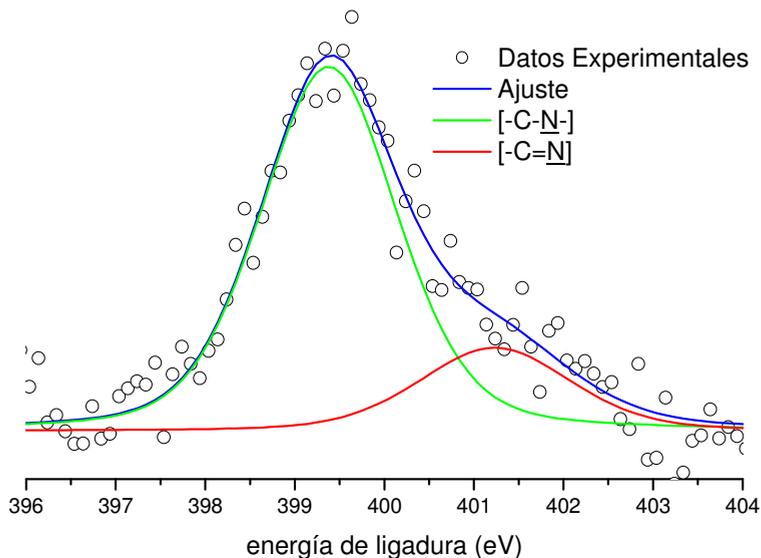


Figura 39. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ para un tiempo de exposición de 60 segundos.

Como puede apreciarse en la Figura 36, Figura 37, Figura 38 y Figura 39, el espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s se puede resolver claramente en dos contribuciones: un primer pico N_(I) que representa la mayor proporción (en torno al 80-90 % en todas las muestras) con una energía de ligadura en torno a 399,3 eV que se asigna a especies que contienen átomos de nitrógeno unidos mediante enlaces sencillos a átomos de carbono mientras que también se aprecia un pico en menor extensión, N_(II), con una energía de ligadura algo superior, en torno a 401,0 eV que se asigna a especies tipo imina.

No se observa una variación significativa en la contribución de cada una de las especies ya que incluso de forma global, se ha podido comprobar previamente que el contenido en nitrógeno permanece prácticamente constante independientemente del tiempo de exposición al plasma de baja presión. Las ligeras variaciones en estructuras de tipo amina a tipo imina se debe a reajustes en los enlaces debido al tratamiento con plasma, pero que no repercuten de forma apreciable en la funcionalización de la superficie.

De la misma manera, la deconvolución del espectro de alta resolución del pico O 1s permite identificar las principales especies presentes en las muestras tratadas con plasma. En la Tabla 20 se muestran de forma resumida las características de los picos obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución O 1s.

Tabla 21. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂.

Tiempo de exposición (seg)	O _(I)				O _(II)			
	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	531,4	7.510,0	1,9	86,8	532,9	1.062,5	2,0	13,2
15	531,6	12.575,6	1,9	61,8	533,0	7.244,3	2,0	31,2
30	531,6	7.008,0	1,9	67,4	533,0	3.160,0	2,0	32,6
60	531,4	10.601,7	1,9	52,0	532,8	9.139,4	2,0	48,0

El espectro de alta resolución del pico O 1s se puede descomponer en dos tipos de contribuciones: un pico O_(I) con una energía de ligadura en torno a 531,6 eV que se engloba especies del tipo [–C=O], [–C–OH], y un segundo pico con una energía de ligadura superior en torno a 533,0 eV que se asigna a especies de mayor polaridad como grupos carboxílicos y éster [–(C=O)–O] así como grupos éter [–C–O–C–]. En este sentido, es imposible cuantificar la variación de cada una de las especies pero lo que sí se aprecia de forma cualitativa, es un incremento en la presencia de especies oxidadas (grupos carboxilos, ésteres, ...) en la superficie, a medida que incrementa el tiempo de exposición al plasma de baja presión.

En la Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Figura 43 se aprecia claramente la deconvolución de los espectros de alta resolución correspondientes al pico O 1s con las dos contribuciones principales descritas anteriormente.

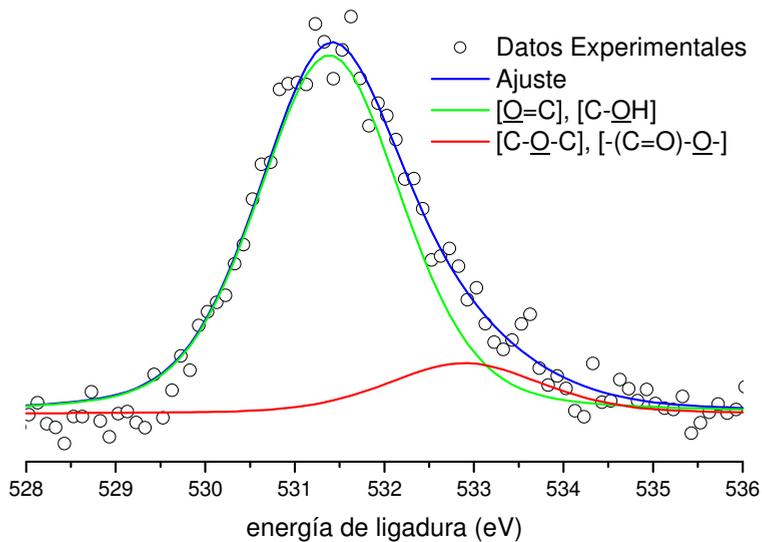


Figura 40. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.

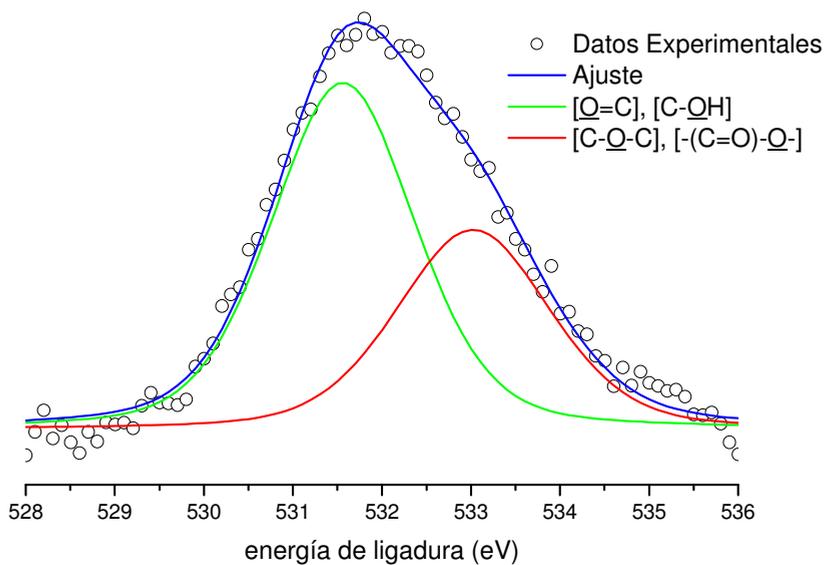


Figura 41. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ para un tiempo de exposición de 15 segundos.

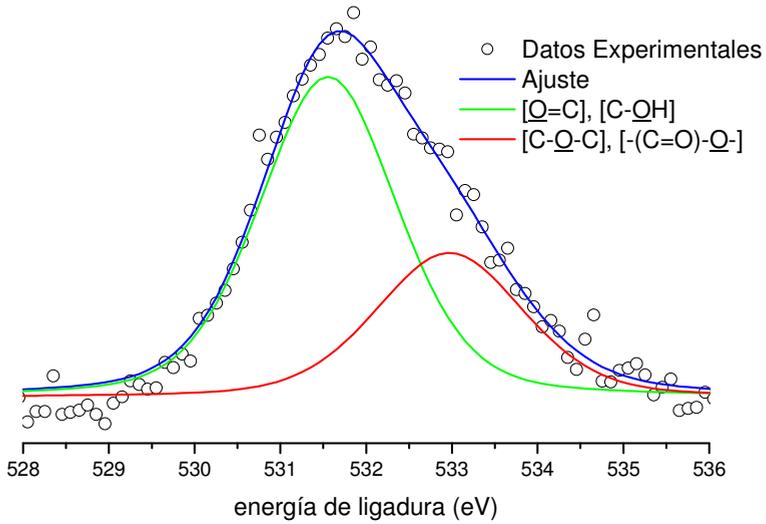


Figura 42. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 30 segundos.

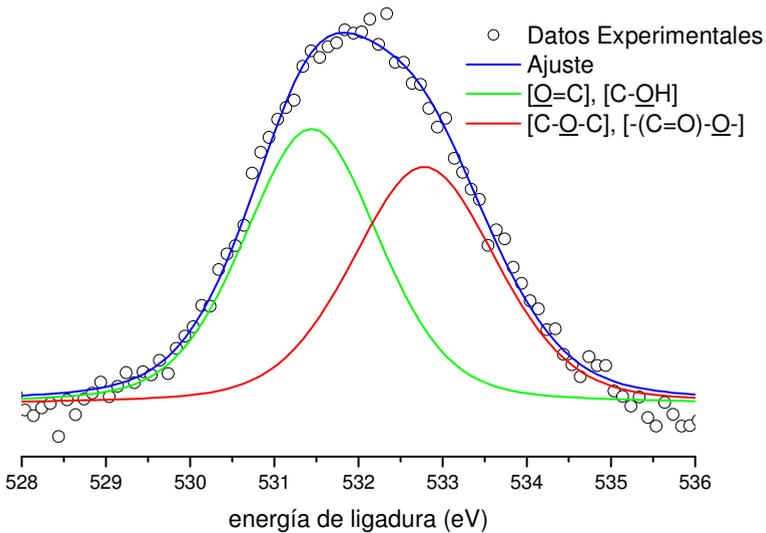


Figura 43. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 60 segundos.

Si bien la deconvolución de los espectros de alta resolución correspondientes a los picos N 1s y O 1s dan cierta información sobre el proceso de funcionalización, realmente, los efectos se aprecian mejor a través de la observación de los espectros de alta resolución correspondientes al pico C 1s, ya que es el que muestra variaciones más significativas en su geometría debido a la implantación de especies polares. La Figura 44 muestra de forma comparativa los espectros de alta resolución del pico C1s. Se aprecia claramente un desplazamiento hacia valores de energía de ligadura superiores debido a la formación de especies polares en el proceso de plasmapolimerización.

La deconvolución del pico C 1s se puede llevar a cabo con tres contribuciones cuyas características geométricas se resumen en la Tabla 22: un primer pico, C_(I) con una energía de ligadura situada en torno a 284,6 eV se atribuye a especies del tipo [C-C-] y [-CH₂-] y, obviamente representa un porcentaje importante del total en los diferentes procesos de deconvolución, aunque se aprecia una disminución a medida que incrementa el tiempo de exposición debido a un incremento en la formación de especies oxigenadas (Tabla 23).

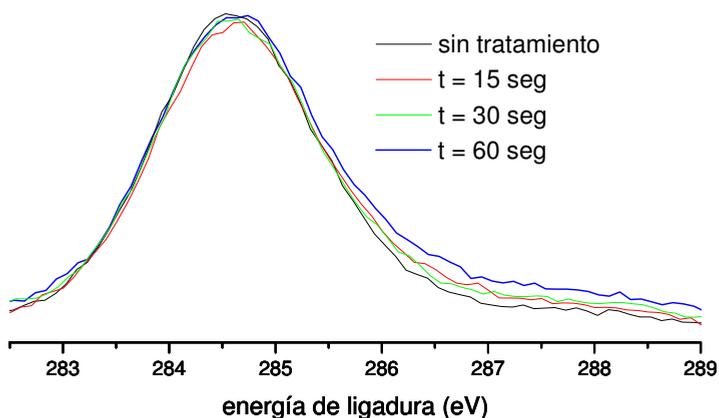


Figura 44. Comparativa de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP sometido a diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂.

También se aprecia un segundo pico, C_(II) con una energía de ligadura en torno 286,0 eV que se atribuye a especies del tipo [C-O]; este pico incluye también las contribuciones correspondientes a los grupos amina ([C-N] con una energía de ligadura de 285,8 eV pero al tener una energía de ligadura tan cercana a los grupos [C-O], los picos se solapan y, teniendo en cuenta que la contribución de nitrógeno se mantiene prácticamente constante y con valores bajos, la deconvolución de su contribución es mínima, de ahí que no se haya separado el pico.

Además se puede apreciar un tercer pico, $C_{(III)}$ con energía de ligadura ligeramente superior, en torno a 287,7 eV que se asigna a la presencia de grupos carbonilo [$-\underline{C}=O$]; este pico también incluye la contribución de los grupos imina con energía de ligadura situada alrededor de 287 eV pero dado que la contribución de los grupos imina es mínima tal y como ha quedado evidente en las figuras y tablas anteriores, no es posible obtener la deconvolución de dicha contribución de forma adecuada, de tal manera que queda incluida en la contribución de los grupos carbonilo.

Tabla 22. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 .

Tiempo exposic (seg)	$C_{(I)}$			$C_{(II)}$			$C_{(III)}$		
	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWH M	E. lig. (eV)	Altura	FWHM
0	284,6	78.303,2	1,7	286,0	4.961	1,8	287,8	528,3	1,8
15	284,6	73.215,1	1,7	286,0	8.999	1,8	287,8	1.649,2	1,8
30	284,6	55.514,0	1,7	286,0	4.316	1,8	287,6	939,1	1,8
60	284,6	55.664,2	1,7	286,0	7.722	1,8	287,7	2.668,0	1,8

Tabla 23. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 .

Tiempo de exposición (seg)	% $C_{(I)}$ [$-\underline{C}-C-$], [$-\underline{CH}_2-$]	% $C_{(II)}$ [$-\underline{C}-O$]	% $C_{(III)}$ [$-\underline{C}=O$]
0	91,7	6,5	1,9
15	86,6	11,3	2,1
30	90,9	7,5	1,6
60	83,5	12,3	4,2

Se aprecia claramente que a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma de baja presión con mezcla de gases CH_4-O_2 , se consigue un incremento de especies oxigenas con mayor polaridad: grupos [$-\underline{C}=O$], fundamentalmente presentes en aldehídos y cetonas. Es difícil la formación de ésteres y ácidos carboxílicos ya que implican niveles de oxidación superiores y no se consiguen en estas condiciones. Este hecho lo corrobora la ausencia de un pico con energías de ligadura superiores a 288 eV e incluso de 289 eV.

En la Figura 45, Figura 46, Figura 47 y Figura 48 se muestran los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s junto con la deconvolución llevada a cabo. En el material sin tratar, se aprecia claramente una contribución mayoritaria de especies del tipo [$-\underline{C}-C-$] y [$-\underline{CH}_2-$] y una mínima contribución de especies oxigenadas,

fundamentalmente grupos hidroxilo. A medida que incrementa el tiempo de exposición al plasma de baja presión, se forma una capa de polímero en la superficie que incorpora en su estructura diferentes funcionalidades basadas en el oxígeno.

Estas funcionalidades son básicamente nuevos grupos hidroxilo y algunos grupos éter. Para las muestras con un tiempo de exposición elevado, del orden de 60 segundos se aprecia claramente la formación de mayor cantidad de especies oxigenadas tanto con enlaces sencillos (hidroxilos, éter) como con enlaces dobles (fundamentalmente aldehídos y cetonas). No obstante, la capa de polímero depositada es del orden de los nanómetros de tal manera que el análisis XPS alcanza también la superficie del film base de la plasmapolimerización, de ahí que también aparezcan las contribuciones del nitrógeno; por otro lado, la presencia de algunos radicales libres en la superficie en reacción con el nitrógeno del aire y otras reacciones con especies más activas como el oxígeno y el vapor de agua puede dar lugar a la formación de algunos enlaces con átomos de nitrógeno, aunque, como se ha podido comprobar, el contenido total de nitrógeno se mantiene prácticamente constante, de ahí que no participe de forma activa en el proceso de funcionalización superficial.

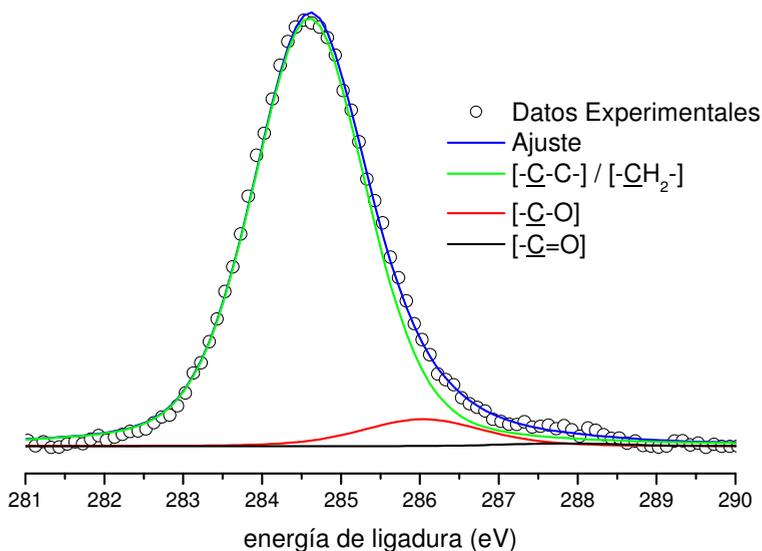


Figura 45. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.

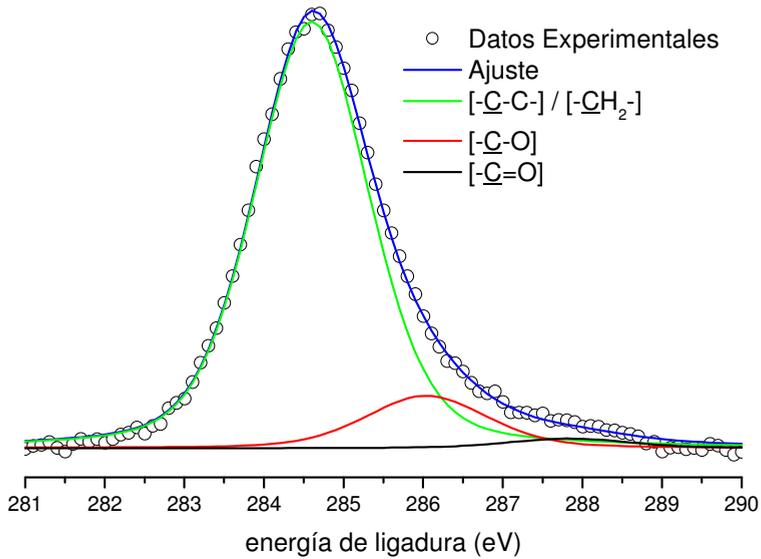


Figura 46. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 15 segundos.

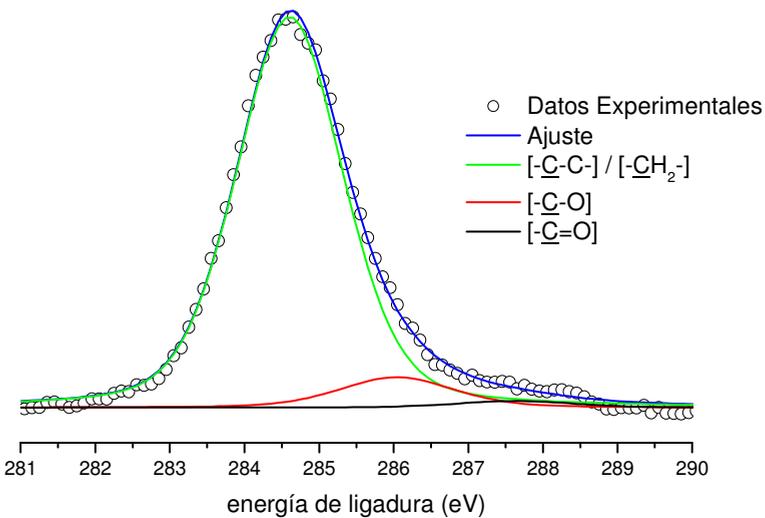


Figura 47. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ para un tiempo de exposición de 30 segundos.

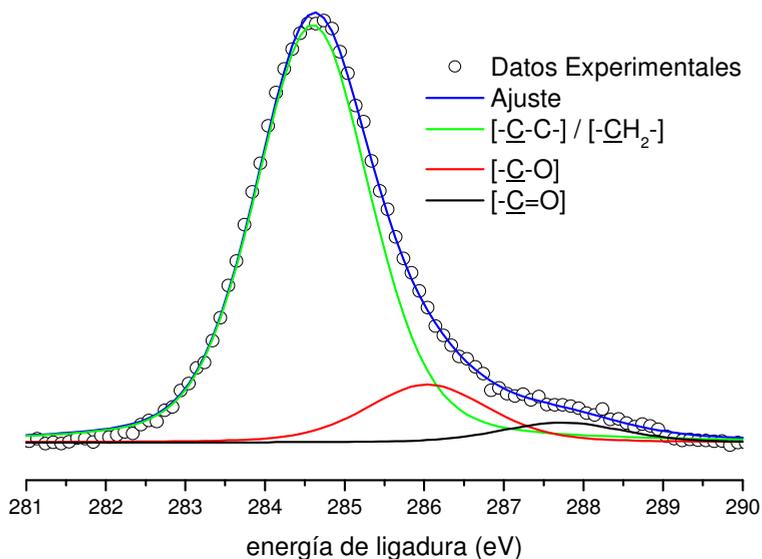


Figura 48. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ para un tiempo de exposición de 60 segundos.

De forma global se puede concluir que el tratamiento con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ en relación volumétrica 80/20, permite conseguir unos niveles de funcionalización que conducen a valores elevados de energía superficial tal y como se ha descrito anteriormente. El análisis XPS revela que dicho proceso de funcionalización se produce por la formación de una finísima capa polimérica debido a la presencia de un gas de naturaleza orgánica (CH₄) que permite la deposición de cadenas de alto peso molecular sobre la superficie, aunque esto habrá que corroborarlo con el estudio de la variación de peso. Por otro lado, el empleo de oxígeno en la mezcla de gas para el tratamiento con plasma, es responsable de la incorporación de grupos funcionales basados en el oxígeno (grupos hidroperóxido, hidroxilo, éter, carbonilo, ...) que repercuten en un incremento notable de la polaridad superficial; estos resultados son coherentes con los obtenidos en el estudio de las energías superficiales donde se apreciaba un incremento notable de la componente polar de la energía superficial del film de polipropileno.

La funcionalización superficial es función del tiempo de exposición; el estudio previo de ángulos de contacto y energías superficiales puso de manifiesto que la potencia adecuada de trabajo era de 150 W y el tiempo óptimo estaba en torno a los 60 segundos. En este sentido, a medida que aumenta el tiempo de exposición, aumenta el contenido de oxígeno en la superficie del film de polipropileno llegando a alcanzar ratios de oxidación

superficial (ratio O/C) del orden de 0,13, muy superiores a los iniciales (0,04). Por su parte la presencia de nitrógeno en la superficie se mantiene prácticamente constante debido a impurezas o aditivos presentes en la composición del film o incluso especies adsorbidas sobre la superficie.

4.2.5 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LA SUPERFICIE DEL FILM DE POLIPROPILENO.

El tratamiento en plasma sobre la superficie de un material polimérico, provoca una ligera modificación en el relieve de la superficie del film, en el caso del tratamiento con gases como O₂ ó N₂ donde se produce una abrasión de la superficie. Esta modificación se muestra fundamentalmente como un incremento de la rugosidad superficial. Por el contrario, en el tratamiento con CH₄-O₂, es previsible otro tipo efecto sobre la superficie puesto que, como se ha visto anteriormente, se produce una deposición de material orgánico sobre la superficie del film.

La utilización de técnicas de microscopia permitirán analizar y, en algunos casos, cuantificar esta modificación de la superficie. Una de las técnicas más empleadas en el estudio de la superficie de materiales poliméricos es la microscopía electrónica de barrido, si bien esta técnica estará limitada a un estudio a nivel cualitativo.

4.2.5.1 Caracterización topográfica de la superficie del film de polipropileno mediante microscopia electrónica de barrido SEM.

Las imágenes mostradas en la Figura 49 y en la Figura 50 muestran las superficies de film de polipropileno tratadas a diferentes tiempos de exposición. Se muestran para diferentes aumentos (5.000x y 10.000x). La utilización de aumentos menores no aporta información ni tan siquiera a nivel cualitativo.

Como se puede observar, no se aprecia un cambio significativo en la topografía de la superficie a medida que aumenta el tiempo de exposición. La ausencia de cambios de rugosidad importante, es indicativo de ausencia del fenómeno de abrasión y de arranque del material, más bien parece estar en concordancia con el fenómeno de deposición de material, el cual se produce de forma más o menos homogénea sobre toda la superficie y, por tanto, no permite identificar diferencias significativas en la topografía.

El estudio de las superficies del film con microscopia electrónica de barrido es indicativo de cierta actuación de deposición de material sobre la superficie del film, si bien no es una técnica especialmente sensible al estudio superficial y no permite la cuantificación de la rugosidad. Por tanto, es necesaria la utilización de otras técnicas microscópicas más sensibles que permitan un estudio a nivel cuantitativo. En este sentido la técnica de

microscopia por fuerza atómica AFM, permite el análisis de la superficie también a nivel cuantitativo.

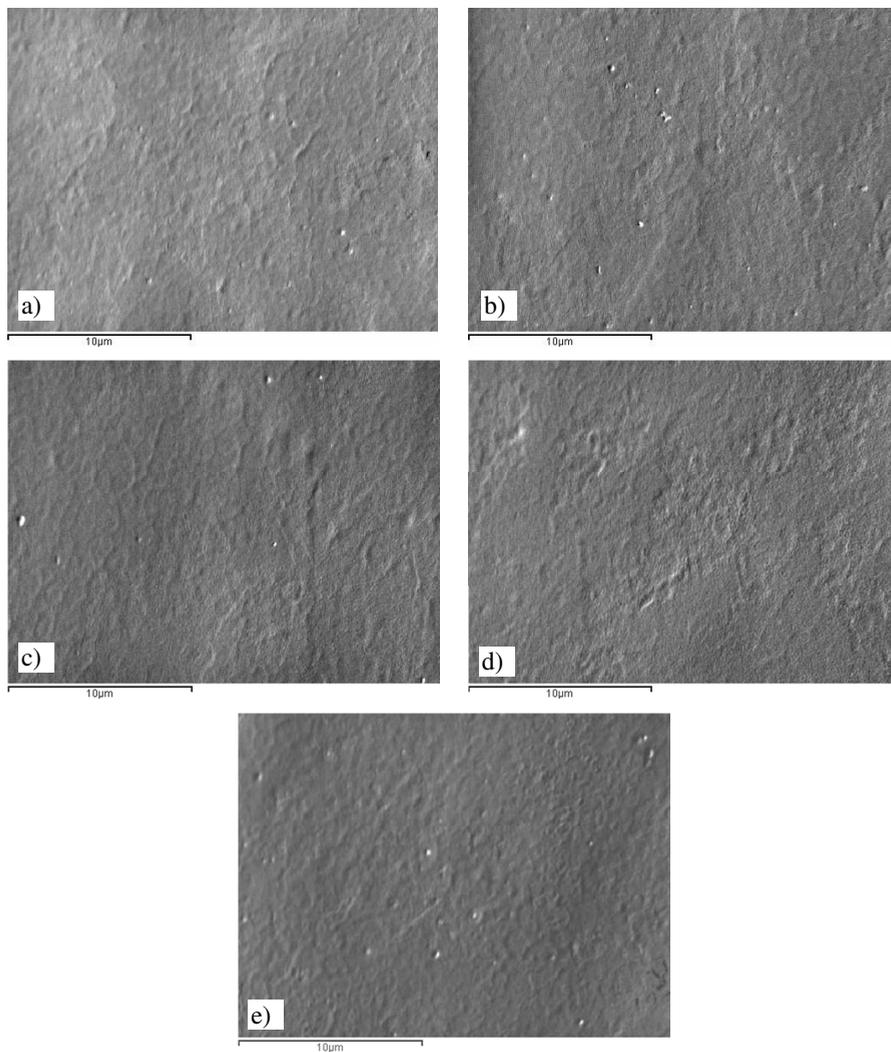


Figura 49. Microfotografías SEM pertenecientes a la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes tiempos: a) No tratado; b) t=15 s; c) t=30 s; d) t=60 s; e) t=120 s. x5.000 aumentos.

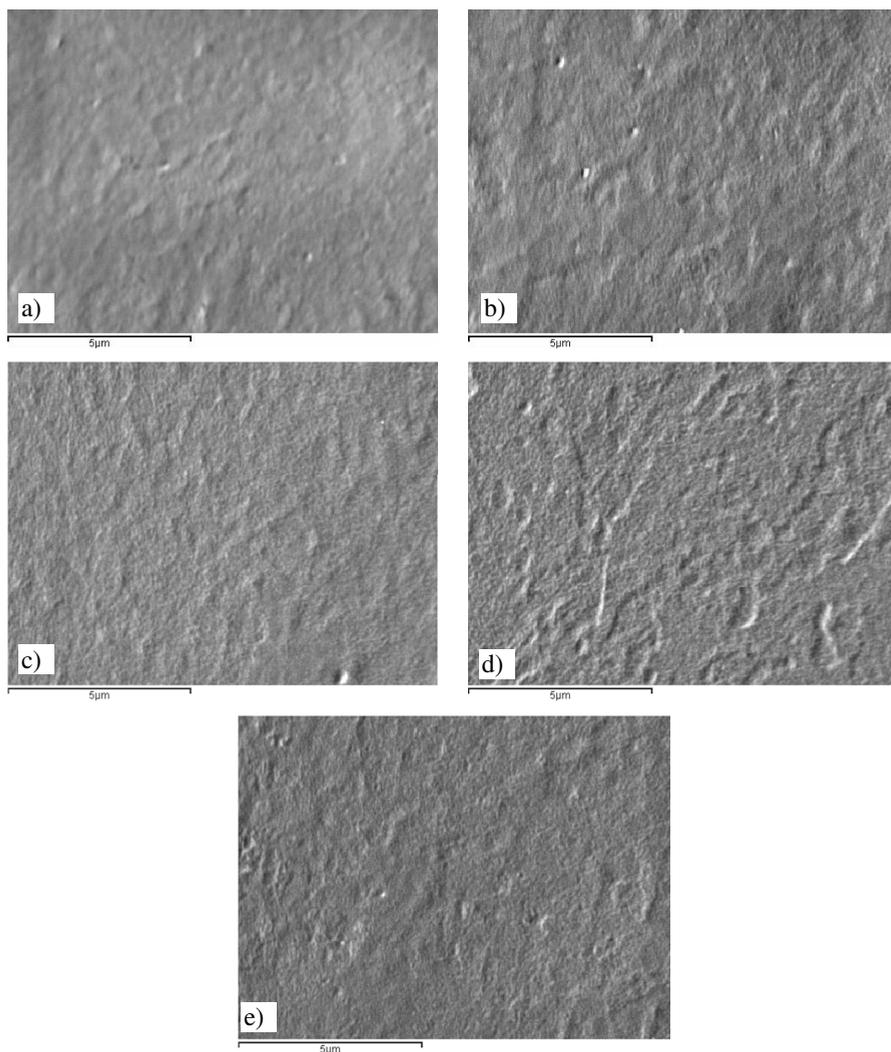


Figura 50. Microfotografías SEM pertenecientes a la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes tiempos: a) No tratado; b) t=15 s; c) t=30 s; d) t=60 s; e) t=120 s. x10.000 aumentos.

4.2.5.2 Caracterización de los cambios en la rugosidad superficial mediante microscopía de fuerza atómica AFM.

La técnica de microscopía de fuerza atómica AFM, aporta información de alta resolución y tridimensional en espacio real. Esta técnica es de gran utilidad en la representación tridimensional de la rugosidad y en la obtención a nivel cuantitativo de los valores de rugosidad media.

En la Figura 51, Figura 52, Figura 53, Figura 54 y Figura 55, se muestran las imágenes de AFM de films de polipropileno tratados con plasma CH₄-O₂ a diferentes tiempos, en una escala de 5μm x 5μm. La superficie del PP no tratado se caracteriza por una escasa rugosidad superficial. Para las muestras tratadas con plasma CH₄-O₂, a medida que se incrementa el tiempo del tratamiento en plasma se observa cómo la rugosidad de forma general apenas varía; si bien, parece evidenciarse un efecto de recubrimiento, que conlleva a cambios en la topografía, de forma que, para la muestra no tratada se aprecian cavidades de gran tamaño, mientras que para las muestras tratadas estas cavidades se presentan con un tamaño reducido y con picos de menor altura.

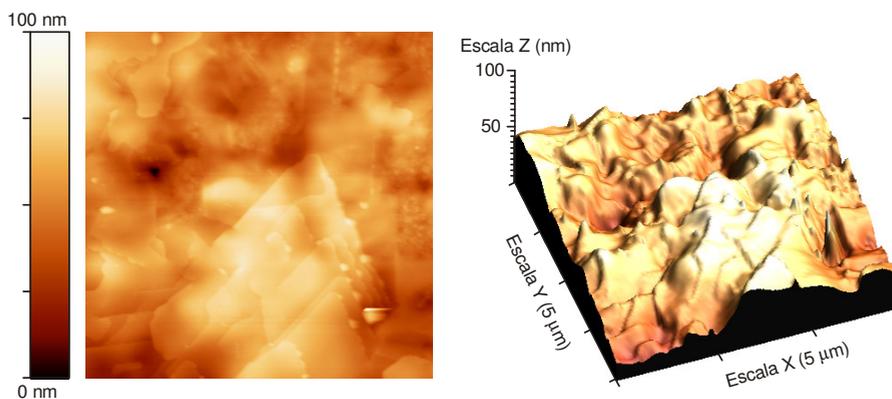


Figura 51. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP no tratado (escala: 5μm x 5μm).

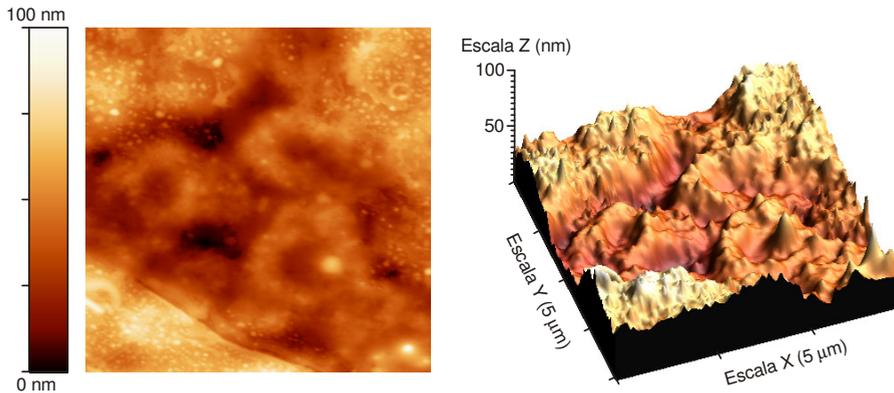


Figura 52. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ durante 15 segundos (escala: 5 μm x 5 μm).

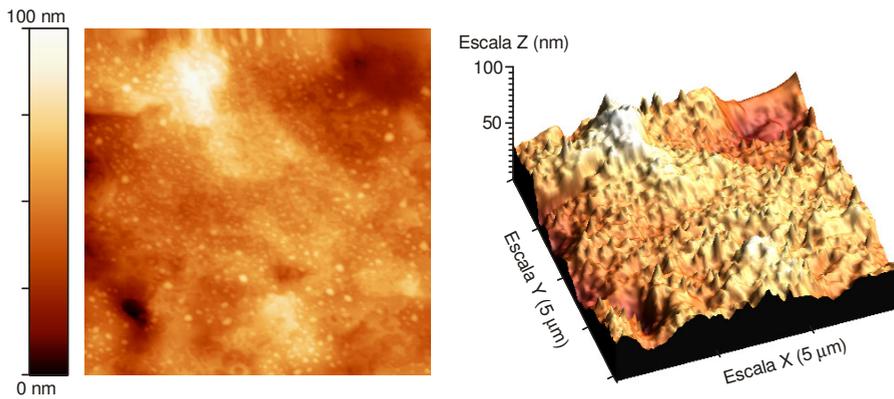


Figura 53. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ durante 30 segundos (escala: 5 μm x 5 μm).

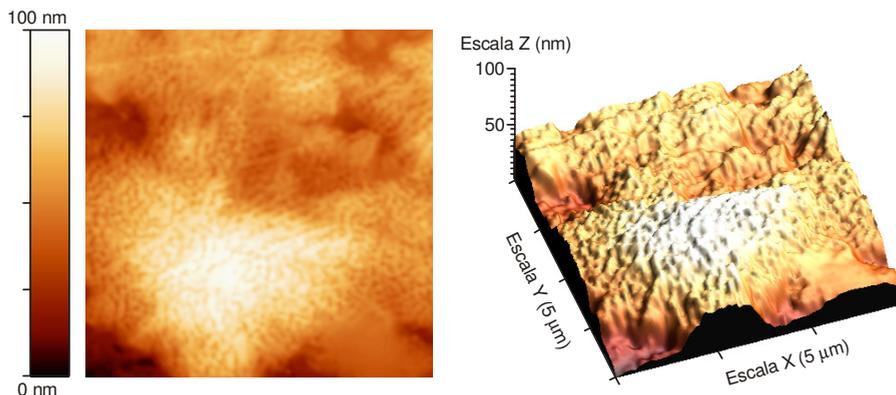


Figura 54. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ durante 60 segundos (escala: 5 μm x 5 μm).

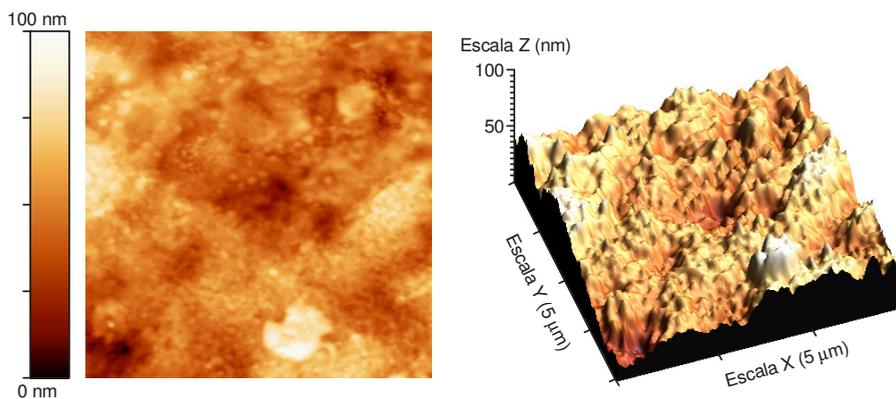


Figura 55. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ durante 120 segundos (escala: 5 μm x 5 μm).

La rugosidad superficial de las diferentes muestras de film también se presenta en forma de perfil de rugosidades de forma comparativa. La Figura 56 muestra los perfiles de rugosidad de la muestra no tratada y de aquellas tratadas a diferentes tiempos.

Los resultados obtenidos confirman lo expuesto anteriormente, se observa cómo en la muestra sin tratar el perfil de rugosidad se muestra con huecos de gran tamaño con unas alturas de picos mayores, mientras que en las muestras tratadas los huecos se reducen de tamaño y presentan diferencias de cota menores a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma. Cabe destacar, que en las muestras tratadas a tiempos mayores, no se observan diferencias significativas, debido a que en ellas ya se ha producido la deposición de material sobre toda la superficie.

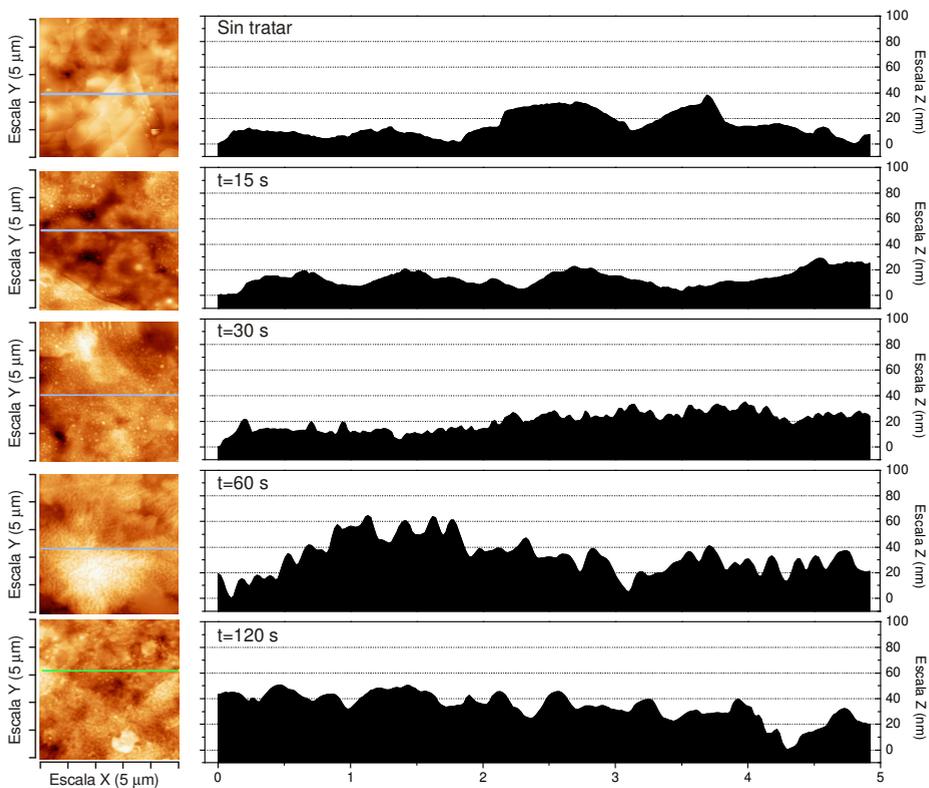


Figura 56. Perfil de rugosidades de la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ a diferentes tiempos. La línea horizontal sobre la imagen indica el perfil seleccionado.

La Tabla 24 muestra los valores de rugosidad media (R_{rms}) y de altura máxima de picos (R_{max}) obtenidos mediante análisis numérico de las imágenes de AFM para las muestras

tratadas con plasma a diferentes tiempos. Puede observarse cómo la rugosidad media apenas varía con el tratamiento con plasma, del mismo modo, los valores obtenidos de altura máxima no ofrecen ninguna variación significativa.

Tabla 24. Parámetros de la morfología superficial de los films de PP no tratados con plasma de baja presión con CH₄-O₂ a diferentes tiempos (escala: 5µm x 5µm).

Tiempo de exposición [s]	R _{rms} [nm]	R _{max} [nm]
0	12,55	94,63
15	12,33	93,91
30	14,08	97,30
60	13,25	91,48
120	13,23	93,70

Los resultados obtenidos con esta técnica están en concordancia con el fenómeno de deposición de material (plasmapolimerización). Este fenómeno no provoca cambios significativos en la rugosidad de las muestras. Por tanto la humectabilidad de los films de polipropileno tratados con CH₄-O₂ no será favorecida por la contribución del aumento de rugosidad superficial.

Este fenómeno es coherente con los resultados obtenidos de energía superficial para las mismas muestras, donde la componente dispersiva relacionada con la topografía de la superficie apenas experimentaba cambios, mientras que era la componente polar la principal responsable del aumento de humectabilidad.

4.2.6 CONCLUSIONES PARCIALES

Con respecto a la influencia del tiempo de exposición los resultados muestran que tanto la disminución de ángulos de contacto como el incremento de energía superficial se focaliza en los 15 primeros segundos del tratamiento con plasma, mientras que para tiempos mayores este descenso/incremento es menor. Destaca el incremento de energía superficial de hasta un 94% durante el primer minuto, mientras que durante el segundo minuto tan sólo se incrementa un 6% más.

Respecto a la energía superficial, su incremento se debe principalmente a la componente polar, ya que la componente dispersiva no varía significativamente. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede plantear que el principal mecanismo de actuación del plasma CH₄-O₂ sobre el film de polipropileno es la funcionalización de la superficie por deposición de cadenas orgánicas de alto peso molecular debido a la presencia de un gas de naturaleza

orgánica (CH_4), que a su vez, son activadas mediante la incorporación de grupos funcionales basados en el oxígeno, provocados por la presencia de O_2 en plasma. Por otra parte, se intuye que la deposición de este tipo de cadenas reduce el efecto abrasivo que provocan otro tipo de plasmas (O_2 , N_2 ,...), por lo que el mecanismo de modificación topográfica de la superficie del polímero no repercute de forma significativa en un incremento de la energía superficial.

La caracterización espectroscópica de la superficie mediante FTIR-ATR de los films de polipropileno tratados con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ durante diferentes tiempos a 150 W, revela claramente la presencia de grupos funcionales con presencia de O_2 (grupos polares) en la superficie del film, que son, principalmente: un grupo hidroxilo (O-H), pico a 3200 cm^{-1} , un grupo carbonilo (C=O), a 1647 cm^{-1} y a 1720 cm^{-1} , aunque de forma débil, y un grupo éster (C-O), a 1166 cm^{-1} .

El solapamiento de diversos picos y la poca intensidad de algunos de ellos no permiten cuantificar la presencia de oxígeno en los diferentes grupos funcionales generados, por lo que se hace necesario la utilización de técnicas más sensibles para este fin como el XPS.

En el espectro XPS de baja resolución del film de polipropileno no tratado se aprecia claramente el pico correspondiente a la transición C 1s y unas contribuciones muy bajas del oxígeno (O 1s) y nitrógeno (N 1s). A medida que aumenta el tiempo de exposición a la mezcla gaseosa, se incrementa notablemente el pico correspondiente al oxígeno mientras que el del nitrógeno permanece prácticamente constante y el del carbono disminuye. Estos resultados demuestran claramente un proceso de funcionalización por la deposición de una capa polimérica con un porcentaje de oxígeno importante.

El % de oxígeno atómico pasa del 4% (oxidación superficial y especies adsorbidas) para el film si tratar al 11% tras 60 s de tratamiento y el ratio de oxidación O/C de 0,04 a 0,13. El ratio N/C se mantiene constante indicando que el N no participa en el proceso de funcionalización (aunque sí puntualmente al exponer la muestra al aire).

La mezcla de gases provoca la deposición de una capa polimérica con grupos que contienen oxígeno sin participación del nitrógeno, lo que corrobora los resultados anteriores. Además, el envejecimiento es muy lento porque las especies formadas en el tratamiento son bastante estables, de forma que, las reacciones posteriores al tratamiento con plasma se producen en menor extensión y, en todo caso, también inciden en la inserción de especies con oxígeno debido a la reacción con el oxígeno y vapor de agua presentes en el aire.

En el caso del C, para muestras con un tiempo de exposición elevado (60 s), se aprecia la formación de mayor cantidad de especies oxigenadas tanto con enlaces sencillos (hidroxilos, éter) como con enlaces dobles (fundamentalmente aldehídos y cetonas). En cuanto a la aparición del nitrógeno, se debe principalmente a que el análisis XPS alcanza también la superficie del film base de la plasmapolimerización (la capa depositada es del orden de nanómetros) y a que los radicales libres presentes en la superficie pueden reaccionar con el nitrógeno del aire y además de darse otras reacciones con especies más activas como el oxígeno y el vapor de agua. A pesar de ello, el contenido total de nitrógeno se mantiene prácticamente constante y no participa activamente en el proceso de funcionalización superficial.

Con respecto a la variación de peso, el tratamiento de plasma CH₄-O₂ genera la aparición de cadenas orgánicas sobre el film de polipropileno que contienen abundantes especies activas, por lo que aumenta la componente polar de la energía superficial del material. La componente dispersiva se ve también afectada por el recubrimiento de material orgánico. El aumento de peso es una medida de dicho aporte y permite cuantificar la intensidad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film.

Los resultados obtenidos muestran que a medida que aumenta el tiempo de exposición (tiempos superiores a 2 min) se incrementa la ganancia de peso. Estos resultados están en concordancia con el fenómeno de plasmapolimerización (fenómeno de deposición de material orgánico) durante la exposición del film al plasma. La deposición de material se producirá durante todo el periodo de exposición al plasma.

Con respecto a la caracterización topográfica de la superficie, las microfotografías SEM de las distintas muestras de film de PP no muestran cambios significativos en la topografía superficial de dichos films, ni siquiera a los tiempos más elevados de tratamiento con plasma. Ello está en concordancia con los apartados anteriores, demostrando que el tratamiento con plasma CH₄-O₂ provoca un fenómeno de deposición de material, que se produce de forma más o menos homogénea sobre toda la superficie y por tanto no permite identificar diferencias significativas en la topografía. Es evidente por tanto, la ausencia del fenómeno de abrasión y arranque de material, como sería de esperar en plasmas de O₂ o N₂ y que sí que provocan cambios de rugosidad importante.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido permite identificar cierta actividad de deposición de material sobre la superficie del film de PP, aunque no es una técnica especialmente sensible al estudio superficial y no permite la cuantificación de la rugosidad. Por tanto, es necesario la utilización de la microscopía por fuerza atómica AFM, más sensible y que permite un estudio cuantitativo.

Los resultados obtenidos permiten observar que la superficie del PP sin tratar presenta una escasa rugosidad superficial. Al aumentar el tiempo de tratamiento, la rugosidad prácticamente no varía (rugosidad media y altura máxima de los picos) aunque sí que se observa un pequeño cambio en la topografía. Se observa un efecto de recubrimiento, de forma que se reduce el tamaño de las cavidades y las diferencias de cuota. A tiempos elevados ya no se observan diferencias porque ya se ha producido la deposición.

Los resultados obtenidos indican que no se provocan cambios significativos en la rugosidad de las muestras, lo que corrobora el fenómeno de plasmapolimerización (deposición de material). Por tanto, la humectabilidad de los films de polipropileno tratados con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ no será favorecida por la contribución del aumento de rugosidad superficial.

Este fenómeno es coherente con los resultados obtenidos de energía superficial para las mismas muestras, donde la componente polar era la principal responsable del aumento de humectabilidad y la dispersiva relacionada con la topografía de la superficie, apenas experimentaba cambios.

4.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE ENVEJECIMIENTO SOBRE EL FILM DE POLIPROPILENO

La durabilidad de los efectos del plasma está íntimamente ligada a la naturaleza de los cambios que se producen. Normalmente la acción del plasma da lugar a la formación de gran cantidad de radicales libres en la superficie que actúan como puntos de inserción de especies polares que repercuten de forma positiva en la mejora de la humectabilidad. Por otro lado, la acción agresiva de las especies del plasma es capaz de promover la rotura de cadenas poliméricas y, en determinadas condiciones, promover el arranque de material [124, 125]. Estos son, de hecho, los principales mecanismos de actuación del plasma. Como consecuencia de estos mecanismos, la mayoría de las especies que se forman en la superficie son altamente inestables. Con el paso del tiempo se producen cambios y reajustes en la estructura de las capas más externas que provocan una pérdida parcial, y en algunas ocasiones incluso total, de las propiedades conseguidas inmediatamente después del tratamiento.

Este proceso se denomina “recuperación hidrofóbica” y es el responsable de la pérdida de propiedades humectantes a medida que transcurre el tiempo. Este envejecimiento o “recuperación hidrofóbica” adquiere gran relevancia a nivel industrial en tanto en cuanto la pérdida de propiedades limita el tiempo de almacenamiento de los sustratos sometidos a tratamientos con plasma.

Estos mecanismos y sus efectos son típicos de los procesos convencionales de tratamiento con plasma con gases convencionales (O_2 , N_2 , aire, CO_2 , Ar...). No obstante, en los procesos de polimerización en que se emplean gases orgánicos individuales o mezclas con otros gases convencionales, los mecanismos de actuación son algo diferentes y es posible reducir al máximo los procesos de envejecimiento o “recuperación hidrofóbica”.

Con el empleo de gases orgánicos o sus mezclas, la acción del plasma es algo diferente; efectivamente se consigue una funcionalización superficial y una cierta modificación de la topografía superficial pero la forma de llegar a estos es diferente a la descrita previamente con gases convencionales. La presencia de un gas orgánico en la cámara de tratamiento con plasma permite que este gas orgánico se active y permita el ensamblaje por adición de otros monómeros del gas orgánico para formar oligómeros que se pueden insertar en la superficie del material tratado dando lugar a la formación de una fina capa superficial.

Por otro lado, la funcionalización se puede conseguir empleando monómeros polares o bien ciertas cantidades de gases altamente reactivos como el oxígeno. Durante la formación de las cadenas oligoméricas se insertan especies polares (basadas en el

oxígeno) que permiten insertar una cadena oligomérica funcionalizada sobre los puntos de anclaje (radicales libres generados en la superficie).

En este trabajo se ha empleado una mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$, con lo cual es posible conseguir estos efectos. El CH_4 actúa como monómero para promover la plasmapolimerización y el oxígeno actúa como gas para la funcionalización en tanto en cuanto es un gas de elevada reactividad.

4.3.1 ESTUDIO DEL EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL FILM DE POLIPROPILENO

Las especies activas generadas con el tratamiento de plasma son generalmente inestables. En el tratamiento con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ como se ha comentado anteriormente, se produce una deposición de cadenas orgánicas sobre la superficie, estas cadenas a su vez poseen especies polares activas y provocan un incremento considerable de la componente polar de la energía superficial. El paso del tiempo puede provocar una reorganización de las especies activas provocando una pérdida de energía superficial y por tanto una pérdida de humectabilidad. Se hace necesario pues un estudio de la durabilidad del tratamiento de plasma. La durabilidad se ha determinado a través del seguimiento de los ángulos de contacto con respecto al tiempo de envejecimiento utilizando tres condiciones diferentes: aire, cámara de acondicionamiento y cámara climática para las muestras tratadas con plasma durante 60 s a una potencia de 150 W. Las medidas se han realizado a lo largo de tres semanas para observar los cambios producidos con respecto a ángulos de contacto y energía superficial.

4.3.1.1 Envejecimiento aire

Los resultados de ángulos de contacto para los cuatro líquidos considerados y su variación a lo largo de tres semanas para envejecimiento en aire, se muestran en la Tabla 25 y Figura 57 Como se puede observar, los ángulos de contacto experimentan un ligero incremento a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento. El incremento de ángulo de contacto observado varía en función del líquido empleado, de esta forma el ángulo se incrementa un 13% en el caso del agua, 12% para el glicerol, 20% para la formamida y un 30% en el caso del diiodometano. En todos los casos la tendencia observada es creciente.

Tabla 25. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.

Tiempo de envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,5	0,7	57,3	1,2	28,8	1,4	39,9	0,9
1	50,3	0,7	57,6	0,9	28,4	1,8	40,9	1,0
2	51,9	0,8	56,2	2,7	29,2	0,7	42,3	1,2
3	51,7	0,3	57,1	1,1	31,1	2,1	41,7	0,5
4	52,7	0,9	58,4	0,4	30,9	0,7	42,2	1,0
7	52,0	1,0	57,2	1,0	33,7	0,7	44,2	1,2
10,5	54,0	0,8	60,0	0,8	35,4	0,9	46,0	0,6
14	55,0	0,9	62,8	0,7	36,6	1,2	45,2	0,7
17,5	57,2	1,7	63,7	0,6	37,2	1,3	48,0	0,8
21	58,2	0,7	64,4	0,8	37,6	0,8	47,8	1,0

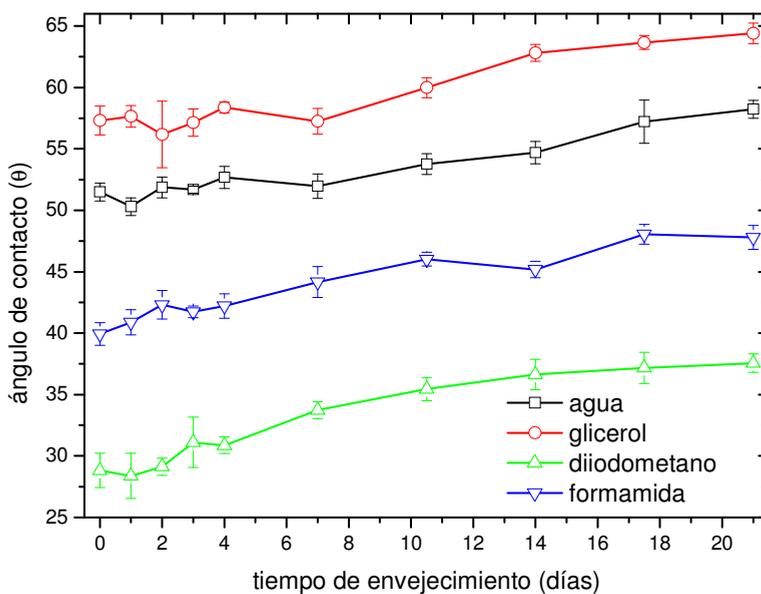


Figura 57. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.

Tabla 26. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^p ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^d ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
0	47,4	18,3	29,2
1	47,5	18,9	28,6
2	47,2	18,1	29,1
3	46,9	18,6	28,3
4	46,4	17,9	28,5
7	46,1	19,0	27,1
10,5	44,7	18,1	26,5
14	43,9	17,7	26,2
17,5	42,6	16,1	26,5
21	42,2	15,5	26,8

En lo referente a la energía superficial, los valores para las tres semanas de envejecimiento se muestran en la Tabla 26, mientras que su representación grafica frente al tiempo de envejecimiento se puede observar en la Figura 58. La energía superficial para los films envejecidos en aire disminuye ligeramente hasta alcanzar las dos semanas de envejecimiento para posteriormente estabilizarse. La pérdida de energía superficial en las dos primeras semanas es de un 8%, mientras que en la semana siguiente es de tan sólo un 3%. En cuanto a su componente polar, esta no experimenta apenas variación para dos semanas mientras que en la tercera semana disminuye ligeramente. La componente dispersiva, por el contrario, experimenta mayor variación en las dos primeras semanas mientras que se estabiliza durante la tercera.

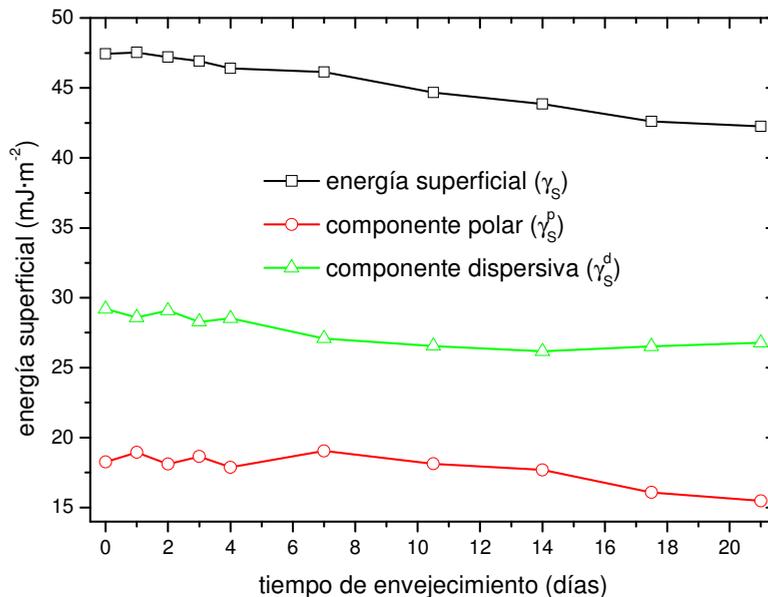


Figura 58. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.

4.3.1.2 Envejecimiento en cámara de acondicionamiento ($T = 23^\circ\text{C}$, $\text{Hr} = 50\%$)

En lo referente al envejecimiento del film de polipropileno en cámara de acondicionamiento, se ha considerado su estudio a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%. Los resultados de ángulos de contacto se muestran en la Tabla 27 y en la Figura 59. Los valores obtenidos muestran un comportamiento similar al observado en el envejecimiento al aire, los ángulos de contacto experimentan un incremento a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, así para tres semanas se observa un incremento del 22% para el agua, un 21% para el glicerol, 36% para la formamida y un 80% en el caso del diiodometano.

Tabla 27. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.

Tiempo de envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,5	0,7	57,3	1,2	28,8	1,4	39,9	0,9
1	51,7	1,0	56,1	0,8	29,8	2,3	41,3	1,1
2	53,4	0,7	55,9	0,5	31,1	0,9	43,8	0,4
3	54,1	0,8	57,5	1,0	32,9	0,6	42,9	0,4
4	54,0	0,9	61,2	1,0	36,4	1,2	44,7	0,5
7	56,7	0,9	63,0	0,5	38,4	1,3	47,4	1,1
10,5	59,7	1,4	65,4	1,6	42,0	1,2	51,1	1,3
14	61,3	1,0	70,2	0,9	46,4	0,9	53,9	0,8
17,5	63,8	0,8	68,9	0,7	48,3	0,9	53,9	1,3
21	63,0	1,1	69,6	0,7	51,8	1,7	54,3	0,9

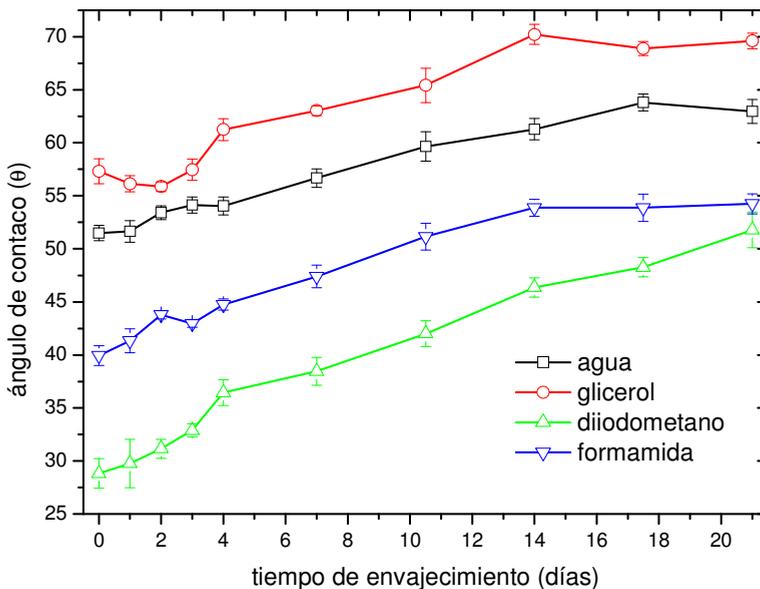


Figura 59. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.

Los resultados obtenidos de energía superficial se muestran en la Tabla 28 y en la Figura 60 Como era presumible a partir de los valores de ángulos de contacto analizados

anteriormente, la energía superficial disminuye ligeramente hasta alcanzar las dos semanas de envejecimiento para posteriormente suavizarse. La pérdida de energía superficial en las dos primeras semanas es de un 20%, mientras que en la semana siguiente es de un 2%. En cuanto a su componente polar, disminuye hasta un 12% para tres semanas, mientras que la componente dispersiva disminuye un 28%.

Tabla 28. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^p ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^d ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
0	47,4	18,3	29,2
1	47,3	18,4	28,9
2	46,5	17,5	29,0
3	45,9	17,4	28,6
4	44,4	18,2	26,3
7	42,8	16,8	26,0
10,5	40,5	15,6	24,9
14	38,1	15,5	22,6
17,5	37,6	14,4	23,2
21	37,1	16,0	21,0

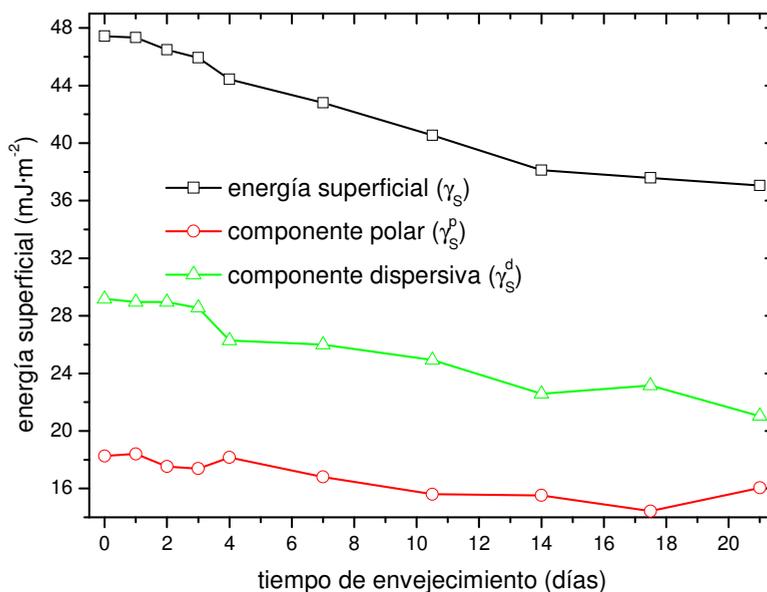


Figura 60. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.

4.3.1.3 Envejecimiento en cámara climática (T = 50 °C; Hr = 40%)

El tercero de los ambientes de envejecimiento considerados se ha realizado en cámara climática con unas condiciones de temperatura de 50°C y una humedad relativa del 40%. Los resultados obtenidos para ángulos de contacto se muestran en la Tabla 29 y la Figura 61, donde se aprecia un incremento de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos, el incremento no muestra signos de estabilización para las tres semanas de envejecimiento, por lo que sería recomendable un estudio a mayores tiempos. El incremento de ángulo de contacto se sitúa en un 33% para el agua, un 20% para el glicerol, 45% para la formamida y un 88% para diiodometano. Valores superiores a los obtenidos para los mismos líquidos en envejecimientos en aire y cámara de acondicionamiento.

Tabla 29. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.

Tiempo de envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,5	0,7	57,3	1,2	28,8	1,4	39,9	0,9
1	52,5	1,4	58,5	0,5	31,1	0,5	42,1	1,3
2	55,7	1,3	57,1	1,6	30,9	1,8	42,7	1,2
3	55,7	0,5	59,2	1,6	33,1	0,7	44,5	0,8
4	56,8	1,3	60,2	1,0	38,0	1,8	46,8	1,1
7	61,1	1,0	65,3	0,8	41,0	1,3	50,1	1,0
10,5	60,1	0,6	67,9	0,9	43,5	1,2	54,2	0,8
14	64,2	0,8	66,3	0,4	47,0	0,7	56,3	1,1
17,5	65,5	0,8	67,2	2,6	51,4	1,7	56,1	1,1
21	68,7	0,8	68,6	0,9	54,2	0,6	57,8	0,8

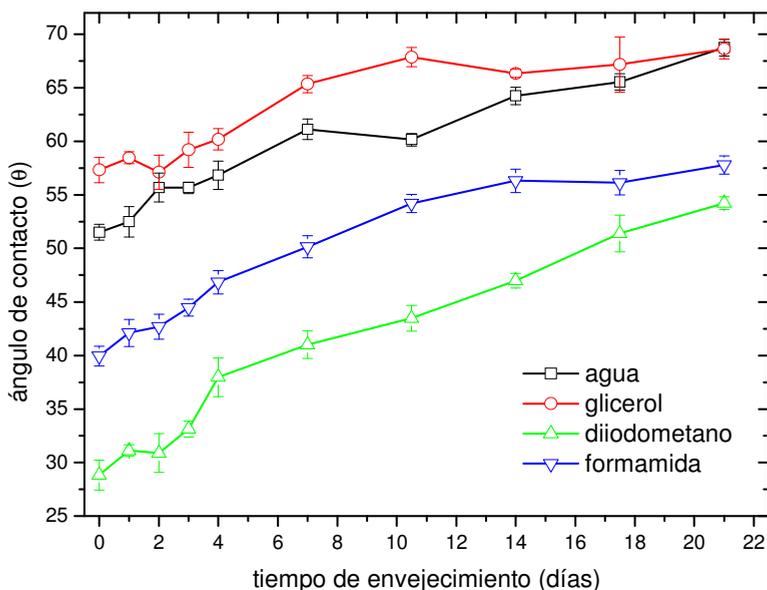


Figura 61. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.

Los valores de energía superficial se pueden observar en la Tabla 30 y Figura 62, se produce una descenso notable de hasta un 26% para tres semanas, en cuanto a su componente polar, ésta desciende un 30% y la dispersiva un 24%. Como se puede observar, de forma general, para mayores tiempos de envejecimiento los valores de energía superficial tienden a estabilizarse.

Tabla 30. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^p ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^d ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
0	47,4	18,3	29,2
1	46,4	18,0	28,3
2	46,0	15,9	30,1
3	45,0	16,3	28,7
4	43,5	16,7	26,8
7	40,6	14,4	26,2
10,5	39,2	15,6	23,6
14	37,8	13,8	23,9
17,5	36,7	14,2	22,5
21	35,0	12,9	22,2

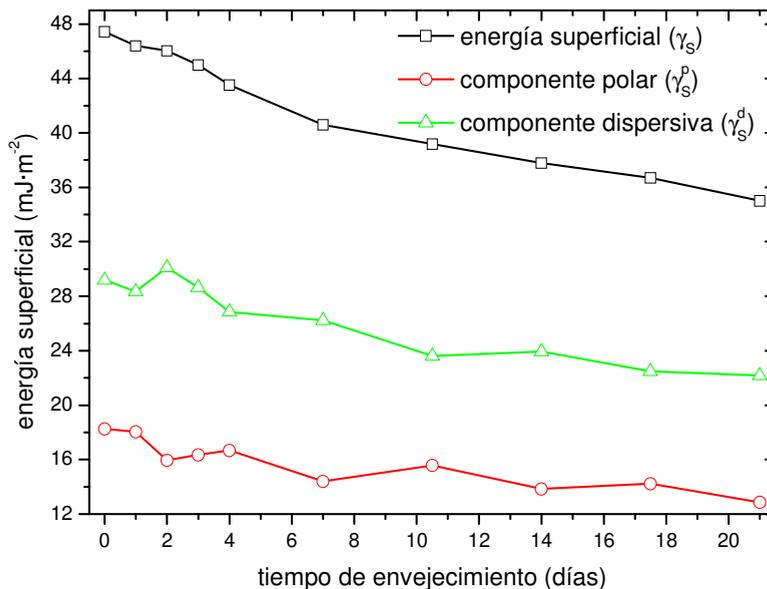


Figura 62. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.

4.3.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TRES CONDICIONES DE ENVEJECIMIENTO

A modo comparativo en la Figura 63, Figura 64, Figura 65 y Figura 66 se muestran la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de envejecimiento para las tres condiciones ambientales consideradas. Se puede deducir de estas figuras que la condición de envejecimiento que muestra una mayor recuperación hidrofóbica es la de cámara climática. Las condiciones especialmente agresivas de este envejecimiento, principalmente de temperatura aceleran de forma considerable el proceso de recuperación hidrofóbica, ya que la temperatura facilita la movilidad de especies de bajo peso molecular y la reordenación de los grupos polares en la superficie del film.

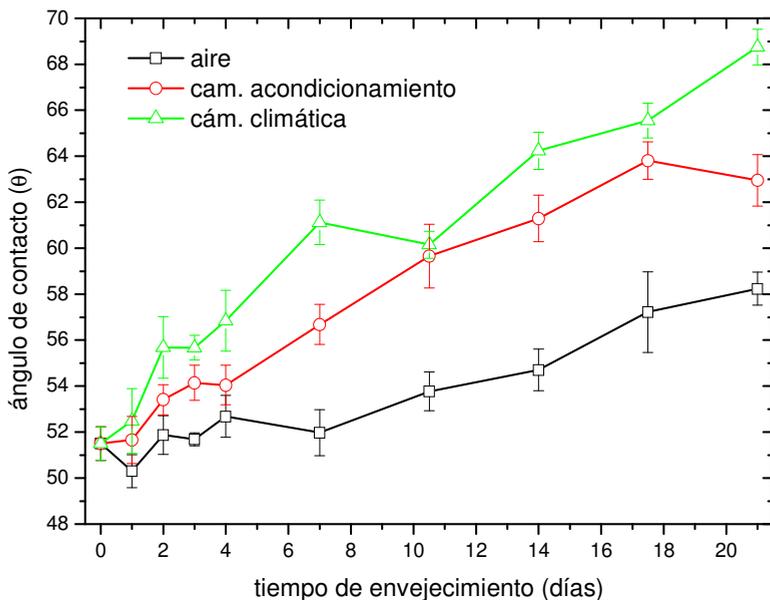


Figura 63. Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) con agua como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

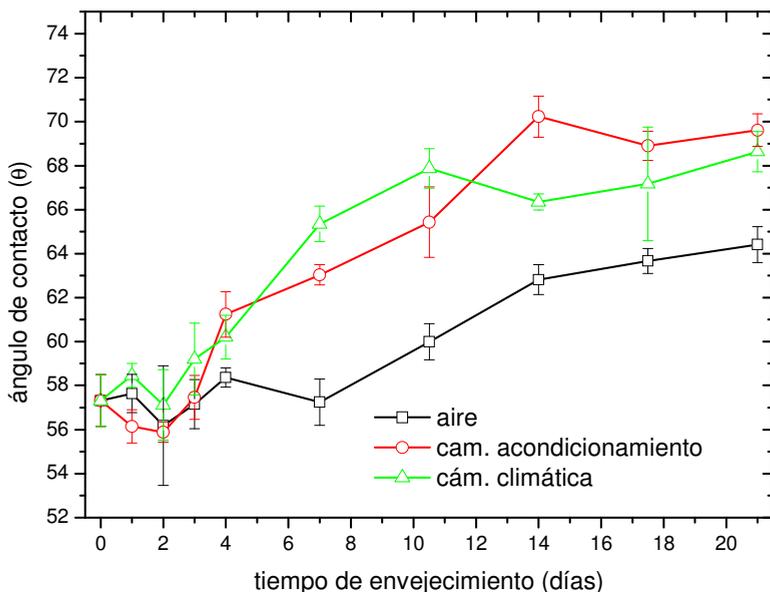


Figura 64. Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) con glicerol como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

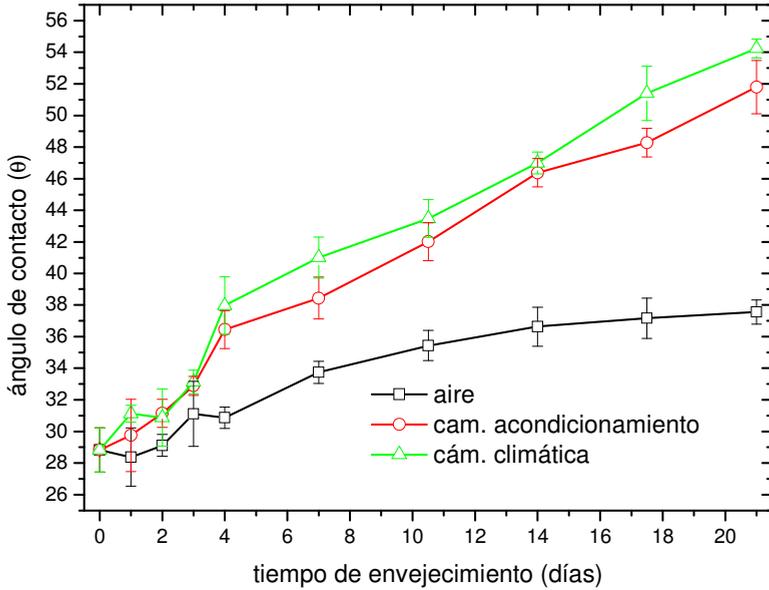


Figura 65. Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) con diiodometano como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

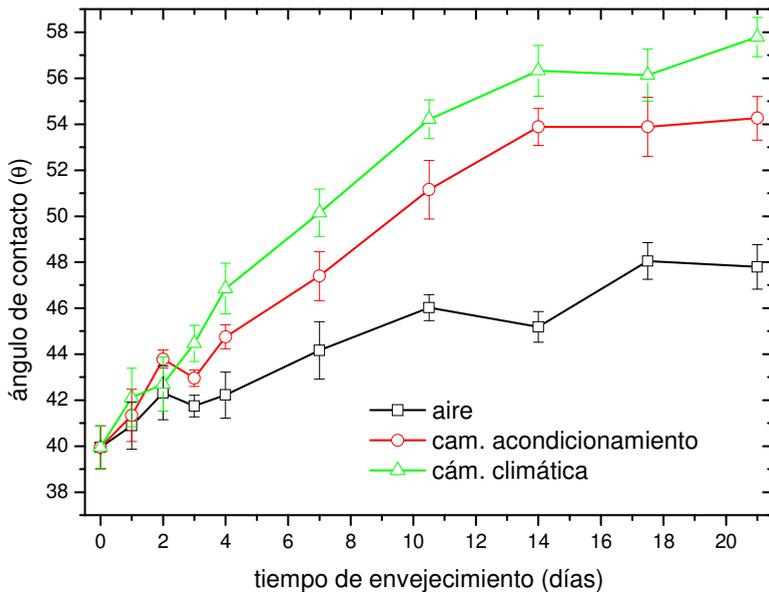


Figura 66. Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) con formamida como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

En la Figura 67 se muestra la evolución de la energía superficial en función del tiempo de envejecimiento para los tres tipos de ambientes considerados. Como ocurre con los ángulos de contacto, la condición ambiental que produce la mayor recuperación hidrofóbica es la cámara climática. Mientras que con el envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento, se puede observar una tendencia asintótica de estabilización para tiempos superiores a dos semanas.

Por su parte, en las muestras envejecidas en cámara climática, se observa un descenso continuado que hace prever un descenso de la energía superficial para tiempos mayores de envejecimiento.

Por su parte, la Figura 68 y Figura 69 muestran la variación de la componente polar y dispersiva respectivamente en función del tiempo de envejecimiento para los tres tipos de condiciones ambientales considerados. La componente polar desciende de forma sensible (hasta el 15%) para las muestras envejecidas en aire y en cámara de acondicionamiento, mientras que para las muestras envejecidas en cámara climática este descenso es prácticamente el doble (30%) para tres semanas. La disminución de la componente polar, es consecuencia de la reordenación de los grupos polares formados por el tratamiento en plasma en la superficie del film y potenciado por la temperatura.

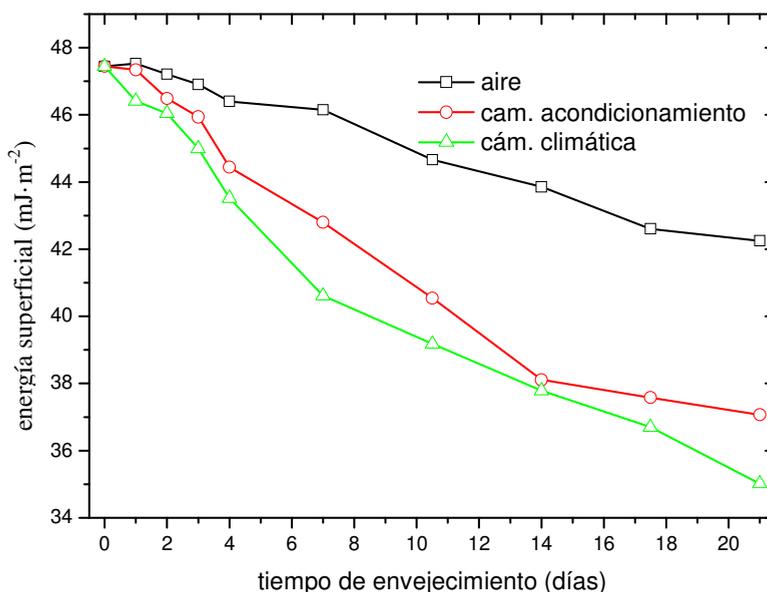


Figura 67. Variación de la energía superficial total (γ_s) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

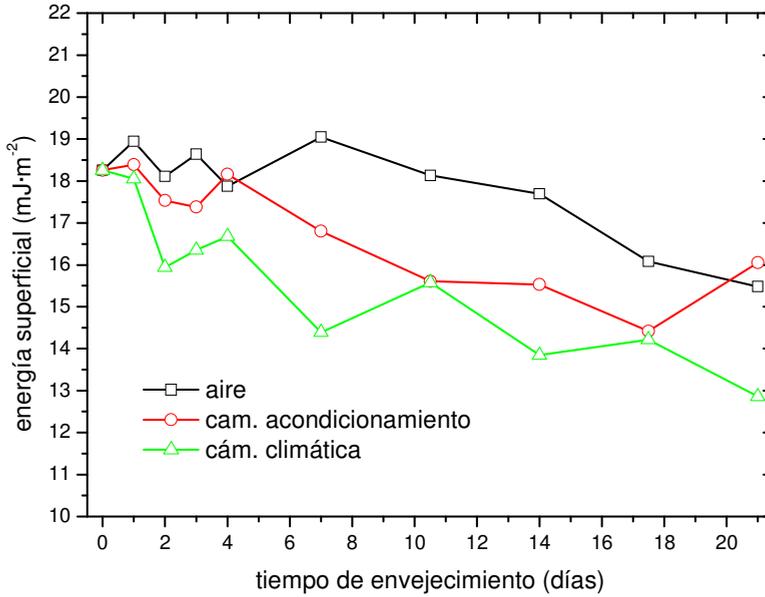


Figura 68. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

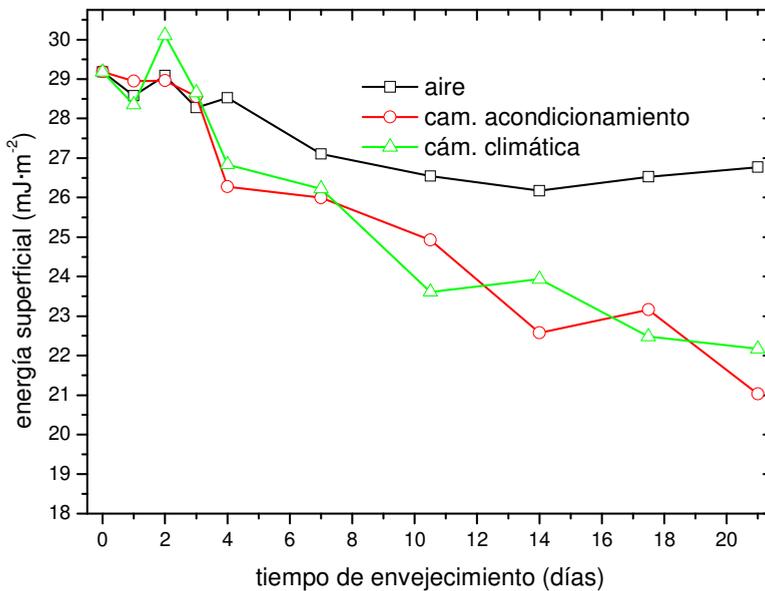


Figura 69. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial total (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones.

La componente dispersiva por su parte, muestra para el envejecimiento en aire una ligera disminución de un 8%. En cambio, la componente dispersiva para el envejecimiento en cámara de acondicionamiento y climática muestra una tendencia a disminuir frente al tiempo de envejecimiento. Esto es debido a la migración de cadenas de bajo peso molecular (“low molecular weight oxidized materials: LMWOM”) en la superficie del film que pueden llegar a variar la topografía superficial y de este modo disminuir la rugosidad existente tras el tratamiento en plasma.

El análisis de la variación ángulos de contacto y energías superficiales muestra un comportamiento similar para las muestras envejecidas en aire y en cámara de acondicionamiento, es decir, una pérdida de propiedades humectantes, no obstante, los valores de energía superficial tras tres semanas de envejecimiento no muestran valores significativamente bajos. En cambio las muestras envejecidas en cámara climática muestran una peor respuesta al envejecimiento.

Pese a todo, los resultados muestran que el tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ofrece un mejor comportamiento ante la recuperación hidrofóbica que otros plasmas como O_2 , N_2 ,.... El proceso de recuperación hidrofóbica, se rige por las leyes de difusión, que a su vez se encuentra influenciado por la temperatura. Un envejecimiento a altas temperaturas ofrece una aceleración de los proceso de difusión y por tanto una disminución de grupos polares en la superficie.

De cualquier forma las mediciones del ángulo de contacto no permiten profundizar en los cambios superficiales ocasionados, es por tanto precisa la utilización de técnicas adecuadas para este fin.

4.3.2.1 Estudio del efecto del envejecimiento mediante FTIR-ATR.

Al igual que en el estudio del tratamiento de plasma para diferentes tiempos de exposición, la técnica FTIR-ATR aporta información a nivel cualitativo del proceso de envejecimiento del tratamiento de plasma sobre el film de polipropileno. Tal como se ha podido comprobar con el análisis de la energía superficial, se produce una leve disminución de la componente dispersiva a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento. Esta disminución está provocada por una pérdida de funcionalización de la superficie por el reordenamiento de grupos polares, que a su vez hace disminuir en la superficie del film, los grupos funcionales donde se encuentra presente el oxígeno. Los espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas mostrarán pues, una pérdida de intensidad en aquellos picos relacionados con estos grupos.

En la Figura 70 se muestran los espectros FTIR-ATR de los films de polipropileno tratados con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ y posteriormente envejecidos al aire. Debido a la escasa intensidad de algunos picos no es posible apreciar con claridad una tendencia; sin embargo en términos generales sí se puede observar una disminución de grupos funcionales con presencia de oxígeno. Estos grupos son el hidroxilo (O-H), carbonilo (C=O) y éster (C-O) situados a 3200 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} y 1166 cm^{-1} respectivamente. Cabe destacar que durante la primera semana se produce una pérdida de intensidad de picos en mayor medida que para mayores tiempos de envejecimiento.

Los espectros FTIR-ATR para los films de polipropileno envejecidos en cámara de acondicionamiento ($T= 23^\circ\text{C}$; $\text{Hr}= 50\%$) a diferentes tiempos, se pueden observar en la Figura 71. En este caso se observa una tendencia similar a las muestras anteriores, donde se aprecia un leve descenso en la intensidad de los grupos funcionales picos activados con el tratamiento con plasma. De forma análoga a lo sucedido con los films envejecidos con aire se puede apreciar una mayor pérdida de intensidad en los grupos funcionales durante la primera semana que para tiempos mayores de envejecimiento. Comportamiento que coincide con el obtenido tras el análisis del efecto del envejecimiento sobre la energía superficial del film.

Por su parte, la Figura 72 muestra los espectros FTIR-ATR de los films de polipropileno envejecidos en cámara climática ($T=50^\circ\text{C}$; $\text{Hr}=40\%$) a diferentes tiempos. De igual forma se observa un descenso de intensidad en los picos hidroxilo, carbonilo y éster. Sin embargo en este caso se puede apreciar una reducción de intensidad más acusada que en los dos envejecimientos anteriores, y como consecuencia una mayor pérdida de grupos funcionales en la superficie que provocarán una disminución de energía superficial. Este comportamiento es coherente con el observado en la energía superficial, donde se producía una mayor recuperación hidrofóbica en el envejecimiento con cámara climática. Esto es debido al efecto de la temperatura que acelera los procesos de difusión propios del envejecimiento en plasma, potenciando el reajuste de especies activas en la superficie hacia el interior.

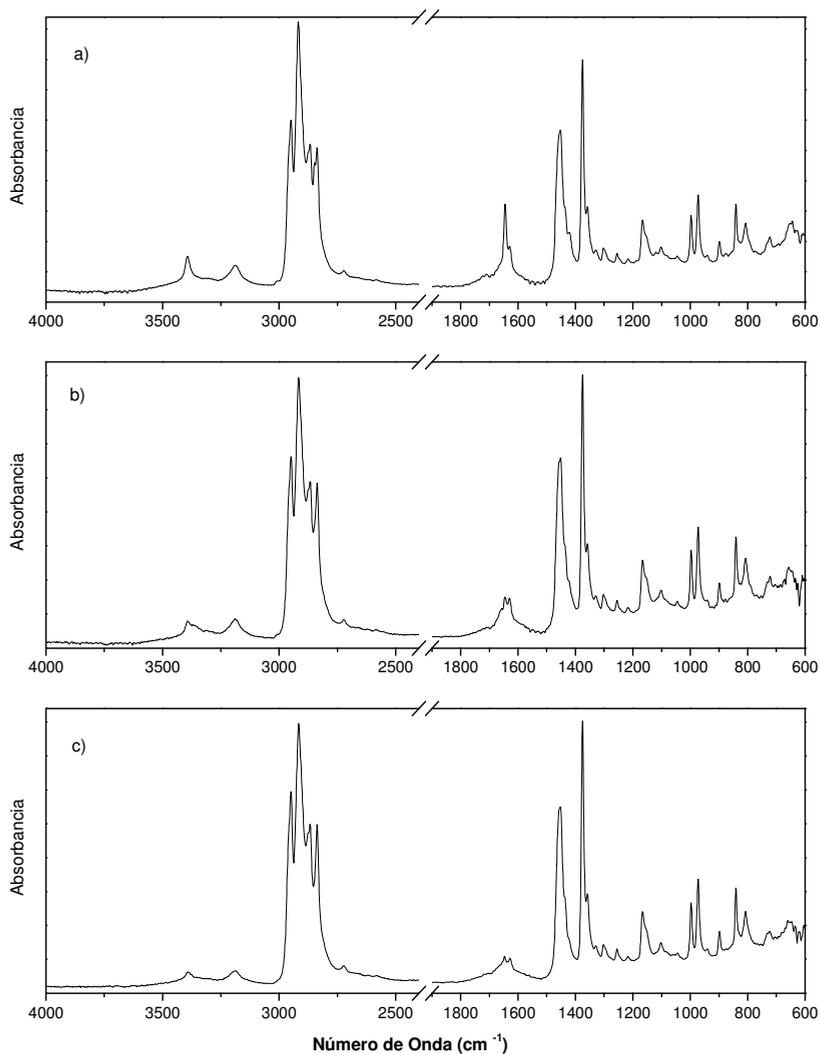


Figura 70. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) y envejecidos al aire a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días.

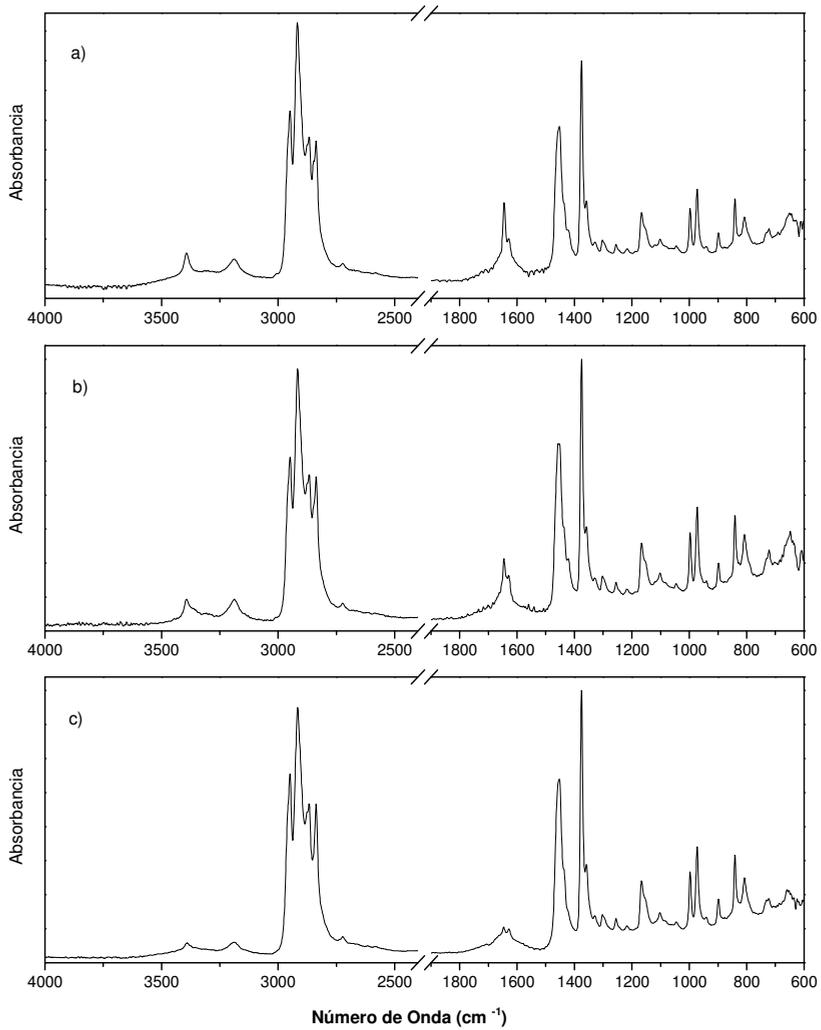


Figura 71. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) y envejecidos en cámara de acondicionamiento (T=23°C; Hr=50%) a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días.

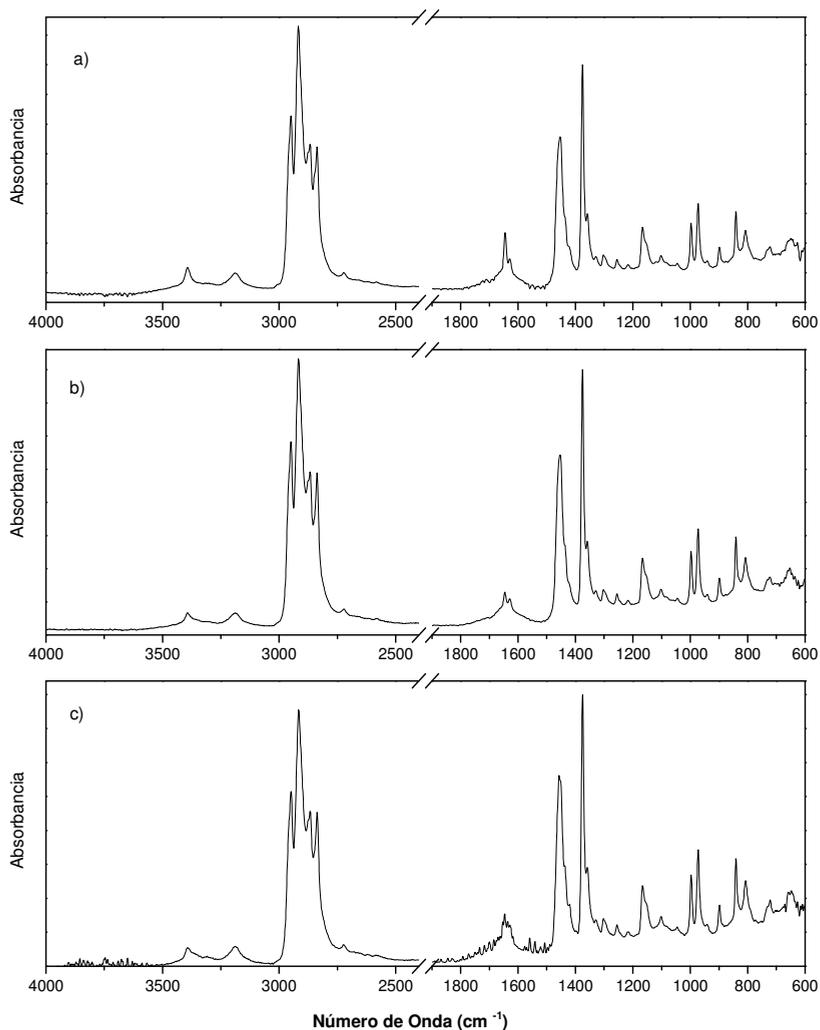


Figura 72. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) y envejecidos en cámara climática ($T=50^\circ\text{C}$; $\text{Hr}=40\%$) a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días.

Tal como se ha comentado anteriormente esta técnica tan sólo tiene aplicación a nivel cualitativo, es por ello que se ha utilizado el XPS como técnica más precisa con el objeto de cuantificar este comportamiento.

4.3.2.2 Estudio del efecto del envejecimiento mediante XPS.

Como se ha visto anteriormente, el proceso de recuperación hidrofóbica asociado al envejecimiento de las propiedades hidrofílicas obtenidas durante el tratamiento con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$, se produce en menor extensión que con otros tipos de plasma. Ello es debido a que el mecanismo de actuación de esta mezcla de gases es diferente a otros plasmas; el hecho de utilizar un componente orgánico en la mezcla para el tratamiento con plasma aporta las condiciones adecuadas para que se produzca un proceso de plasmapolimerización y, al mismo tiempo, la presencia de oxígeno permite la formación de especies oxigenadas tal y como ha quedado evidente en el análisis XPS de las muestras expuestas durante diferentes tiempos a este plasma.

El estudio de la evolución de los ángulos de contacto en las diferentes condiciones, en aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática, muestra claramente que el proceso de envejecimiento se produce en menor extensión que otros plasmas como O_2 , N_2 , Ar...En particular, el envejecimiento o recuperación hidrofóbica es más acusado cuando las muestras están sometidas a un proceso de envejecimiento en cámara climática, en tanto en cuanto los procesos de recuperación hidrofóbica están íntimamente ligados a la movilidad de especies orgánicas de bajo peso molecular (LMWOM) así como la reordenación de diferentes grupos polares hacia el interior.

Estos procesos se rigen según las leyes de la difusión tal como se intuye del estudio sobre evolución de los ángulos de contacto y energías superficiales; en este sentido, las condiciones de envejecimiento en cámara climática aportan una variable de vital importancia en los procesos de difusión: la temperatura, de tal manera que la recuperación hidrofóbica es más elevada en estas condiciones. El envejecimiento tanto en aire como en cámara de acondicionamiento no es tan acusado ya que las temperaturas son más bajas y requieren más tiempo para permitir los procesos de difusión.

Se han realizado análisis XPS en diferentes momentos de los diferentes ciclos de envejecimiento para evaluar los cambios superficiales (composición) que pueden estar ligados a cambios en el comportamiento humectante de la superficie del film de PP. En particular, se han realizado análisis XPS a los 7 días (ciclo corto) y a los 21 días (ciclo largo) para ver la evolución de las diferentes especies a lo largo de los diferentes ciclos de envejecimiento.

A. Análisis XPS del proceso de envejecimiento en aire

Como se ha visto anteriormente, el envejecimiento en aire se produce de forma muy lenta, de tal manera que al cabo de los 21 días del ciclo de envejecimiento el material mantiene en gran parte las propiedades humectantes conseguidas durante el tratamiento con

plasma. El análisis XPS de las muestras envejecidas en aire durante un tiempo de 7 días muestra de forma clara que prácticamente no se producen cambios en la composición de la superficie (Tabla 31). De la misma manera, las muestras envejecidas durante 21 días mantienen prácticamente inalterables los valores de la composición superficial, lo cual es indicativo de que la componente polar no varía excesivamente en este período de tiempo, ofreciendo, en consecuencia, una buena durabilidad.

Tabla 31. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en aire.

Tiempo de envejecimiento (días)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
0	85,1	11,1	3,8	0,13	0,04
7	84,7	11,3	4,0	0,13	0,04
21	85,6	10,9	3,5	0,12	0,04

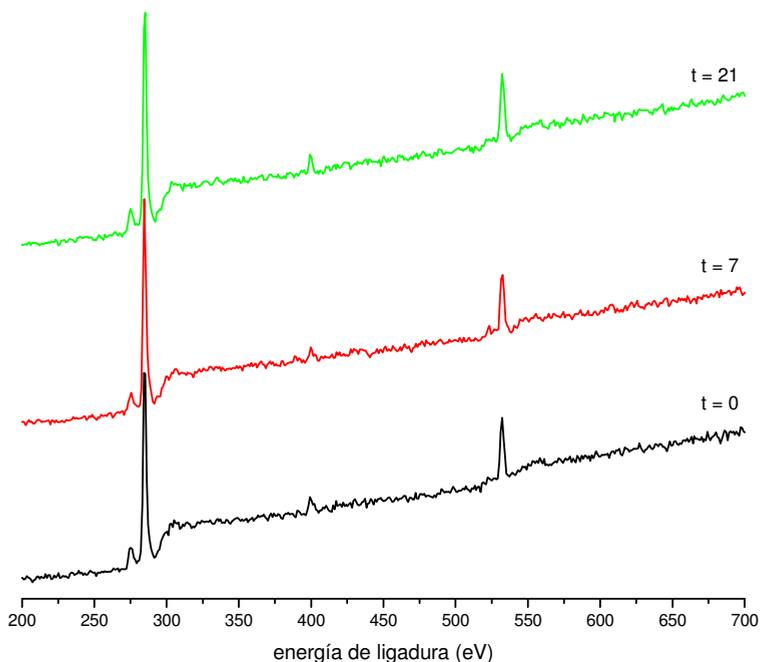


Figura 73. Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.

El ratio de oxidación O/C de la capa polimérica depositada se mantiene en los mismos niveles que los observados después del tratamiento, en torno a 0,13 mientras que el ratio N/C se mantiene constante con valores del orden de 0,04. Este hecho apoya los resultados obtenidos referentes a los ángulos de contacto y evolución de la energía superficial con sus componentes polar y dispersiva. El film mantiene buenas propiedades humectantes en almacenamiento en aire.

La Figura 73 muestra de forma comparativa los espectros XPS de baja resolución de los films de polipropileno tratados con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ a lo largo de diferentes momentos en el proceso de envejecimiento en aire. Se aprecian claramente los picos correspondientes al carbono (C 1s; 285 eV), oxígeno (O 1s; 533 eV) y nitrógeno (N 1s; 399 eV). De la observación del gráfico se deduce que prácticamente se mantienen constantes los ratios correspondientes al oxígeno y nitrógeno en relación al pico del carbono tal y como ha quedado de forma clara en la Tabla 31.

En la Figura 74, Figura 75 y Figura 76 se muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución correspondientes a los picos N 1s, O 1s y C 1s respectivamente. Gráficamente, se puede deducir de forma cualitativa que el proceso de envejecimiento no produce cambios significativos en la superficie del material.

Hay que tener en cuenta que el proceso de recuperación hidrofóbica está íntimamente ligado a los procesos de difusión de cadenas de bajo peso molecular y reordenamiento de grupos polares hacia el interior y la velocidad de estos fenómenos está regida por el tiempo y la temperatura (además de otras variables como la naturaleza de la atmósfera). En este sentido, el almacenamiento a temperatura ambiente, no provoca cambios significativos en la humectabilidad y la composición de la superficie se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclo de envejecimiento.

En la Tabla 32, Tabla 33, Tabla 34 y Tabla 35 se muestran los resultados correspondientes a la deconvolución de los picos correspondientes a las transiciones N 1s, O 1s y C 1s respectivamente.

En lo referente a la deconvolución del pico N 1s, las especies presentes son de dos tipos: $\text{N}_{(I)}$, con energía de ligadura alrededor de 399,4 eV, asignable a especies del tipo $[-\underline{\text{N}}-\text{C}-]$ y $\text{N}_{(II)}$ con una energía de ligadura del orden de 401-402 eV asignable a especies tipo $[-\underline{\text{N}}=\text{C}-]$. Se aprecia claramente en la Tabla 32. que la especie predominante en las muestras tratadas y envejecidas corresponden a especies tipo amina que se mantienen en una proporción del 70-80 % prácticamente independiente del tiempo de envejecimiento.

En relación a los grupos imina, su proporción se mantiene prácticamente constante y no se produce mayor eliminación de nitrógeno superficial por hidrólisis de los grupos imina a grupos carbonilo.

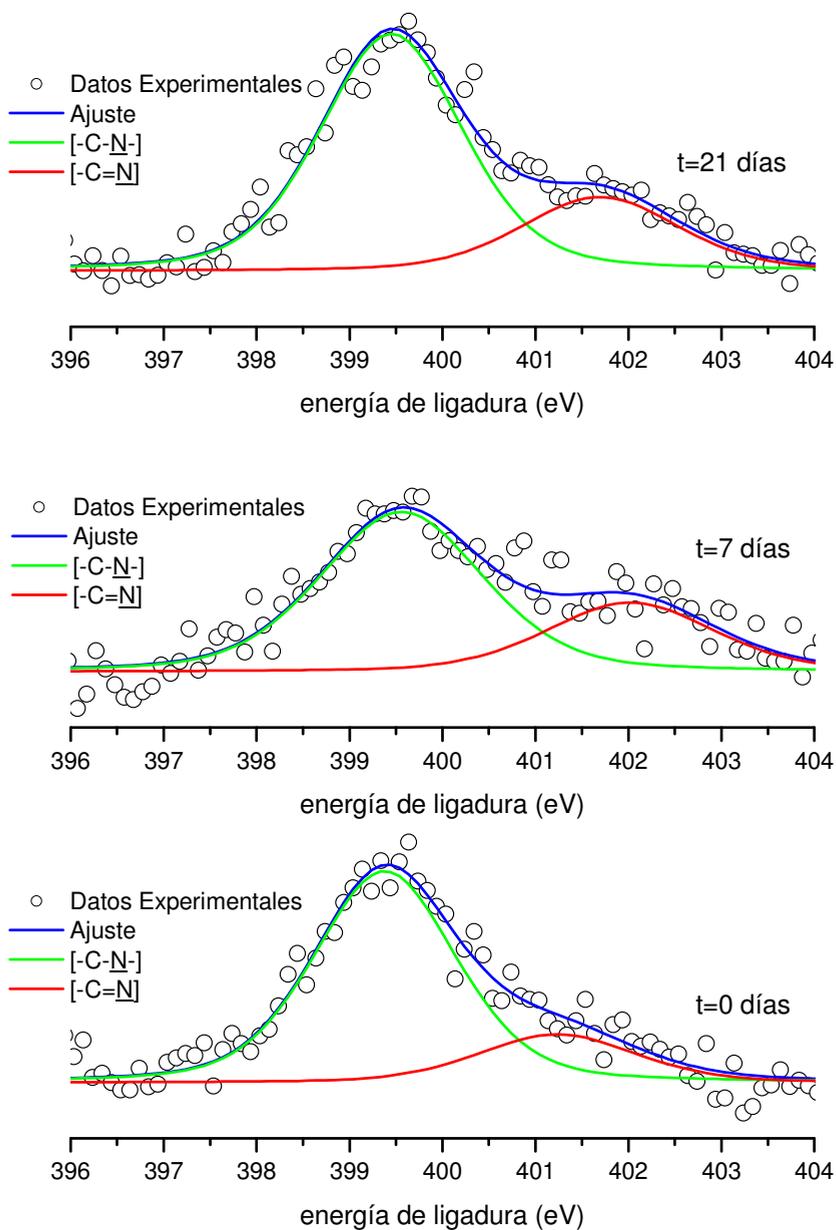


Figura 74. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.

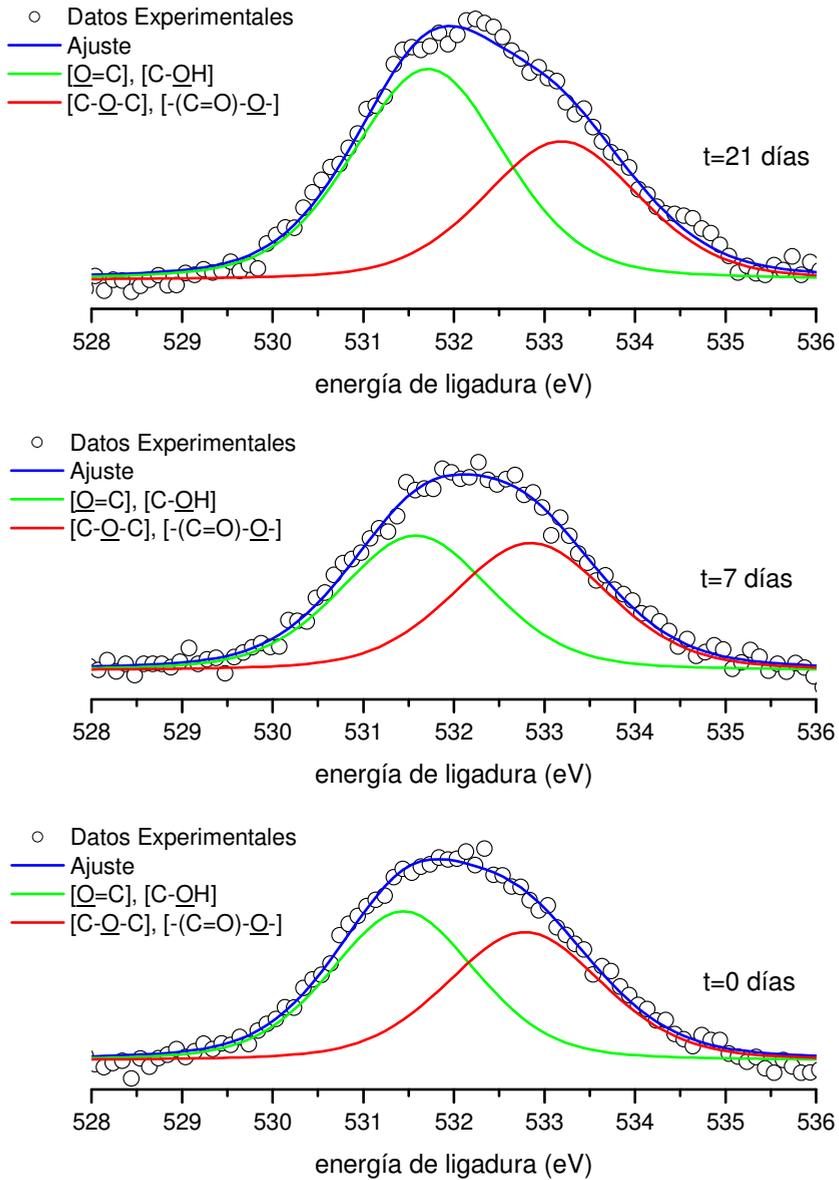


Figura 75. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.

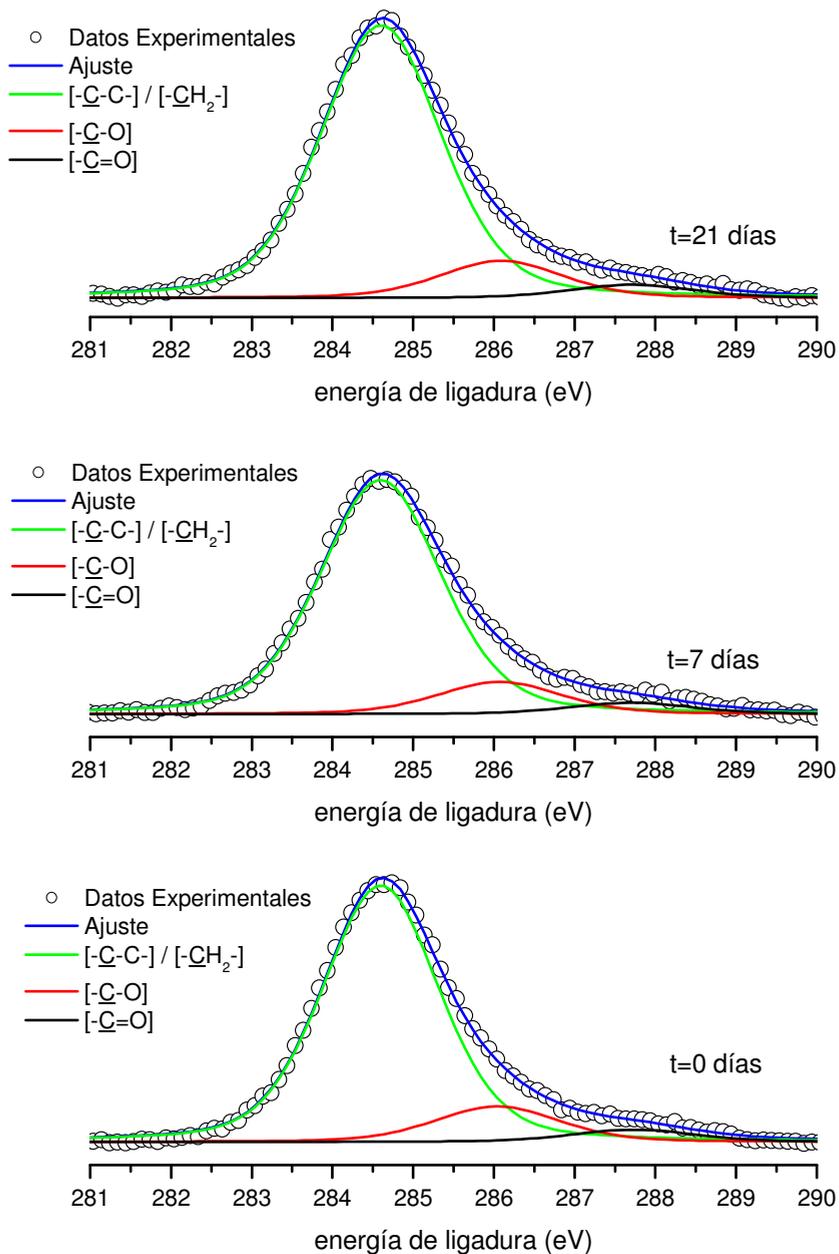


Figura 76. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.

Tabla 32. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	N _(I)				N _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	399,4	3.807,2	1,8	79,7	401,2	872,0	2,0	20,3
7	399,6	2.879,3	2,1	69,1	402,0	1.247,2	2,1	30,9
21	399,5	4.267,3	1,8	74,2	401,7	1.333,3	2,0	25,8

El espectro de alta resolución del pico O 1s se puede descomponer en dos contribuciones: O_(I) con una energía de ligadura en torno a 531,5 eV que engloba especies del tipo [-C=O], [-C-OH], y un segundo pico O_(II) con energía de ligadura superior en torno a 532,9 eV que se asigna a especies de mayor polaridad como grupos carboxílicos y éster [-C(=O)-O] y principalmente grupos éter [-C-O-C-]. La proporción de las diferentes especies se mantiene prácticamente constante lo cual indica que no hay cambios significativos en la funcionalización de la superficie (Tabla 33).

Estos resultados están en concordancia con los expuestos previamente relativos a la variación de la componente polar de la energía superficial que prácticamente no varía en estas condiciones de envejecimiento.

Tabla 33. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	O _(I)				O _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	531,4	10.601,7	1,9	52,0	532,8	9.139,4	2,0	48,0
7	531,6	9.584,2	2,0	50,6	532,9	9.069,6	2,0	49,4
21	531,7	14.976,0	12,0	59,6	533,2	9.859,3	2,0	40,4

De la misma manera que se ha descrito anteriormente, la deconvolución del pico C 1s se puede resolver en 3 contribuciones: un primer pico, C_(I) con energía de ligadura en torno a 284,6 eV correspondiente a especies del tipo [-C-C-] y [-CH₂-], un segundo pico, C_(II) con energía de ligadura situada en torno 286,0 eV atribuible a especies del tipo [-C-O] y un tercer pico, C_(III) con una energía de ligadura en torno a 287,7 eV que se asigna a grupos

carbonilo [$-\underline{C}=O$]. La contribución relativa de cada uno de estos picos se mantiene prácticamente invariable a lo largo del ciclo de envejecimiento en aire tal y como se aprecia en la Tabla 34. De la misma manera que se ha descrito anteriormente, el pico $C_{(I)}$ también engloba la contribución de los grupos amina (energía de ligadura 285,8 eV) y el pico $C_{(III)}$ engloba la contribución de los grupos imina (energía de ligadura 287 eV); ahora bien, al tratarse de contribuciones de baja intensidad y que se mantienen constantes no se ha llevado a cabo la deconvolución de los picos correspondientes ya que las energías de ligadura están muy solapadas a los grupos que contienen oxígeno que son los que participan de forma activa en el proceso de funcionalización.

Tabla 34. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 ($t=60$ s; $P=150$ W).

Tiempo envejec (días)	$C_{(I)}$			$C_{(II)}$			$C_{(III)}$		
	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM
0	284,6	55.664,3	1,7	286,0	7.722,4	1,8	287,7	2.668,3	1,8
7	284,6	50.786,2	1,8	286,1	6.966,6	1,8	287,7	2.452,4	1,8
21	284,6	71.007,0	1,8	286,1	9.669,5	1,8	287,7	3.446,4	1,8

Tabla 35. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 ($t=60$ s; $P=150$ W).

Tiempo de envejecimiento (días)	% $C_{(I)}$ [$-C-C-$], [$-CH_2-$]	% $C_{(II)}$ [$-C-O$]	% $C_{(III)}$ [$-C=O$]
0	83,5	12,3	4,2
7	84,1	11,8	4,1
21	84,1	11,7	4,2

Con todo ello, se puede afirmar que el proceso de envejecimiento en aire ocurre en muy poca extensión. Prácticamente no se producen cambios en la composición del material y los resultados ofrecidos por el análisis XPS están en concordancia con los obtenidos en la variación de ángulos de contacto y energías superficiales donde la componente polar prácticamente no varía en dicho ciclo.

B. Análisis XPS del proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T = 23 °C; Hr = 50%).

Como se ha visto anteriormente, el envejecimiento en aire se produce de forma muy lenta. El análisis XPS de las superficies envejecidas ha permitido corroborar el hecho de que no se produzca una variación importante de la componente polar de la energía superficial. Ahora bien, el envejecimiento en aire está sujeto a cambios de temperatura y de humedad relativa que pueden incidir de forma favorable o desfavorable en el proceso de envejecimiento: si los niveles de humedad son elevados, el agua puede reaccionar con la superficie e incrementar la humectabilidad, reduciendo, de esta manera la extensión del fenómeno de recuperación hidrofóbica. Los cambios de temperatura también pueden afectar ya que en ambientes térmicos elevados el proceso se acelera mientras que en ambientes fríos el proceso de envejecimiento se ralentiza. Por ello, se ha llevado a cabo el proceso de envejecimiento en condiciones de temperatura y humedad relativa correspondientes al acondicionamiento de muestras (temperatura = 23 °C; humedad relativa = 50 %).

De la misma manera que se ha observado anteriormente, el proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento se lleva a cabo de forma muy lenta. En la Tabla 36 se muestran los resultados relativos a la composición superficial y ratios de oxidación de las muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento. Se puede apreciar una ligera disminución del porcentaje de oxígeno pero que no es de gran magnitud (inferiores al 12 %); de esta manera, el envejecimiento en cámara de acondicionamiento se produce de forma similar a la del envejecimiento en aire pero en condiciones perfectamente controladas.

Tabla 36. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Tiempo de envejecimiento (días)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
0	85,1	11,1	3,8	0,13	0,04
7	86,3	10,8	2,9	0,12	0,03
21	86,7	9,7	3,6	0,11	0,04

El ratio de oxidación O/C de la capa polimérica depositada mantiene buenos niveles (el ratio de oxidación inicial de 0,13 se reduce a valores del orden de 0,11) mientras que el ratio N/C se mantiene constante con valores del orden de 0,04. Este hecho apoya los

resultados obtenidos referentes a los ángulos de contacto y evolución de la energía superficial con sus componentes polar y dispersiva. El film mantiene buenas propiedades humectantes en almacenamiento en cámara de acondicionamiento y la velocidad a la que transcurre dicho proceso es muy lenta.

La Figura 77 muestra de forma comparativa los espectros XPS de baja resolución de los films de polipropileno tratados con plasma de baja presión con mezcla $\text{CH}_4\text{-O}_2$ a lo largo de diferentes momentos en el proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento. Se aprecian los picos correspondientes a la transición C 1s (285 eV), O 1s (533 eV) y N 1s (399 eV). De forma cualitativa no se aprecian diferencias significativas.

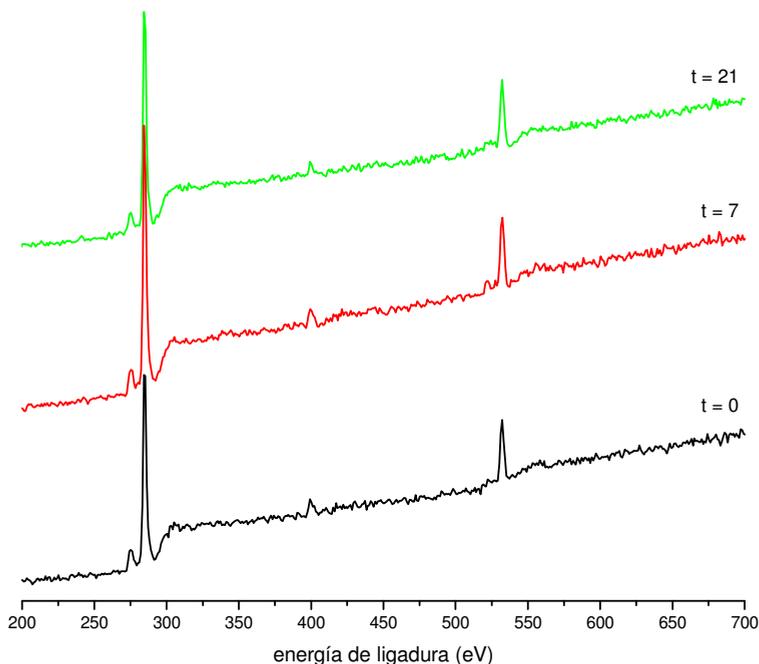


Figura 77. Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

En la Figura 78, Figura 79 y Figura 80 se muestran de forma comparativa los espectros XPS de alta resolución junto con la deconvolución para los picos N 1s, O 1s y C 1s. La observación de estos gráficos pone de manifiesto de forma cualitativa que el proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento no produce cambios de gran magnitud en la funcionalización del material. No obstante, como se ha podido comprobar en relación al envejecimiento en aire, el envejecimiento en cámara de acondicionamiento es algo

superior. Ello puede deberse a que en el proceso de envejecimiento en aire, las condiciones ambientales cambian ligeramente a lo largo del día y a lo largo del ciclo de envejecimiento; en este sentido, en determinados momentos la temperatura puede ser inferior a 23°C y puede que haya mayores niveles de humedad. Estos fenómenos retardan el proceso de recuperación hidrofóbica o bien lo contrarrestan, de tal manera que los efectos globales del envejecimiento en aire son algo inferiores a los obtenidos en cámara de acondicionamiento.

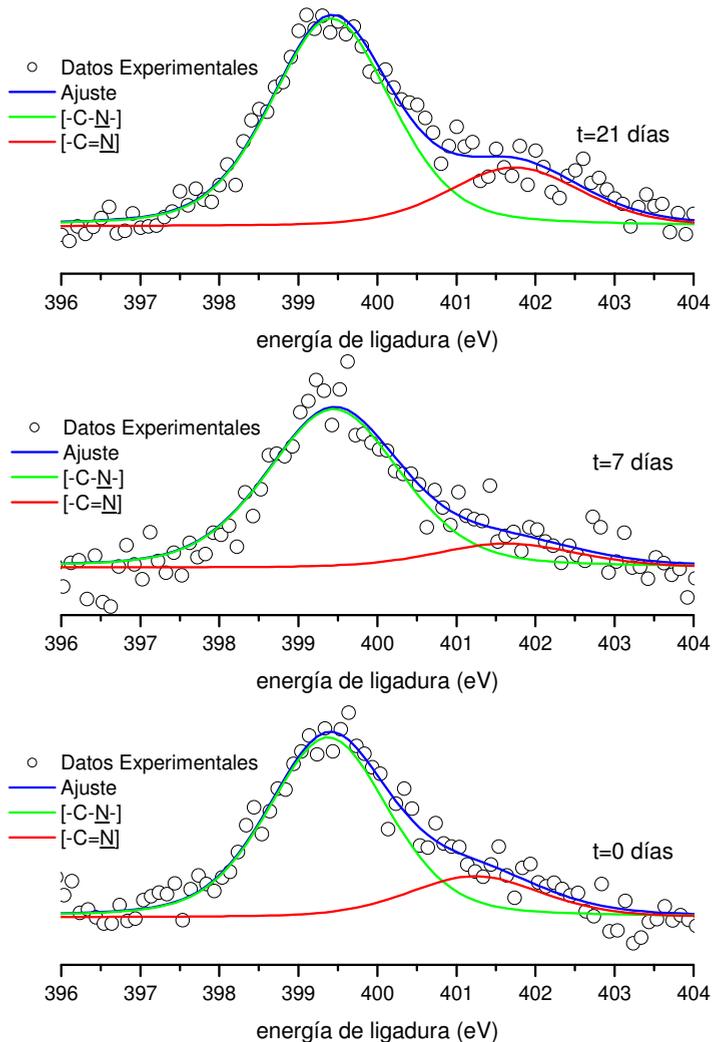


Figura 78. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

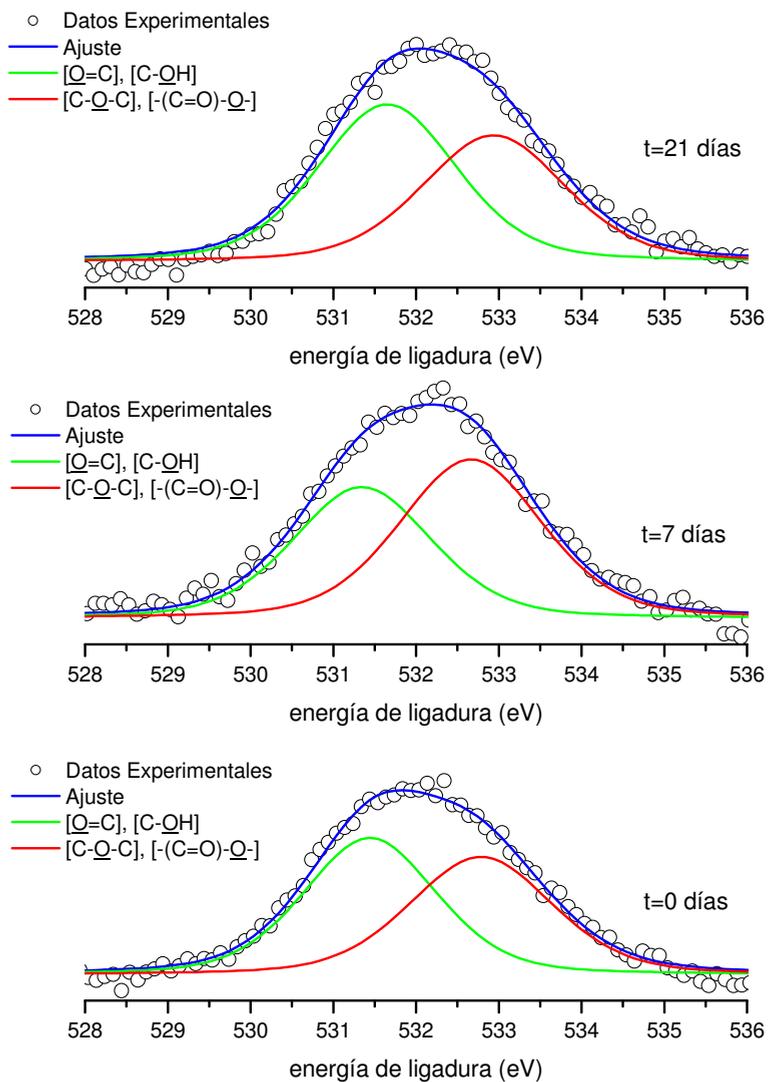


Figura 79. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

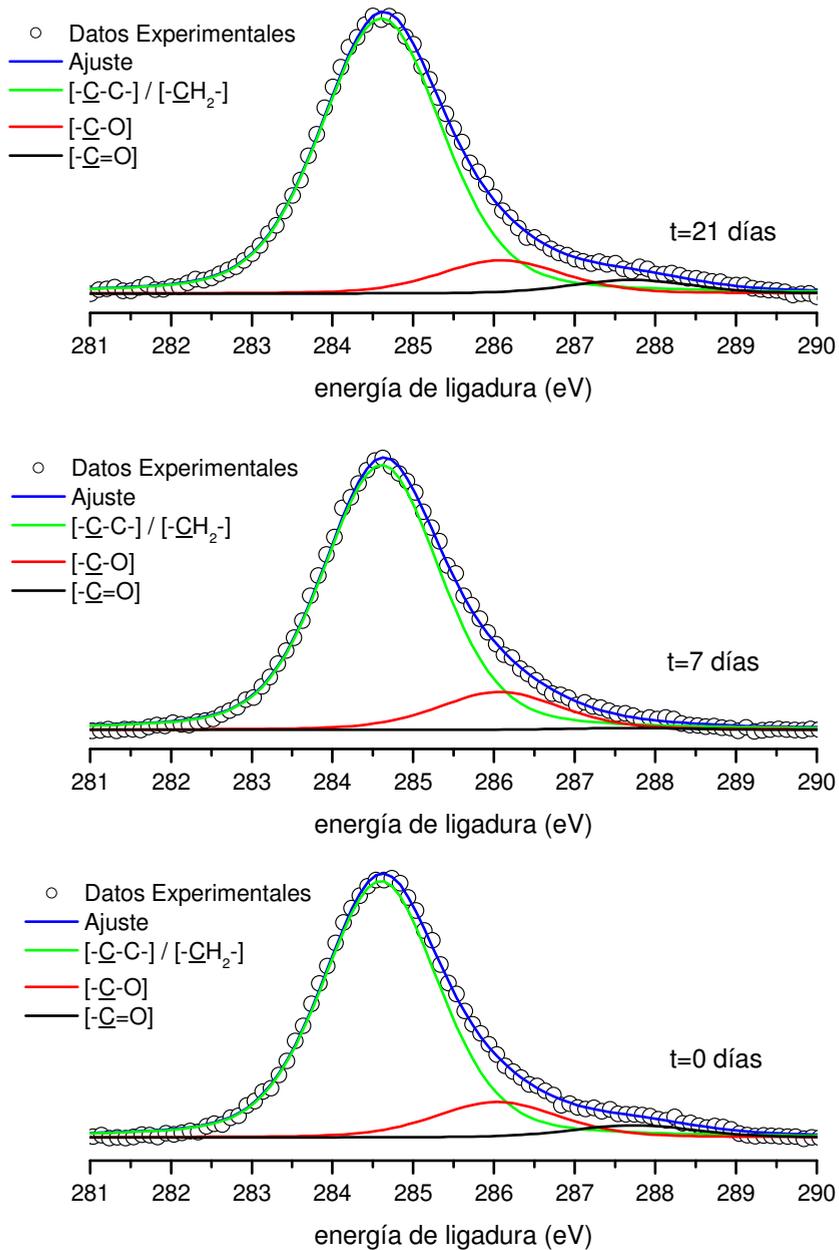


Figura 80. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

En la Tabla 37, Tabla 38, Tabla 39 y Tabla 40 se muestran los resultados correspondientes a la deconvolución de los picos relativos a las transiciones N 1s, O 1s y C 1s. La asignación

de energías de ligadura es similar a la descrita anteriormente tanto para el nitrógeno, oxígeno y carbono.

En lo referente a los resultados obtenidos para el pico N 1s (Tabla 37), destacar que la especie predominante es la de tipo amina con valores entre 80-85 % del total mientras que los grupos imina se mantienen en valores bajos. De forma global, la cantidad de nitrógeno presente en la superficie no varía y se mantiene en valores muy bajos.

Tabla 37. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	N _(I)				N _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	399,4	3.807,2	1,8	79,7	401,2	872,0	2,0	20,3
7	399,4	3.350,1	2,0	86,1	401,6	510,4	2,1	13,9
21	399,4	4.396,0	1,8	76,0	401,7	1.248,8	2,0	24,0

En lo referente a la deconvolución del pico O 1s (Tabla 38), destacar que ambos tipos de contribuciones se mantienen en equilibrio con valores en torno al 50 % para los grupos tipo hidroxilo y carbonilo y para los grupos éter.

Tabla 38. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	O _(I)				O _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	531,4	10.601,3	1,9	52,0	532,8	9.139,4	2,0	48,0
7	531,3	10.180,5	2,0	44,5	532,7	12.313,1	2,0	55,5
21	531,7	12.191,2	2,0	54,7	532,9	9.795,7	2,0	45,3

En lo referente a la deconvolución del pico C 1s, destacar que no se aprecian cambios significativos en el largo plazo; los valores bajos correspondientes a los grupos carbonilo para un tiempo de envejecimiento de 7 días se pueden atribuir al proceso matemático de

deconvolución; de cualquier manera, la suma de las contribuciones de los carbonos $C_{(I)}$ y $C_{(III)}$ mantiene una buena relación con el material sin envejecer.

De manera global, los resultados obtenidos mediante análisis XPS de las superficies envejecidas en cámara de acondicionamiento demuestran que dicho proceso de recuperación hidrofóbica se produce de una manera algo más rápida que en el envejecimiento en aire sin condiciones controladas, pero aún así, la durabilidad del tratamiento es bastante buena en comparación con otros tipos de plasma. El hecho de que presente mayor durabilidad el envejecimiento en aire puede deberse a que las ligeras variaciones de humedad y temperaturas inferiores a 23°C retardan el proceso de envejecimiento, de ahí que el tratamiento con plasma muestre mayor durabilidad en aire que en cámara de acondicionamiento.

Tabla 39. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 ($t=60$ s; $P=150$ W).

Tiempo envejec (días)	$C_{(I)}$			$C_{(II)}$			$C_{(III)}$		
	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM
0	284,6	55.664,2	1,7	286,0	7.722,6	1,8	287,7	2.668,5	1,8
7	284,6	69.005,5	1,7	286,1	9.873,2	1,8	287,7	459,6	1,8
21	284,6	71.686,3	1,8	286,1	8.715,0	1,8	287,7	3.593,5	1,8

Tabla 40. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 ($t=60$ s; $P=150$ W).

Tiempo de envejecimiento (días)	% $C_{(I)}$ [-C-C-], [-CH ₂ -]	% $C_{(II)}$ [-C-O]	% $C_{(III)}$ [-C=O]
0	83,5	12,3	4,2
7	86,3	13,0	0,7
21	85,2	10,5	4,3

C. Análisis XPS de envejecimiento en cámara climática (T = 50 °C; Hr = 40%).

El estudio de la evolución de los ángulos de contacto y energías superficiales ha puesto de manifiesto que el envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento es muy similar, no observándose una pérdida de propiedades humectantes significativa y, en consecuencia, el film mantiene unas buenas propiedades humectantes. Dicho estudio también puso de manifiesto que el envejecimiento en cámara climática con condiciones térmicas más agresivas (50 °C) acelera de forma considerable el proceso de recuperación hidrofóbica en tanto en cuanto la temperatura facilita la movilidad de especies de bajo peso molecular y la reordenación de los grupos polares.

Los efectos macroscópicos son evidentes a través de la observación del incremento de los ángulos de contacto y la consiguiente pérdida de energía superficial. No obstante, estos cambios macroscópicos están íntimamente ligados a cambios en la superficie del material envejecido en cámara climática. En la Tabla 41 se muestra la composición de la superficie del film de polipropileno, obtenida mediante análisis XPS en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento en cámara climática.

Se aprecia claramente una reducción del contenido en oxígeno con la correspondiente reducción del grado de oxidación de la superficie; el ratio de oxidación O/C pasa de valores del orden de 0,13 a valores de 0,09 mientras que el ratio N/C se mantiene prácticamente constante. En este sentido, cabe pensar que el efecto de la temperatura es negativo en la durabilidad del tratamiento en tanto en cuanto facilita la difusión de cadenas de bajo peso molecular hacia la superficie y al mismo tiempo acelera el proceso de reordenamiento de los grupos polares depositados durante el tratamiento con plasma.

Tabla 41. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática.

Tiempo de envejecimiento (días)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
0	85,1	11,1	3,8	0,13	0,04
7	87,5	8,4	4,1	0,10	0,04
21	89,0	7,8	3,2	0,09	0,04

La Figura 81 muestra de forma comparativa los espectros XPS de baja resolución de los films de polipropileno tratados con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ a lo largo de

diferentes momentos en el proceso de envejecimiento en cámara climática con 50 °C de temperatura y 40 % de humedad relativa. Se aprecian los picos correspondientes a la transición C 1s (285 eV), O 1s (533 eV) y N 1s (399 eV).

De forma cualitativa, se aprecia una reducción en la contribución del oxígeno tal y como se ha podido comprobar en la Tabla 41, debido a los procesos de migración de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) y reordenamiento de grupos polares, ambos procesos acelerados por la temperatura.

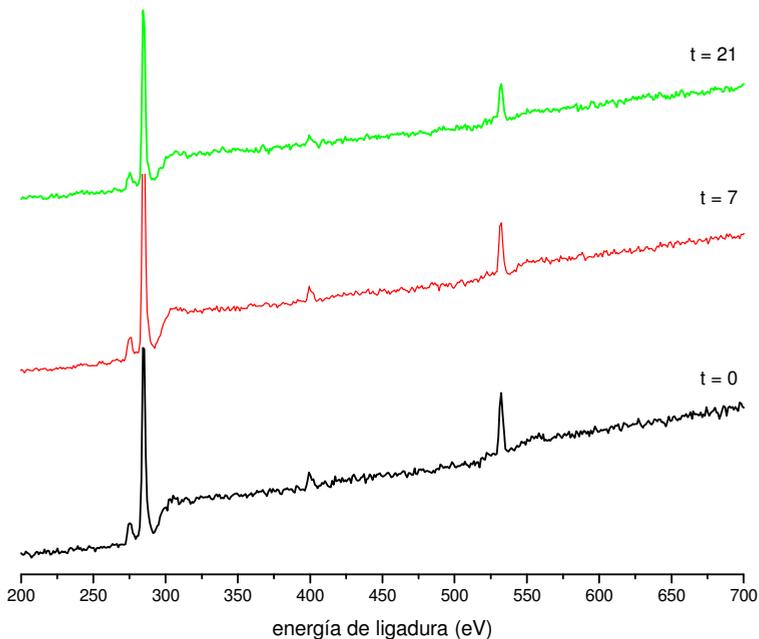


Figura 81. Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.

En la Figura 82, Figura 83 y Figura 84 se muestran de forma comparativa los espectros XPS de alta resolución junto con la deconvolución para los picos N 1s, O 1s y C 1s. La observación de estos gráficos pone de manifiesto de forma cualitativa que el proceso de envejecimiento en cámara climática produce cambios algo más apreciables en la superficie del film de polipropileno.

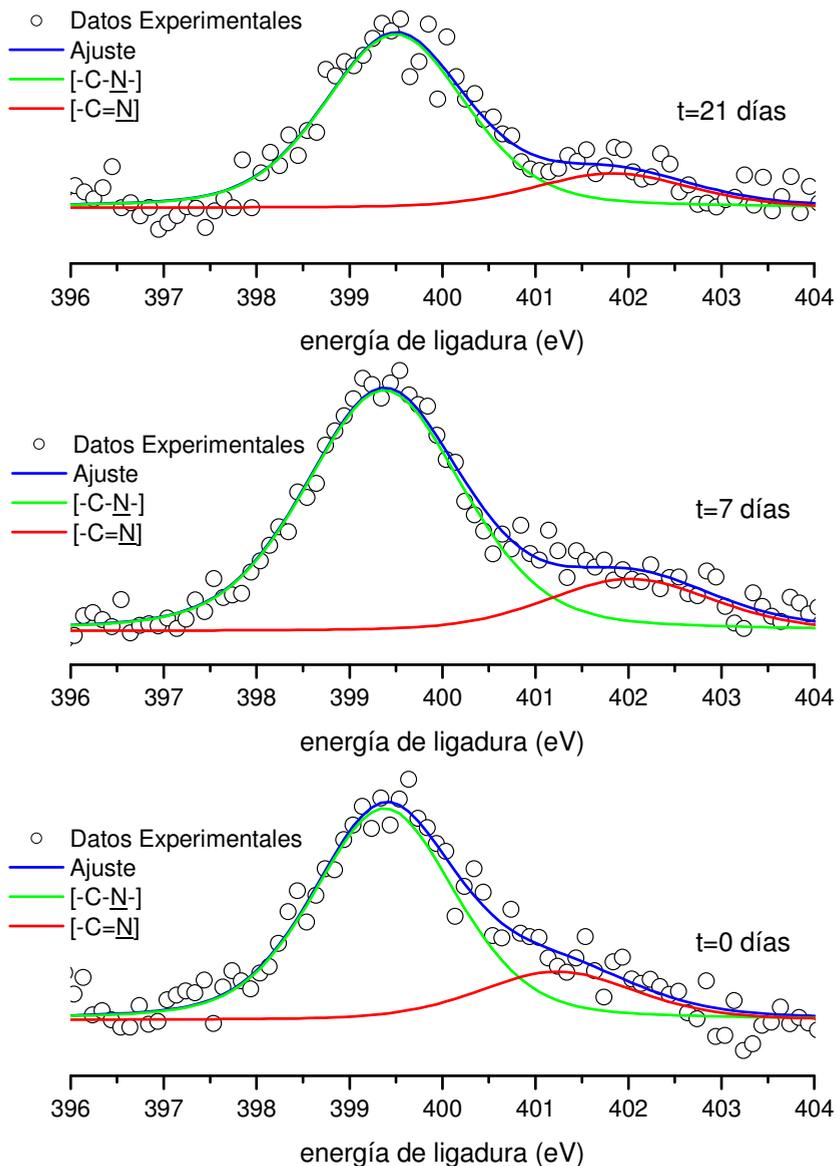


Figura 82. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.

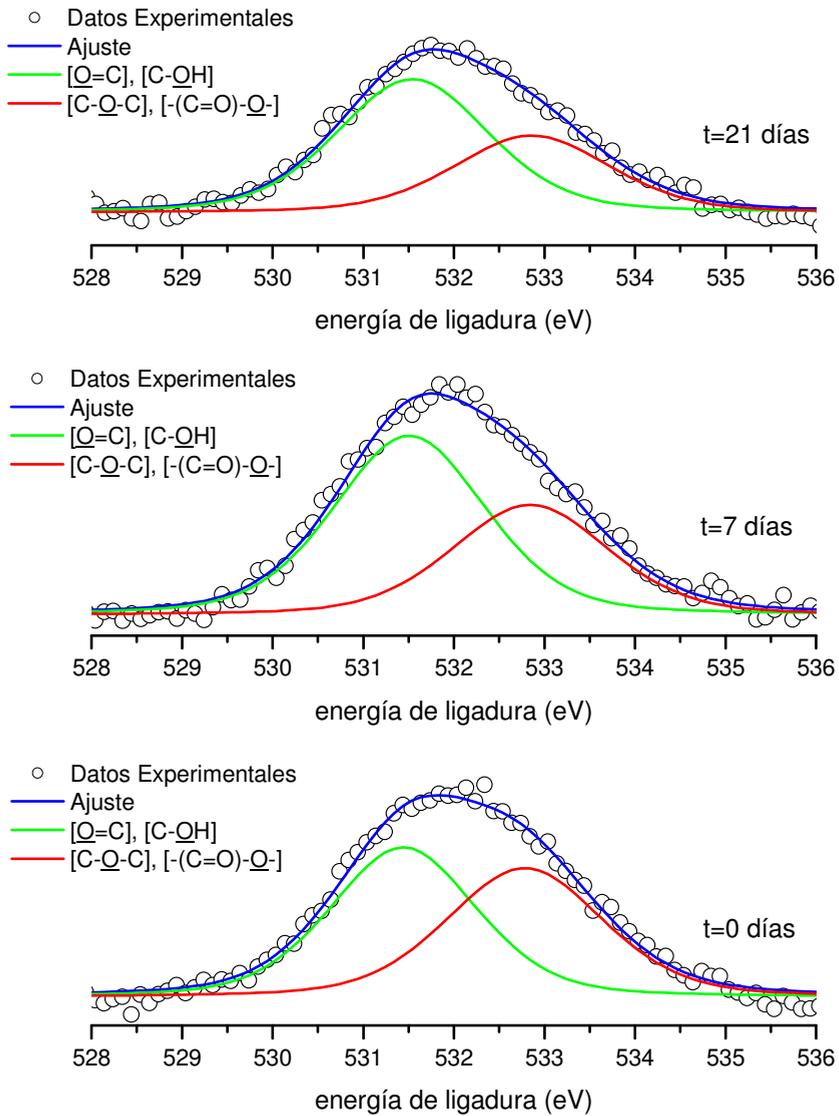


Figura 83. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($t=60$ s; $P=150$ W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.

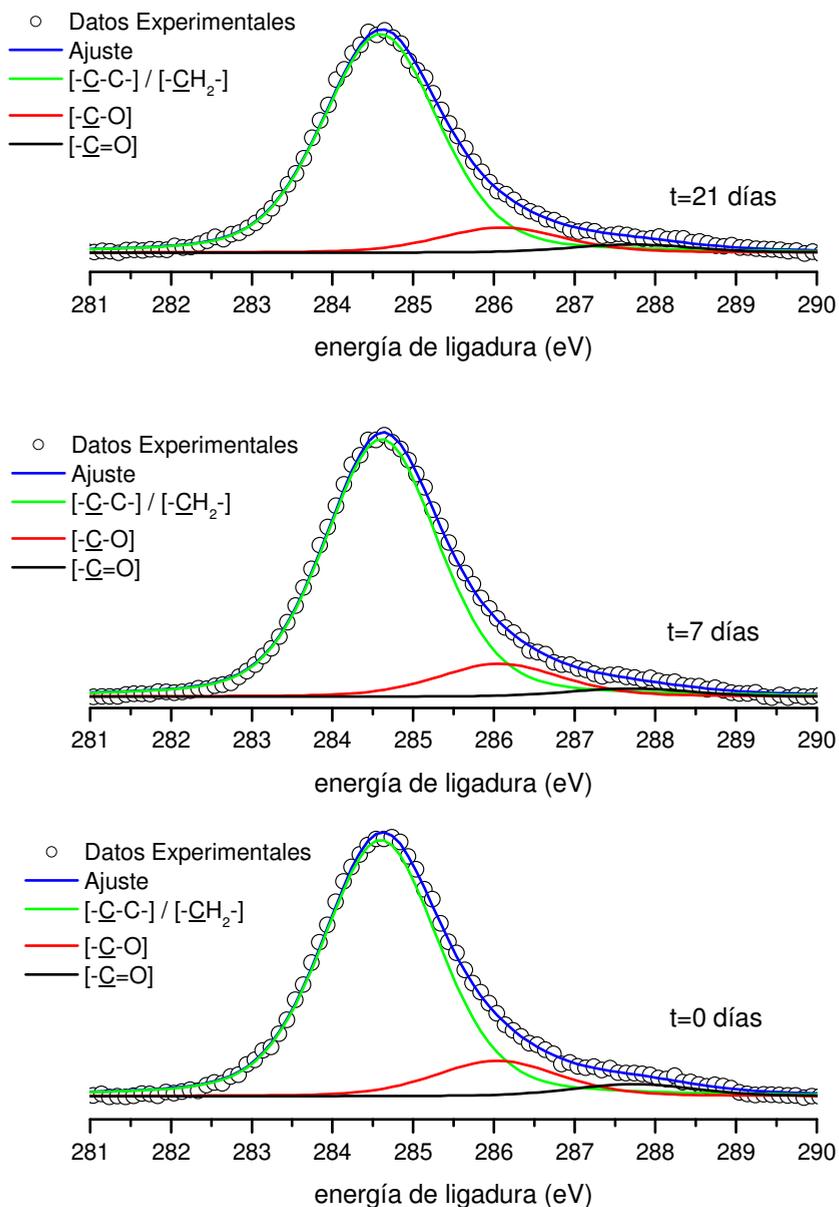


Figura 84. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.

En la Tabla 42, Tabla 43, Tabla 44 y Tabla 45 se muestran los resultados correspondientes a la deconvolución de los picos relativos a las transiciones N 1s, O 1s y C 1s. La asignación

de energías de ligadura es similar a la descrita anteriormente tanto para el nitrógeno, oxígeno y carbono.

Tabla 42. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	N _(I)				N _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	399,4	3.807,2	1,8	79,7	401,2	872,0	2,0	20,3
7	399,4	7.219,6	2,0	81,3	402,0	1.567,7	2,1	18,7
21	399,5	3.122,3	1,8	81,9	401,8	621,31	2,0	18,1

Tabla 43. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	O _(I)				O _(II)			
	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	531,4	10.601,3	1,9	52,0	532,8	9.139,4	2,0	48,0
7	531,5	17.669,8	2,0	61,2	532,8	10.882,4	2,0	38,8
21	531,5	8.219,3	2,0	62,7	532,9	4.754,9	2,0	37,3

Tabla 44. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W).

Tiempo envejec (días)	C _(I)			C _(II)			C _(III)		
	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM	E. lig. (eV)	Altura	FWHM
0	284,6	55.664,2	1,7	286,0	7.722,1	1,8	287,7	2.668,3	1,8
7	284,6	114.473,2	1,7	286,1	14.632,6	1,8	287,7	3.648,5	1,8
21	284,6	56.950,7	1,7	286,1	6.563,4	1,8	287,7	2.152,0	1,8

Al igual que en los casos observados anteriormente, en lo referente a los resultados obtenidos para el pico N 1s (Figura 82), merece la pena destacar que la especie predominante es la de tipo amina con valores en torno al 80 % del total mientras que los grupos imina se mantienen en valores bajos (inferiores al 20 %). Por su parte, en lo referente a la deconvolución del pico O 1s (Figura 83), destacar un ligero incremento de especies menos oxidadas (tipo hidroxilo) en relación a los grupos carbonilo. En lo relativo a la deconvolución del pico C 1s (Figura 84) destacar que se aprecia una ligera

disminución de la contribución de los grupos carbonilo; de cualquier manera, la suma de las contribuciones de los carbonos $C_{(II)}$ y $C_{(III)}$ muestra una reducción en relación al material sin envejecer, lo cual es indicativo de pérdida de actividad superficial.

Tabla 45. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH_4-O_2 ($P=150$ W; $t=60$ s).

Tiempo de envejecimiento (días)	% $C_{(I)}$ [-C-C-], [-CH ₂ -]	% $C_{(II)}$ [-C=O]	% $C_{(III)}$ [-C=O]
0	83,5	12,3	4,2
7	85,3	11,8	2,9
21	86,0	10,5	3,5

De los resultados obtenidos, se puede concluir que el envejecimiento en cámara climática, con temperaturas del orden de los 50°C con ambientes no excesivamente húmedos (40% de humedad relativa), contribuyen a acelerar el proceso de envejecimiento asociado a la recuperación hidrofóbica. Este proceso, íntimamente ligado al reordenamiento de los grupos polares con el tiempo así como la migración hacia la superficie de especies de bajo peso molecular (LMWOM) se ve favorecido por las temperaturas elevadas y ambientes con baja humedad. En este sentido, se puede concluir que a pesar de conseguir depositar una capa de polímero polar sobre la superficie del film de polipropileno, parte de la humectabilidad se pierde como consecuencia de las temperaturas elevadas, contribuyendo, de esta manera, a disminuir la durabilidad del tratamiento.

4.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Respecto a la modificación de la humectabilidad en diferentes condiciones de envejecimiento

Los resultados de ángulos de contacto para los cuatro líquidos considerados experimentan un ligero incremento a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento en aire.

Respecto a la energía superficial en el envejecimiento al aire, la componente dispersiva disminuye ligeramente durante las dos primeras semanas para después estabilizarse, tendencia similar a la de la energía superficial total, que disminuye un 8 % en las dos primeras semanas y sólo un 3 % durante la tercera. La componente polar por su parte sólo disminuye ligeramente en la tercera semana.

Para el envejecimiento del film de PP en cámara de acondicionamiento, se ha considerado su estudio a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%. Los valores de ángulos de contacto presentan un comportamiento similar al observado en el envejecimiento al aire. Experimentan un incremento para todos los líquidos a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, siendo el mayor en el caso del diiodometano (80 % para tres semanas) y el menor (21%) para el glicerol.

Igualmente, la energía superficial disminuye ligeramente hasta las dos semanas de envejecimiento (20%) para posteriormente suavizarse (2%). En cuanto a su componente polar, disminuye hasta un 12% para tres semanas, mientras que la componente dispersiva disminuye un 28%.

En cuanto al envejecimiento en cámara climática, se ha realizado con unas condiciones de temperatura de 50°C y una humedad relativa del 40%. Los resultados obtenidos para ángulos de contacto muestran un incremento para los cuatro líquidos pero dicho incremento no se estabiliza a las tres semanas de envejecimiento. Los incrementos de ángulo de contacto son superiores a los obtenidos para los mismos líquidos en envejecimientos en aire y cámara de acondicionamiento (llegando al 88% para diiodometano y al 20% para el glicerol).

Para el envejecimiento en cámara climática, el descenso de la energía superficial a las tres semanas es considerable (30% la componente polar, 24% la dispersiva y 26% la total) pero se observa una tendencia a la estabilización de los valores para los tiempos más elevados.

En resumen, el análisis de la variación ángulos de contacto y energías superficiales muestra una pérdida de propiedades humectantes similar para las muestras envejecidas en aire y en cámara de acondicionamiento. Además, para estos envejecimientos se observa una tendencia asintótica de estabilización para tiempos superiores a dos semanas y los valores de energía superficial tras tres semanas de envejecimiento no muestran valores significativamente bajos (buena durabilidad).

En cambio, las muestras envejecidas en cámara climática muestran una peor respuesta al envejecimiento:

- descenso continuado de la energía superficial, lo que hace prever que continuará descendiendo para tiempos mayores de envejecimiento.
- componente dispersiva con tendencia a la disminución al aumentar el tiempo de envejecimiento en cámara climática y acondicionamiento (en aire sólo ligero descenso 8 %).

- doble descenso de la componente polar para tres semanas, 30%, frente al 15 % en aire y cámara de acondicionamiento.

Esta pérdida de propiedades humectantes más acusada para el envejecimiento en cámara climática es debida a que las altas temperaturas por una parte, aceleran los procesos de difusión facilitando la migración de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) en la superficie del film que pueden llegar a variar la topografía superficial y de este modo disminuir la rugosidad existente tras el tratamiento en plasma. Por otra parte, facilitan la reordenación de los grupos polares disminuyendo dichos grupos en la superficie y por tanto acelerando el proceso de recuperación hidrofóbica, que en cualquier caso es menor que en otros plasmas como O₂, N₂,....

Respecto al estudio del efecto del envejecimiento mediante técnicas espectroscópicas.

En los espectros FTIR-ATR de los films de PP tratados con plasma CH₄-O₂ y envejecidos tanto al aire, como en cámara de acondicionamiento como en cámara climática a diferentes tiempos, se observa una tendencia similar de descenso (leve en aire y cámara de acondicionamiento y más acusado en cámara climática) en la intensidad de los picos de grupos funcionales activados con el tratamiento con plasma, es decir de grupos funcionales con presencia de O₂ (especialmente hidroxilo (O-H), carbonilo (C=O) y éster (C-O) situados a 3200 cm⁻¹, 1647 cm⁻¹ y 1166 cm⁻¹ respectivamente).

Durante la primera semana se produce una pérdida de intensidad de picos en mayor medida que para mayores tiempos de envejecimiento. Comportamiento que coincide con el obtenido tras el análisis del efecto del envejecimiento sobre la energía superficial del film. Sin embargo, en el caso de envejecimiento en cámara climática, la reducción de intensidad es más acusada que en los otros dos envejecimientos, y como consecuencia una mayor pérdida de grupos funcionales en la superficie que provocarán una disminución de energía superficial. Este comportamiento es coherente con el observado en la energía superficial, donde se producía una mayor recuperación hidrofóbica en el envejecimiento con cámara climática. Esto es debido al efecto de la temperatura que acelera los procesos de difusión propios del envejecimiento en plasma, potenciando el reajuste especies activas en la superficie hacia el interior y el reordenamiento de grupos polares que hace disminuir los grupos funcionales donde se encuentra presente el oxígeno.

El análisis XPS de las muestras envejecidas en aire tanto durante un tiempo de de 21 días muestra prácticamente inalterables los valores de la composición superficial: %C (aprox.85%), %O (aprox. 11%), %N (aprox. 3,5%), ratio O/C (aprox. 0,13) y ratio N/C

aprox. 0,04), lo cual es indicativo de que la componente polar no varía excesivamente en este período de tiempo, ofreciendo, en consecuencia, una buena durabilidad. Esto es coherente con lo que se ha visto anteriormente: el envejecimiento en aire se produce de forma muy lenta, de forma que a los 21 días del ciclo de envejecimiento el material mantiene en gran parte las propiedades humectantes conseguidas durante el tratamiento con plasma.

En cuanto a los grupos que contienen N, las proporciones se mantienen constantes tras el envejecimiento, siendo los grupos amina ($N_{(I)}$, $[-\underline{N}-C-]$) los predominantes antes y después del envejecimiento (70-80%) y los grupos imina ($N_{(II)}$, $[-\underline{N}=\underline{C}-]$) el resto. También se mantienen constantes los grupos que contienen carbono ($C_{(I)}$: $[-\underline{C}-C-]$ y $[-\underline{C}H_2-]$; $C_{(II)}$: $[-\underline{C}-O]$ y $C_{(III)}$: grupos carbonilo $[-\underline{C}=\underline{O}]$). En cuanto a los grupos que contienen oxígeno, la tendencia es similar, se mantienen constantes ($O_{(I)}$: $[-C=\underline{O}]$, $[-C-\underline{O}H]$; $O_{(II)}$ y especies de mayor polaridad como grupos carboxílicos y éster $[-(C=O)-\underline{O}]$ y principalmente grupos éter $[-C-\underline{O}-C-]$. Esto indica que no hay cambios significativos en la funcionalización de la superficie y está en concordancia con los resultados previos relativos a la variación de la componente polar de la energía superficial que prácticamente no varía en estas condiciones de envejecimiento.

Hay que tener en cuenta que el proceso de recuperación hidrofóbica está íntimamente ligado a los procesos de difusión de cadenas de bajo peso molecular y reordenamiento de grupos polares hacia el interior y la velocidad de estos fenómenos está regida por el tiempo y la temperatura (además de otras variables como la naturaleza de la atmósfera). En este sentido, el almacenamiento a temperatura ambiente, no provoca cambios significativos en la humectabilidad y la composición de la superficie se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclo de envejecimiento.

Con todo ello, se puede afirmar que el proceso de envejecimiento en aire ocurre en muy poca extensión. Prácticamente no se producen cambios en la composición del material y los resultados ofrecidos por el análisis XPS están en concordancia con los obtenidos en la variación de ángulos de contacto y energías superficiales donde la componente polar prácticamente no varía en dicho ciclo.

Al igual que en el envejecimiento al aire, el análisis XPS ha demostrado que el proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento se lleva a cabo de forma muy lenta, a pesar de controlar la humedad y temperatura cuyas variaciones podrían acelerar ó retrasar el proceso de recuperación hidrofóbica (condiciones controladas). En cuanto a los resultados relativos a la composición superficial (%C, %N, %O) y ratios de oxidación de las

muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento, sólo se aprecia una ligera disminución del porcentaje de oxígeno (que baja de 11 a 9,7% %) y del ratio O/C que baja a de 0,13 a 0,11. De esta manera, el envejecimiento en cámara de acondicionamiento se produce de forma similar a la del envejecimiento en aire pero en condiciones perfectamente controladas. Respecto a los diferentes grupos funcionales del N, C y O prácticamente se mantiene constantes las proporciones.

La observación de esos resultados indica, de forma cualitativa, que el envejecimiento en cámara de acondicionamiento no produce cambios de gran magnitud en la funcionalización del material manteniendo una buena durabilidad, sin embargo el envejecimiento es algo superior (más rápido) respecto a aire. Esto puede deberse a que en aire puede haber momentos en que la temperatura sea inferior a 23°C y la humedad superior, lo cual retrasaría el proceso de envejecimiento y, por tanto, la durabilidad sea ligeramente superior en el envejecimiento en aire.

El análisis XPS en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento en cámara climática pone de manifiesto una reducción del contenido en oxígeno en la superficie (el %O baja de 11 a 8% aprox. a las tres semanas y el ratio de oxidación O/C disminuye desde 0,13 a 0,09) mientras que el ratio N/C se mantiene constante en 0,4. Asimismo el %C aumenta, pasando del 85 al 89%.

En cuanto a los grupos funcionales, los de tipo amina (80%) predominan frente al tipo imina, los grupos menos oxidados (tipo hidroxilo) se incrementan frente a los grupos carbonilo y los grupos de $C_{(II)}$ y $C_{(III)}$ se reducen.

En este sentido, la actividad de la superficie disminuye y cabe pensar que el efecto de la temperatura es negativo en la durabilidad del tratamiento en tanto en cuanto facilita la difusión de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) hacia la superficie y al mismo tiempo acelera el proceso de reordenamiento de los grupos polares depositados durante el tratamiento con plasma. Es por ello que el envejecimiento en cámara climática con temperaturas de 50°C y 40% de humedad relativa (no excesivamente elevada) aceleran el envejecimiento asociado a la recuperación hidrofóbica y pese a depositar una capa de polímero polar sobre la superficie del film, una parte de la humectabilidad se pierde a causa de la temperatura y disminuye la durabilidad del tratamiento. Esto está en concordancia con el estudio de la evolución de los ángulos de contacto y energías superficiales.

4.4. EFECTO DEL PLASMA DE BAJA PRESIÓN DE CH₄-O₂ EN LAS PROPIEDADES HUMECTANTES Y DE ABSORCIÓN DE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.

En los apartados anteriores se ha llevado a cabo un estudio en gran profundidad sobre los efectos del plasma CH₄-O₂ sobre la estructura del polipropileno en forma de film polimérico. Estos apartados han servido de base para conocer con detalle los mecanismos de actuación del plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂.

Como se ha descrito anteriormente, el sector de la filtración, utiliza en gran medida sustratos textiles en forma de no tejidos. Dentro de las materias más empleadas, destaca el polipropileno debido a sus propiedades globales.

En este sentido, una vez conocidos con profundidad los mecanismos de actuación del plasma de CH₄-O₂, se procede a evaluar la influencia de este tipo de plasma sobre el comportamiento técnico de diferentes sustratos textiles de uso en aplicaciones para filtración, cubriendo un rango de gramajes para diferentes aplicaciones técnicas.

El objetivo central en este apartado es evaluar cómo influye el tratamiento con plasma en la mejora de las propiedades de absorción ya que estas son representativas de las propiedades de filtración. Para ello, se ha estructurado este apartado en tres grandes bloques:

- En primer lugar, se lleva a cabo un estudio de la influencia del tiempo de exposición de los diferentes sustratos de polipropileno al plasma de baja presión CH₄-O₂. Con ello se pretende evaluar la mejora en la humectabilidad conseguida con dicho tratamiento.
- En segundo lugar, se plantea validar la durabilidad de los efectos del plasma en función de las condiciones de almacenamiento.
- Por último, se lleva a cabo un estudio de la influencia del tratamiento con plasma CH₄-O₂ sobre algunas propiedades tecnológicas relacionadas con la capacidad de absorción y poder de filtración de los sustratos tratados.

4.4.1 OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A PLASMA DE BAJA PRESIÓN CH₄-O₂ APLICADO SOBRE SUBSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.

En este apartado se ha llevado a cabo el tratamiento superficial de no tejidos de polipropileno con diferentes gramajes con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ considerando como variable a optimizar el tiempo de exposición. Con ello se persigue conocer el tiempo de tratamiento óptimo para el cual, las propiedades humectantes de los diferentes sustratos mejoran de forma notable.

Se ha trabajado con 3 grados comerciales de no tejido cubriendo diferentes aplicaciones industriales (pañales, productos de higiene femenina, protectores de suelo de cultivo y filtros de piscina), yendo de menor a mayor gramaje, pero siendo en todos la permeabilidad y capacidad de transporte de líquido una propiedad fundamental del sustrato:

- No tejido spunbond de polipropileno 100%, (PEGATEX®S), empresa PEGAS NONWOVENS, s.r.o., República Checa. Color azul claro, gramaje 16,5 g·m⁻².



Figura 85. No tejido spunbond PP 100% 16,5 g·m⁻².

- No tejido spunbond de polipropileno 100%, (VICATEX®), VICATEX NV, S.L. empresa de Ontinyent (Valencia). Color blanco, gramaje 30 g·m⁻².



Figura 86. No tejido spunbond PP 100% 30 g·m⁻².

- No tejido spundbond de polipropileno 100%, de la casa MANATEX de BANYERES, empresa de Banyeres de Mariola (Alicante). Color blanco, gramaje 70 g·m⁻².



Figura 87. No tejido spundbond PP 100% 70 g·m⁻².

4.4.1.1 Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Pegatex®S.

Para evaluar la modificación de la humectabilidad, se han realizado medidas de ángulos de contacto (con diferentes líquidos de ensayo) sobre las muestras expuestas durante diferentes tiempos a la acción de plasma. Al tratarse de sustratos no tejidos, el ángulo de contacto varía con el tiempo (ángulo dinámico) y por ello, se han realizado las mediciones de los ángulos de contacto una vez los ángulos han alcanzado un valor estable (al cabo de 30 segundos). En la Tabla 46 se muestran los valores correspondientes a los ángulos de contacto para diferentes tiempos de exposición de los sustratos de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻², y para los diferentes líquidos de ensayo empleados.

Tabla 46. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) en sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g m⁻².

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	101,4	1,4	104,8	1,3	34,0	2,2	99,5	0,9
2	74,2	0,9	101,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
5	67,8	2,0	85,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	53,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	52,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	44,5	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0

Merece la pena destacar que el ángulo de contacto inicial es similar al de los films de polipropileno (superior a 100°) y éste mejora notablemente con el tratamiento con plasma. En el caso del agua como líquido de ensayo, el ángulo de contacto inicial se sitúa en valores en torno a $102,8^\circ$ y disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$, hasta alcanzar valores de 0° que se corresponden con una total absorción de la gota de agua por parte del no tejido de PP, mostrando una total humectabilidad.

Para el resto de los líquidos de ensayo, se aprecia un comportamiento similar; no obstante, como se trata de líquidos con diferentes constantes polares y dispersivas, la mojabilidad completa (ángulo de contacto = 0°) se alcanza antes o después que en el caso del agua (Figura 88). Si bien no se consigue la completa humectabilidad para todos los líquidos ensayados, se aprecia claramente que los valores de ángulo de contacto para cada uno de los líquidos de ensayo se mantienen prácticamente invariables a partir de un tiempo de tratamiento con plasma del orden de 10 min. No obstante, como se ha descrito anteriormente, con algunos líquidos (diiodometano y formamida) se alcanza la mojabilidad completa para valores de tiempo incluso inferiores.

Para determinar el tiempo de tratamiento óptimo se tendrá que recurrir al cálculo de las energías superficiales y determinar el valor mínimo de tiempo de exposición a partir del cual la energía superficial se estabiliza.

Ello se debe a que los valores de los ángulos de contacto de los diferentes líquidos, no solo dependen de las propiedades de la superficie sobre la cual se depositan, sino también, en gran medida de la naturaleza polar del líquido de ensayo. En este sentido, los valores de la energía superficial, calculados a partir de los ángulos de contacto de los diferentes líquidos de ensayo, son independientes de los líquidos y aportan una información importante para entender la mejora de las propiedades humectantes de los substratos tratados.

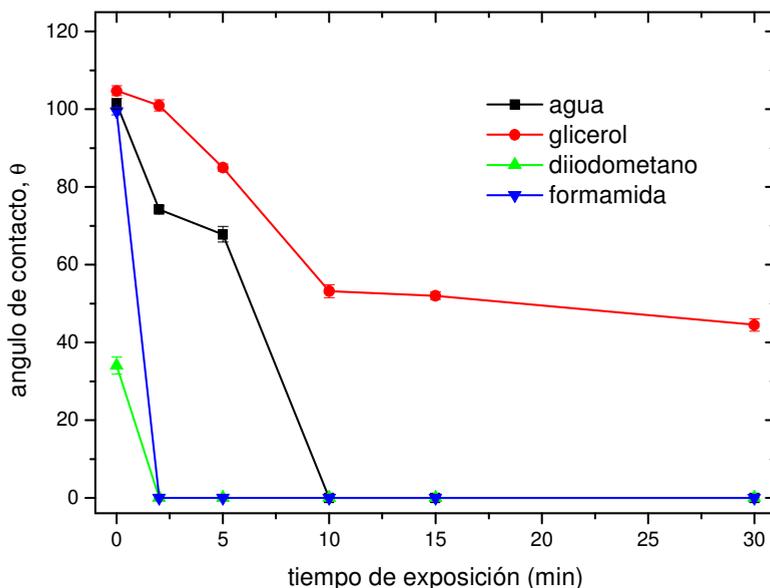


Figura 88. Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16 g·m⁻².

Teniendo en cuenta que el tratamiento se lleva a cabo sobre sustratos no tejidos, es interesante conocer los cambios que se producen en la morfología de la superficie de los no tejidos. Tal y como se ha descrito previamente, el tratamiento con plasma CH₄-O₂ da lugar a la formación de una fina capa orgánica funcionalizada sobre la superficie del polipropileno; por ello, cabe esperar una modificación de la topografía superficial de las fibras de polipropileno que forman el no tejido.

Además hay que tener en cuenta que durante el tratamiento con plasma, incluso en estas condiciones de baja presión (*"cold plasma"*), se produce un calentamiento del sustrato que puede afectar la estabilidad de los mismos. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre la morfología de los sustratos en función del tiempo de tratamiento con plasma de CH₄-O₂ y así poder estimar los efectos globales del plasma sobre la morfología del sustrato.

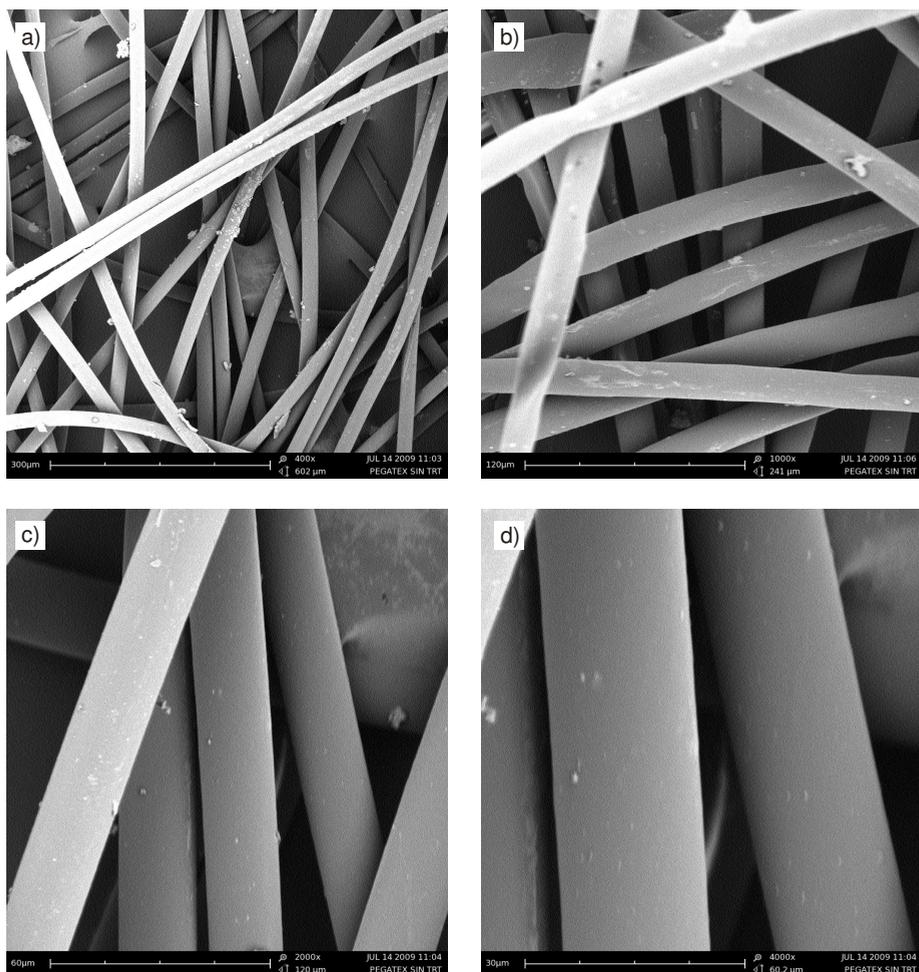


Figura 89. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ sin tratamiento con plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

En la Figura 89 se muestran diferentes microfotografías SEM correspondientes al sustrato de polipropileno no tejido Pegatex® con un gramaje bajo de $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, a diferentes aumentos. Para bajos aumentos (400x) se distingue claramente la morfología de este sustrato con una baja densidad.

A diferentes aumentos se aprecia una buena homogeneidad de las fibras de polipropileno y, a parte de algunas impurezas en la superficie, se puede distinguir una buena uniformidad en la superficie de las fibras individuales.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$, se aprecia con mayor claridad la presencia de zonas donde se ha producido el depósito en mayor extensión (Figura 90).

Hay que tener en cuenta que durante el proceso de tratamiento con plasma, compiten dos procesos:

- Abrasión superficial o “etching”. Este mecanismo es responsable de la pérdida de peso y modificación de la topografía superficial.
- Deposición o “plasmapolimerización” de la capa orgánica.

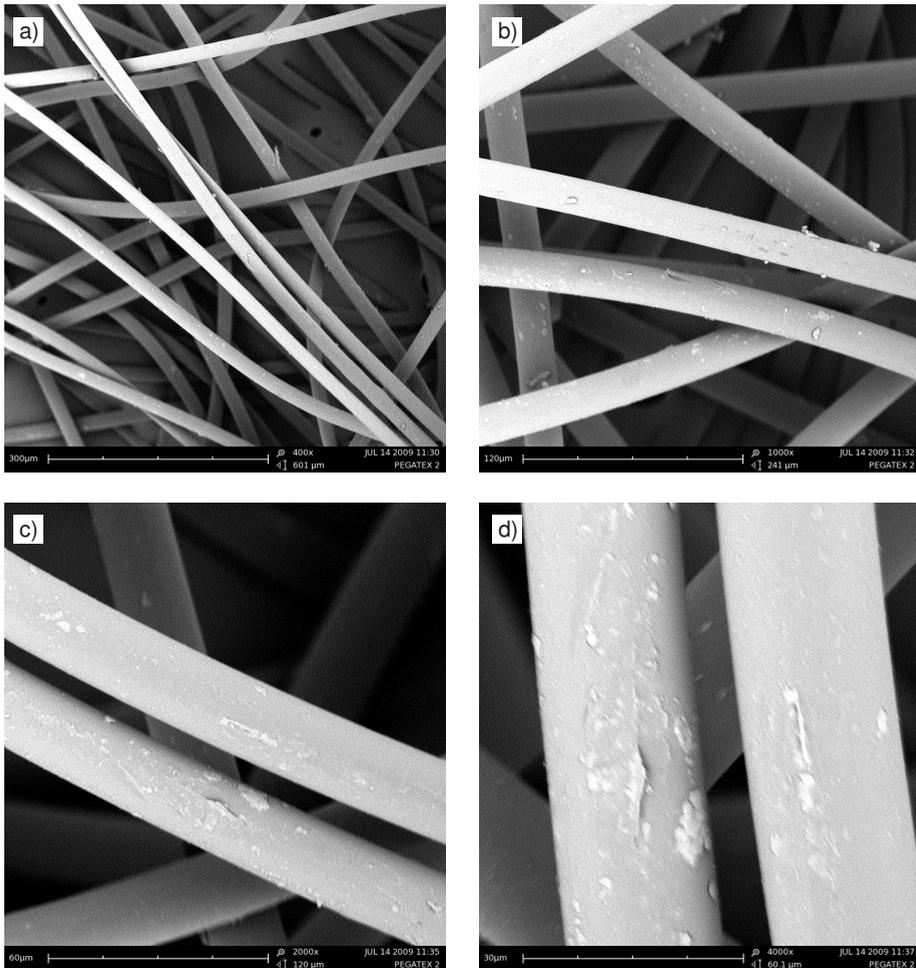


Figura 90. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=2 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Es precisamente la competencia de estos dos procesos la que da lugar a la modificación de la morfología de los sustratos de polipropileno no tejido. Así pues los procesos de

abrasión y deposición se producen de forma paralela. En la Figura 91 se aprecia claramente la modificación de la morfología. Incluso para bajos aumentos (400x) se distingue claramente la presencia de zonas o agregados de pequeñas dimensiones resultado de la acción del plasma durante un tiempo de 5 min.

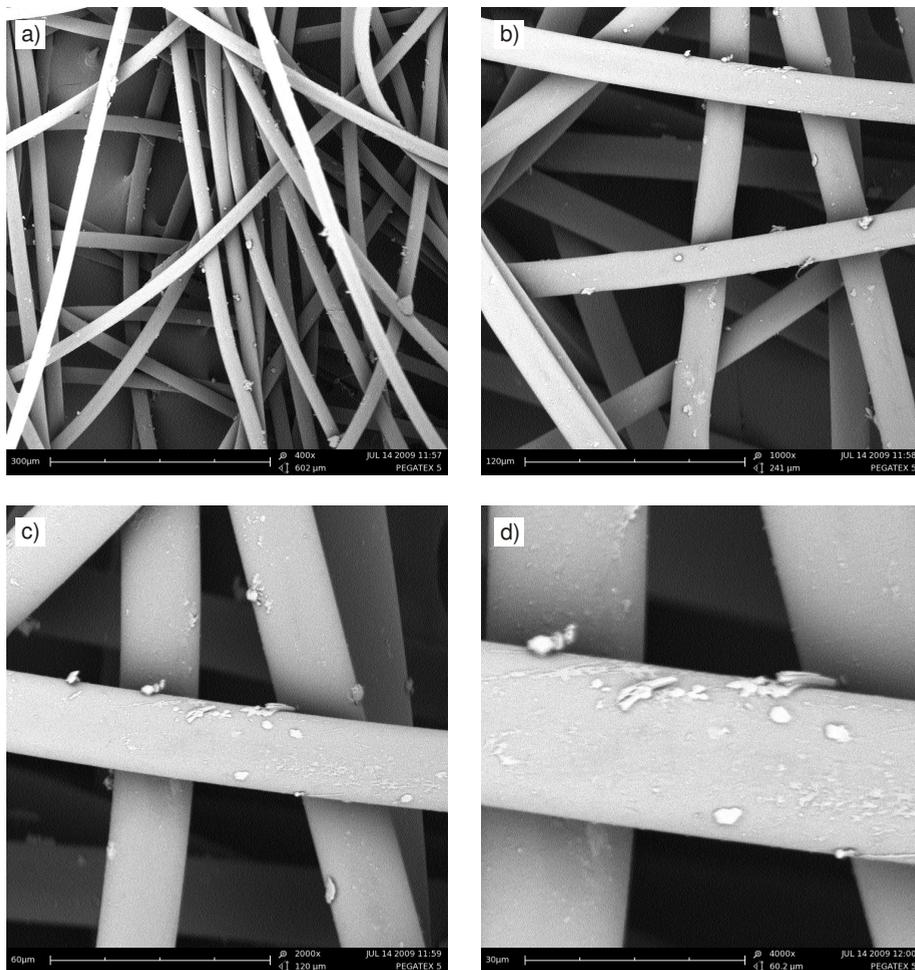


Figura 91. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=5 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Como se ha descrito en capítulos anteriores, las dimensiones de la capa depositada se enmarcan en el rango de los nanómetros, de tal manera que no se aprecia un engrosamiento de la sección de las microfibras de polipropileno; cabe esperar la formación de un recubrimiento homogéneo y, al mismo tiempo, la presencia de agregados

donde los efectos de la abrasión-deposición conducen a formas geométricas abultadas en forma de impureza.

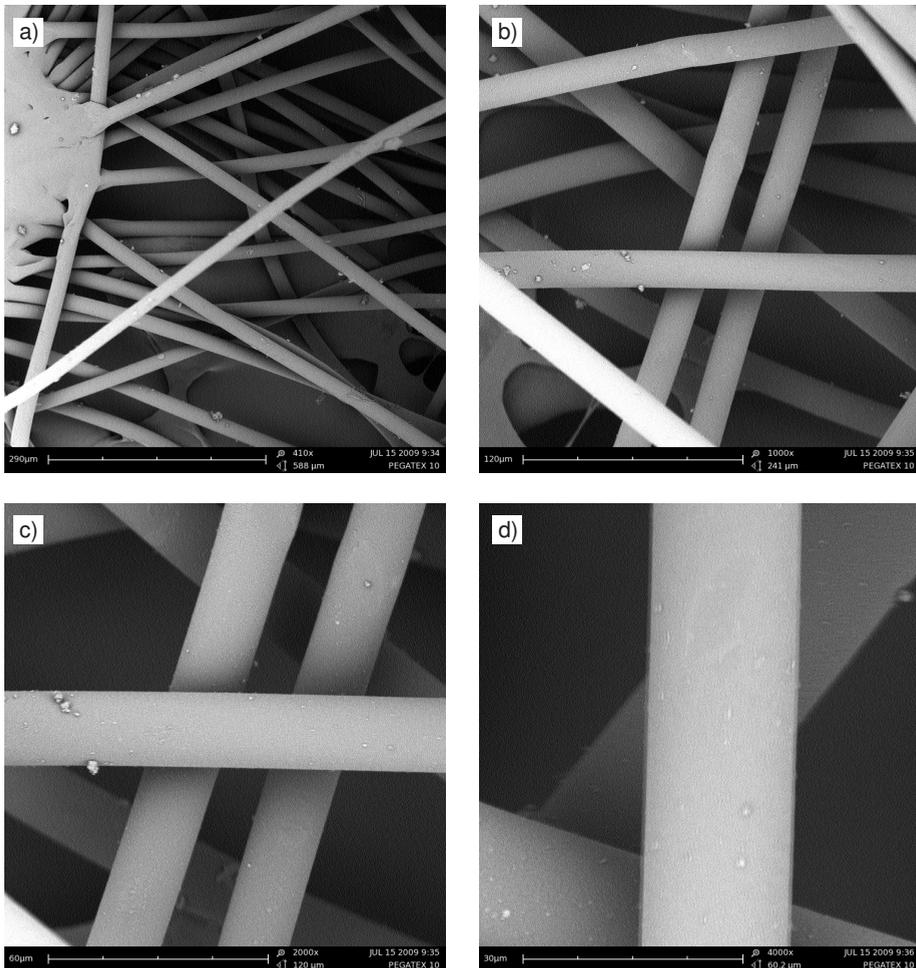


Figura 92. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

A partir de un tiempo de exposición al plasma de 10 min, ya no se producen cambios significativos en la morfología de los sustratos (Figura 92). Es importante tener en cuenta que este estudio no persigue profundizar en el mecanismo de deposición o plasmapolimerización ya que ha quedado ampliamente descrito en apartados anteriores. El objetivo de esta caracterización es comprobar la morfología de los sustratos

modificados y validar el tratamiento con plasma en tanto en cuanto no degrada (por calor) la morfología de los mismos.

Claramente se aprecia que, incluso para tiempos de exposición elevados (15 y 30 min, Figura 93 y Figura 94 respectivamente) no se aprecian cambios significativos en la morfología superficial de los substratos, indicando que incluso en tiempos elevados, el calor no degrada la superficie de los mismos.

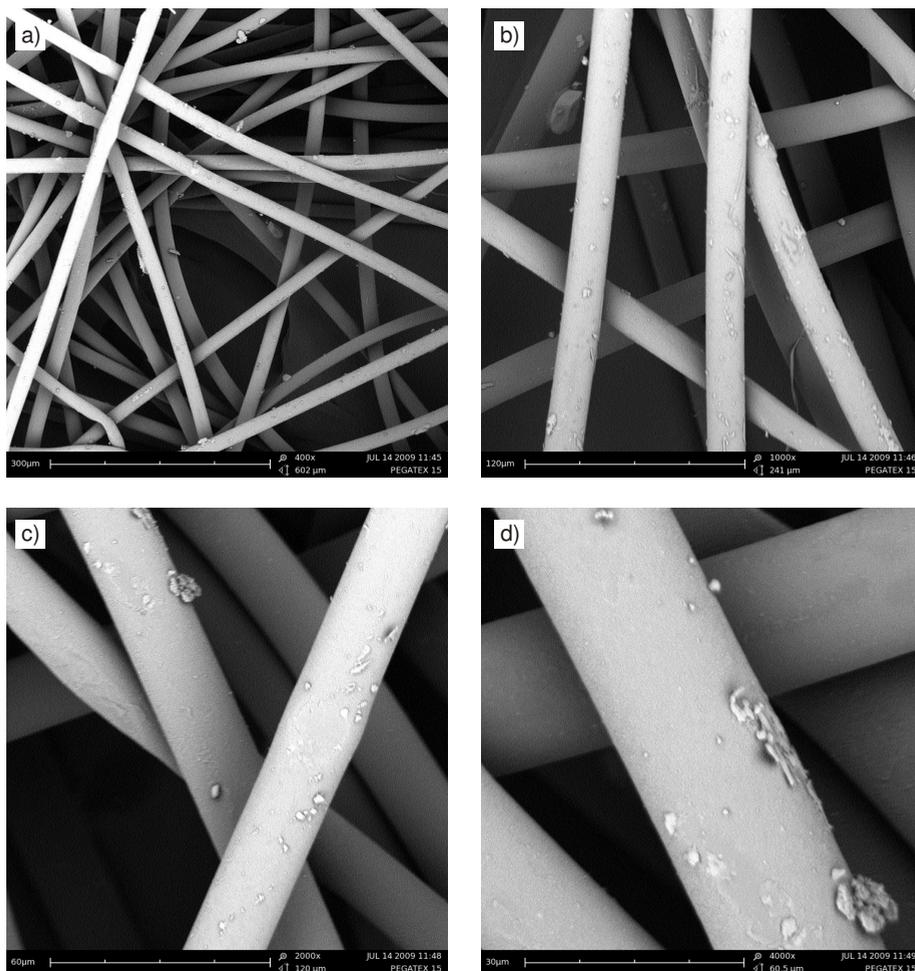


Figura 93. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=15 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

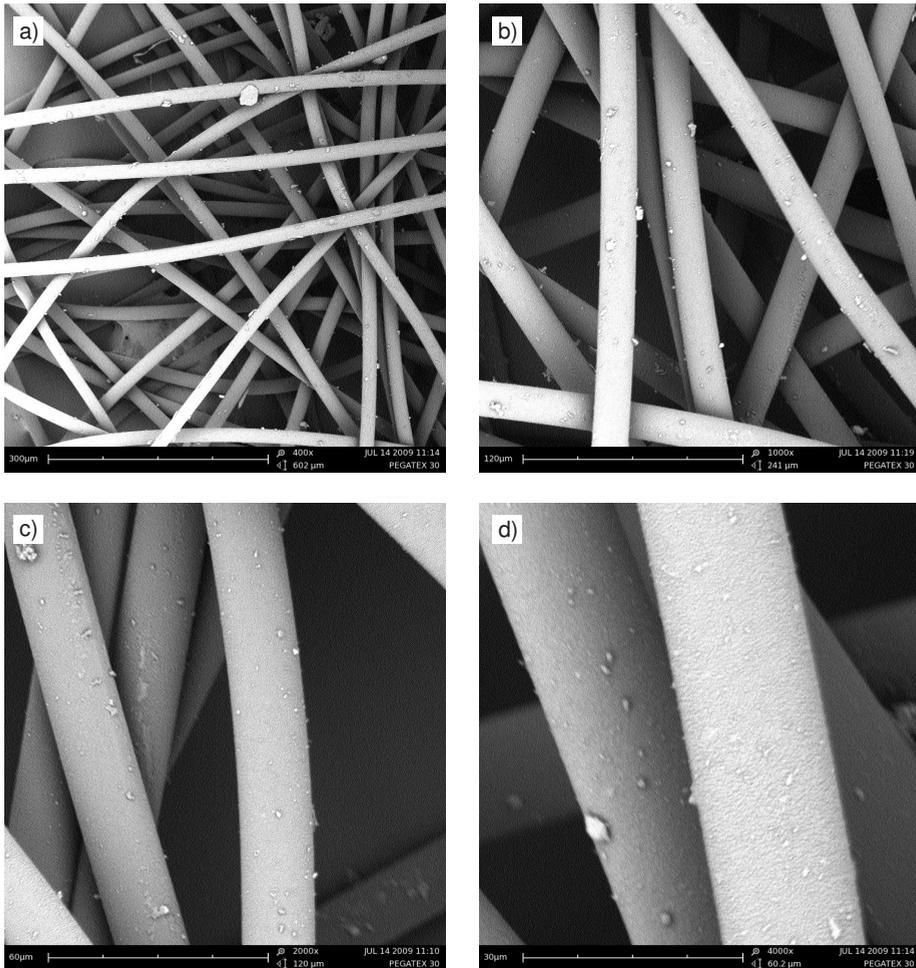


Figura 94. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=30 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

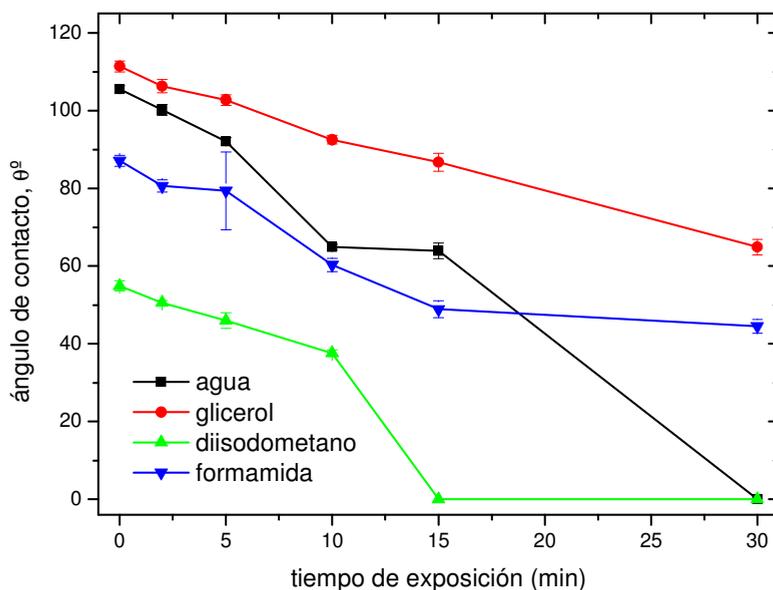
4.4.1.2 Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Vicatex®.

En relación al sustrato de polipropileno Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, se aprecia un comportamiento similar aunque la disminución de ángulos de contacto no es tan acusada como en el caso correspondiente a gramaje de $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (Tabla 47). Por otro lado, el tiempo requerido para alcanzar la máxima humectabilidad aumenta para los diferentes líquidos de ensayo; así, en el caso del agua como líquido de ensayo, el tiempo para conseguir la máxima humectabilidad es de 30 min.

Tabla 47. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W) en sustrato de PP Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	105,5	0,9	111,4	1,4	54,9	1,3	87,1	1,4
2	100,2	1,4	106,3	1,7	50,6	0,6	80,6	1,6
5	92,1	0,9	102,7	1,4	46,0	2,0	79,4	1,0
10	64,9	0,7	92,5	1,1	37,6	0,8	60,3	1,7
15	63,9	2,0	86,7	2,3	0,0	0,0	48,9	2,2
30	0,0	0,0	64,9	2,0	0,0	0,0	44,5	1,8

La representación gráfica de estos valores (Figura 95) muestra claramente las diferencias respecto a la evolución de los ángulos de contacto en el sustrato de polipropileno Pegatex® con un gramaje de $16,5$ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, donde se conseguía una total humectabilidad para la mayoría de los líquidos de ensayo para tiempos inferiores a 10 min. Se observa también una mejora de la humectabilidad (disminución de los ángulos de contacto) a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. No obstante, esta mejora es de menor magnitud que para gramajes más finos.

**Figura 95.** Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W) sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

A priori este material presentará propiedades de absorción inferiores al gramaje de $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. El estudio mediante microscopía electrónica (SEM) sobre los substratos Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con diferentes tiempos de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_4$ muestra un comportamiento similar al descrito anteriormente. El substrato sin tratar (Figura 96) muestra una excelente uniformidad en la morfología de las fibras. Lógicamente se aprecia una mayor cantidad de microfibras por unidad de área en tanto en cuanto, el gramaje es prácticamente el doble que el descrito anteriormente.

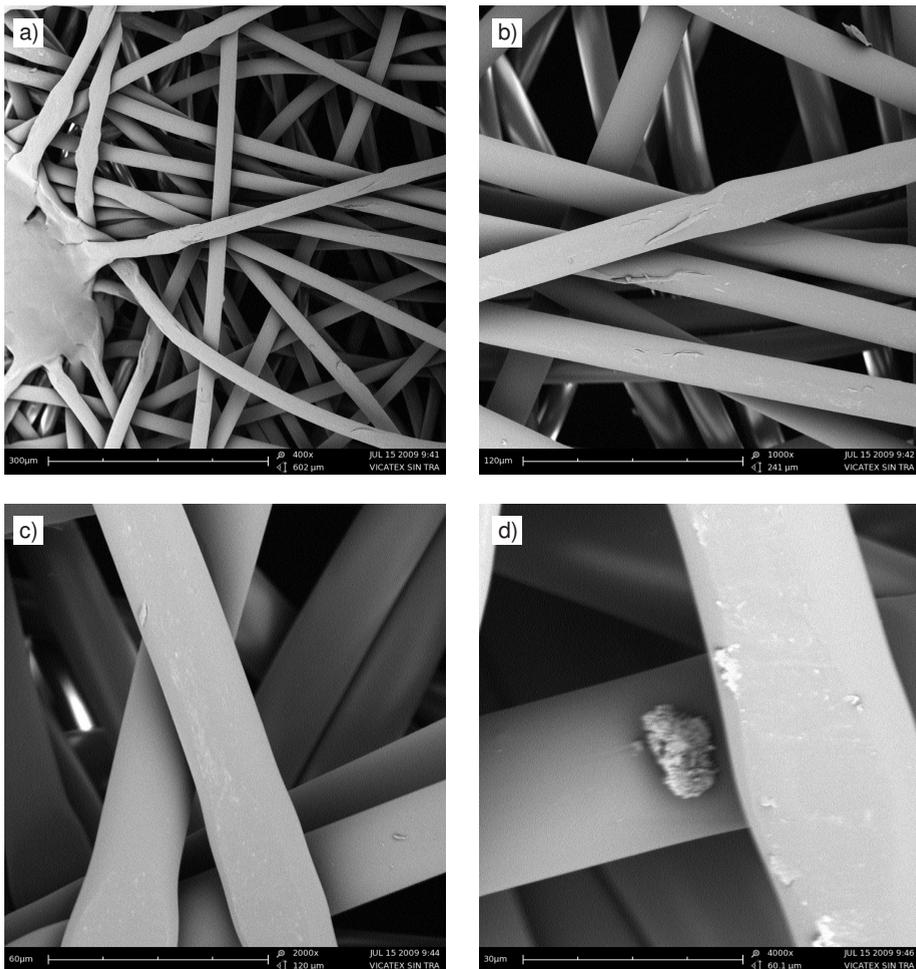


Figura 96. Microfotografías SEM de substrato de PP Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ sin tratamiento de plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Las fibras que forman la estructura del no tejido presentan buena homogeneidad y se distinguen algunas impurezas e irregularidades en algunas microfibras con diámetros entre 19-20 μm .

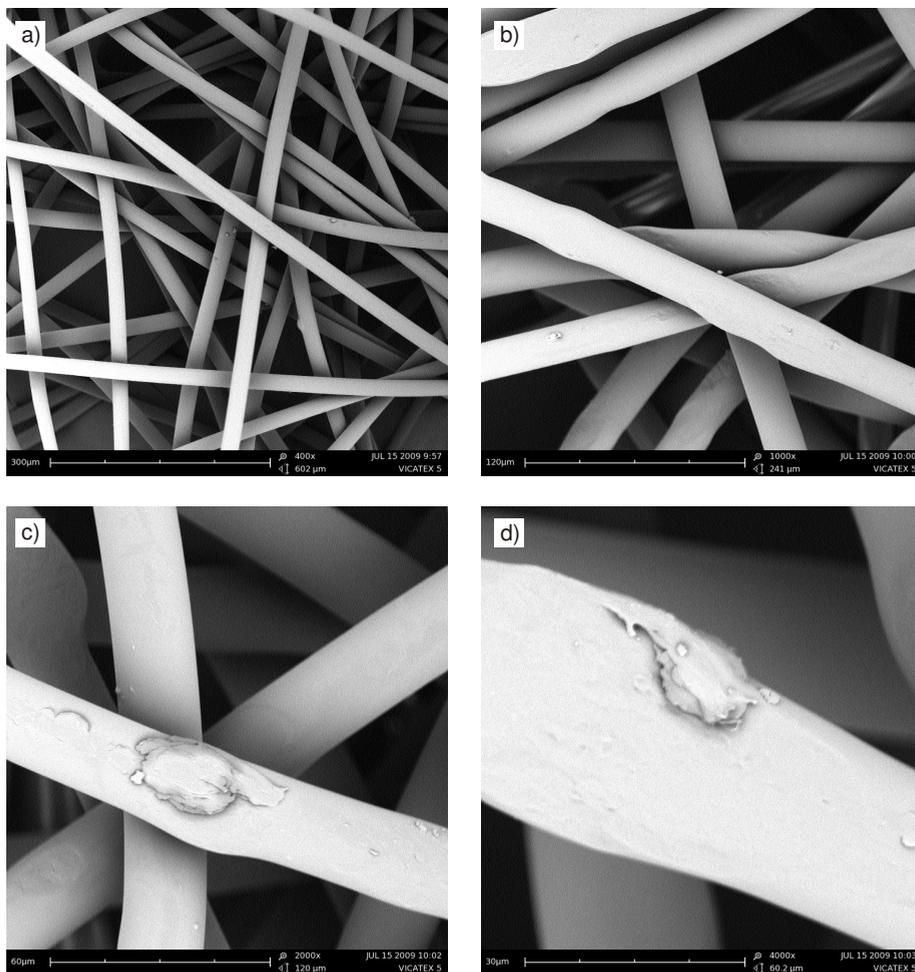


Figura 97. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$) ($t=2\text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

En las muestras de polipropileno no tejido Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ sometidas a tratamiento con plasma durante un tiempo de 2 min se aprecia una morfología similar (Figura 97). Los diámetros de las microfibras no se ven fuertemente afectados en tanto en cuanto el proceso de plasmapolimerización incide sobre unos cuantos nanómetros. Se aprecian algunas irregularidades y agregados. Los agregados son consecuencia de los procesos

paralelos de arranque de material y deposición de capa orgánica. En cuanto a las irregularidades, se aprecia en algunos puntos donde confluyen varias fibras, un abultamiento que puede estar relacionado con la propia estructura tupida del sustrato y en cierta manera, por el efecto de la temperatura en la cámara de tratamiento; no obstante, la morfología permanece prácticamente invariable.

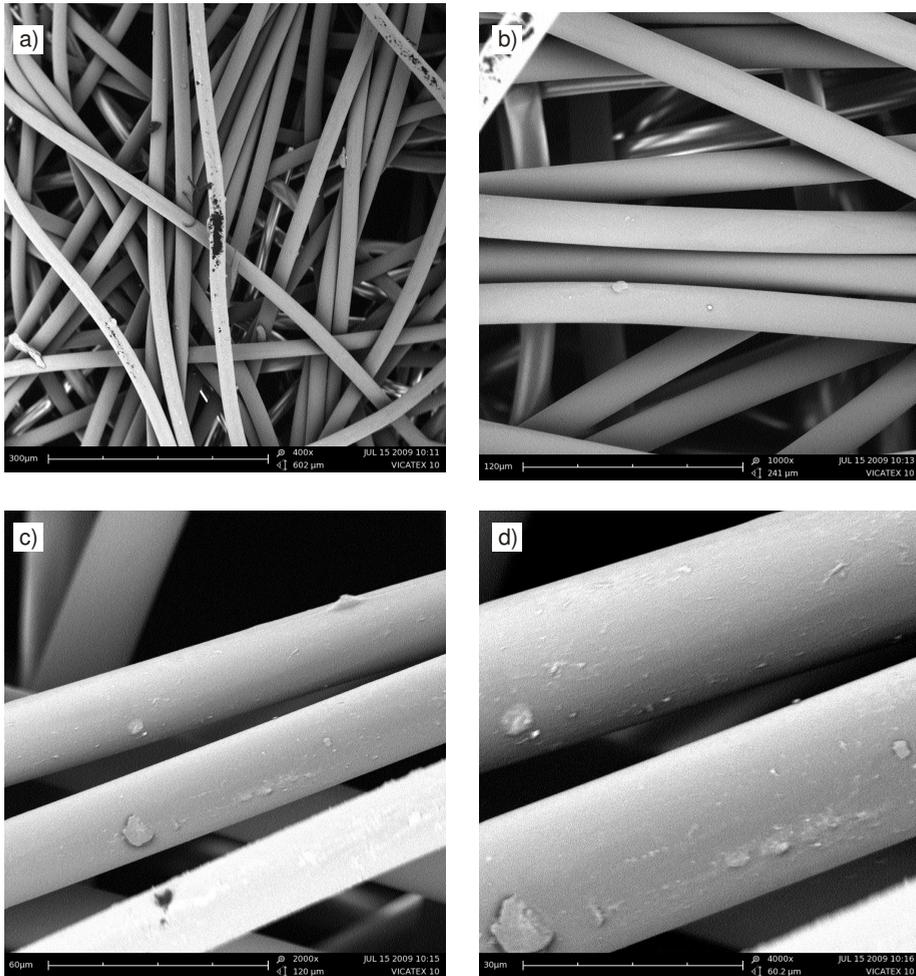


Figura 98. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=5 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Para un tiempo de exposición a plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ superior (5 min; Figura 98) se aprecia una morfología similar sin signos de degradación evidentes. Para elevado número de aumentos (4000x) se puede apreciar un ligero cambio en la rugosidad

superficial como consecuencia de la capa orgánica depositada). Esta es bastante homogénea y solo se puede intuir un ligero cambio de la rugosidad.

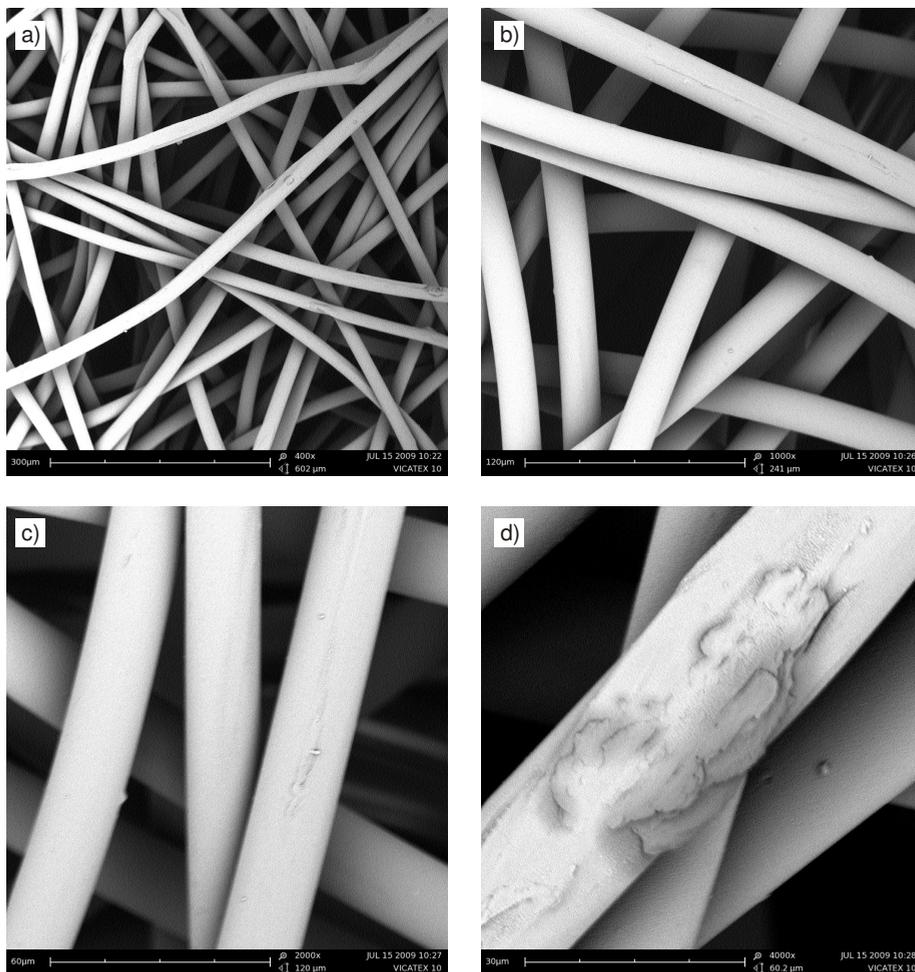


Figura 99. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Para tiempos de tratamiento superiores (del orden de 10, 15 y 30 min; Figura 99, Figura 100 y Figura 101 respectivamente) se aprecia un ligero cambio en la morfología de las microfibras de polipropileno. Como se ha descrito anteriormente, estas microfotografías evidencian algunos cambios en la morfología superficial tal y como cabía esperar por la acción del plasma donde compiten la abrasión superficial (arranque) y la plasmapolimerización (deposición). No obstante, las conclusiones más importantes que se

pueden extraer de este estudio es la ausencia de degradación (reblandecimiento apreciable de las microfibras de polipropileno) que daría lugar a cambios apreciables en la morfología y, consecuentemente, en las propiedades de humectabilidad y otras propiedades tecnológicas relacionadas con esta.

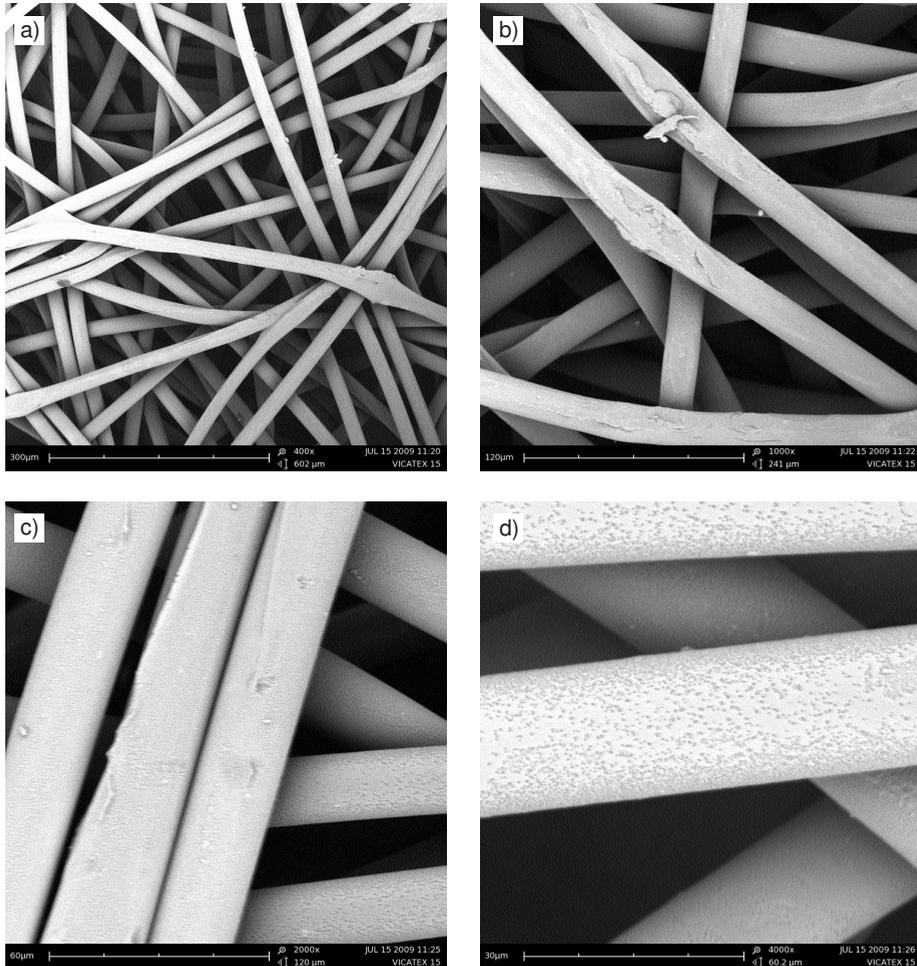


Figura 100. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=15 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

En la Figura 100 se aprecian los dos fenómenos descritos previamente: modificación de la rugosidad superficial (4000x) y presencia de abultamientos en la confluencia de varias microfibras (400x y 1000x).

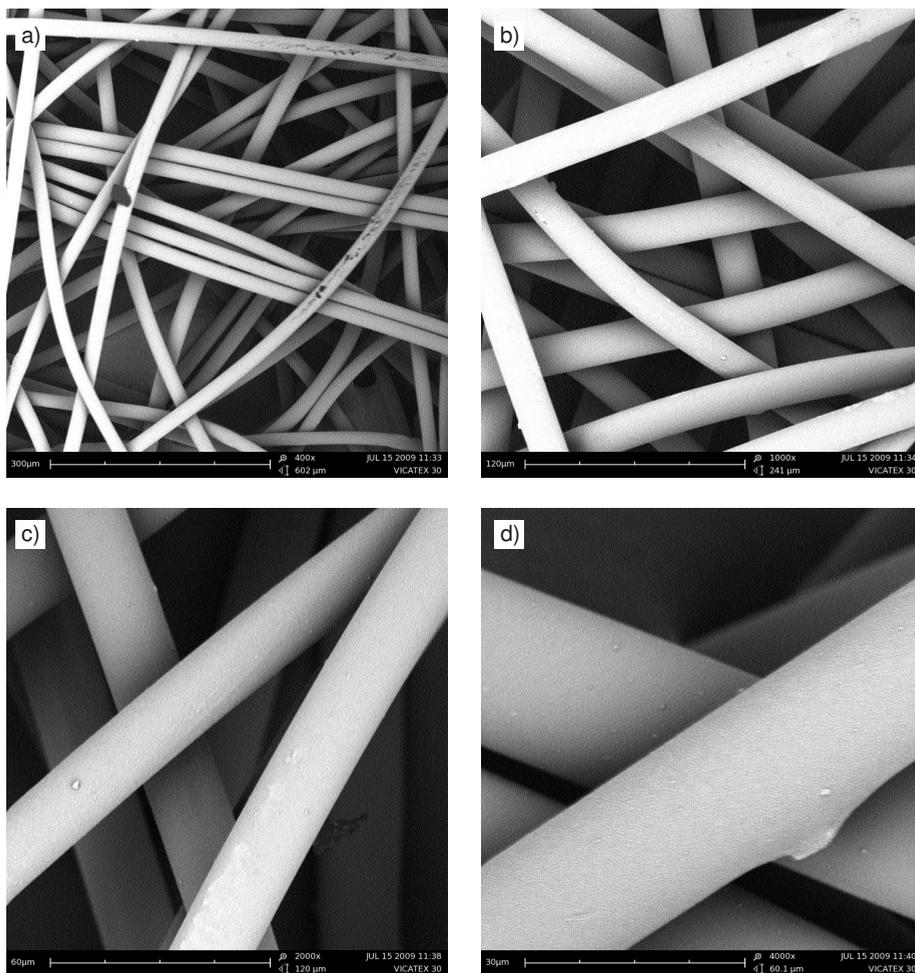


Figura 101. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

4.4.1.3 Optimización tiempo de tratamiento en sustrato de polipropileno no tejido Manatex.

En relación al polipropileno no tejido Manatex con el gramaje superior empleado en esta investigación (70 g·m⁻²), la evolución de los ángulos de contacto en función del tiempo sigue una tendencia muy similar a la observada para gramaje de 30 g·m⁻² (Tabla 48). No obstante, la disminución de los ángulos de contacto es más acusada de tal manera que cabe esperar unas mejores propiedades humectantes.

Tabla 48. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) en sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻².

Tiempo de exposición (min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	105,0	1,6	123,0	1,6	53,0	2,1	83,0	1,3
2	88,8	2,3	115,0	2,2	40,7	1,5	79,7	2,2
5	86,4	1,6	112,4	1,8	33,6	2,0	77,1	1,6
10	22,5	1,7	94,0	1,2	19,9	1,9	35,9	1,9
15	19,1	1,9	64,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	61,1	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0

La representación gráfica de los valores tabulados permite apreciar claramente la evolución de los ángulos de contacto en función del tiempo de exposición al plasma. El ángulo de contacto inicial con agua, en torno a 107° se reduce de forma apreciable hasta valores en el rango de 20° para tiempos de exposición entre 10 y 15 min. Para el resto de los líquidos de ensayo, el comportamiento es similar. Se aprecia claramente que los cambios más importantes en los valores de los ángulos de contacto se producen para tiempos en torno a 15 min y a partir de este tiempo de exposición, aunque se produce una ligera disminución de los ángulos de contacto, la variación ya no es tan significativa.

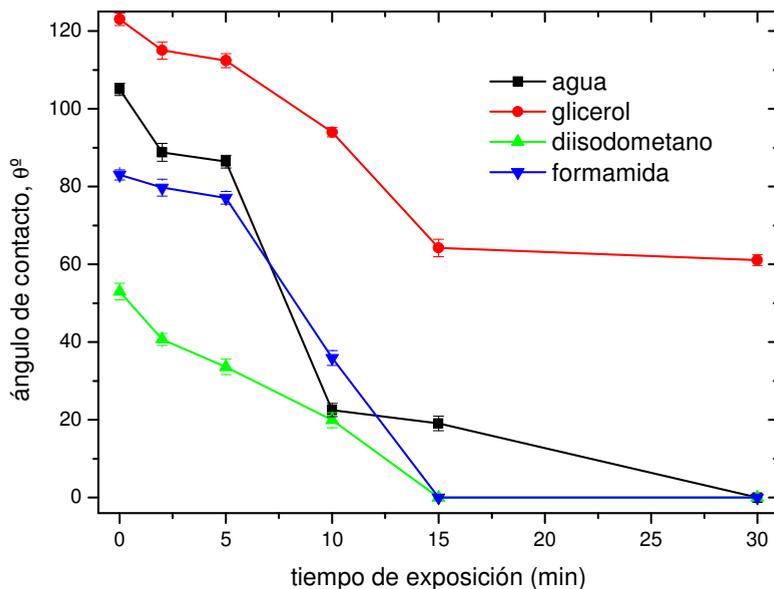


Figura 102. Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$) sobre sustrato de PP no tejido Manatex- $70\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

En relación a los cambios en la morfología superficial de los sustratos de polipropileno no tejido Manatex con un gramaje de $70\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, destacar que el plasma no produce cambios significativos sobre la morfología o topografía superficial. En la Figura 103 se muestran las microfotografías del polipropileno Manatex sin tratamiento con plasma a diferentes aumentos. Se distingue claramente una mayor densidad de microfibras con tamaños en torno a $19\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ por unidad de área. Además, se distingue una buena homogeneidad en la morfología de las microfibras, con presencia de algunas impurezas.

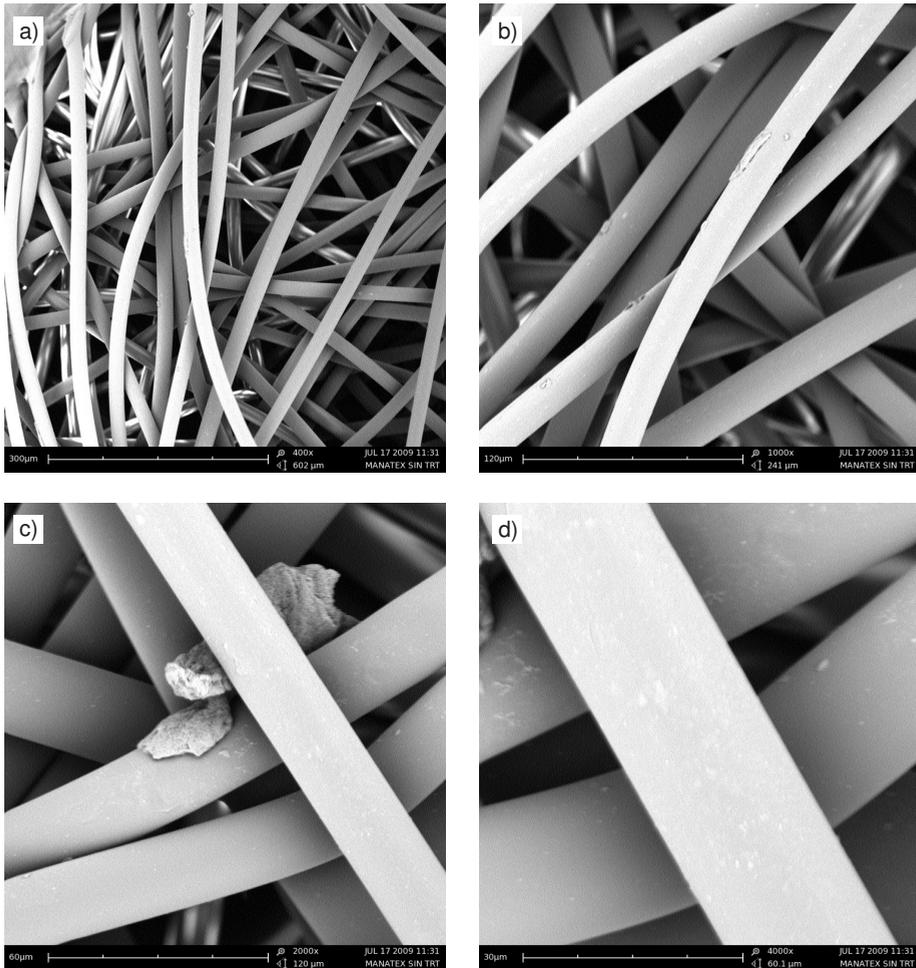


Figura 103. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻² sin tratamiento con plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

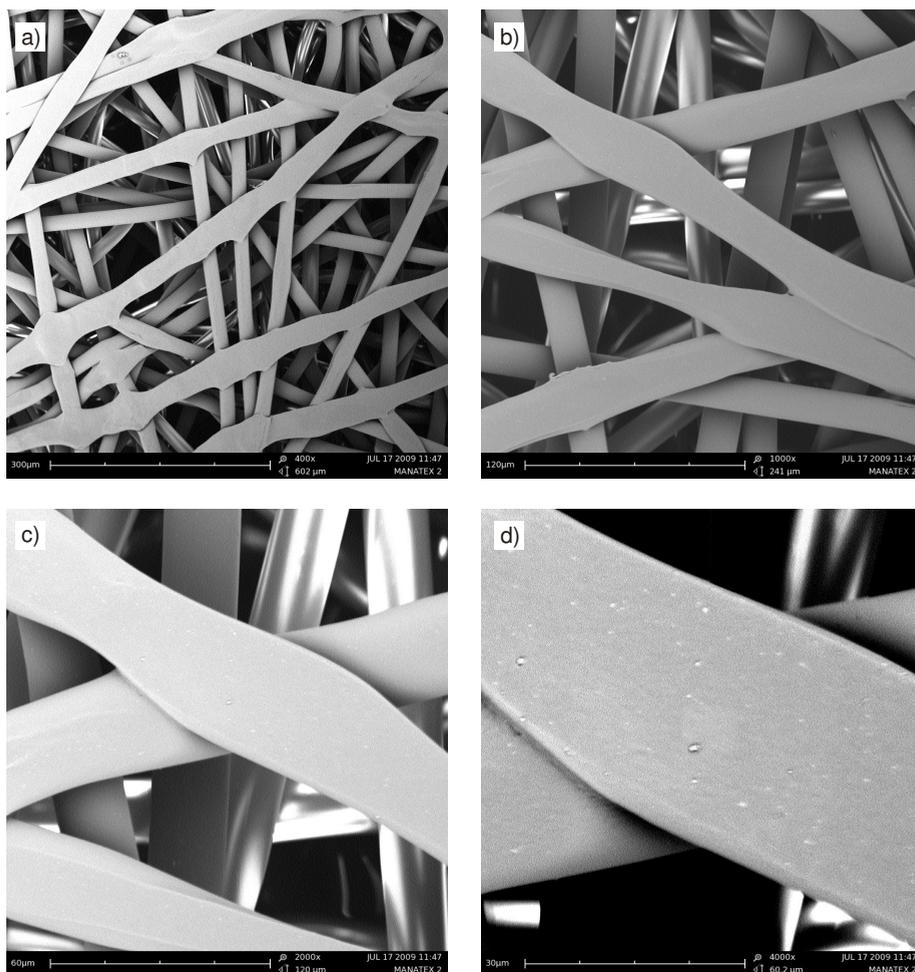


Figura 104. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=2 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

En relación a los efectos del tratamiento con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$, merece la pena destacar ciertos cambios evidentes que, si bien no influyen en las propiedades humectantes, son apreciables a partir de la observación de las microfotografías SEM a diferentes aumentos. En la Figura 104 se muestran las microfotografías SEM del sustrato de polipropileno Manatex con un gramaje de $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ sometidas a un tratamiento con plasma durante 2 min.

Se pueden distinguir claramente los dos efectos descritos anteriormente. Por un lado, se aprecia una ligera modificación de la topografía de las microfibras resultado de la

deposición de la capa orgánica durante la plasmapolimerización y, además, se observa un ensanchamiento de las microfibras de los planos más externos en los puntos donde se produce la confluencia de varias de estas. Estos abultamientos/ensanchamientos pueden estar relacionados con los efectos de la temperatura sobre las microfibras situadas en los planos externos o bien al depósito de la capa orgánica en estas zonas. No obstante, este fenómeno solo afecta a un mínimo número de microfibras y no es representativo del comportamiento general del material.

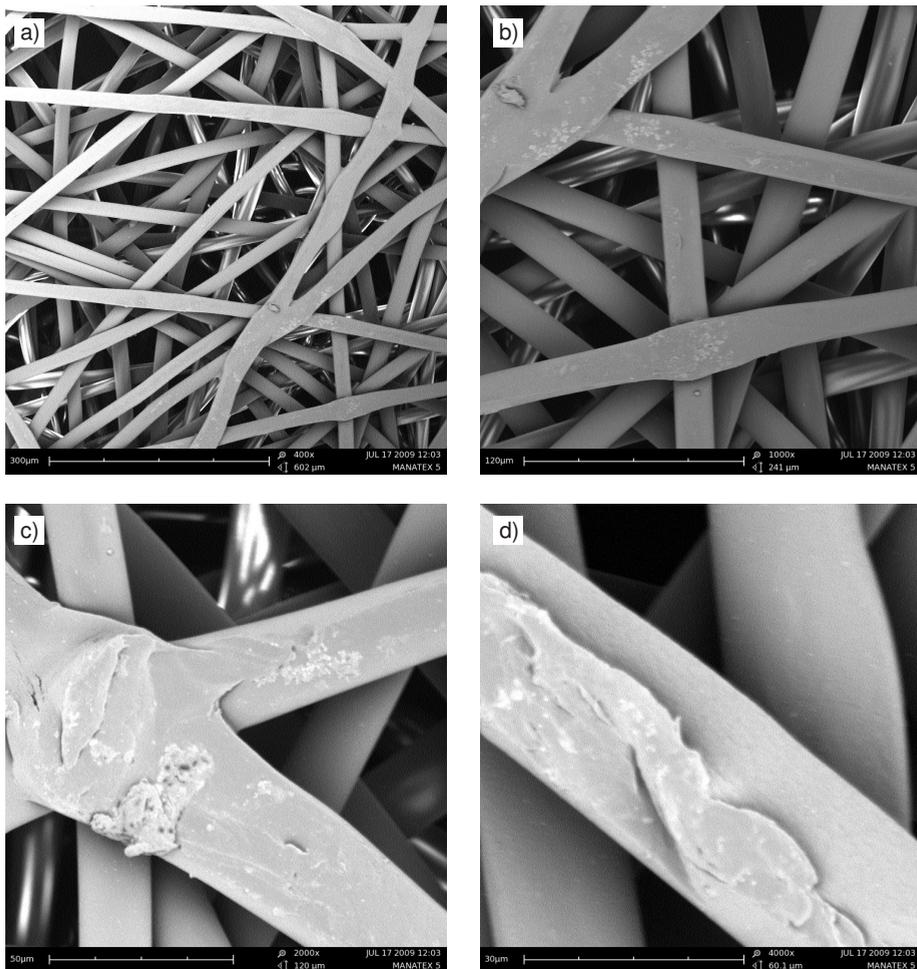


Figura 105. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=5 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

A medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma (5 min; Figura 105) se distinguen claramente los dos efectos mencionados. Si bien la morfología se ve ligeramente afectada en las capas más externas, las propiedades humectantes mejoran notablemente como se ha visto anteriormente.

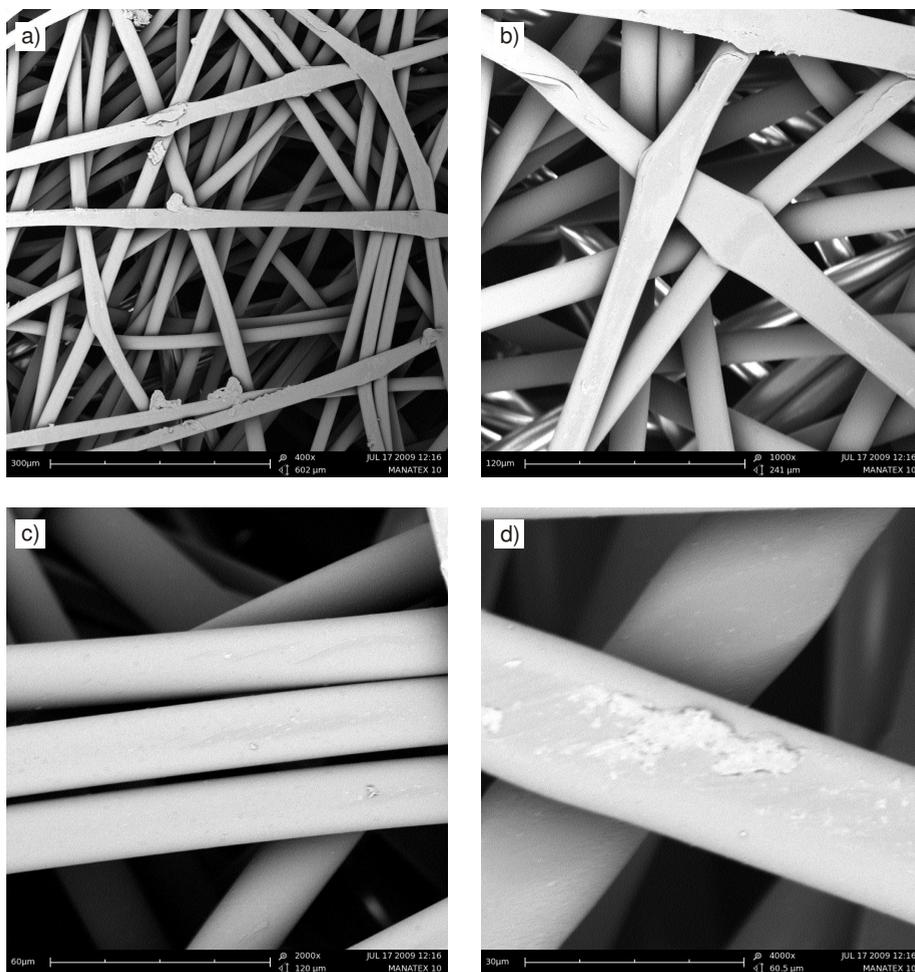


Figura 106. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

Para un tiempo de exposición al plasma de 15 y 20 min (Figura 107 y Figura 108 respectivamente) se distinguen los dos fenómenos anteriores.

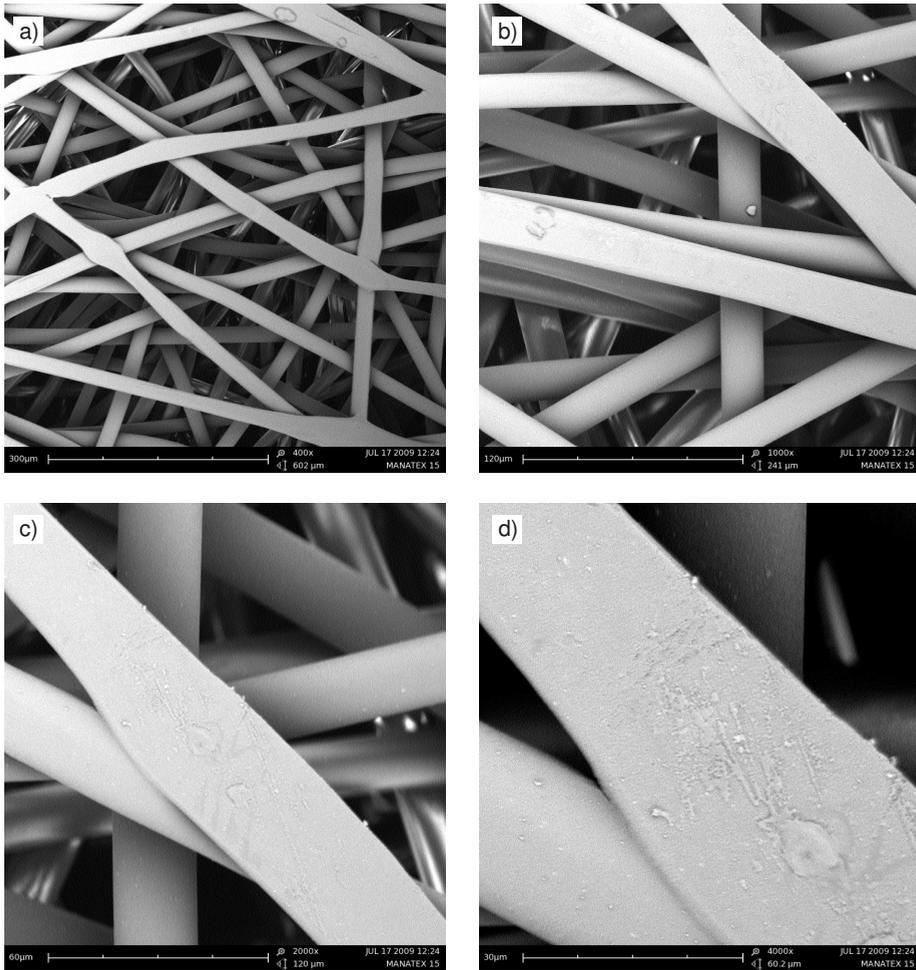


Figura 107. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con tratamiento de plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=15 \text{ min}$) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

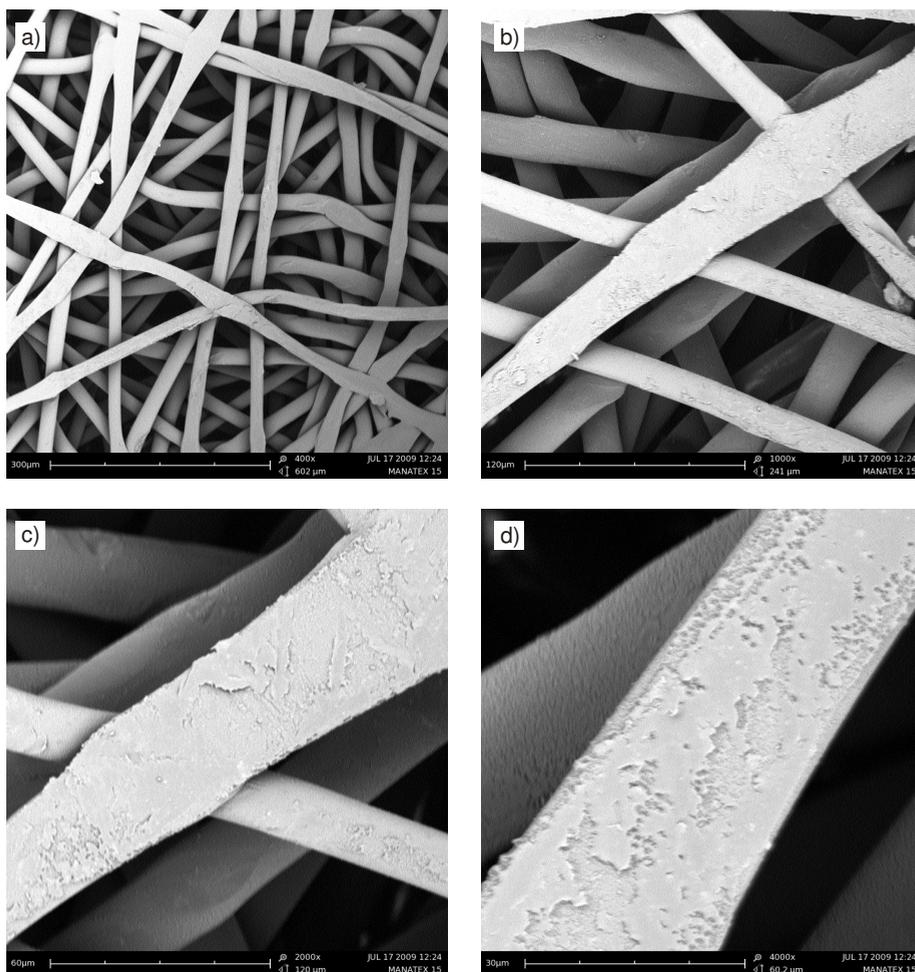


Figura 108. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.

4.4.1.4 Variación de la energía superficial de sustratos de polipropileno no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma CH₄-O₂.

La variación de los ángulos de contacto con los diferentes líquidos de ensayo es bastante representativa de la mejora en la humectabilidad que se consigue en los diferentes sustratos de polipropileno no tejido. No obstante, los valores de los ángulos de contacto, como se ha visto, dependen no solamente de la superficie, sino también en gran medida de las características del líquido empleado para la realización del ensayo. En este sentido, la variación de los ángulos de contacto en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-

O₂ muestra claramente una mejora de humectabilidad en el sustrato de menor gramaje (16,5 g·m⁻²) mientras que para los sustratos con mayor gramaje (30 y 70 g·m⁻²) se aprecia una mejora importante pero de menor magnitud que la anterior, sobre todo para el sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻².

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha calculado el valor de la energía superficial de los sustratos de polipropileno. En el apartado previo ya se realizó un estudio detallado de las contribuciones polar y dispersiva en el valor global de la energía superficial. Por ello, en este apartado se muestran la evolución de la energía superficial global en función del gramaje del sustrato de polipropileno.

En la Tabla 49 se muestran los valores de la energía superficial de los diferentes sustratos (con gramajes diferentes) en función del tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂. La energía superficial de los sustratos no tejidos se sitúa en torno a 30 mJ·m⁻² y este valor se ve notablemente incrementado hasta valores en torno a 60 mJ·m⁻². No obstante se pueden apreciar algunas diferencias de comportamiento.

En relación al sustrato de polipropileno no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻², el valor inicial de la energía superficial se sitúa en torno a 30 mJ·m⁻²; este valor se incrementa de forma notable hasta valores en torno a 62-63 mJ·m⁻² para un tiempo de exposición de 10 min, manteniéndose prácticamente invariable para tiempos superiores. Estos resultados son coherentes con los descritos previamente en relación a la evolución de los ángulos de contacto en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂. En este sentido, podríamos confirmar que para este tipo de sustrato de polipropileno no tejido, el tiempo más adecuado para conseguir una mejora en la humectabilidad es del orden de 10 min.

Tabla 49. Variación de la energía superficial (γ_s) de los sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ (P=150 W).

Tiempo de exposición (min)	γ_s (mJ·m ⁻²)		
	Pegatex® gramaje= 16,5 g·m ⁻²	Vicatex® gramaje= 30 g·m ⁻²	Manatex gramaje= 70 g·m ⁻²
0	33,7	27,6	27,2
2	44,2	29,3	28,9
5	46,7	28,5	29,2
10	62,1	32,8	48,0
15	62,3	40,4	57,7
30	63,8	56,1	60,4

En cuanto al sustrato de polipropileno no tejido Vicatex® con un gramaje de 30 g·m⁻², merece la pena destacar que de los tres sustratos evaluados en esta investigación, es el que presenta peores propiedades humectantes, incluso con tiempos de tratamiento elevados; de hecho, se aprecia una mejora en los valores de la energía superficial de forma progresiva a medida que se incrementa el tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂. En este sentido, los mejores resultados en el rango de tiempos estudiado se sitúan en torno a los 30 min.

Por último, en lo referente al no tejido de polipropileno Manatex con un gramaje superior (70 g·m⁻²), destacar que presenta una evolución de las energías superficiales similar a la observada en el sustratos Pegatex®; la energía superficial inicial, situada en valores de 30 mJ·m⁻², se incrementa progresivamente a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂ hasta alcanzar un valor prácticamente estable en torno a 60 mJ·m⁻² pero a partir de los 15 min,

La representación gráfica de los datos anteriores, permite observar la evolución de la energía superficial en función del tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂ para los diferentes sustratos de polipropileno estudiados. Se aprecia claramente que el sustrato de menor gramaje (Pegatex® - 16,5 g·m⁻²) es el que muestra el mayor incremento en los valores de la energía superficial hasta que se estabiliza a partir de los 10 min. En relación al sustrato de polipropileno con mayor gramaje (Manatex - 70 g·m⁻²), destacar que el incremento de la energía superficial en los tiempos más bajos es también elevado, aunque algo inferior a la observada en el sustrato Pegatex®. Por último, destacar el comportamiento del sustrato con gramaje intermedio (Vicatex® - 30 g·m⁻²) que para todo el intervalo de tiempos de exposición al plasma, muestra una energía superficial inferior a los otros dos sustratos.

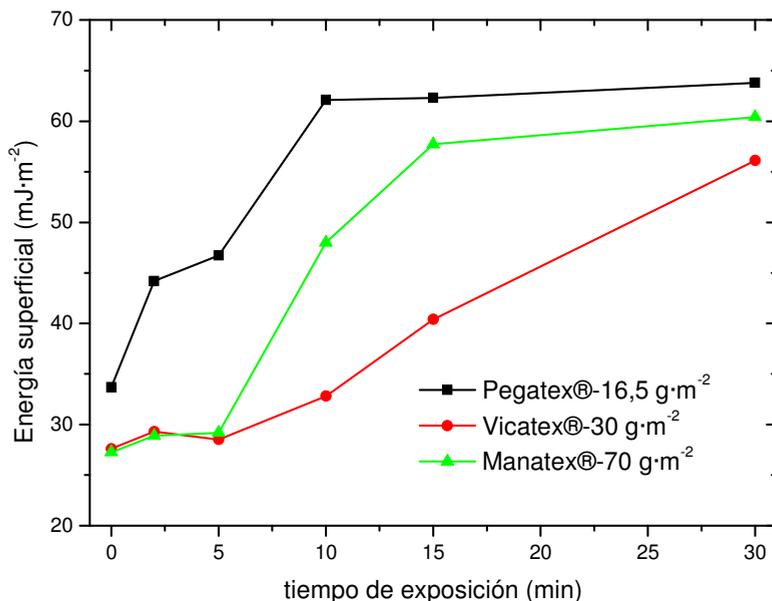


Figura 109. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial (γ_s) de los sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$).

4.4.2 DURABILIDAD DEL TRATAMIENTO CON PLASMA DE BAJA PRESIÓN $\text{CH}_4\text{-O}_2$ APLICADO SOBRE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO.

Como se ha podido comprobar en el estudio de las propiedades de durabilidad del tratamiento con plasma de baja presión sobre film de polipropileno, los efectos del plasma se mantienen en niveles altos a lo largo del tiempo de almacenamiento en diferentes condiciones.

Teniendo en cuenta la importancia de los fenómenos de envejecimiento en los efectos del plasma, en este apartado se lleva a cabo un estudio sobre la durabilidad de los efectos del plasma sobre los tres sustratos no tejidos estudiados.

4.4.2.1 Durabilidad de los efectos del plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en envejecimiento en aire.

El proceso de envejecimiento provoca una reordenación de los grupos y especies depositadas sobre las capas más externas del material. Este reordenamiento puede incidir de forma negativa en la pérdida de propiedades humectantes. No obstante, este proceso

no es tan acusado cuando se emplean plasmas con gases seleccionados de forma apropiada. Así, en este caso se ha empleado un plasma con mezcla de gases CH₄-O₂ que permite la formación de una capa orgánica funcionalizada que mejora la humectabilidad. No obstante, con el paso del tiempo se pueden producir reordenamientos y reajustes en la estructura de la fina capa depositada y ello puede dar lugar a cierto envejecimiento o “recuperación hidrofóbica”. En la Tabla 50 se muestra la evolución de los ángulos de contacto de las muestras de polipropileno no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² bajo un ciclo de envejecimiento de 21 días en condiciones de almacenamiento en aire. El punto de partida es el correspondiente al tiempo óptimo de tratamiento; en este caso, 10 min, tiempo con el que se conseguía la humectabilidad total con agua, diiodometano y formamida mientras que con glicerol, el ángulo de contacto se reducía hasta valores de 53,2°.

Tabla 50. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	53,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0	0,0	53,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	55,5	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	55,9	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	55,7	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,0	0,0	56,2	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	0,0	0,0	57,9	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
14	0,0	0,0	57,5	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
17,5	0,0	0,0	58,3	1,2	0,0	0,0	21,4	2,1
21	0,0	0,0	60,0	1,9	0,0	0,0	22,5	1,1

A medida que transcurre el tiempo de envejecimiento en estas condiciones, el ángulo de contacto con agua y diiodometano no se ve alterado y permanece con valores nulos hasta el final del ciclo (21 días). Ello es representativo de un buen mantenimiento de las propiedades conseguidas durante el tratamiento con plasma. En cuanto al glicerol como líquido de ensayo, se aprecia una ligera pérdida de propiedades; de hecho, el ángulo de contacto pasa de valores del orden de 53,2° (sin envejecer) hasta valores cercanos a 60° para muestras envejecidas al final del ciclo. En relación a la formamida, se mantiene un

ángulo de contacto nulo hasta muy avanzado el ciclo de envejecimiento y prácticamente al final empieza a notarse la recuperación hidrofóbica. Estos fenómenos se aprecian claramente en la Figura 110.

Globalmente, podemos afirmar que las propiedades humectantes se mantienen en un buen nivel al final del ciclo de envejecimiento en aire. Este hecho viene a confirmar el buen resultado que ofrece el plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre superficies de polipropileno, tanto en forma de film como en forma de no tejidos.

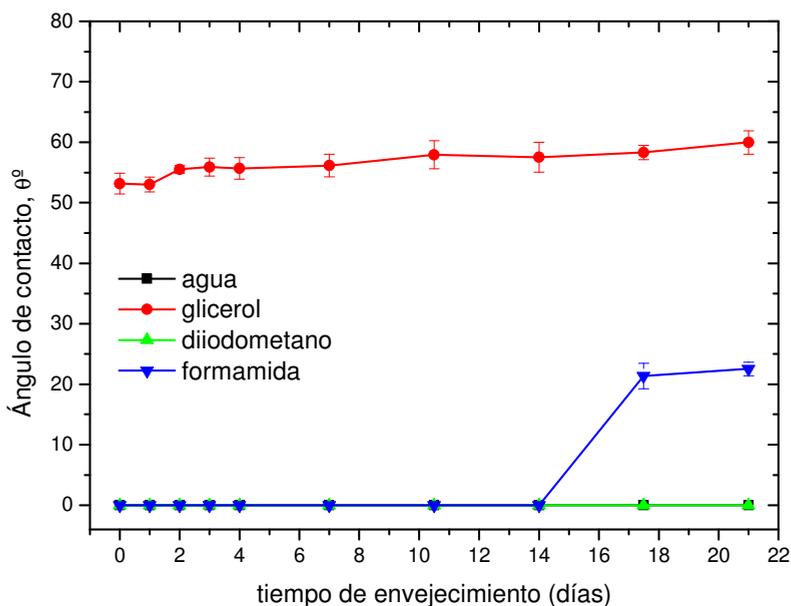


Figura 110. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, tratado con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire.

Similar comportamiento se aprecia en el proceso de envejecimiento de sustratos de polipropileno no tejido Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (tratado durante 30 min, su tiempo óptimo). Como se ha podido comprobar anteriormente, de los diferentes sustratos caracterizados, es el que presenta una inferior mejora en la humectabilidad. En la Tabla 51 se muestra la evolución de los ángulos de contacto. A diferencia del comportamiento descrito anteriormente, ninguno de los líquidos de ensayo se mantiene en valores nulos al final del ciclo de envejecimiento en aire. En el caso del agua como líquido de ensayo, el ángulo de contacto empieza a aumentar a la mitad del ciclo. En relación al glicerol y a la formamida,

la recuperación hidrofóbica se produce de forma progresiva. Así, con el glicerol, el ángulo pasa de casi 65° hasta 71° al final del ciclo. Teniendo en cuenta que el ángulo de contacto inicial es de 114,4°, la mejora es de 49,5°. En este sentido, la pérdida porcentual de propiedades humectantes es de 13% aproximadamente. En cuanto a la formamida, el ángulo de contacto pasa de 44,5° hasta 50,9° al final del ciclo. En la Figura 111 se muestra la evolución gráfica de los ángulos de contacto.

Tabla 51. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	64,9	2,0	0,0	0,0	44,5	1,8
1	0,0	0,0	64,6	0,7	0,0	0,0	45,2	1,1
2	0,0	0,0	65,3	1,6	0,0	0,0	45,8	1,6
3	0,0	0,0	65,6	2,5	0,0	0,0	50,0	1,2
4	0,0	0,0	65,4	1,8	0,0	0,0	47,8	0,9
7	0,0	0,0	70,1	2,2	0,0	0,0	49,6	1,8
10,5	0,0	0,0	70,2	1,3	0,0	0,0	50,7	1,0
14	34,4	2,5	71,9	2,0	0,0	0,0	50,0	0,4
17,5	36,4	1,5	70,3	2,5	0,0	0,0	51,0	1,5
21	36,9	1,1	71,0	2,1	29,5	1,7	50,9	2,0

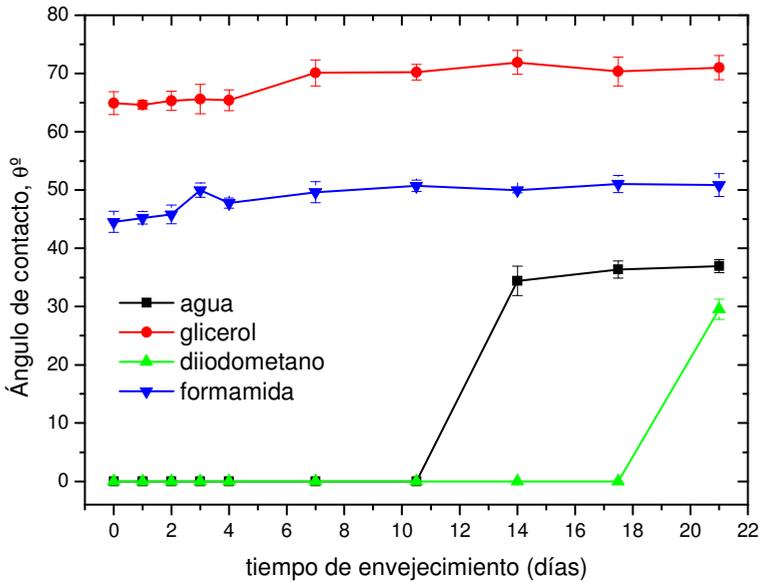


Figura 111. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire.

Tabla 52. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	19,1	1,9	64,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
1	23,7	1,7	66,5	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
2	25,6	0,9	67,4	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	26,0	2,2	72,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
4	27,8	0,8	72,9	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
7	27,5	1,9	73,4	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	27,9	2,0	71,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
14	29,0	1,4	73,2	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
17,5	30,9	1,9	75,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
21	30,3	0,5	75,5	1,5	15,6	2,0	18,9	2,1

El proceso de envejecimiento en aire de los sustratos de polipropileno no tejido Manatex - 70 g·m⁻², es similar al anterior (Tabla 52). El ángulo de contacto en agua pasa de 19,1° hasta aproximadamente 30°. De forma similar el ángulo de contacto del glicerol pasa de 64,2° hasta 75,5° al final del ciclo. En lo referente al diiodometano y formamida, se aprecia un buen mantenimiento de los valores de ángulo de contacto (humectabilidad completa) y solamente al final del ciclo empieza a apreciarse la recuperación de ángulos (Figura 112).

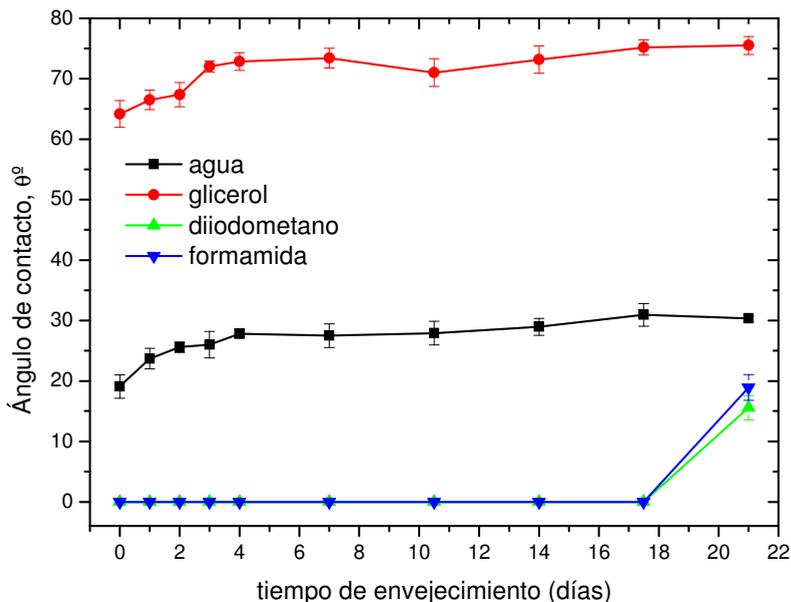


Figura 112. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire.

La evolución de los ángulos de contacto es útil para hacer una estimación de los cambios en la humectabilidad. No obstante, como se ha descrito previamente, los valores de ángulo de contacto no solo dependen de la naturaleza de la superficie, sino también de las características más o menos polares de los líquidos empleados. Así, se ha llevado a cabo la estimación de las energías superficiales a partir de los valores de los ángulos de los diferentes líquidos (Tabla 53). En relación al sustrato Pegatex® la energía superficial pasa de 62,1 mJ·m⁻² hasta valores cercanos a 60 mJ·m⁻² al final del ciclo. Como se había intuido previamente con la evolución de los ángulos de contacto, las pérdidas de propiedades humectantes en almacenamiento en aire son muy bajas.

Tabla 53. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de PP no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W) en función del tiempo de envejecimiento en aire.

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	Pegatex®, gramaje= 16,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Vicatex®, gramaje= 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Manatex, gramaje= 70 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
0	62,1	56,1	57,7
1	62,1	56,1	56,3
2	61,6	55,8	55,6
3	61,5	55,1	54,4
4	61,6	55,5	53,8
7	61,5	54,2	53,8
10,5	61,1	54,0	54,2
14	61,2	47,9	53,5
17,5	60,1	47,5	52,5
21	59,7	46,8	51,7

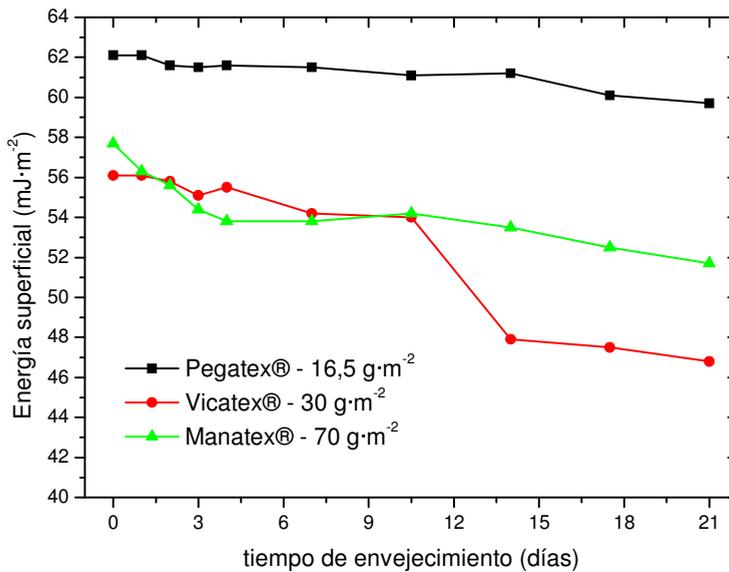


Figura 113. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial (γ_s) de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W), en función del tiempo de envejecimiento en aire.

En la Figura 113 se aprecia claramente la evolución de las energías superficiales de los diferentes sustratos considerados en esta investigación. Se aprecia claramente que los sustratos de polipropileno Pegatex® y Manatex presentan un comportamiento paralelo similar, con escaso envejecimiento al final del ciclo. En relación al sustrato con gramaje intermedio (Vicatex®), se intuye un envejecimiento algo superior que en los otros dos. Como ya se había descrito previamente, de los tres sustratos considerados, el de gramaje intermedio es el que presenta las propiedades humectantes más bajas.

De cualquier manera, los efectos del plasma se mantienen en un buen nivel al final del ciclo de envejecimiento en aire, con lo cual, se puede resaltar una buena durabilidad de los efectos.

4.4.2.2 Durabilidad de los efectos del plasma de CH₄-O₂ en envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

El envejecimiento en aire es interesante en tanto en cuanto representa la forma más sencilla de almacenamiento. No obstante, no existe un control exhaustivo de las condiciones ambientales, pudiéndose producir fluctuaciones de la temperatura y de la humedad relativa que pueden afectar al proceso de envejecimiento. Por ello se ha llevado a cabo otro ciclo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%). Así, es posible mantener la temperatura y la humedad relativa en unos niveles habituales.

Tabla 54. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	53,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0	0,0	53,8	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	55,4	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	54,8	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	56,2	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,0	0,0	55,8	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	0,0	0,0	56,2	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
14	0,0	0,0	58,1	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
17,5	0,0	0,0	59,5	1,8	0,0	0,0	17,9	1,1
21	0,0	0,0	61,0	1,7	0,0	0,0	20,5	2,0

Lógicamente, no se aprecian muchas diferencias en relación al envejecimiento en aire ya que las fluctuaciones de temperatura y humedad relativa en envejecimiento en aire no son extremas. En la Tabla 54 se muestra la evolución de los ángulos de contacto de diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento, para sustrato de polipropileno no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻².

El ángulo de contacto del agua y diiodometano se mantiene en valores nulos hasta el final del ciclo, lo cual demuestra un buen mantenimiento de las propiedades conseguidas con el tratamiento con plasma. El glicerol muestra una ligera recuperación hidrofóbica, en tanto en cuanto el ángulo de contacto pasa de 53,2° hasta valores en torno a 61° al final del ciclo. En cuanto a la formamida, destacar que solamente al final del ciclo (t= 17,5 días) empieza a apreciarse la recuperación de ángulos de contacto.

En la Figura 114 se muestra la evolución gráfica de los ángulos de contacto. Se aprecia un buen mantenimiento de las propiedades de mojabilidad a lo largo del ciclo de envejecimiento en condiciones de acondicionamiento.

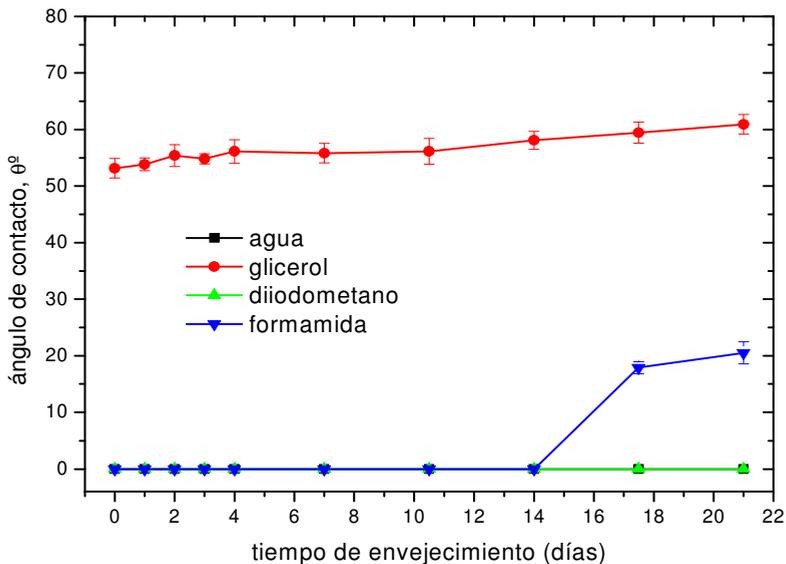


Figura 114. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Por su parte, el proceso de envejecimiento de los sustratos de polipropileno no tejidos Vicatex® - 30 g·m⁻² muestra una evolución similar, aunque la recuperación hidrofóbica se

muestra de una forma sensiblemente superior. El ángulo de contacto con diiodometano se mantiene en valores nulos en todo el ciclo de envejecimiento mientras que el resto de líquidos de ensayos permiten apreciar una ligera recuperación hidrofóbica resultado de la reordenación de los grupos en las capas más superficiales de las microfibras de polipropileno.

En la Tabla 55 se muestran los valores numéricos de los ángulos de contacto relativos a los cuatro líquidos de ensayo considerados y su evolución en función del tiempo de almacenamiento en condiciones de temperatura=23°C y humedad relativa en torno a 50%.

Tabla 55. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	64,9	2,0	0,0	0,0	44,5	1,8
1	0,0	0,0	64,1	1,3	0,0	0,0	46,4	1,7
2	0,0	0,0	66,4	1,8	0,0	0,0	47,1	0,7
3	0,0	0,0	66,4	2,2	0,0	0,0	48,9	1,4
4	0,0	0,0	64,1	1,3	0,0	0,0	47,9	1,0
7	0,0	0,0	66,5	2,0	0,0	0,0	49,9	2,0
10,5	0,0	0,0	67,0	2,4	0,0	0,0	50,8	1,5
14	19,9	2,3	68,5	1,4	0,0	0,0	52,0	0,8
17,5	24,9	1,6	68,8	2,4	0,0	0,0	50,8	2,5
21	26,4	2,0	69,4	2,0	0,0	0,0	53,1	1,5

La representación gráfica de los valores anteriores, permite apreciar claramente la recuperación hidrofóbica del material (Figura 115). Se aprecia una recuperación parcial, pero aún así, cabe esperar un buen mantenimiento de las propiedades humectantes en el sustrato tal y como se verá con el cálculo de las energías superficiales.

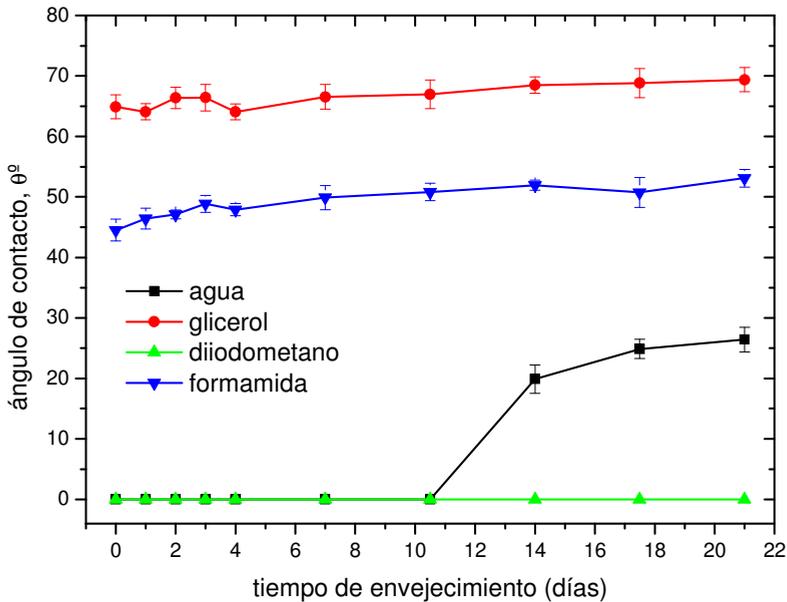


Figura 115. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Por último, el envejecimiento en cámara de acondicionamiento de los sustratos de polipropileno no tejidos Manatex - 70 g·m⁻² muestra también un buen mantenimiento de las propiedades humectantes al final del ciclo. Hay que tener en cuenta que los procesos de recuperación hidrofóbica están regidos por los procesos de difusión y, lógicamente, vienen acentuados por el efecto de la temperatura. Al emplear temperaturas moderadas, el proceso se lleva a cabo en poca extensión y, además, de forma muy lenta.

En la Tabla 56 se muestra la evolución de los ángulos de contacto para sustratos de tipo Manatex - 70 g·m⁻² en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento.

Teniendo en cuenta que los ángulos iniciales en agua y glicerol se sitúan por encima de los 100° y que después de los respectivos tratamientos con plasma se consiguen ángulos en torno a 19 y 64° respectivamente, se aprecia que al final del ciclo de envejecimiento, estos ángulos han revertido hasta valores del orden de 27° y 70° para el agua y glicerol respectivamente. Continúan siendo valores notablemente inferiores a los iniciales (sin tratamiento) y ello es indicativo de que, si bien ocurre una ligera recuperación de dichos

valores, en realidad se mantienen en niveles bajos mostrando una buena durabilidad de los efectos del plasma.

Tabla 56. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	19,1	1,9	64,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
1	22,7	1,3	64,7	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
2	22,5	1,3	63,7	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
3	25,3	1,2	65,4	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0
4	24,7	1,1	64,8	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
7	24,2	2,3	65,5	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	27,0	2,2	68,4	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
14	27,6	2,4	65,9	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
17,5	31,0	2,3	68,0	1,9	0,0	0,0	14,8	1,2
21	27,3	1,3	70,2	1,1	0,0	0,0	16,3	1,6

La representación gráfica de los valores anteriormente tabulados (Figura 116) muestra claramente la evolución de los ángulos de contacto de los diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento. Como puede apreciarse, si bien se intuye una ligera recuperación en los valores de los ángulos de contacto, la verdad es que es prácticamente insignificante y globalmente se puede afirmar que los efectos del plasma de CH₄-O₂ son durables en condiciones de almacenamiento poco agresivas.

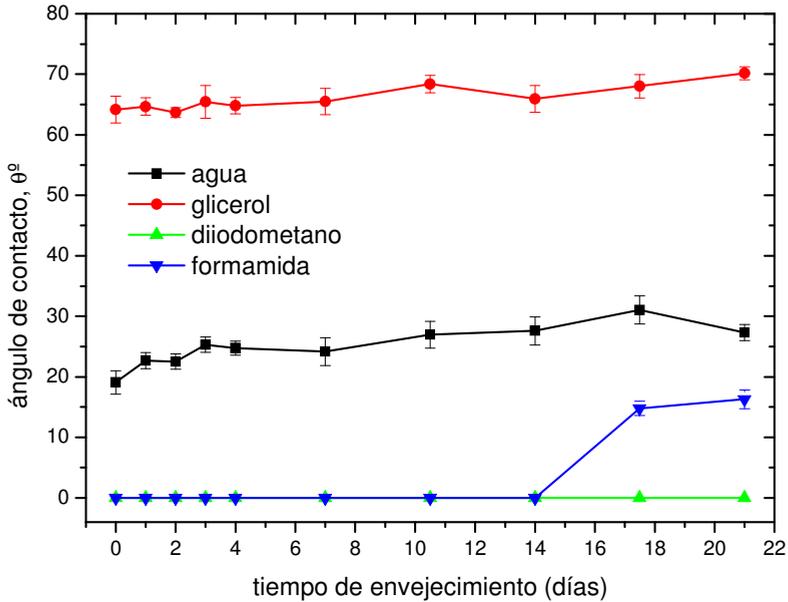


Figura 116. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Tabla 57. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de PP no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s (mJ·m ⁻²)		
	Pegatex®, gramaje= 16,5 g·m ⁻²	Vicatex®, gramaje= 30 g·m ⁻²	Manatex, gramaje= 70 g·m ⁻²
0	62,1	56,1	57,7
1	62,0	56,0	56,9
2	61,6	55,4	57,2
3	61,7	55,1	56,1
4	61,5	55,8	56,4
7	61,5	55,0	56,4
10,5	61,5	54,7	55,1
14	61,0	51,9	55,5
17,5	60,1	50,9	53,8
21	59,6	50,0	54,0

A partir de los valores de los ángulos de contacto y, teniendo en cuenta las consideraciones del método de Owens-Wend, se ha llevado a cabo el cálculo de los valores de las energías superficiales de los diferentes sustratos tratados con plasma y sometidos a un ciclo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento, manteniendo la temperatura constante en 23°C y humedad relativa en 50% (Tabla 57).

El análisis de los resultados anteriores demuestra que las energías superficiales no varían de forma apreciable a lo largo del proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento. De hecho, la energía superficial del sustrato Pegatex® pasa de valores del orden de 62 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta valores de 59,6 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ al final del ciclo de envejecimiento.

Gráficamente (Figura 117) se aprecia que los sustratos de menor y mayor gramaje (Pegatex® y Manatex respectivamente) presentan una disminución de la energía superficial muy amortiguada mientras que el sustrato de polipropileno con gramaje intermedio (Vicatex®) presenta una recuperación hidrofóbica ligeramente superior, aunque en todos los casos se puede confirmar un buen mantenimiento de la energía superficial con el tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento. De hecho, al mantener las condiciones de temperatura y humedad relativa constantes, los procesos son ligeramente menos acusados que con los mismos sustratos envejecidos en aire.

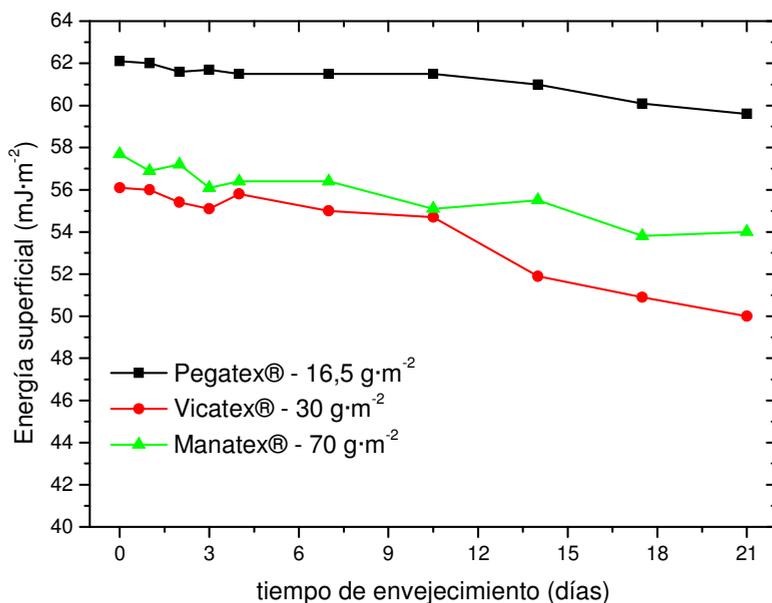


Figura 117. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$), en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento ($T=23^\circ\text{C}/\text{Hr}=50\%$).

4.4.2.3 Durabilidad de los efectos del plasma de CH₄-O₂ en envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Los envejecimientos que se han descrito previamente (aire y cámara de acondicionamiento) dan una idea bastante real del proceso de recuperación hidrofóbica en condiciones poco agresivas. Teniendo en cuenta la naturaleza del proceso de plasmapolimerización y, las poco agresivas condiciones de envejecimiento, los resultados obtenidos son satisfactorios en tanto en cuanto se produce poco envejecimiento en los diferentes ciclos.

No obstante, como se ha indicado anteriormente, el proceso de recuperación hidrofóbica está íntimamente ligado a los procesos de reordenamiento de los grupos polares (muchos de ellos inestables). Este proceso de reordenación está regido por las leyes de la difusión. Por ello, se ha visto interesante llevar a cabo el proceso de envejecimiento en condiciones algo más agresivas. Concretamente se ha seleccionado una temperatura de 50° y una humedad relativa del 40%. En estas condiciones es previsible que los efectos del envejecimiento se vean ligeramente acentuados.

Tabla 58. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	53,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0	0,0	56,2	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	58,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	62,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	60,8	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,0	0,0	62,9	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	20,4	2,2	65,5	1,1	0,0	0,0	26,1	2,6
14	25,3	1,4	65,7	2,0	0,0	0,0	29,3	2,3
17,5	25,9	1,8	68,8	1,1	0,0	0,0	27,9	1,3
21	27,3	0,6	67,2	1,8	0,0	0,0	30,3	1,3

En la Tabla 58 se muestra la evolución de los ángulos de contacto de sustratos de polipropileno no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática en las condiciones anteriormente especificadas. Se observa un buen

mantenimiento de los ángulos de contacto a lo largo del ciclo pero a diferencia de los envejecimientos en aire y en cámara de acondicionamiento, la recuperación hidrofóbica se adelanta en el tiempo, probablemente promovida por las altas temperaturas.

En la Figura 118 se muestra la evolución de los valores numéricos de los ángulos de contacto a lo largo del ciclo de envejecimiento. El diiodometano es el único que mantiene la total humectabilidad en todo el ciclo. Por su parte, tanto el agua como la formamida, que parten de ángulos de contacto nulos, empiezan a recuperar los valores a mitad del ciclo, situando los ángulos de contacto entre 20-30°. Por su parte, el glicerol muestra una recuperación progresiva desde 53,2° hasta 67,2° al final del ciclo.

De la observación del gráfico se puede deducir que se produce una ligera recuperación hidrofóbica, algo superior a la observada en los dos envejecimientos previos (aire y cámara de acondicionamiento), como consecuencia de la temperatura.

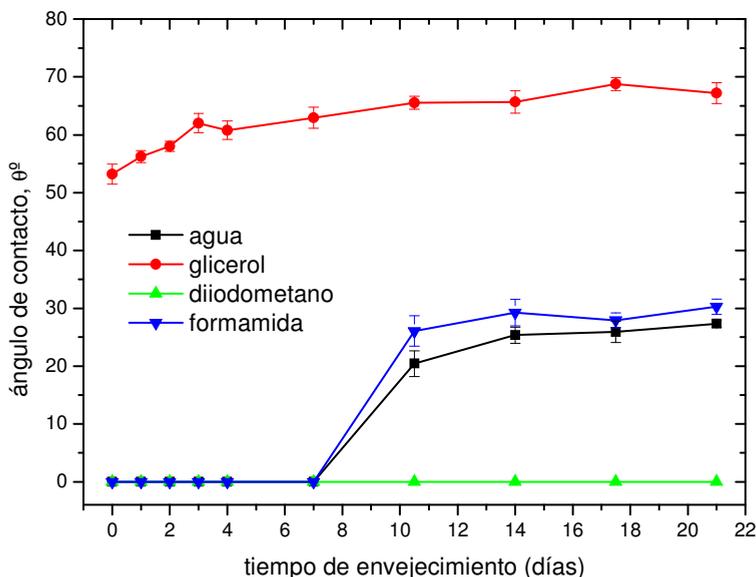


Figura 118. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

En relación al sustrato de polipropileno Vicatex® - 30 g·m⁻², ocurre algo similar tal y como muestran los valores numéricos de la Tabla 59. En el caso del agua, es a partir del primer tercio del ciclo cuando empiezan a observarse los efectos de la recuperación hidrofóbica (ángulos de contacto >20°). El diiodometano, por su parte, mantiene la total

humectabilidad a lo largo de todo el ciclo y en cuanto al glicerol y a la formamida, destacar la recuperación de los ángulos a medida que transcurre el ciclo.

Tabla 59. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	0,0	0,0	64,9	2,0	0,0	0,0	44,5	1,8
1	0,0	0,0	65,1	1,8	0,0	0,0	45,7	1,8
2	0,0	0,0	65,7	2,2	0,0	0,0	47,4	1,4
3	0,0	0,0	68,9	1,9	0,0	0,0	45,9	2,3
4	0,0	0,0	68,8	1,9	0,0	0,0	48,4	1,8
7	21,0	2,7	71,4	1,5	0,0	0,0	51,0	1,9
10,5	23,2	2,5	70,2	1,8	0,0	0,0	53,4	1,7
14	21,2	1,5	69,9	1,9	0,0	0,0	50,8	2,0
17,5	28,2	1,6	72,6	1,4	0,0	0,0	52,3	1,0
21	29,9	2,5	74,8	1,5	0,0	0,0	52,1	1,8

La evolución gráfica de estos valores muestra una recuperación hidrofóbica de baja magnitud pero que se adelanta en el tiempo, probablemente por los efectos de la temperatura ya que facilita los procesos de reordenamiento de los grupos polares.

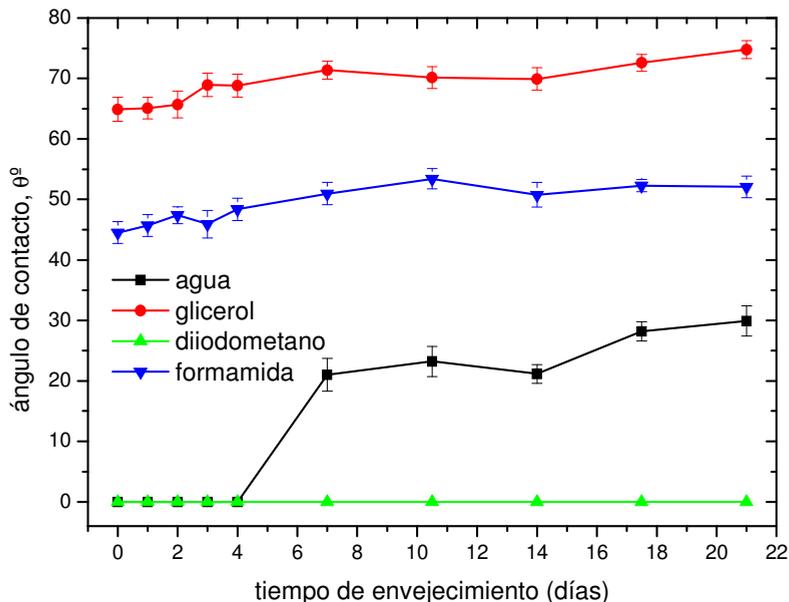


Figura 119. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Por último, en relación a los sustratos de polipropileno con mayor gramaje, Manatex- 70 g·m⁻², destacar que el comportamiento es parecido a los observados con el envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento, pero los procesos de recuperación se adelantan ligeramente en el tiempo.

Así, por ejemplo, en el caso del agua y glicerol como líquidos de ensayo, destacar que el ángulo de contacto del sustrato no tratado es superior a 100°. Después del tratamiento con plasma de CH₄-O₂ durante 15 min, el ángulo se reduce hasta valores de 19,1° y 64,2° para el agua y glicerol respectivamente. El envejecimiento en condiciones térmicas agresivas da lugar a una recuperación de los ángulos de contacto situándose estos en valores de 38,4° y 75,9° para agua y glicerol respectivamente. Claramente se aprecia una ligera recuperación hidrofóbica, pero incluso en estas condiciones, los efectos del plasma se mantienen en un nivel elevado.

En cuanto al diiodometano y formamida como líquidos de ensayo, destacar que mantienen una total humectabilidad hasta períodos avanzados en el ciclo de envejecimiento. La recuperación hidrofóbica se produce a partir de la mitad del ciclo para la formamida (con ángulos superiores a 14°) y en el caso del diiodometano, es casi al final del ciclo (después de 17,5 días se alcanzan ángulos del orden de 17°) tal y como se aprecia en la Figura 120.

Tabla 60. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Tiempo envejecim. (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	19,1	1,9	64,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
1	25,3	1,2	65,4	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
2	23,1	2,0	63,6	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
3	26,4	1,5	64,3	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	27,2	2,0	66,7	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
7	29,1	1,5	68,3	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10,5	31,0	2,3	70,4	1,9	0,0	0,0	14,2	1,9
14	31,7	1,2	68,7	2,3	0,0	0,0	15,3	1,6
17,5	33,6	1,8	70,4	1,6	16,7	2,2	14,8	2,5
21	38,4	1,2	75,9	2,9	17,5	1,6	19,7	1,8

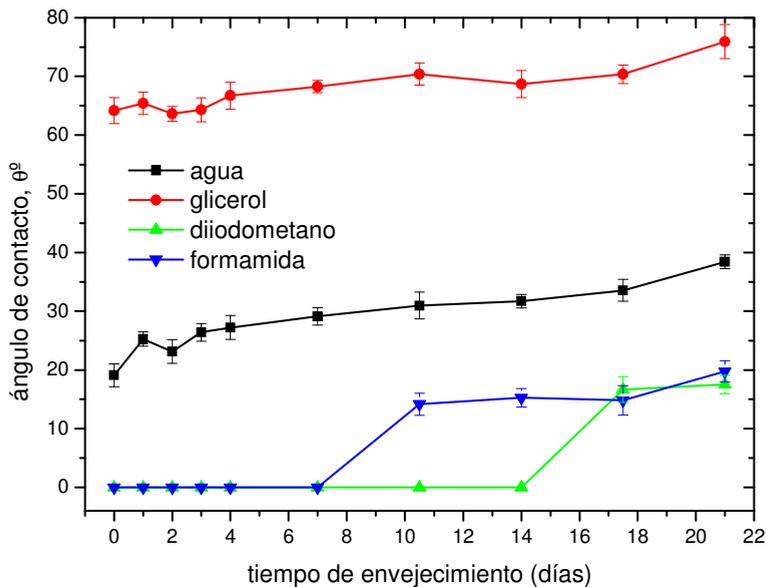


Figura 120. Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).

Al igual que en los casos anteriores, el estudio de la evolución de los ángulos de contacto es útil para intuir los fenómenos de recuperación hidrofóbica. Si se tienen en cuenta los valores de los diferentes líquidos de ensayo y se aplica el modelo de Owens-Wend para el cálculo de la energía superficial, se obtienen los valores que se resumen en la Figura 121.

Tabla 61. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de polipropileno no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática ($T=50^\circ\text{C}/\text{Hr}=40\%$).

Tiempo de envejecimiento (días)	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	Pegatex®, gramaje= 16,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Vicatex®, gramaje= 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Manatex, gramaje= 70 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
0	62,1	56,1	57,7
1	61,4	55,9	56,2
2	61,1	55,5	57,0
3	60,2	55,0	56,2
4	60,5	54,7	55,4
7	60,0	51,2	54,6
10,5	55,9	50,6	53,3
14	54,4	51,5	53,4
17,5	53,7	49,0	52,3
21	53,5	48,1	49,4

Los valores de la energía superficial se ven ligeramente reducidos como consecuencia del almacenamiento en condiciones higrotérmicas más agresivas ($T=50^\circ\text{C}/\text{Hr}=40\%$). La energía superficial que se consigue en los sustratos Pegatex® es de $62,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, y este valor se reduce de forma prácticamente lineal a lo largo del ciclo hasta alcanzar un valor más o menos estable en torno a los $53 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

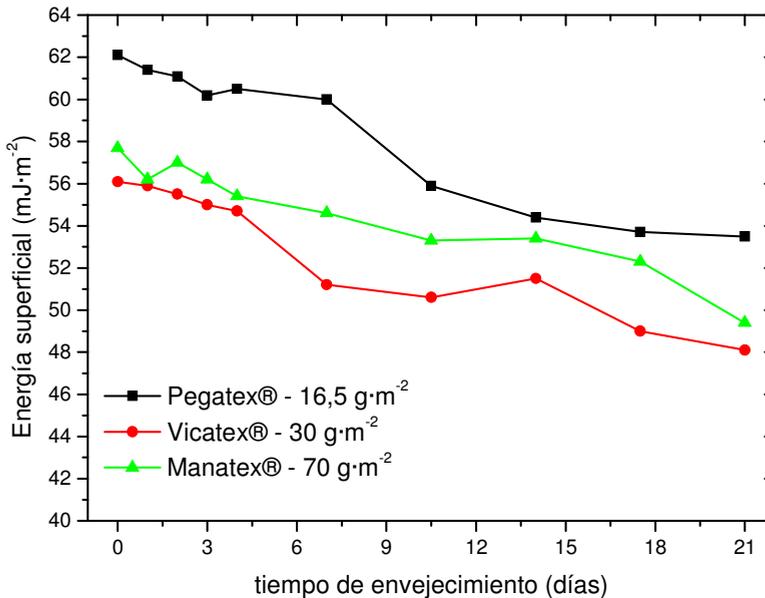


Figura 121. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$), en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática ($T=50^\circ\text{C}$ / $\text{Hr}=40\%$).

Comportamiento similar se observa con el sustrato de polipropileno no tejido de mayor gramaje (Manatex) en el que la energía superficial pasa de valores de $57,7\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (sin envejecer) hasta valores del orden de $49,4\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ al final del ciclo mostrando una ligera recuperación hidrofóbica en el material consecuencia de la temperatura. En cuanto al sustrato de gramaje intermedio (Vicatex®), también se aprecia una reducción de la energía superficial desde $56,1\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta $48,1\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ al final del ciclo.

4.4.2.4 Estudio comparativo de la influencia de las condiciones de envejecimiento en la durabilidad de los efectos del plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre sustratos de polipropileno no tejidos.

En los apartados anteriores se ha podido comprobar la influencia de las diferentes condiciones de envejecimiento en las propiedades humectantes de los diferentes sustratos de polipropileno no tejido tratados con plasma.

En este apartado se lleva a cabo un estudio comparativo de los efectos de los diferentes tipos de envejecimiento sobre dichos sustratos.

En relación a los substratos de polipropileno de menor gramaje (Pegatex®-16,5 g·m⁻²), la Figura 122 muestra un gráfico comparativo de los efectos de los diferentes tipos de envejecimiento sobre las propiedades humectantes del substrato tomando como referencia diferentes líquidos de ensayo.

Como se ha descrito anteriormente, el efecto que se consigue con el tratamiento con plasma es bastante durable; solo se aprecia una ligera disminución de las energías superficiales pero que muestra una buena durabilidad. Se aprecia claramente que los envejecimientos en aire y en cámara de condicionamiento muestran una evolución prácticamente idéntica. Ello se debe a que dichos procesos de envejecimiento se llevan a cabo en condiciones muy similares ya que las fluctuaciones de la temperatura y de la humedad relativa en almacenamiento en aire son de baja magnitud. Así, se puede comprobar que la evolución de los ángulos de contacto de los diferentes líquidos de ensayo es prácticamente idéntica.

En cuanto al envejecimiento en cámara climática, en condiciones térmicas algo más agresivas, se aprecia un comportamiento similar, pero adelantado en el tiempo. Es decir, los niveles de recuperación de los ángulos de contacto se mantienen en niveles bajos pero se producen para tiempos más cortos durante el ciclo de envejecimiento. Es importante tener en cuenta que el envejecimiento está ligado a los procesos de reordenamiento de los grupos inestables formados durante el tratamiento con plasma. En este sentido, la recuperación hidrofóbica está, como se ha descrito previamente, controlada por los procesos de difusión y, lógicamente, la temperatura es uno de los factores que afecta en mayor extensión a los procesos de difusión (acelera el proceso). De cualquier manera, los niveles de ángulos de contacto permanecen en valores elevados lo cual es indicativo de buena durabilidad de los efectos del plasma, incluso para el envejecimiento en cámara climática con temperaturas moderadas.

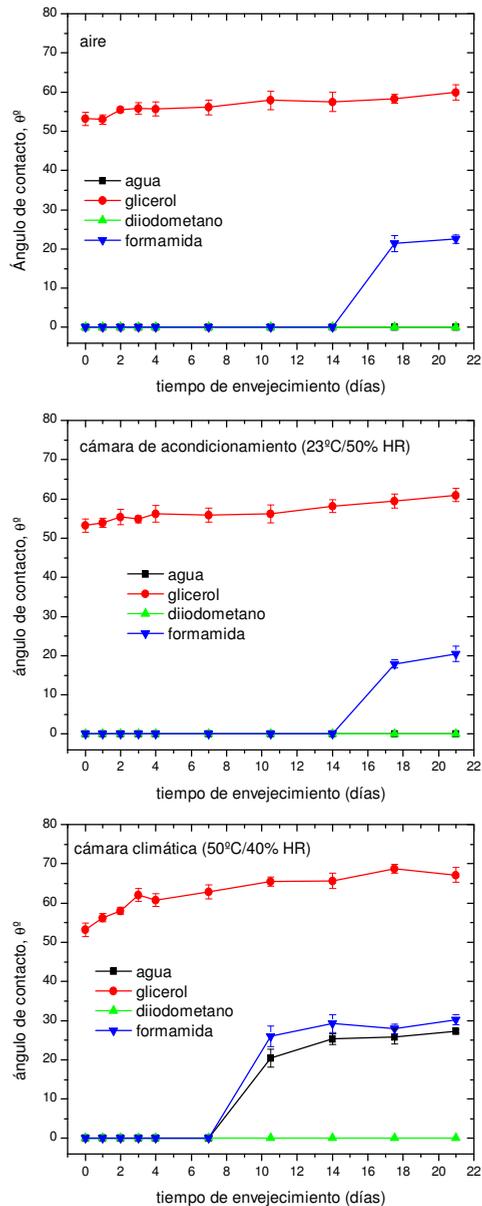


Figura 122. Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento.

La evolución de las energías superficiales muestra de una forma clara el efecto de las condiciones de envejecimiento en las propiedades superficiales del sustrato. En la Figura 123 se muestra la evolución de las energías superficiales del sustrato Pegatex® - 16,5

$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ en función del tiempo de envejecimiento para diversas condiciones de almacenamiento. Se aprecia claramente que las condiciones de envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento son prácticamente idénticas y llevan a una reducción muy baja de la energía superficial; en relación al envejecimiento en cámara climática, la pérdida de energía superficial es algo más acusada pero aún así, se mantiene en buenos niveles en relación a material no tratado.

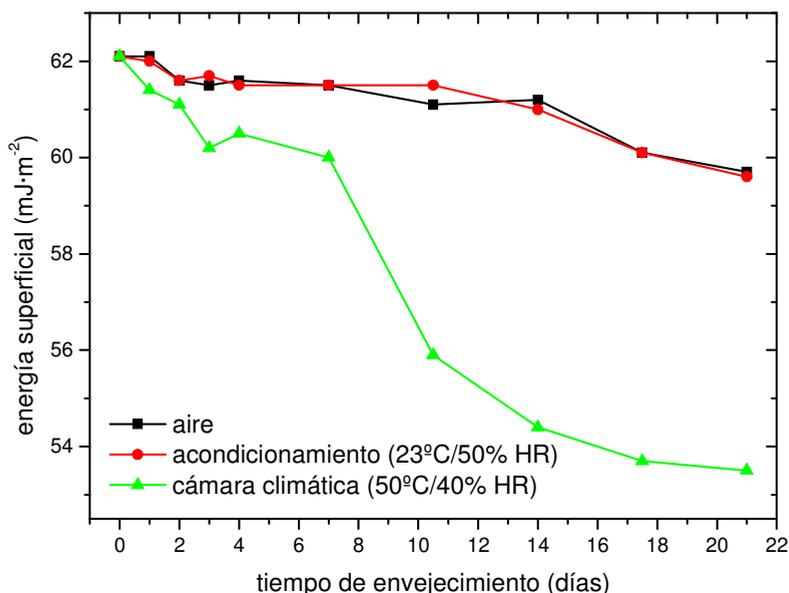


Figura 123. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, previamente tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$) ($t=10 \text{ min}$), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento.

En relación al sustrato de polipropileno Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, la evolución de los ángulos de contacto es muy similar en tanto en cuanto se aprecia que el envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento se lleva a cabo de forma prácticamente idéntica en los diferentes líquidos de ensayo.

Por su parte, el envejecimiento en cámara climática, en condiciones térmicas algo más agresivas, el proceso continúa siendo de baja magnitud pero se adelanta en el tiempo tal y como se ha visto previamente. La temperatura favorece el proceso de recuperación hidrofóbica. Es importante tener en cuenta que la temperatura adelanta la recuperación

hidrofóbica pero tampoco provoca unos efectos altamente negativos sobre la humectabilidad en el sustrato (Figura 124).

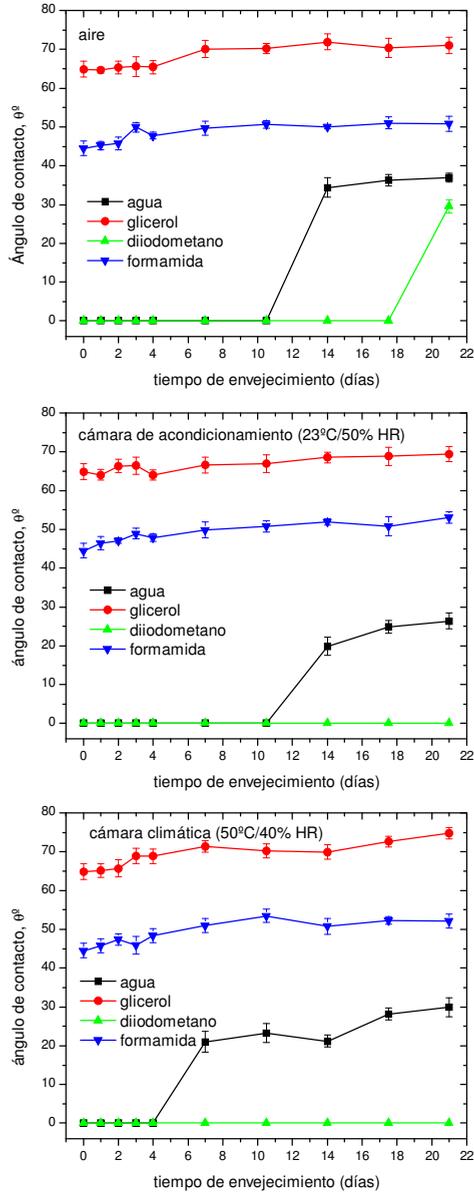


Figura 124. Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 30 min), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento.

Como puede apreciarse en la Figura 125, el envejecimiento en las tres condiciones estudiadas se lleva a cabo de forma similar. Para tiempos de envejecimiento cortos, el envejecimiento en los tres ciclos es prácticamente idéntico (para tiempos de envejecimiento inferiores a 4 días). Entre 4-14 días, se aprecia claramente la similitud entre el envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento mientras que el envejecimiento en cámara climática se muestra en mayor extensión. No obstante, a partir de tiempos medios-elevados, los tres ciclos tienden a estabilizar el valor de la energía superficial entre valores comprendidos entre 48-52 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, que en relación al valor inicial en el material no envejecido (en torno a 56 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) muestra una buena durabilidad de los efectos del plasma.

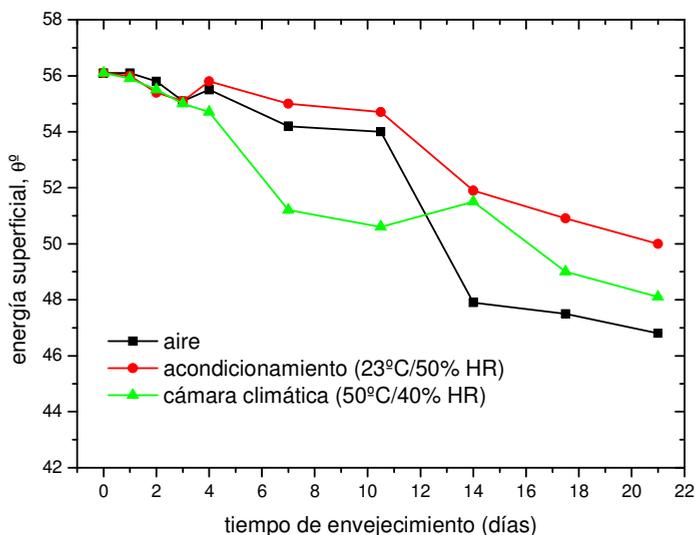


Figura 125. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, previamente tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150\text{ W}$) ($t=30\text{ min}$), en función del tiempo de envejecimiento de diferentes condiciones de envejecimiento.

Por último, en relación al sustrato Manatex - 70 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, el comportamiento es similar a los observados previamente. La variación de ángulos de contacto en envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento es similar mientras que en cámara climática, el proceso se adelanta en el tiempo. Así, tomando como referencia la formamida, con un ángulo de contacto inicial (sin envejecimiento de 0°), este empieza a recuperar al final del ciclo en envejecimiento en aire. En relación al envejecimiento en cámara de acondicionamiento, este valor empieza a recuperar a los 17,5 días del ciclo de envejecimiento. Por su parte,

cuando el envejecimiento se lleva a cabo en cámara climática con una temperatura de 50°C y una humedad relativa de 40%, el tiempo de recuperación del ángulo de contacto en formamida se adelanta hasta 7 días.

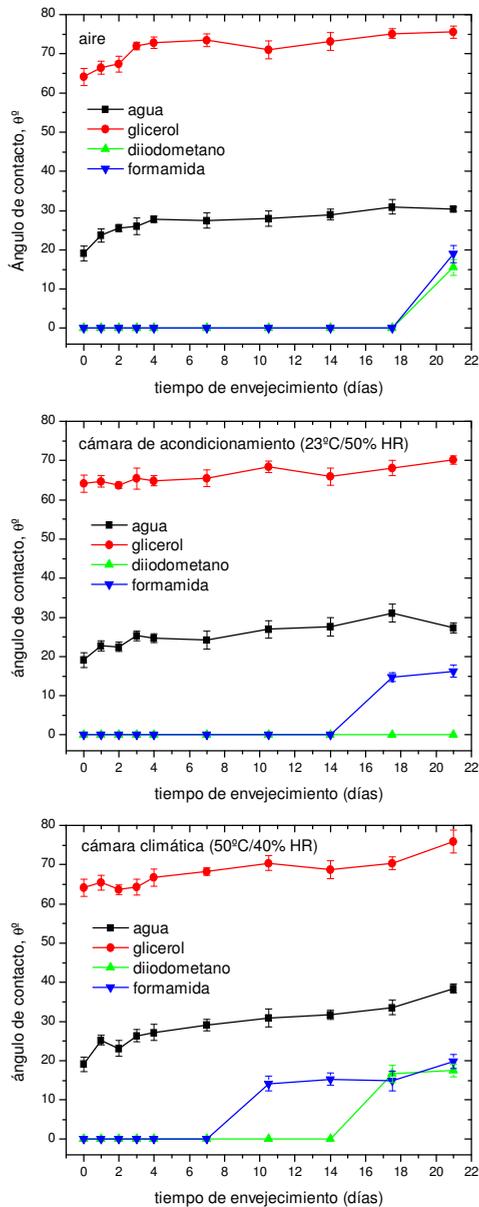


Figura 126. Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 15 min), en función del tiempo de de diferentes condiciones de envejecimiento.

La variación de las energías superficiales es interesante en tanto en cuanto muestra una buena durabilidad de los efectos del plasma sobre este tipo de sustratos (**Figura 127**). La pérdida de energía superficial va desde 58 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, en el material sin envejecer hasta valores del orden de 49 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ en el envejecimiento en cámara climática al final del ciclo. En relación al envejecimiento en aire y cámara de acondicionamiento, la reducción es algo inferior y se sitúa en torno a 52-54 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

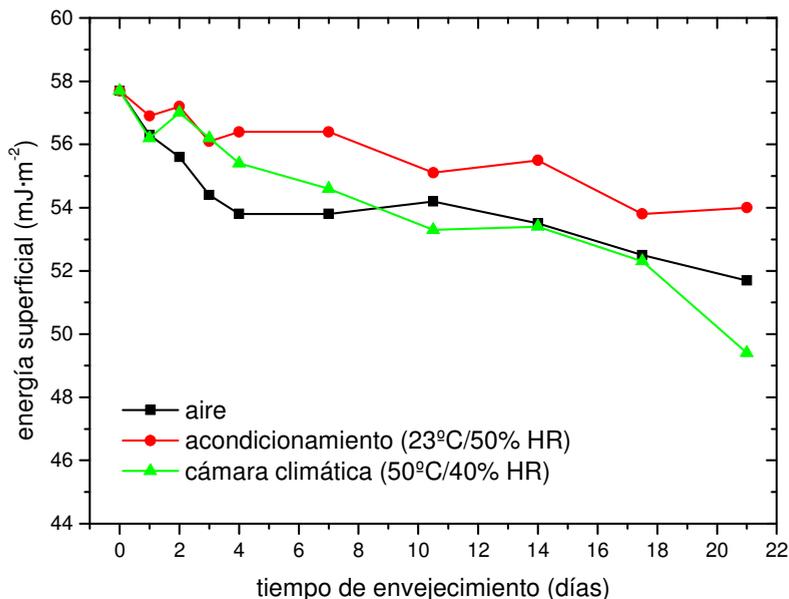


Figura 127. Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Manatex - 70 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, previamente tratado con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W) ($t=15$ min), en función del tiempo de envejecimiento de diferentes condiciones de envejecimiento.

4.4.3 INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO CON PLASMA $\text{CH}_4\text{-O}_2$ SOBRE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE SUSTRATOS DE POLIPROPILENO.

En los apartados anteriores se ha llevado a cabo un estudio sobre los efectos del plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en los sustratos de polipropileno no tejido con diferentes gramajes. Este estudio ha puesto de manifiesto las buenas propiedades humectantes que se consiguen en los diferentes sustratos y, además, la buena durabilidad de los efectos del plasma tanto en condiciones de almacenamiento convencional (aire o incluso cámara de

acondicionamiento) como en condiciones algo más agresivas desde el punto de vista térmico (cámara climática con temperatura de 50°C y humedad relativa del 40%).

Estos resultados representan una base sólida para determinar las posibilidades de estos materiales en sectores tecnológicos como es la filtración. Por ello, en este apartado se lleva a cabo un estudio pormenorizado del efecto del tratamiento con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre las propiedades de absorción de los diferentes sustratos ya que ello puede determinar su funcionalidad como materiales para filtración. En particular, se ha llevado a cabo el estudio de las siguientes propiedades representativas de la absorción de líquidos:

- Tiempo de mojado.
- Capacidad de absorción de líquido.
- Velocidad de absorción de líquido.

4.4.3.1 Influencia del tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre el tiempo de mojado en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.

El tiempo de mojado es una propiedad representativa de la facilidad que presenta un sustrato para impregnarse con un determinado líquido y, en cierta manera, representa las posibilidades para la filtración. En la Tabla 62 se muestran las medidas de los tiempos de mojado de los diferentes sustratos de polipropileno no tejido en función del tiempo de tratamiento con plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. El tiempo de mojado es una propiedad que está íntimamente ligada con las características humectantes del sustrato. Se aprecia una disminución del tiempo de mojado para los diferentes tipos de sustrato a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma.

Tabla 62. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación del tiempo de mojado, para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes sometidos a tratamiento con plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

Tiempo de exposición a plasma (min)	Pegatex® [16,5 g·m ⁻²]			Vicatex® [30 g·m ⁻²]			Manatex [70 g·m ⁻²]		
	Tiempo de mojado (s)	desv	Variación* (%)	Tiempo de mojado (s)	desv	Variación* (%)	Tiempo de mojado (s)	desv	Variación* (%)
0	49,4	4,0	0,0	56,4	4,3	0,0	55,6	4,3	0,0
2	48,0	2,8	-2,8	54,8	2,6	-2,8	54,4	2,1	-2,2
5	45,0	2,4	-8,9	53,2	3,3	-5,7	54,2	2,9	-2,5
10	28,8	2,6	-41,7	53,0	2,3	-6,0	45,8	3,6	-17,6
15	29,2	2,9	-40,9	48,0	2,1	-14,9	43,2	2,4	-22,3
30	30,2	2,6	-38,9	44,2	2,6	-21,6	40,4	3,4	-27,3

*la referencia es el tiempo de mojado del sustrato no tratado y todos los valores van referidos a la variación respecto a éste.

Para el sustrato de polipropileno Pegatex® - 16,5 g·m⁻², el tiempo de mojado para el sustrato sin tratar es de 49,4 s. Este valor se reduce de forma considerable a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂. De hecho al cabo de 10 min alcanza valores en torno a 29 s y se mantiene prácticamente constante (con una ligera disminución) hasta el tiempo máximo de tratamiento. En relación al sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻², como se ha comentado en los apartados previos, presenta una humectabilidad inferior al resto de los sustratos considerados. En este sentido, el tiempo de mojado pasa de 56,4 s hasta 44,2 s para el máximo tiempo de exposición al plasma. En cuanto al sustrato Manatex - 70g·m⁻², el tiempo de mojado baja de forma apreciable al cabo de 10 min de tratamiento con plasma (hasta valores en torno a 43 s) y experimenta una disminución ligera a partir de este tiempo hasta el máximo de exposición al plasma.

En la Figura 128 se muestra la evolución gráfica del tiempo de mojado de los diferentes sustratos considerados en función del tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂. Se aprecia claramente la disminución generalizada del tiempo de mojado en todos los sustratos, si bien es algo más acusada en el caso del Pegatex® - 16,5 g·m⁻² (tiempo óptimo a partir del cual se estabiliza el valor del tiempo de mojado, en torno a 10 min) y Manatex - 70 g·m⁻² (tiempo de exposición a plasma óptimo para estabilizar el valor del tiempo de mojado en torno a 10-15 min). En cuanto al sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻², el tiempo de mojado disminuye de forma progresiva y entre 15 y 30 min de exposición al plasma, muestra los valores mínimos. Estos tiempos son totalmente coherentes con los tiempos de exposición a plasma óptimos obtenidos a partir de la información de los ángulos de contacto y energías superficiales.

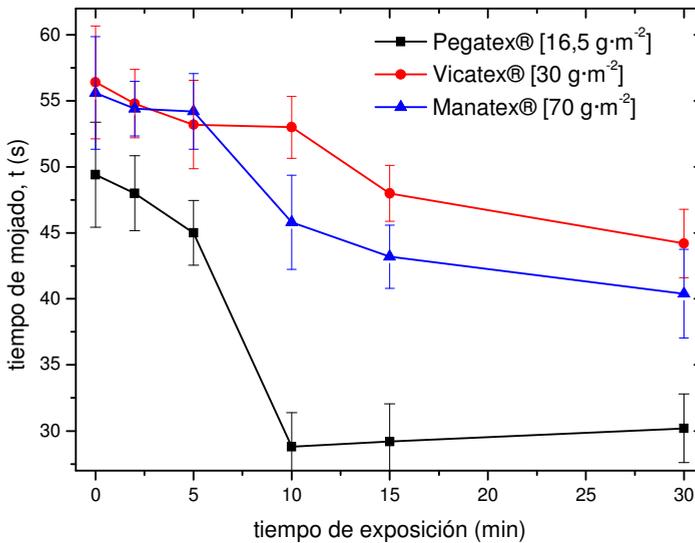


Figura 128. Representación gráfica de la evolución del tiempo de mojado según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejidos con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W).

En cuanto a la variación porcentual (% de variación o disminución del tiempo de mojado respecto al tiempo de mojado del sustrato sin tratar), la evolución es similar (Figura 129). El sustrato Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, es el que muestra una reducción porcentual superior en el tiempo de mojado, que llega a estabilizarse en valores en torno al 40%. En cuanto al sustrato Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, la disminución porcentual es algo inferior pero aún así se sitúa en valores apreciables en torno al 15-20%. Por último, el sustrato Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, muestra un comportamiento intermedio entre los dos anteriores llegando a estabilizar la reducción del tiempo de mojado en torno a 25-27%. Lógicamente, esta disminución del tiempo de mojado muestra una mejora notable en la humectabilidad de los diferentes sustratos y, en consecuencia, una mejora en las propiedades absorbentes de éstos.

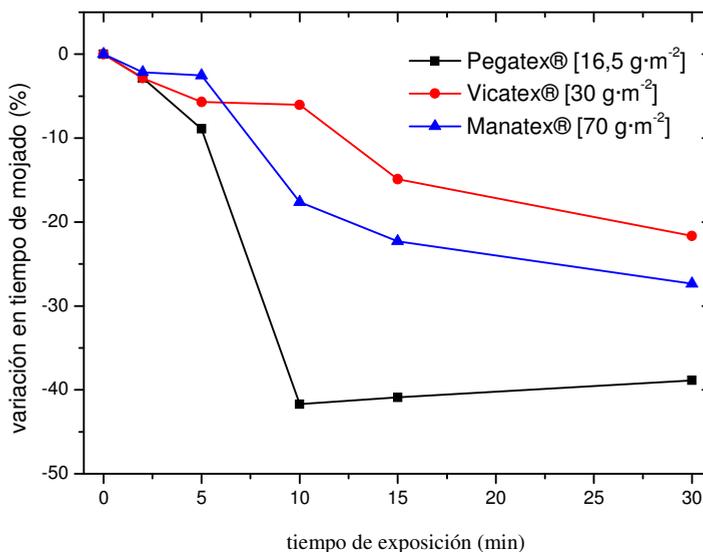


Figura 129. Representación gráfica de la variación (%) del tiempo de mojado según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150$ W).

4.4.3.2 Influencia del tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre la capacidad de absorción de líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.

Otro de los parámetros de gran interés para evaluar el rendimiento de absorción de líquido de un sustrato es la capacidad de absorción de líquido (LAC). Este parámetro representa el valor porcentual de incremento de peso que experimenta una muestra de sustrato de geometría y peso controlado cuando se sumerge en determinadas condiciones en un líquido de ensayo, en este caso, agua destilada. En la Tabla 63 se muestran los valores obtenidos para el cálculo de la capacidad de absorción de líquido (LAC) de los diferentes sustratos. Se muestra información sobre el peso seco y húmedo (después de inmersión y drenaje según norma) de los diferentes sustratos (con diferentes tiempos de exposición al plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$). A partir de estos valores es posible calcular la capacidad de absorción de líquido en valor porcentual. Además se muestra el incremento porcentual respecto al sustrato sin tratar. Al tratarse de sustratos no tejidos, la capacidad de absorción de líquido es muy elevada (más de 10 veces superior, lo que representa incrementos porcentuales superiores al 1000%).

Merece la pena destacar una evolución similar a la observada en el tiempo de mojado. En relación al Pegatex® - 16,5 g·m⁻², la capacidad de absorción de líquido pasa de valores en

torno a 1155% hasta valores en torno a 1320% para tiempos comprendidos entre 10 y 15 min de exposición a plasma de CH₄-O₂. En cuanto al Vicatex® - 30 g·m⁻², la capacidad de absorción es algo inferior al resto de los sustratos y ello queda reflejado en valores algo inferiores. El sustrato sin tratar muestra un capacidad de absorción del orden de 810%, valor que se incrementa progresivamente con el tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ hasta alcanzar valores del orden de 895% al final del ciclo. En relación al sustrato Manatex - 70 g·m⁻², el incremento en la capacidad de absorción se produce entre 1644% en el material sin tratar hasta valores en torno a 1790% para tiempos de exposición a plasma entre 10 y 15 min.

Tabla 63. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de la capacidad de absorción de líquido (LAC) para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes sometidos a tratamiento con plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

Tiempo de exposición a plasma (min)	Pegatex® [16,5 g·m ⁻²]					Vicatex® [30 g·m ⁻²]				
	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Capacidad absorción de líquido, LAC (%)	desv	% incremento peso absorbido*	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Capacidad absorción de líquido, LAC (%)	desv	% incremento peso absorbido*
0	1,15	14,43	1155	140	0,0	1,50	13,66	810	85	0,0
2	1,15	14,49	1160	17	0,4	1,50	13,67	811	71	0,1
5	1,15	15,77	1271	90	10,1	1,50	14,02	835	91	3,0
10	1,14	15,96	1300	47	12,6	1,50	14,49	866	108	6,9
15	1,14	16,24	1324	98	14,7	1,49	14,25	857	29	5,7
30	1,13	16,04	1320	125	14,3	1,48	14,73	895	104	10,5

Tiempo de exposición a plasma (min)	Manatex [70 g·m ⁻²]				
	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Capacidad absorción de líquido, LAC (%)	desv	% incremento peso absorbido*
0	1,40	24,41	1644	90	0,0
2	1,40	25,12	1694	79	3,1
5	1,40	26,03	1759	177	7,0
10	1,40	25,92	1751	141	6,6
15	1,40	26,47	1791	154	9,0
30	1,38	26,23	1801	60	9,6

* La referencia es el peso húmedo del sustrato no tratado y todos los valores van referidos a la variación respecto a este.

En la Figura 130 se muestra la evolución de la capacidad de absorción de líquido (LAC) para los diferentes sustratos de polipropileno no tejido en función del tiempo de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Claramente se observa una mejora en la capacidad de absorción de líquido en los tres sustratos considerados. El sustrato que presenta menor capacidad de absorción de líquido es el Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, pero al igual que el resto de los sustratos, su capacidad de retención de líquido se ve notablemente mejorada con el tratamiento con plasma.

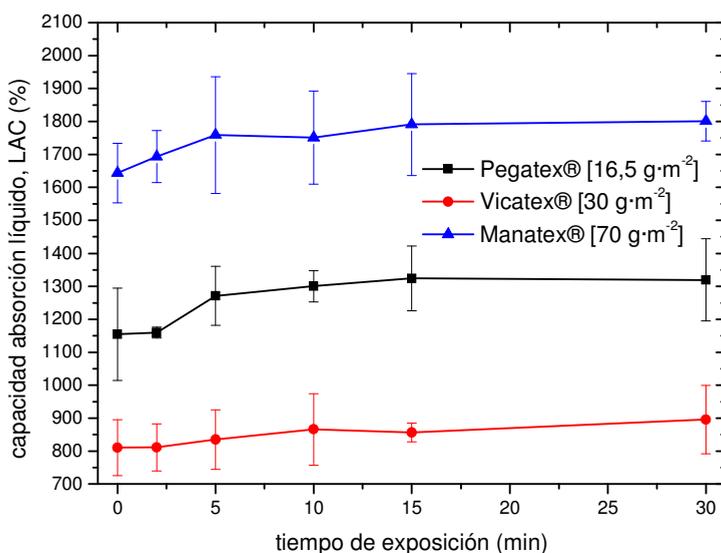


Figura 130. Representación gráfica de la evolución de la capacidad de absorción de líquido, LAC (%) según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$).

Para apreciar con mayor detalle los efectos del tratamiento con plasma, se ha representado gráficamente la variación porcentual (respecto al valor inicial de cada uno de los sustratos sin tratar) de la capacidad de absorción de líquido (LAC), en función del tiempo de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ (Figura 131). Al igual que se ha descrito en los apartados anteriores, el sustrato Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ es el que muestra un incremento porcentual más acusado que se estabiliza en torno a valores del orden del 12-15% para tiempos de exposición a plasma de 10-15 min. En relación al sustrato Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, destacar que es el menos sensible al tratamiento con plasma pero aún así, el incremento de la capacidad de absorción de líquido se produce de forma progresiva en el rango de tiempos de exposición considerados, llegando a alcanzar un incremento porcentual del

10% para 30 min de tiempo de exposición a plasma. En lo referente al Manatex - 70 g·m⁻², el incremento porcentual se produce de forma rápida hasta estabilizarse en torno al 9% para tiempos de exposición al plasma de 15 min.

Globalmente, al igual que se ha descrito en relación a la evolución del tiempo de mojado, destacar que el tratamiento con plasma de CH₄-O₂ provoca una notable mejora en las propiedades humectantes de los diferentes sustratos considerados, independientemente del gramaje y esta queda reflejada a través de un propiedad tecnológica directamente ligada las propiedades de absorción como es la capacidad de absorción de líquido.

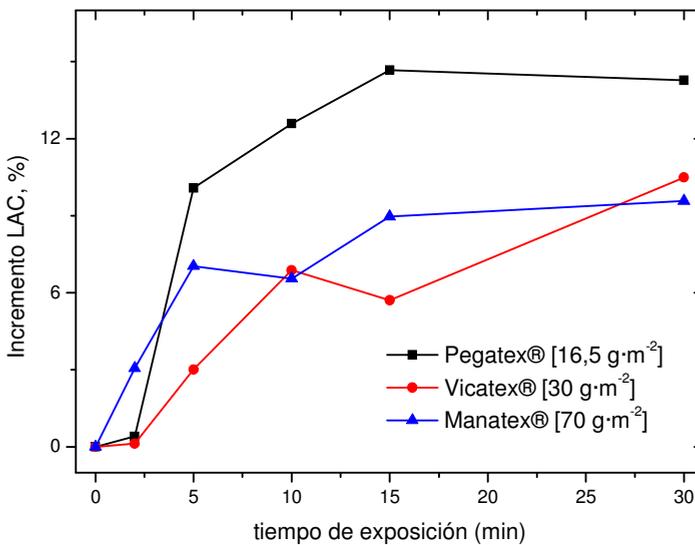


Figura 131. Representación gráfica del incremento (%) de la capacidad de absorción de líquido (LAC) según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

4.4.3.2 Influencia del tratamiento con plasma CH₄-O₂ sobre la velocidad de absorción del líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.

Las propiedades anteriores son interesantes para la caracterización de propiedades puntuales correspondientes a un tiempo determinado o unas condiciones de absorción determinadas. Además, en ocasiones es interesante disponer de información sobre cómo se lleva a cabo el proceso de absorción. Una de las propiedades que aporta información sobre la evolución del proceso de absorción es la velocidad de propagación de líquido.

Esta se estima en base a la altura capilar (o de propagación) que alcanza un líquido en el sustrato objeto de estudio para diferentes tiempos; con esta información es posible representar los gráficos de evolución de la altura capilar frente al tiempo considerado y este gráfico es la base para conocer la velocidad de propagación del líquido en el sustrato considerado.

En la Tabla 64 se muestra la evolución de la altura capilar a lo largo del ensayo de propagación de líquido sobre el sustrato Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ para diferentes tiempos de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Lógicamente, a medida que aumenta el tiempo sobre el cual se mide la altura capilar, aumenta esta para los diferentes sustratos (con distintos tiempos de exposición a plasma).

Una mejora en la humectabilidad es fácilmente observable considerando las alturas capilares que se alcanzan a diferentes tiempos. Así pues, por ejemplo, para un tiempo de 60 s en el ensayo, el sustrato sin tratar alcanza una altura capilar de 48 mm mientras que este valor incrementa de forma progresiva hasta estabilizarse en valores en torno a 55 mm al cabo de 15 min. Lógicamente, este incremento en la altura capilar está íntimamente ligado con la mejora en las propiedades humectantes proporcionadas por el tratamiento con plasma.

Tabla 64. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ sometido a tratamiento con plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($P=150 \text{ W}$).

Tiempo de exposición a plasma (min)	Ascenso capilar (mm)			
	t= 10 s	t= 30 s	t= 60 s	t= 300 s
0	15	31	48	62
2	15	30	50	68
5	14	33	51	66
10	17	38	53	76
15	18	43	55	75
30	17	41	55	77

Esta misma tendencia se aprecia a los diferentes tiempos considerados en el ensayo (10 s, 30 s, 60 s y 300 s). No obstante, las mayores diferencias se aprecian para tiempos elevados (Figura 132).

Además se puede diferenciar claramente el comportamiento de los diferentes sustratos a medida que incrementa el tiempo de exposición a plasma. Así pues, la curva altura capilar-tiempo correspondiente al sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², se desplaza hacia arriba (valores superiores de altura capilar para los mismos tiempos considerados) a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma. De hecho, para este sustrato se distingue claramente que para tiempos de exposición a plasma superiores a 10 min, se consiguen las mayores alturas capilares a los diferentes tiempos de ensayo considerados.

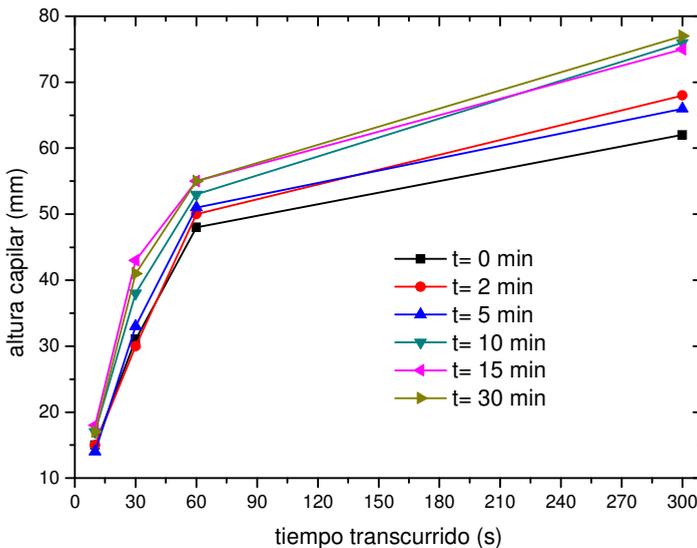


Figura 132. Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

El comportamiento del sustrato con gramaje intermedio, Vicatex® - 30 g·m⁻², muestra una evolución similar a la descrita anteriormente. A medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma, mejora la humectabilidad del sustrato. Ello se observa por un incremento en la altura capilar para los diferentes tiempos de ensayo para los sustratos con tiempo de exposición a plasma creciente (Tabla 65).

Tabla 65. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² sometido a tratamiento con plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

Tiempo de exposición a plasma (min)	Ascenso capilar (mm)			
	t= 10 s	t= 30 s	t= 60 s	t= 300 s
0	8	23	37	50
2	8	22	35	51
5	9	25	40	52
10	9	24	38	55
15	8	27	43	60
30	10	28	45	62

Las diferencias en la altura capilar se hacen más evidentes a medida que aumenta el tiempo de ensayo; de hecho, para un tiempo de ensayo de 300 s, se aprecian mejor las diferencias en cuanto a capilaridad atribuibles al tratamiento con plasma. En este sentido, el sustrato sin tratar muestra una altura capilar de 50 mm, valor que queda notablemente incrementado hasta valores de 62 mm para un tiempo de exposición a plasma de 30 min. De nuevo se aprecia una evolución paralela para todos los sustratos (con diferentes tiempos de exposición al plasma) tal y como se muestra en la Figura 133. Las alturas capilares más bajas se dan en el sustrato sin tratar; a medida que aumenta el tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂, la curva se desplaza prácticamente de forma paralela hacia valores de altura capilar superiores. Esta tendencia creciente en el tiempo de exposición a plasma se traslada con toda claridad a la curva de evolución de las alturas capilares. De nuevo, estos resultados ponen de manifiesto la interesante mejora que se consigue con el tratamiento con plasma de baja presión de metano y oxígeno.

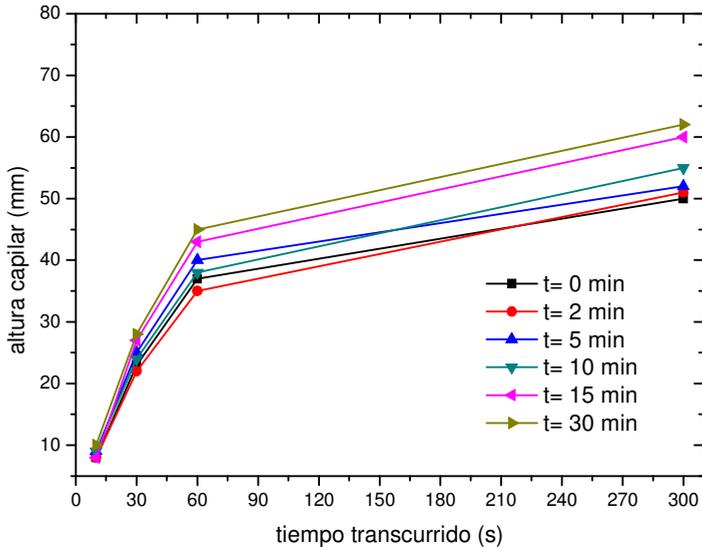


Figura 133. Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

En cuanto al sustrato de mayor gramaje, Manatex - 70 g·m⁻², la tendencia es idéntica. A medida que aumenta el tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂, mejora la humectabilidad, medida a través de la altura capilar a diferentes tiempos de ensayo, llegando a estabilizarse para tiempos de exposición a plasma del orden de 10-15 min, valores que concuerdan completamente con los definidos en apartados anteriores.

Tabla 66. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² sometido a tratamiento con plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

Tiempo de exposición a plasma (min)	Ascenso capilar (mm)			
	t= 10 s	t= 30 s	t= 60 s	t= 300 s
0	18	34	61	74
2	19	35	59	73
5	20	36	63	75
10	22	37	66	79
15	25	41	66	81
30	23	44	68	84

En la Tabla 66, se muestran los resultados correspondientes a la altura capilar en función del tiempo de ensayo (10, 30, 60 y 300 s) para los sustratos de mayor gramaje con

diferentes tiempos de exposición al plasma. De nuevo, la mejora es evidente en todos los tiempos de ensayo; no obstante, las mayores diferencias (en valores absolutos) se aprecian para los tiempos de ensayo superiores, fundamentalmente 60 y, sobre todo, 300 s.

La representación gráfica de los valores anteriores demuestra las hipótesis planteadas anteriormente (Figura 134). La curva altura capilar-tiempo de ensayo correspondiente al sustrato no tratado se desplaza hacia valores superiores de altura a medida que aumenta el tiempo de exposición a plasma en el sustrato. No obstante, a partir de un tiempo de exposición entre 10 y 15 min, se alcanzan unos valores prácticamente estables.

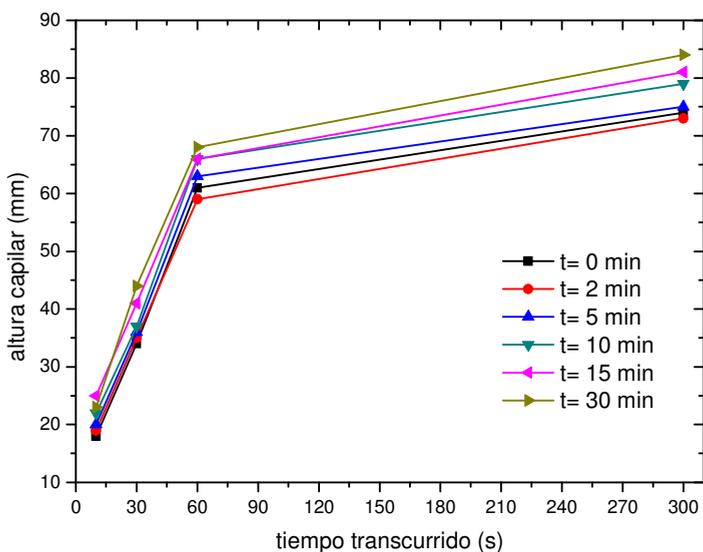


Figura 134. Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W).

En la Figura 135, Figura 136 y Figura 137 se muestra la misma información descrita anteriormente pero representada en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión para diferentes tiempos de ensayo. En relación al sustrato Pegatex®-16,5 g·m⁻² (Figura 135), la altura capilar incrementa hasta estabilizarse (para los diferentes tiempos de ensayo) en sustratos con tiempo de exposición a plasma del orden de 10 min, valores que cuadran completamente con los descritos previamente, tanto en lo referente a la

variación de la humectabilidad y energías superficiales como en cuanto a los cambios químicos y de topografía que se producen en los sustratos.

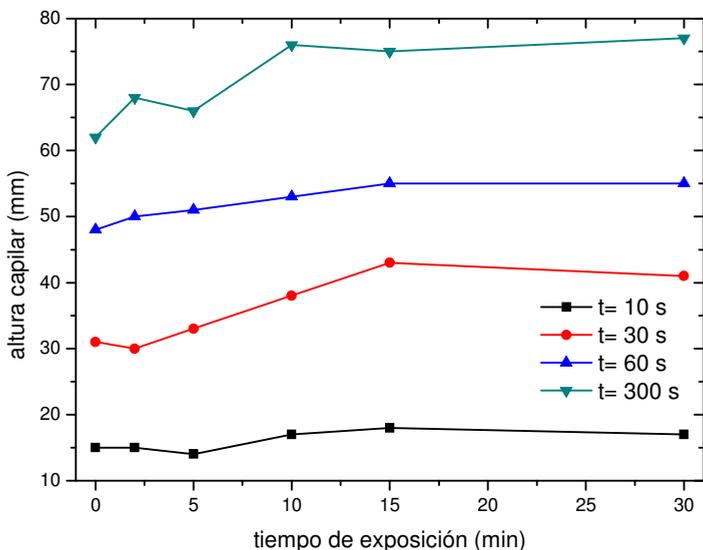


Figura 135. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.

En relación al sustrato de gramaje intermedio, Vicatex® - 30 g·m⁻², los valores más elevados de altura capilar se consiguen en los sustratos con un tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ entre 15 y 30 min (Figura 136), de tal manera que los resultados son coherentes con los descritos previamente referentes a la variación de la humectabilidad en este sustrato en función del tiempo de exposición a plasma.

Por último, en relación al sustrato de mayor gramaje y con mayor capacidad de absorción, Manatex - 70 g·m⁻², destacar que según la observación de la evolución de la altura capilar (para diferentes tiempos de ensayo) en función del tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂, se aprecia un incremento considerable en la altura capilar hasta valores de tiempo de exposición a plasma del orden de 15 min y a partir de este valor, se observa un incremento más suave (Figura 137).

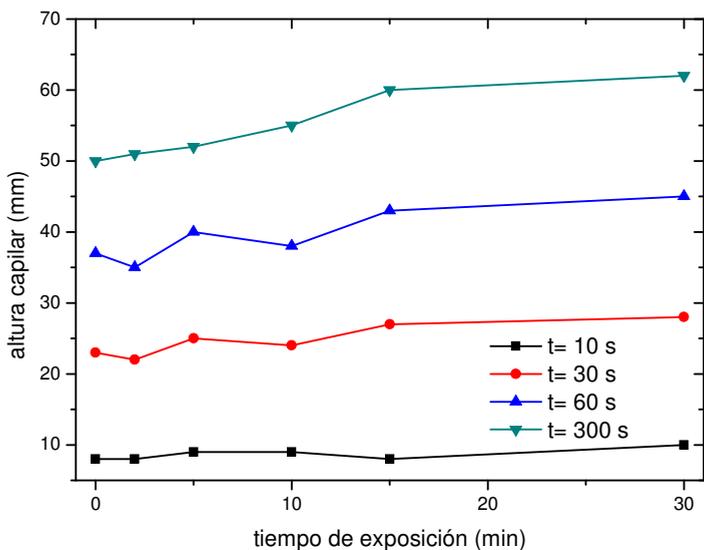


Figura 136. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.

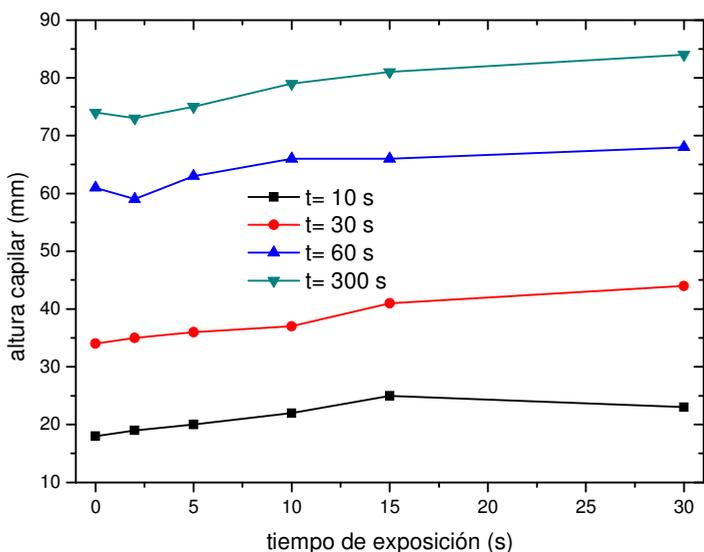


Figura 137. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.

4.4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Respecto a la optimización del tiempo de exposición a plasma de baja presión CH₄-O₂ aplicado sobre sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes

El ángulo de contacto dinámico (30 seg) inicial con cuatro líquidos diferentes para muestras de bajo gramaje (Pegatex® - 16,5 g m⁻²) es similar al de los films de PP (superior a 100°) y disminuye considerablemente con el tratamiento con plasma. Para el agua como líquido de ensayo el ángulo disminuye hasta 0° (total absorción de la gota de agua por parte del no tejido de PP, total humectabilidad). Para el resto de líquidos de ensayo los ángulos se mantienen invariables a partir de 10 min, llegando a la total humectabilidad total antes ó no alcanzando dicha humectabilidad total.

Para el sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻² se observa una mejora de la humectabilidad (disminución de los ángulos de contacto dinámicos) a medida que aumenta el tiempo de exposición pero dicha disminución ó mejora no es tan acusada como en el caso correspondiente al gramaje inferior. Por otro lado, el tiempo requerido para alcanzar la máxima humectabilidad aumenta para los diferentes líquidos de ensayo (ej. en el caso del agua, el tiempo para conseguir la máxima humectabilidad es 30 min. mientras que para el Pegatex® - 16,5 g·m⁻² se conseguía una total humectabilidad para la mayoría de los líquidos de ensayo a tiempos inferiores a 10 min). A priori este material presentará propiedades de absorción inferiores al gramaje de 16,5 g·m⁻².

Respecto al PP no tejido con mayor gramaje (70 g·m⁻²), la tendencia de los ángulos de contacto en función del tiempo es similar a la observada para el gramaje 30 g·m⁻² pero la disminución de los ángulos de contacto es más acusada, por lo que cabe esperar mejores propiedades humectantes. Las disminuciones más importantes se producen para tiempos en torno a 15 min y a partir de ese tiempo de exposición, la disminución ya no es tan significativa.

La variación de los ángulos de contacto en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ muestra claramente una mejora de humectabilidad en el sustrato de menor gramaje (16,5 g·m⁻²) mientras que para los sustratos con mayor gramaje (30 y 70 g·m⁻²) la mejora es importante pero de menor magnitud que la anterior, sobre todo para el sustrato de espesor intermedio, Vicatex® - 30 g·m⁻².

El estudio de la evolución de los valores de la energía superficial de los diferentes sustratos (con gramajes diferentes) en función del tiempo de exposición al plasma de CH₄-O₂ ha permitido un análisis más objetivo. La energía superficial de los sustratos no tejidos se sitúa en torno a 30 mJ·m⁻² que se incrementa hasta valores próximos a 60 mJ·m⁻².

², pero de diferente manera, siendo siempre inferiores los valores para el sustrato Vicatex® y los más elevados para el Pegatex®.

Para el sustrato Pegatex® - 16,5 g·m⁻², el valor inicial de la energía superficial (33 mJ·m⁻²) aumenta hasta 62-63 mJ·m⁻² para un tiempo de exposición de 10 min, manteniéndose prácticamente invariable para tiempos superiores. Estos resultados son coherentes con la evolución de los ángulos de contacto. Para este tipo de sustrato de PP no tejido se puede establecer que el tiempo óptimo para conseguir una mejora en la humectabilidad es del orden de 10 min.

El sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻² es el que presenta peores propiedades humectantes de los tres sustratos investigados, incluso a tiempos de tratamiento elevados. Los mejores resultados en el rango de tiempos estudiado se sitúan en torno a los 30 min.

Finalmente, el sustrato de mayor gramaje, Manatex -70 g·m⁻², presenta una evolución de las energías superficiales similar a la observada en el sustrato Pegatex®. La energía superficial inicial aumenta progresivamente con el tiempo de exposición al plasma hasta alcanzar un valor estable pero, a mayores tiempos, a partir de los 15 min.

Puesto que el plasma CH₄-O₂ crea una fina capa orgánica funcionalizada sobre la superficie del PP y el plasma (incluso el de baja presión) produce un calentamiento del sustrato que puede afectar la estabilidad de los mismos, se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre la morfología de los sustratos en función del tiempo de tratamiento con plasma de CH₄-O₂ para poder estimar los efectos globales del plasma sobre la morfología/topografía superficial del sustrato.

Las micrografías SEM de las muestras de no tejido Pegatex® a diferentes tiempos de tratamiento muestran cómo la uniformidad de las fibras individuales se va perdiendo y van apareciendo agregados de pequeñas dimensiones. No se aprecia un engrosamiento de la sección de las microfibras ya que el recubrimiento homogéneo de la capa depositada es del orden de nanómetros pero sí la presencia de agregados donde los efectos de abrasión-deposición generan formas abultadas en forma de impureza. A tiempos superiores a 10 min ya no se observan cambios de morfología, lo que además indica que el calor no está degradando la superficie.

El estudio mediante SEM sobre los sustratos Vicatex® - 30 g·m⁻² con diferentes tiempos de exposición al plasma de CH₄-O₂ muestra que el sustrato sin tratar muestra una excelente uniformidad y homogeneidad en la morfología de las fibras. Para un tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ de 5 min se aprecia una morfología similar sin signos de degradación evidentes pero se aprecia un ligero cambio en la rugosidad

superficial como consecuencia de la capa orgánica depositada). Para tiempos de tratamiento superiores (10, 15 y 30 min) se aprecia un ligero cambio en la morfología de las microfibras de PP como cabía esperar por la acción del plasma donde compiten la abrasión superficial (arranque) y la plasmapolimerización (deposición). No obstante, las conclusiones más importantes son la ausencia de degradación (reblandecimiento apreciable de las microfibras de polipropileno) que daría lugar a cambios apreciables en la morfología y, consecuentemente, en las propiedades de humectabilidad y otras propiedades tecnológicas relacionadas con ésta.

Respecto a los cambios en la morfología superficial de los substratos de PP no tejido Manatex con un gramaje de $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, destacar que el plasma no produce cambios significativos sobre la morfología o topografía superficial. En las muestras no tratadas se distingue, al igual que en los casos anteriores, una buena homogeneidad en la morfología de las microfibras, con presencia de algunas impurezas, salvo que hay mayor densidad de microfibras. Para 2 min de exposición al plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$, ya se observan ciertos cambios evidentes que, aunque no influyen en las propiedades humectantes, son apreciables mediante SEM. Se distinguen claramente los dos efectos descritos anteriormente (una ligera modificación de la topografía de las microfibras por la deposición de la capa orgánica durante la plasmapolimerización y un ensanchamiento de las microfibras de los planos más externos en los puntos de confluencia. Estos abultamientos pueden estar relacionados con los efectos de la temperatura sobre las microfibras situadas en los planos externos o bien al depósito de la capa orgánica en estas zonas). No obstante, este fenómeno solo afecta a un mínimo número de microfibras y no es representativo del comportamiento general del material. A medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma (5 min) se distinguen claramente dichos efectos, si bien la morfología se ve ligeramente afectada en las capas más externas, las propiedades humectantes mejoran notablemente como se ha visto anteriormente. Para tiempos superiores (15 y 20 min) se distinguen los dos fenómenos si bien la humectabilidad ya no varía notablemente.

Respecto de la durabilidad del tratamiento con plasma de baja presión $\text{CH}_4\text{-O}_2$ aplicado sobre substratos de polipropileno no tejido en envejecimiento en aire.

Para el substrato no tejido Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ tratado durante 10 min (humectabilidad total con agua, diiodometano y formamida y disminución hasta $53,2\%$ con glicerol), bajo un ciclo de envejecimiento de 21 días en condiciones de almacenamiento en aire, la evolución de los ángulos de contacto es la siguiente: para agua y diiodometano se mantiene la humectabilidad total hasta el final del ciclo (21 días), para el glicerol se pierde

humectabilidad ligeramente (llega a 60°C) y para la formamida se mantiene la humectabilidad total hasta prácticamente el final del ciclo. En resumen, se puede decir que las propiedades humectantes se mantienen en un buen nivel al final del ciclo de envejecimiento en aire. Esto confirma el buen resultado que ofrece el plasma de CH₄-O₂ sobre superficies de polipropileno, tanto en forma de film como en forma de no tejidos.

El sustrato no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² es el que peores propiedades humectantes obtenía. El comportamiento de las muestras tratadas 30 min durante el ciclo de envejecimiento en aire es similar al anterior aunque ninguno de los líquidos de ensayo se mantiene en valores nulos al final del ciclo. Para el agua, el ángulo empieza a aumentar a la mitad del ciclo, para la formamida al final y para el glicerol y la formamida, la recuperación hidrofóbica se produce de forma progresiva (para el glicerol, la pérdida de propiedades humectantes es de 13% aproximadamente).

El proceso de envejecimiento en aire de los sustratos de polipropileno no tejido Manatex - 70 g·m⁻², es similar al anterior. Para el agua y el glicerol hay una pérdida de propiedades humectantes progresiva y para el diiodometano y la formamida, se mantienen los valores de ángulo de contacto (humectabilidad completa) y solamente al final del ciclo empieza a apreciarse la recuperación de ángulos.

El estudio de las energías superficiales muestra que para el sustrato Pegatex® y Manatex la energía disminuye muy poco, lo que coincide con los resultados de ángulos de contacto, las pérdidas de propiedades humectantes en almacenamiento en aire son muy bajas, escaso envejecimiento al final del ciclo. Respecto al sustrato con gramaje intermedio (Vicatex®), el envejecimiento es algo superior, siendo el que presenta las propiedades humectantes más bajas.

En global los efectos del plasma se mantienen en un buen nivel al final del ciclo de envejecimiento en aire, con lo cual, se puede resaltar una buena durabilidad de los efectos.

Respecto de la durabilidad del tratamiento con plasma de baja presión CH₄-O₂ aplicado sobre sustratos de polipropileno no tejido en envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Para el sustrato Pegatex® - 16,5 g·m⁻² la evolución de los ángulos de contacto en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento es similar al envejecimiento en aire. Para el agua y diiodometano se mantiene nulo hasta el final del ciclo (buen mantenimiento de las propiedades conseguidas con el tratamiento con plasma). Para el glicerol se observa cierta recuperación hidrofóbica (resultado de la

reordenación de los grupos en las capas más superficiales de las microfibras de polipropileno) y para la formamida, dicha recuperación sólo empieza a apreciarse al final del ciclo ($t= 17,5$ días).

El envejecimiento de los substratos Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ muestra una evolución similar, aunque la recuperación hidrofóbica es sensiblemente superior. Para el diiodometano el ángulo es nulo hasta el final de ciclo mientras que el resto de líquidos de ensayos permiten apreciar una recuperación hidrofóbica parcial. Aunque es de esperar que las propiedades humectantes se mantengan en el substrato tal y como se verá con el cálculo de las energías superficiales.

El envejecimiento en cámara de acondicionamiento de los substratos Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ también muestra buen mantenimiento de las propiedades humectantes al final del ciclo. Para el diiodometano se mantiene nulo en todo el ciclo, para la formamida empieza a apreciarse la recuperación a final del ciclo para agua y glicerol hay una recuperación pero ligera (ej. el ángulo inicial en agua se sitúa por encima de los 100° , después del tratamiento con plasma se consigue un ángulo en torno a 19° y al final del ciclo de envejecimiento el ángulo ha revertido hasta valores del orden de 27° (valor muy inferior al inicial (sin tratamiento)). Se produce una ligera recuperación pero se mantiene en un nivel bajo mostrando una buena durabilidad de los efectos del plasma. Se intuye una ligera recuperación en los valores de los ángulos de contacto, pero es prácticamente insignificante y globalmente se puede afirmar que los efectos del plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ son durables en condiciones de almacenamiento poco agresivas.

El análisis de las energías superficiales indica también que no varían de forma apreciable a lo largo del proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento. Los substratos de menor y mayor gramaje (Pegatex® y Manatex respectivamente) presentan una disminución de la energía superficial muy amortiguada mientras que el substrato de polipropileno con gramaje intermedio (Vicatex®) presenta una recuperación hidrofóbica ligeramente superior, aunque en todos los casos se puede confirmar un buen mantenimiento de la energía superficial con el tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Al emplear temperaturas moderadas, los procesos de difusión (y recuperación hidrofóbica) se llevan a cabo en poca extensión y, además, de forma muy lenta. Además, al mantener las condiciones de temperatura y humedad relativa constantes, los procesos son ligeramente menos acusados que con los mismos substratos envejecidos en aire. Aunque no se aprecian muchas diferencias en relación al envejecimiento en aire ya que las

fluctuaciones de temperatura y humedad relativa en envejecimiento en aire no son extremas.

Respecto de la durabilidad del tratamiento con plasma de baja presión CH₄-O₂ aplicado sobre sustratos de polipropileno no tejido en envejecimiento en cámara climática.

En el análisis de los ángulos de contacto de los sustratos de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática se observa que en el global del ciclo el ángulo de contacto todavía se mantiene en valores aceptables pero, a diferencia de los envejecimientos en aire y en cámara de acondicionamiento, la recuperación hidrofóbica se adelanta en el tiempo, acelerada por las altas temperaturas. El diiodometano es el único que mantiene la total humectabilidad en todo el ciclo, el glicerol muestra una recuperación progresiva y el agua y la formamida, parten de ángulos nulos y empiezan a recuperar los valores a mitad del ciclo, situando los ángulos de contacto entre 20-30°. Se puede deducir que se produce una ligera recuperación hidrofóbica, algo superior a la observada en los dos envejecimientos previos (aire y cámara de acondicionamiento), como consecuencia de la temperatura que facilita los procesos de reordenamiento de los grupos polares.

En el sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻², ocurre algo similar. Para el diiodometano se mantiene la total humectabilidad en todo el ciclo, para el glicerol y la formamida la recuperación de los ángulos es progresiva y para el agua los efectos de la recuperación hidrofóbica (ángulos >20°) se empiezan a observar a partir del primer tercio del ciclo. Se observa, por tanto, una recuperación hidrofóbica de baja magnitud pero que se adelanta en el tiempo, probablemente por los efectos de la temperatura.

Respecto al sustrato con mayor gramaje, Manatex - 70 g·m⁻², el comportamiento es similar al del envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento, pero al igual que en los casos anteriores, los procesos de recuperación se adelantan ligeramente en el tiempo. Así, por ejemplo, en el caso del agua, después del tratamiento con plasma de CH₄-O₂ durante 15 min, el ángulo es de 19,1° y tras el envejecimiento en condiciones térmicas agresivas el ángulo se recupera hasta 38,4°. Se produce una ligera recuperación hidrofóbica, pero incluso en estas condiciones, los efectos del plasma se mantienen en un nivel elevado. En cuanto al diiodometano y formamida como líquidos de ensayo, mantienen una total humectabilidad hasta períodos avanzados en el ciclo de envejecimiento.

Los valores de la energía superficial se reducen ligeramente por las condiciones térmicas y de humedad más agresivas ($T=50^{\circ}\text{C}/\text{Hr}=40\%$) mostrando una ligera recuperación hidrofóbica sobre los materiales. La energía superficial que se consigue en los substratos Pegatex® es de $62,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, que se reduce linealmente hasta alcanzar un valor más o menos estable en torno a los 53 mJ . Comportamiento similar se observa con el substrato de PP no tejido de mayor gramaje (Manatex) y en el de gramaje intermedio (Vicatex®). Los valores finales son inferiores a los obtenidos en los otros envejecimientos.

Los envejecimientos que se han descrito previamente (aire y cámara de acondicionamiento) dan una idea bastante real del proceso de recuperación hidrofóbica en condiciones poco agresivas. Teniendo en cuenta la naturaleza del proceso de plasmapolimerización y, las poco agresivas condiciones de envejecimiento, los resultados obtenidos son satisfactorios en tanto en cuanto se produce poco envejecimiento en los diferentes ciclos. Ello se debe a que las condiciones son muy similares ya que las fluctuaciones de la temperatura y de la humedad relativa en almacenamiento en aire son de baja magnitud y se asemejan a las de cámara de acondicionamiento. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, el proceso de recuperación hidrofóbica está íntimamente ligado a los procesos de reordenamiento de los grupos polares (muchos de ellos inestables). Este proceso de reordenación está regido por las leyes de la difusión y la temperatura es uno de los factores que afecta en mayor extensión a los procesos de difusión (acelera el proceso). Por ello, se ha visto interesante llevar a cabo el proceso de envejecimiento en condiciones algo más agresivas y como se ha comprobado, los efectos del envejecimiento se han visto ligeramente acentuados y adelantados en el tiempo, pero aún así, la humectabilidad final tras 21 días de envejecimiento se mantiene en buenos niveles en relación a material no tratado, por lo que el efecto que se consigue con el tratamiento con plasma es bastante durable.

Respecto a la influencia del tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre el tiempo de mojado en substratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes

Para el substrato Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, el tiempo de mojado pasa de $49,4 \text{ s}$, para el substrato sin tratar, a 29 s para 10 min de tratamiento. Para el Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, pasa de $56,4 \text{ s}$ hasta $44,2 \text{ s}$ para el máximo tiempo de exposición al plasma (es el substrato con menos humectabilidad) y para el Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, el tiempo de mojado se reduce considerablemente al cabo de 10 min de tratamiento con plasma (hasta valores en torno a 43 s) y continúa bajando ligeramente. En general, el tiempo de mojado de los diferentes substratos en función del tiempo de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ disminuye, siendo

algo más acusado para el Pegatex® - 16,5 g·m⁻² (tiempo óptimo a partir del cual se estabiliza el valor del tiempo de mojado, en torno a 10 min de tratamiento) y Manatex - 70 g·m⁻² (tiempo de exposición a plasma óptimo para estabilizar el valor del tiempo de mojado en torno a 10-15 min). Respecto al Vicatex® - 30 g·m⁻², el tiempo de mojado disminuye de forma progresiva y muestra los valores mínimos entre 15 y 30 min de exposición al plasma. Estos tiempos son totalmente coherentes con los tiempos de exposición a plasma óptimos obtenidos a partir de la información de los ángulos de contacto y energías superficiales.

En cuanto a la variación porcentual (% de variación o disminución del tiempo de mojado respecto al tiempo de mojado del sustrato sin tratar), la tendencia es similar. El Pegatex® - 16,5 g·m⁻², muestra una reducción porcentual superior en el tiempo de mojado (40%), en el Vicatex® - 30 g·m⁻², la disminución porcentual es algo inferior pero apreciable (15-20%) y el Manatex - 70 g·m⁻², muestra un comportamiento intermedio llegando a estabilizar la reducción del tiempo de mojado en torno a 25-27%.

Esta disminución del tiempo de mojado muestra una mejora notable en la humectabilidad de los diferentes sustratos con el tratamiento de plasma y, en consecuencia, una mejora en las propiedades absorbentes y posibilidades para la filtración de éstos.

Respecto a la influencia del tratamiento con plasma CH₄-O₂ sobre la capacidad de absorción de líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes

El comportamiento de la capacidad de absorción de líquido (LCA) respecto al tiempo de tratamiento de plasma en los diferentes sustratos es similar al observado en el tiempo de mojado. Para el Pegatex® - 16,5 g·m⁻², la LCA aumenta de 1155% sin tratar hasta 1320% para 10 -15 min de exposición a plasma de CH₄-O₂ (tiempo para el que también se alcanza un incremento porcentual de la LCA respecto al valor inicial sin tratar más acusado: 12-15%). En el Vicatex® - 30 g·m⁻², la LCA presenta valores inferiores al resto de los sustratos, es el menos sensible al tratamiento con plasma pero aún así, aumenta progresivamente durante el ciclo de tratamiento desde 810% para el sustrato sin tratar hasta de 895% al final del ciclo (alcanzando un incremento porcentual del 10% para 30 min). Respecto al Manatex - 70 g·m⁻², la LCA aumenta de 1644% sin tratar a 1790% para 10 -15 min de exposición a plasma de CH₄-O₂, produciéndose el incremento porcentual de forma rápida hasta estabilizarse en torno al 9% para tiempos de exposición al plasma de 15 min.

En general, al igual que en la evolución del tiempo de mojado, el tratamiento con plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ provoca una notable mejora en las propiedades humectantes de los diferentes sustratos considerados (incluso para el Vicatex®-30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, que es el que menor capacidad de retención de líquido presenta), independientemente del gramaje y ésta queda reflejada a través de una propiedad tecnológica directamente ligada a las propiedades de absorción, como es la capacidad de absorción de líquido.

Respecto a la influencia del tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ sobre la velocidad de absorción del líquido en sustratos de polipropileno no tejidos con diferentes gramajes.

La altura capilar para todos los sustratos aumenta a medida que aumenta el tiempo sobre el cual se mide dicha altura (para los distintos tiempos de exposición a plasma). Si se fija un tiempo de medida de las alturas capilares y se comparan dichas alturas para los diferentes tiempos de tratamiento con plasma, se observa una mejora en la humectabilidad

Para el sustrato Pegatex® - 16,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, por ej. fijando un tiempo de 60 s en el ensayo, el sustrato sin tratar alcanza una altura capilar de 48 mm mientras que este valor incrementa de forma progresiva hasta estabilizarse en valores en torno a 55 mm al cabo de 15 min. Este incremento en la altura capilar está relacionado con la mejora en las propiedades humectantes proporcionadas por el tratamiento con plasma y las mayores diferencias se aprecian para tiempos elevados de ensayo. La altura capilar incrementa hasta estabilizarse (para los diferentes tiempos de ensayo) en este sustrato para tiempo de exposición a plasma del orden de 10 min.

La curva altura capilar-tiempo del Pegatex® - 16,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ para distintos tiempos de exposición al plasma se desplaza hacia arriba (valores superiores de altura capilar para los mismos tiempos considerados). Para tiempos de exposición a plasma superiores a 10 min, se consiguen las mayores alturas capilares a los diferentes tiempos de ensayo considerados.

El comportamiento del Vicatex® - 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, es similar. Al aumentar el tiempo de exposición al plasma, mejora la humectabilidad del sustrato (aumenta la altura capilar para los diferentes tiempos de ensayo para los sustratos con tiempo de exposición a plasma mayor). Los valores más elevados de altura capilar se consiguen en los sustratos con un tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ entre 15 y 30 min. Las diferencias en la altura capilar son mayores a mayor tiempo de ensayo (ej., para un tiempo de ensayo de

300 s la diferencia de altura capilar entre no tratado y tratado 30 min con plasma es la más significativa). De nuevo se aprecia una evolución paralela para todos los sustratos (con diferentes tiempos de exposición al plasma).

Respecto al sustrato de mayor gramaje y con mayor capacidad de absorción, Manatex - 70 g·m⁻², la tendencia es idéntica, aumentando la altura capilar de forma considerable con el tiempo de exposición al plasma hasta estabilizarse para tiempos de exposición del orden de 15 min. Al igual que antes, la mejora de humectabilidad es evidente en todos los tiempos de ensayo; aunque las mayores diferencias (en valores absolutos) se aprecian para los tiempos de ensayo superiores, 60 y, sobre todo, 300 s. La curva altura capilar-tiempo de ensayo correspondiente al sustrato no tratado se desplaza hacia valores superiores de altura a medida que aumenta el tiempo de exposición a plasma en el sustrato. No obstante, a partir de un tiempo de exposición entre 10 y 15 min, se alcanzan unos valores prácticamente estables.

Estos valores coinciden con los obtenidos anteriormente, tanto en lo referente a la variación de la humectabilidad y energías superficiales como en cuanto a los cambios químicos y de topografía que se producen en los sustratos.

V. CONCLUSIONES

Desde un punto de vista general, en relación al objetivo central de esta investigación, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la versatilidad que ofrece el tratamiento con plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en la mejora de las propiedades hidrofílicas durables sobre sustratos con base polipropileno.

Considerando la información y resultados que aportan las diferentes técnicas de caracterización, en sus dos niveles:

- Estudio de los mecanismos de actuación del plasma de baja presión con mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$,
- Estudio y validación de las propiedades tecnológicas alcanzadas por el tratamiento con plasma,

es posible ofrecer las siguientes conclusiones:

Respecto al estudio de la humectabilidad del film de polipropileno tratado con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$.

- El estudio previo de ángulos de contacto y energías superficiales pone de manifiesto que la funcionalización superficial y, por tanto, el incremento de humectabilidad, es función del tiempo de exposición y que la potencia adecuada de trabajo es de 150 W y el tiempo óptimo para conseguir un incremento de humectabilidad está en torno a los 60 segundos.
- A medida que aumenta el tiempo de exposición, aumenta significativamente el contenido de oxígeno en la superficie pasando de un ratio O/C inicial de 0,04 hasta valores del orden de 0,13. El ratio N/C permanece prácticamente constante, de tal manera que, la funcionalización ocurre, mayormente, por la inserción de especies que contienen oxígeno.
- El incremento de la energía superficial debido al incremento en su componente polar (manteniéndose invariable la dispersiva) hace indicar que el mecanismo principal de actuación del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ es la activación de la superficie por deposición de cadenas orgánicas (plasmapolimerización) que a su vez producen especies activas en la superficie del film.
- El análisis XPS junto con el estudio de la variación de peso en función del tiempo de tratamiento revelan que dicho proceso de funcionalización se produce por la formación de una finísima capa polimérica debido a la presencia de un gas de

naturaleza orgánica (CH_4) que permite la deposición de cadenas de alto peso molecular sobre la superficie; por otro lado, el empleo de oxígeno en la mezcla de gas para el tratamiento con plasma, es responsable de la incorporación de grupos funcionales basados en el oxígeno (grupos hidroperóxido, hidroxilo, éter, carbonilo, ...) que repercuten en un incremento notable de la polaridad superficial.

- Si bien los procesos de abrasión o “etching” y plasmapolimerización compiten simultáneamente, el efecto de la plasmapolimerización (que se produce de forma más o menos homogénea) es superior a la abrasión, tal y como releva el análisis de la topografía superficial mediante SEM y AFM, que muestra sólo muy ligeras modificaciones en la rugosidad.
- Los efectos de la plasmapolimerización son coherentes con los resultados obtenidos de energía superficial para las mismas muestras, donde la componente dispersiva relacionada con la topografía de la superficie apenas experimenta cambios, mientras que es la componente polar la principal responsable del aumento de humectabilidad. Además es coherente con los resultados de incremento de peso al aumentar el tiempo de exposición debido a la deposición de material orgánico durante la exposición del film al plasma.

Respecto al estudio del efecto de envejecimiento sobre el film de polipropileno

- El análisis de la evolución de los ángulos de contacto y energías superficiales según el tiempo de envejecimiento para las muestras de polipropileno envejecidas en aire muestra un comportamiento similar al de las envejecidas en cámara de acondicionamiento ($T=23^\circ\text{C}$; $\text{Hr}= 50\%$). En ambos casos se observa una pérdida de humectabilidad (recuperación hidrofóbica) con tendencia a estabilizarse a partir de las dos semanas de envejecimiento y cuyos valores de energía superficial, tras tres semanas de envejecimiento, no son significativamente bajos. Esto indica que, a pesar de perder propiedades humectantes con el tiempo, la mejora obtenida con el tratamiento de plasma todavía se considera aceptable tras tres semanas. En cambio, las muestras envejecidas en cámara climática ($T=50^\circ\text{C}$; $\text{Hr}= 40\%$) presentan un comportamiento peor, con mayor pérdida de humectabilidad (recuperación hidrofóbica), sin tendencia a la estabilización en el periodo de tres semanas estudiado, lo que hace preveer que todavía perderá más propiedades si se aumenta el tiempo de envejecimiento.

- Para envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento los valores finales de las energías superficiales son aceptables y similares en cuanto a la componente polar de la energía superficial pero ligeramente inferiores en la total y la componente dispersiva para cámara de acondicionamiento. Estos valores inferiores se deben a que dicha componente disminuye significativamente durante las dos primeras semanas, al igual que la polar, mientras que la disminución de la componente polar en aire se da fundamentalmente durante la tercera semana, siendo por tanto la recuperación hidrofóbica ligeramente más lenta en el envejecimiento en aire por posibles fluctuaciones de temperatura.
- Para el envejecimiento en cámara climática, el descenso de la energía superficial a las tres semanas es considerable: 30% la componente polar (doble que el descenso en los otros envejecimientos), 24% la dispersiva (similar a la cámara de acondicionamiento) y 26% la total (ligeramente superior a cámara de acondicionamiento).
- La disminución de la componente polar de la energía superficial corrobora uno de los fenómenos producidos, que es la reordenación de los grupos polares que se habían formado en la superficie del film por el tratamiento de plasma. Esta disminución se duplica para la cámara climática, debido a que la reordenación se favorece con la temperatura. Por otro lado, la componente dispersiva muestra para el envejecimiento en aire una ligera disminución, mientras que para el envejecimiento en cámara de acondicionamiento y climática tiende a disminuir con el tiempo de envejecimiento. Esto se debe a la migración de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) en la superficie del film que pueden llegar a variar la topografía superficial y disminuir la rugosidad tras el tratamiento de plasma.
- Pese a todo, los resultados muestran que el tratamiento con plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ofrece un mejor comportamiento ante la recuperación hidrofóbica que otros plasmas como O_2 , N_2 ,.... El proceso de recuperación hidrofóbica, se rige por las leyes de difusión, que a su vez se encuentra influenciado por la temperatura. Un envejecimiento a altas temperaturas (cámara climática) provoca una pérdida de propiedades humectantes más acusada puesto que dichas temperaturas, por una parte, aceleran los procesos de difusión facilitando la migración de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) en la superficie del film que pueden llegar a variar la topografía superficial y de este modo disminuir la rugosidad existente tras el tratamiento en plasma. Por otra parte, facilitan la reordenación de los grupos polares disminuyendo dichos grupos en la superficie y, por tanto, acelerando el proceso de recuperación hidrofóbica, que en cualquier caso es menor que en otros plasmas como O_2 , N_2 ,.... Esto corrobora los peores resultados

obtenidos para el envejecimiento en cámara climática, con condiciones térmicas más agresivas.

- La pérdida de intensidad de los picos relacionados con el oxígeno en los espectros FTIR-ATR confirman la pérdida de funcionalización de la superficie en el proceso de envejecimiento del tratamiento de plasma sobre el film de polipropileno debida al reordenamiento de grupos polares, que a su vez hace disminuir en la superficie del film los grupos que contienen oxígeno. No obstante, debido a las pequeñas dimensiones de la capa depositada, esta técnica ofrece sólo información cualitativa.
- En cuanto a los resultados relativos a la composición superficial y ratios de oxidación mediante XPS de las muestras envejecidas en aire, se observan prácticamente inalterables los valores de la composición superficial: %C (aprox. 85%), %O (aprox. 11%), %N (aprox. 3,5%), ratio O/C (pasa de 0,13 a 0,12) y ratio N/C 0,04, lo cual es indicativo de que la componente polar no varía excesivamente en este período de tiempo, ofreciendo, en consecuencia, una buena durabilidad. En la muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento, sólo se aprecia una ligera disminución del porcentaje de oxígeno (que baja de 11 a 9,7% %) y del ratio O/C que baja a de 0,13 a 0,11. Esto hace indicar que el proceso de envejecimiento en aire ocurre en muy poca extensión, ambos se producen de forma similar, de forma más acusada durante la primera semana de envejecimiento pero en condiciones perfectamente controladas en el segundo caso y prácticamente no se producen cambios en la composición del material. Los resultados ofrecidos por el análisis XPS están en concordancia con los obtenidos en la variación de ángulos de contacto y energías superficiales donde la componente polar prácticamente no varía en dicho ciclo.
- El análisis XPS durante el ciclo de envejecimiento en cámara climática revela una reducción del grado de oxidación de la superficie (el %O baja de 11 a 8% aprox. a los 21 días y el ratio de oxidación O/C disminuye desde 0,13 a 0,09) mientras que el ratio N/C se mantiene constante en 0,4. Asimismo el %C aumenta, pasando del 85 al 89%. Los grupos funcionales menos oxidados (tipo hidroxilo) se incrementan frente a los grupos carbonilo. En este sentido, la actividad de la superficie disminuye y cabe pensar que el efecto de la temperatura es negativo en la durabilidad del tratamiento, en tanto en cuanto facilita la difusión de cadenas de bajo peso molecular (LMWOM) hacia la superficie y al mismo tiempo acelera el proceso de reordenamiento de los grupos polares depositados durante el tratamiento con plasma. De los resultados obtenidos, se puede concluir que el envejecimiento en cámara climática, con temperaturas del orden de los 50 °C con ambientes no excesivamente húmedos (40 % de humedad

relativa), contribuyen a acelerar el proceso de envejecimiento asociado a la recuperación hidrofóbica.

- Globalmente, se puede decir que, el proceso de recuperación hidrofóbica (y por tanto de envejecimiento de las propiedades hidrofílicas) cuando se utiliza un tratamiento de plasma de baja presión con la mezcla de gases $\text{CH}_4\text{-O}_2$, se produce en menor extensión que cuando se utiliza otro tipo de gases (O_2 , N_2 , $\text{Ar}\dots$). Esto se debe a que el mecanismo de actuación de esta mezcla de gases es diferente a otros plasmas. La presencia de un componente orgánico en la mezcla para el tratamiento con plasma aporta las condiciones adecuadas para que se produzca un proceso de plasmapolimerización y, al mismo tiempo, la presencia de oxígeno permite la formación de especies oxigenadas tal y como ha quedado evidente en el análisis XPS de las muestras expuestas durante diferentes tiempos a este plasma.

Respecto al efecto del plasma de baja presión de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en las propiedades humectantes y de absorción de sustratos de polipropileno no tejido.

- Tanto el estudio de la variación de los ángulos de contacto dinámicos (30 seg) como el de las energías superficiales en función del tiempo de exposición a plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$ muestran claramente una mejora de humectabilidad en todos los sustratos de polipropileno no tejido estudiados (Pegatex® - 16,5 g m⁻², Vicatex® - 30 g·m⁻² y Manatex -70 g·m⁻²). Dicha mejora es superior para el sustrato de menor gramaje e inferior para el de gramaje intermedio, siendo éste el que peores propiedades humectantes y de absorción presenta, incluso a tiempos de tratamiento elevados.
- Los ángulos de contacto dinámicos iniciales son similares al de los films de PP (superiores a 100°) y disminuyen considerablemente con el tratamiento con plasma. La energía superficial de los sustratos no tejidos se sitúa en torno a 30 mJ·m⁻² que se incrementa hasta valores próximos a 60 mJ·m⁻².
- El estudio de ángulos de contacto permite concluir que el tiempo óptimo de tratamiento con plasma para conseguir una mejora en la humectabilidad (tiempo a partir del cual no varían los ángulos y energías) es de 10 min para el sustrato Pegatex® - 16,5 g·m⁻² (para el que se consiguen ángulos de 0° (total humectabilidad)), 30 min para el sustrato Vicatex® - 30 g·m⁻² (la mejora de humectabilidad, disminución de los ángulos de contacto dinámicos, no es tan acusada y el tiempo requerido para alcanzar la máxima humectabilidad aumenta) y 15 min para el

Manatex -70 g·m⁻² (tendencia similar a la del gramaje intermedio pero la disminución de los ángulos de contacto y aumento de energía superficial son más acusados, por lo que cabe esperar mejores propiedades humectantes. A partir de 15 min de exposición, la variación de humectabilidad ya no es tan acusada).

- El estudio SEM de las muestras de los tres sustratos no tejidos a diferentes tiempos de tratamiento muestran cómo se pierde la uniformidad de las fibras individuales y aparecen agregados de pequeñas dimensiones. No se aprecia un engrosamiento de la sección de las microfibras ya que el recubrimiento homogéneo de la capa orgánica depositada por plasmapolimerización (ligero cambio en la rugosidad superficial/topografía de las microfibras) es del orden de nanómetros pero sí la presencia de agregados en los puntos de confluencia donde compiten los efectos de abrasión superficial (arranque) – plasmapolimerización (deposición) generan formas abultadas en forma de impureza (ligeros cambios en la morfología de las microfibras). Estos abultamientos pueden estar relacionados con los efectos de la temperatura sobre las microfibras situadas en los planos externos o bien al depósito de la capa orgánica en estas zonas). No obstante, este fenómeno solo afecta a un mínimo número de microfibras y no es representativo del comportamiento general del material.
- El estudio de ángulos de contacto y energías superficiales del envejecimiento en aire en un ciclo de 21 días del sustrato no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² tratado durante 10 min con plasma y del Manatex - 70 g·m⁻² tratado durante 15 min, indica que las propiedades humectantes se mantienen en un buen nivel al final de dicho ciclo (manteniéndose la humectabilidad total en algunos casos del de menor gramaje y disminuyendo muy ligeramente en el segundo), por lo que la recuperación hidrofóbica es muy baja. El sustrato no tejido Vicatex® - 30 g·m⁻² tratado 30 min es el que peores propiedades humectantes presenta. Su comportamiento durante el ciclo de envejecimiento en aire es similar al anterior aunque la recuperación hidrofóbica se produce de forma más rápida y acusada (llegando a una pérdida de propiedades humectantes del 13%). Aún así, los valores finales son aceptables y en global los efectos del plasma se mantienen en un buen nivel al final del ciclo de envejecimiento en aire, con lo cual, se puede resaltar una buena durabilidad de los efectos. Esto confirma el buen resultado que ofrece el plasma de CH₄-O₂ sobre superficies de polipropileno, tanto en forma de film como en forma de no tejidos.
- La evolución de los ángulos de contacto y energías superficiales en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento es similar al envejecimiento en aire. Tanto para el sustrato Pegatex® - 16,5 g·m⁻² como para el Manatex - 70 g·m⁻² se

observa una recuperación hidrofóbica muy ligera mostrando una buena durabilidad de los efectos del plasma $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en condiciones de almacenamiento poco agresivas. El envejecimiento de los substratos Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ demuestra una recuperación hidrofóbica sensiblemente superior, aunque en todos los casos se puede confirmar un buen mantenimiento de la humectabilidad con el tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

- En el análisis de los ángulos de contacto y de energías superficiales de los substratos de PP no tejido Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ y Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática se observa que, en el global del ciclo, los ángulos de contacto aumentan (superando los 20°C) y las energías superficiales se reducen (hasta valores rondando los 50 mJ) ligeramente por las condiciones térmicas y de humedad más agresivas ($T=50^\circ\text{C}/\text{Hr}=40\%$), aunque todavía se mantienen en valores aceptables. A diferencia de los envejecimientos en aire y en cámara de acondicionamiento, la recuperación hidrofóbica se adelanta en el tiempo, acelerada por las altas temperaturas que facilitan los procesos de reordenamiento de los grupos polares.
- En relación a las propiedades tecnológicas, tanto el tiempo de mojado como su variación porcentual (% de disminución del tiempo de mojado respecto al tiempo de mojado del substrato sin tratar) de los diferentes substratos disminuye en función del tiempo de exposición al plasma de $\text{CH}_4\text{-O}_2$, siendo algo más acusado para el Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ y el Vicatex el que peores resultados presenta, siendo aún así apreciables los efectos. El % de variación del tiempo de mojado es $>40\%$, 15-20%, 25-27% para el Pegatex® - $16,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, Vicatex® - $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ y Manatex - $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ y los tiempos óptimos de exposición a plasma a partir de los cuales se estabiliza el tiempo de mojado son 10 min, 15-30 min, 10-15 min respectivamente. Tiempos totalmente coherentes con los tiempos de exposición a plasma óptimos obtenidos en el estudio de los ángulos de contacto y energías superficiales.
- El comportamiento de la capacidad de absorción de líquido (LCA) y su variación porcentual respecto al tiempo de tratamiento de plasma en los diferentes substratos es similar al observado en el tiempo de mojado. Los tiempos óptimos de tratamiento con plasma para los cuales se estabiliza la LCA y su incremento porcentual coinciden con los obtenidos en el tiempo de mojado y el estudio de ángulos de contacto, energías superficiales y cambios de morfología superficial (10, 30 y 15 min respectivamente). Igualmente el Vicatex es el que menos incremento de LCA, menos mejora presenta si bien los resultados son aceptables y el Pegatex el que presenta una mejora más

acusada. Incremento porcentual del LCA para el Pegatex® - 16,5 g·m⁻²:12-15%, Vicatex® - 30 g·m⁻²: 10% y Manatex - 70 g·m⁻²: 9%.

- Igualmente, en el ensayo de la velocidad de absorción de líquido, la altura capilar para todos los substratos aumenta a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma (fijando un tiempo de medida). Igualmente si se fija un tiempo de exposición también aumenta la altura capilar a medida que aumenta el tiempo de medida. Es una medida de la evolución del proceso de absorción, no una medida fija. Al igual que en los parámetros anteriores, los tiempos de exposición óptimos al plasma para los cuales las alturas capilares se estabilizan son 10, 30 y 15 min para los diferentes substratos. Este incremento en la altura capilar está relacionado con la mejora en las propiedades humectantes proporcionadas por el tratamiento con plasma y las mayores diferencias se aprecian para tiempos elevados de ensayo.
- En general, el tratamiento con plasma de CH₄-O₂ provoca una notable mejora en las propiedades humectantes de los diferentes substratos considerados (incluso para el Vicatex®-30 g·m⁻², que es el que menor capacidad de retención de líquido presenta), independientemente del gramaje, y ésta queda reflejada a través de la mejora de unas propiedades tecnológicas directamente ligadas a las propiedades de absorción como son: la capacidad de absorción de líquido, la velocidad de absorción de líquido y el tiempo de mojado, que aumentan, en los dos primeros casos y disminuyen en el tercero, al aumentar la humectabilidad por el tratamiento con plasma. De esta forma, se mejora su capacidad de absorción y las posibilidades de su utilización en campos relacionados (ej. filtración).

VI. REFERENCIAS

Referencias

1. Clive Maier, T.C., *Polypropylene. The definitive user's guide and databook*. 1998.
2. Hindle, C. *Polypropylene (PP)*. <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PP.aspx>.
3. Shubhra, Q.T.H., A.K.M.M. Alam, and M.A. Quaiyyum, *Mechanical properties of polypropylene composites: A review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013. **26**(3): p. 362-391.
4. Castro Lopez, M.d.M., et al., *Improving the capacity of polypropylene to be used in antioxidant active films: incorporation of plasticizer and natural antioxidants*. Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(35): p. 8462-70.
5. Liu, Z.-m., et al., *Preparation of nanosilica-immobilized antioxidant and the antioxidation effects in polypropylene*. Chinese Journal of Polymer Science, 2014. **32**(12): p. 1602-1609.
6. Lopez de Dicastillo, C., et al., *Enhancing the release of the antioxidant tocopherol from polypropylene films by incorporating the natural plasticizers lecithin, olive oil, or sunflower oil*. Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(48): p. 11848-57.
7. Ramos, M., et al., *Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films*. Lwt-Food Science and Technology, 2014. **58**(2): p. 470-477.
8. Samper, M.D., et al., *The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(4): p. 1707-1716.
9. Xin, M., et al., *Use of dihydromyricetin as antioxidant for polypropylene stabilization*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015. **120**(3): p. 1741-1747.
10. Hellerich, H., Haenle, *Guía de materiales plásticos*. 1989.
11. Davulcu, A. and M. Dogan, *Production of Dyeable Polypropylene Fiber Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes via Melt Spinning*. Fibers and Polymers, 2014. **15**(11): p. 2370-2375.
12. Kalantari, B., et al., *Effect of Graphene Nanoplatelets Presence on the Morphology, Structure, and Thermal Properties of Polypropylene in Fiber Melt-Spinning Process*. Polymer Composites, 2015. **36**(2): p. 367-375.
13. Prahsarn, C., et al., *Luminescent polypropylene fibers containing novel organic luminescent substance*. Journal of Polymer Research, 2015. **22**(5).
14. Yin, S., et al., *Fiber preparation and mechanical properties of recycled polypropylene for reinforcing concrete*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(16).
15. Malik, M.A., K.H. Schoenbach, and R. Heller, *Coupled surface dielectric barrier discharge reactor-ozone synthesis and nitric oxide conversion from air*. Chemical Engineering Journal, 2014. **256**: p. 222-229.
16. Vandenbossche, M., et al., *Chitosan-grafted nonwoven geotextile for heavy metals sorption in sediments*. Reactive & Functional Polymers, 2013. **73**(1): p. 53-59.

17. Zhao, J., C. Xiao, and N. Xu, *Evaluation of polypropylene and poly (butylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate) nonwoven material as oil absorbent*. Environmental Science and Pollution Research, 2013. **20**(6): p. 4137-4145.
18. Zhou, X., et al., *Evaluation of different PP grafted sorbent for oil spill cleanup*. Desalination and Water Treatment, 2015. **53**(3): p. 727-736.
19. COTEC, F.P.L.I.T., *31 TEXTILES TÉCNICOS*. 2014.
20. Karademir, T. and J.D. Frost, *Micro-scale tensile properties of single geotextile polypropylene filaments at elevated temperatures*. Geotextiles and Geomembranes, 2014. **42**(3): p. 201-213.
21. Koerner, G.R. and R.M. Koerner, *Puncture resistance of polyester (PET) and polypropylene (PP) needle-punched nonwoven geotextiles*. Geotextiles and Geomembranes, 2011. **29**(3): p. 360-362.
22. Sayeed, M.M.A., B.J. Ramaiah, and A. Rawal, *Interface shear characteristics of jute/polypropylene hybrid nonwoven geotextiles and sand using large size direct shear test*. Geotextiles and Geomembranes, 2014. **42**(1): p. 63-68.
23. Duran, K., et al., *INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF MELTBLOWN NONWOVENS FOR AIR FILTRATION*. Tekstil Ve Konfeksiyon, 2013. **23**(2): p. 136-142.
24. Chu, K.-H., et al., *Preparation and Characterization of Polypropylene Non-woven Fabrics Prepared by Melt-blown Spinning for Filtration Membranes*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2014. **35**(6): p. 1901-1903.
25. Hassan, M.A., et al., *Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties*. Journal of Membrane Science, 2013. **427**: p. 336-344.
26. Sojka-Ledakowicz, J., et al., *Polypropylene nonwovens with natural polymers addition for filtration applications*. Polimery, 2013. **58**(7-8): p. 557-561.
27. Fauland, G., et al., *Production Scale Plasma Modification of Polypropylene Baselayer for Improved Water Management Properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(3).
28. Gorgieva, S., et al., *Plasma-activated polypropylene mesh-gelatin scaffold composite as potential implant for bioactive hernia treatment*. Plasma Processes and Polymers, 2015. **12**(3): p. 237-251.
29. Li, X., et al., *Development of plasma-treated polypropylene nonwoven-based composites for high-performance lithium-ion battery separators*. Electrochimica Acta, 2015. **167**: p. 396-403.
30. Yilmaz, N.D., et al., *Effects of Porosity, Fiber Size, and Layering Sequence on Sound Absorption Performance of Needle-Punched Nonwovens*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(5): p. 3056-3069.
31. Lewandowski, Z., A. Ziabicki, and L. Jarecki, *The nonwovens formation in the melt-blown process*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2007. **15**(5-6): p. 77-81.
32. Krucinska, I., et al., *Application of melt-blown technology for the manufacture of temperature-sensitive nonwoven fabrics composed of polymer blends PP/PCL loaded with multiwall carbon nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(2): p. 869-878.

33. Colmenares, J.C., et al., *Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: Promising hybrid photocatalyst for water purification*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **170**: p. 273-282.
34. Guo, H., et al., *Nonwoven fabric filter material used in room temperature metallization process, has plating metal layer provided on surface layer made of terylene fiber, polyamide fiber, polyester fiber, acrylic fiber, vinylon fiber, or polypropylene*. Tiannuo Photoelectric Material Co Ltd Sh.
35. Liao, I., *Heat-pressed activated carbon polypropylene composite filter device for obtaining clean water for drinking, has polypropylene layer that is on carbon-polypropylene filter layer and covers mounted on ends of composite filtering core*. Liao I.
36. McCutcheon, J.R. and M. Elimelech, *Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes*. Journal of Membrane Science, 2008. **318**(1-2): p. 458-466.
37. Seo, G.T., et al., *Non-woven fabric filter separation activated sludge reactor for domestic wastewater reclamation*. Water Science and Technology, 2003. **47**(1): p. 133-138.
38. L.M., D., R. L., and L. M., *Electrospinning: la era de las nanofibras*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2013. **14**(1).
39. Yanilmaz, M., C. Chen, and X. Zhang, *Fabrication and Characterization of SiO₂/PVDF Composite Nanofiber-Coated PP Nonwoven Separators for Lithium-Ion Batteries*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2013. **51**(23): p. 1719-1726.
40. Watanabe, K., et al., *Effect of organic solvent on morphology and mechanical properties of electrospun syndiotactic polypropylene nanofibers*. Polymer Bulletin, 2011. **67**(9): p. 2025-2033.
41. Lina Marcela Duque Sánchez, Leonardo Rodriguez, and M. López, *ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS*. Revista Iberoamericana de Polímeros 2014. **14**(1): p. 18.
42. Jao, C.-S., Y. Wang, and C. Wang, *Phase transition of syndiotactic polypropylene in electrospun nanofibers during progressive heating*. Colloid and Polymer Science, 2014. **292**(6): p. 1277-1287.
43. Jao, C.-S., Y. Wang, and C. Wang, *Novel elastic nanofibers of syndiotactic polypropylene obtained from electrospinning*. European Polymer Journal, 2014. **54**: p. 181-189.
44. Chen, Z., et al., *Effect of polar additives on melt electrospinning of non-polar polypropylene*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2014. **79**(5): p. 587-596.
45. Ma, S., et al., *Hydrophilic modification of ultrafine fibres produced by melt differential electrospinning device*. Materials Research Innovations, 2014. **18**: p. 914-920.
46. Cao, L., et al., *Morphology, crystallization behavior and tensile properties of beta-nucleated isotactic polypropylene fibrous membranes prepared by melt electrospinning*. Chinese Journal of Polymer Science, 2014. **32**(9): p. 1167-1175.
47. Li, X., et al., *Effect of oriented fiber membrane fabricated via needleless melt electrospinning on water filtration efficiency*. Desalination, 2014. **344**: p. 266-273.

48. Liao, K., et al., *Biomaterialized Polypropylene/CaCO₃ Composite Nonwoven Meshes for Oil/Water Separation*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(4).
49. Huang, P.H., et al., *A new filter media of nonwoven composite with activated carbon fibers*. Journal of Advanced Materials, 2004. **36**(2): p. 35-38.
50. Wei, Q., et al., *Comparative studies of functional nanostructures sputtered on polypropylene nonwovens*. E-Polymers, 2007.
51. Bhat, G., et al., *Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens*. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2008. **3**(3): p. 22-34.
52. Cao, L., et al., *Fabrication of Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Conductive Fibrous Membranes by Melt Electrospinning*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(6): p. 2308-2317.
53. Carrino, L., G. Moroni, and W. Polini, *Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion*. Journal Of Materials Processing Technology, 2002. **121**(2-3): p. 373-382.
54. Kochkodan, V. and N. Hilal, *A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation*. Desalination, 2015. **356**: p. 187-207.
55. Sanchis, M.R., et al., *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, 2007. **4**: p. 1091-1097.
56. Stewart, R., et al., *Investigation and demonstration of the durability of air plasma pretreatment on polypropylene automotive bumpers*. International Journal Of Adhesion And Adhesives, 2005. **25**(2): p. 93-99.
57. Awaja, F., et al., *Adhesion of polymers*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(9): p. 948-968.
58. Sanchis, R., et al., *Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008. **28**(8): p. 445-451.
59. Wang, C. and C. Wang, *Surface Pretreatment of Polyester Fabric for Ink Jet Printing with Radio Frequency O-2 Plasma*. Fibers and Polymers, 2010. **11**(2): p. 223-228.
60. Farris, S., et al., *The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review*. Polymer, 2010. **51**(16): p. 3591-3605.
61. Wanke, C.H., et al., *Hydrophobic Regeneration of Polypropylene with VUV and Plasma Treatments*. Polimeros-Ciencia E Tecnologia, 2012. **22**(2): p. 158-163.
62. Pan, K., H. Gu, and B. Cao, *Interfacially polymerized thin-film composite membrane on UV-induced surface hydrophilic-modified polypropylene support for nanofiltration*. Polymer Bulletin, 2014. **71**(2): p. 415-431.
63. Liliana Palacios-Jaimes, M., et al., *Surface modification of polypropylene membrane by acrylate epoxidized soybean oil to be used in water treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**: p. E147-E153.
64. Dontula, N., et al., *Surface activation of polymers using ultraviolet light activation*. Antec'97 - Plastics Saving Planet Earth, Conference Proceedings, Vols 1 - 3. 1997. 2766-2770.

65. Kim, K.J., et al., *Electron-beam-irradiated polyethylene membrane with improved electrochemical and thermal properties for lithium-ion batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2014. **44**(3): p. 345-352.
66. Lee, J.Y., et al., *New separator prepared by electron beam irradiation for high voltage lithium secondary batteries*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009. **267**(14): p. 2390-2394.
67. Lee, J.B., et al., *Modification of PLGA Nanofibrous Mats by Electron Beam Irradiation for Soft Tissue Regeneration*. Journal of Nanomaterials, 2015.
68. Madrid, J.F., Y. Ueki, and N. Seko, *Abaca/polyester nonwoven fabric functionalization for metal ion adsorbent synthesis via electron beam-induced emulsion grafting*. Radiation Physics and Chemistry, 2013. **90**: p. 104-110.
69. Shahidi, S., M. Ghoranneviss, and B. Moazzenchi, *New Advances in Plasma Technology for Textile*. Journal of Fusion Energy, 2014. **33**(2): p. 97-102.
70. Zille, A., F.R. Oliveira, and A.P. Souto, *Plasma Treatment in Textile Industry*. Plasma Processes and Polymers, 2015. **12**(2): p. 98-131.
71. Kang, J.Y. and M. Sarmadi, *Textile plasma treatment review - Natural polymer-based textiles*. Aatcc Review, 2004. **4**(10): p. 28-32.
72. Morent, R., et al., *Non-thermal plasma treatment of textiles*. Surface & Coatings Technology, 2008. **202**(14): p. 3427-3449.
73. Samanta, K.K., M. Jassal, and A.K. Agrawal, *Antistatic Effect of Atmospheric Pressure Glow Discharge Cold Plasma Treatment on Textile Substrates*. Fibers and Polymers, 2010. **11**(3): p. 431-437.
74. Lommatzsch, U. and J. Ihde, *Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low-Adhesion Surfaces*. Plasma Processes and Polymers, 2009. **6**(10): p. 642-648.
75. Polini, W. and L. Sorrentino, *Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007. **27**(1): p. 1-8.
76. Acda, M.N., et al., *Effects of plasma modification on adhesion properties of wood*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. **32**: p. 70-75.
77. Wolkenhauer, A., et al., *Plasma Treatment of Wood-Plastic Composites to Enhance Their Adhesion Properties*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008. **22**(16): p. 2025-2037.
78. Shahidi, S. and M. Ghoranneviss, *Sterilization of Cotton Fabrics Using Plasma Treatment*. Plasma Science & Technology, 2013. **15**(10): p. 1031-1033.
79. Gomathi, N., et al., *Enhanced Cell Adhesion to Helium Plasma-Treated Polypropylene*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009. **23**(13-14): p. 1861-1874.
80. Liu, Z., et al., *Modification of carbon fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin*. Rsc Advances, 2014. **4**(51): p. 26881-26887.

81. Enomoto, I., K. Iiyama, and K. Mishima, *Immobilization of PEGDA on a PE Surface by Plasma Treatment*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2012. **25**(4): p. 507-510.
82. Tao, D., et al., *Surface Functionalization of Polypropylene Nonwovens by Metallic Deposition*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**(3): p. 1624-1630.
83. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2005.
84. 권영아, *Effects of Oxygen Plasma Treatment on the Wettability of Polypropylene Fabrics*. Fashion & Textile Research Journal, 2014. **16**(3): p. 456-461.
85. Canal, C., *LOW TEMPERATURE PLASMA TREATMENTS OF TEXTILES*. Informacije Midem-Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials, 2008. **38**(4): p. 244-251.
86. Pandiyaraj, K.N., et al., *The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film*. Surface & Coatings Technology, 2008. **202**(17): p. 4218-4226.
87. Pandiyaraj, K.N., et al., *Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma*. Vacuum, 2008. **83**(2): p. 332-339.
88. Kumar, R., *Comparative study of surface free energy and surface resistivity of polypropylene and polystyrene thin films after DC plasma treatment*. Polimery, 2007. **52**(5): p. 336-339.
89. Hossain, M.M., A.S. Herrmann, and D. Hegemann, *Plasma hydrophilization effect on different textile structures*. Plasma Processes And Polymers, 2006. **3**(3): p. 299-307.
90. Tsai, P.P., L.C. Wadsworth, and J.R. Roth, *Surface modification of fabrics using a one-atmosphere glow discharge plasma to improve fabric wettability*. Textile Research Journal, 1997. **67**(5): p. 359-369.
91. Abdelmalek, F., et al., *Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(1): p. 23-29.
92. Kang, J.Y. and M. Sarmadi, *Plasma treatment of textiles - Synthetic polymer-based textiles*. Aatcc Review, 2004. **4**(11): p. 29-33.
93. Puac, N., et al., *Low pressure RF capacitively coupled plasma reactor for modification of seeds, polymers and textile fabrics*, in *Current Research In Advanced Materials And Processes*. 2005, Trans Tech Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 291-296.
94. Yan, J.C., et al., *Effects of coating pressure on the thermal and mechanical properties of glow discharge polymer films*. Diamond and Related Materials, 2011. **20**(7): p. 1042-1045.
95. Eifert, A., et al., *Inscribing wettability gradients onto polymer substrates with different stiffness using corona discharge in point-to-plane geometry*. Applied Surface Science, 2015. **330**: p. 104-110.
96. Labay, C., C. Canal, and M.J. Garcia-Celma, *Influence of Corona Plasma Treatment on Polypropylene and Polyamide 6.6 on the Release of a Model Drug*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010. **30**(6): p. 885-896.

97. Brzezinski, S., et al., *Effect of the Corona Discharge Treatment of Polyester Fabrics on their Adhesive Properties*. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009. **17**(4): p. 98-102.
98. Da Ponte, G., et al., *Plasma Deposition of PEO-Like Coatings with Aerosol-Assisted Dielectric Barrier Discharges*. *Plasma Processes and Polymers*, 2012. **9**(11-12): p. 1176-1183.
99. Hsiao, R.-C., et al., *Numerical Study on Heat Flow During Catalytic Dissociation of Ozone in a Dielectric Barrier Discharge Ozonizer*. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 2015. **43**(2): p. 665-669.
100. Jodpimai, S., S. Boonduang, and P. Limsuwan, *Dielectric barrier discharge ozone generator using aluminum granules electrodes*. *Journal of Electrostatics*, 2015. **74**: p. 108-114.
101. Yao, S., et al., *Study of ozone generation in an atmospheric dielectric barrier discharge reactor*. *Journal of Electrostatics*, 2015. **75**: p. 35-42.
102. Moravek, M.J., et al., *Comparison of low-pressure DC glow discharge and dielectric barrier discharge in CO₂-laser mixture by optical emission spectroscopy*. *Vacuum*, 2013. **90**: p. 135-140.
103. Leroux, F., et al., *Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. **328**(2): p. 412-420.
104. Dixon, D. and B.J. Meenan, *Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Treatments of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene and Poly(ethylene terephthalate) for Enhanced Adhesion*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012. **26**(20-21): p. 2325-2337.
105. Wang, K., et al., *Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(22): p. 6859-6864.
106. Prachar, J., I. Novak, and E. Borsig, *The Potentials of Polypropylene Surface Modification by Barrier Discharge Plasma and Immobilization of Antibacterial Polysaccharides*. *Chemicke Listy*, 2014. **108**(6): p. 579-585.
107. Shahidi, S., et al., *Influence of Dielectric Barrier Discharge treatment on Adhesion Properties of Platinum Coated Polypropylene Foil and Polypropylene Fabrics*. *Asian Journal of Chemistry*, 2011. **23**(2): p. 863-866.
108. Siliprandi, R.A., et al., *Atmospheric Pressure Plasma Discharge for Polysiloxane Thin Films Deposition and Comparison with Low Pressure Process*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2011. **31**(2): p. 353-372.
109. Gu, R., et al., *Surface treatment of para-aramid fiber by argon dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(24): p. 10168-10174.
110. Gonzalez, E., II and R.F. Hicks, *Surface Analysis of Polymers Treated by Remote Atmospheric Pressure Plasma*. *Langmuir*, 2010. **26**(5): p. 3710-3719.
111. Leroux, F., et al., *Atmospheric air-plasma treatments of polyester textile structures*. *Journal Of Adhesion Science And Technology*, 2006. **20**(9): p. 939-957.

112. Bhatnagar, N., et al., *Physico-chemical characteristics of high performance polymer modified by low and atmospheric pressure plasma*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2012. **48**(2): p. 117-126.
113. Fombuena-Borras, V., et al., *OPTIMIZATION OF ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT OF LDPE SHEETS*. Dyna, 2012. **87**(5): p. 549-557.
114. Wolf, R.A., *Unique atmospheric plasma surface pretreatment approach for improving adhesion*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2007. **13**(2): p. 87-90.
115. Han, G.-J., et al., *Effect of the Applied Power of Atmospheric Pressure Plasma on the Adhesion of Composite Resin to Dental Ceramic*. Journal of Adhesive Dentistry, 2012. **14**(5): p. 461-469.
116. Encinas, N., et al., *Atmospheric Pressure Plasma Hydrophilic Modification of a Silicone Surface*. Journal of Adhesion, 2012. **88**(4-6): p. 321-336.
117. Jorda-Vilaplana, A., et al., *Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment*. European Polymer Journal, 2014. **58**: p. 23-33.
118. Okubo, M., N. Saeki, and T. Yamamoto, *Development of functional sportswear for controlling moisture and odor prepared by atmospheric pressure nonthermal plasma graft polymerization induced by RF glow discharge*. Journal of Electrostatics, 2008. **66**(7-8): p. 381-387.
119. Barz, J. and U. Vohrer. *Glow discharge treatments for the modification of technical textiles*. <http://www.igb.fraunhofer.de/en/competences/interfacial-materials/plasma-processes/glow-discharge-treatments-textiles.html>.
120. Cernak, M., et al., *Generation of thin surface plasma layers for atmospheric-pressure surface treatments*. Contributions To Plasma Physics, 2004. **44**(5-6): p. 492-495.
121. Choi, H.S., et al., *Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**(14-15): p. 4479-4488.
122. Greenwood, O.D., et al., *Atmospheric Silent Discharge Versus Low-Pressure Plasma Treatment Of Polyethylene, Polypropylene, Polyisobutylene, And Polystyrene*. Journal Of Adhesion Science And Technology, 1995. **9**(3): p. 311-326.
123. Ren, J., et al., *Recent progress in the application of glow-discharge electrolysis plasma*. Central European Journal of Chemistry, 2014. **12**(12): p. 1213-1221.
124. Hwang, Y.J., et al., *The effect of etching on low-stress mechanical properties of polypropylene fabrics under helium/oxygen atmospheric pressure plasma*. Fibers And Polymers, 2003. **4**(4): p. 145-150.
125. Titov, V.A., et al., *The treatment of textile materials in air plasma*. High Energy Chemistry, 2002. **36**(2): p. 121-125.
126. Kale, K., et al., *Atmospheric pressure glow discharge of helium-oxygen plasma treatment on polyester/cotton blended fabric*. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2011. **36**(2): p. 137-144.

127. Belmonte, T., et al., *Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines*. Surface & Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 26-30.
128. Yousefi, H.R., et al., *Investigation of glow discharge plasma for surface modification of polypropylene*. Surface And Interface Analysis, 2003. **35**(12): p. 1015-1017.
129. Li, S., et al., *Surface Modification of Aramid Fibers via Ammonia- Plasma Treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(10).
130. Qiu, Y.X., et al., *Surface modification of polyurethane by plasma-induced graft polymerization of poly(ethylene glycol) methacrylate*. Journal Of Applied Polymer Science, 1996. **61**(13): p. 2373-2382.
131. Svorcik, V., et al., *Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge*. Polymer Degradation And Stability, 2006. **91**(6): p. 1219-1225.
132. Armagan, O.G., et al., *Improving the Adhesion Strength of Polypropylene Nonwoven Laminated Fabrics Using Low-Pressure Plasma*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2013. **21**(3): p. 96-101.
133. Armagan, O.G., et al., *Adhesion strength behaviour of plasma pre-treated and laminated polypropylene nonwoven fabrics using acrylic and polyurethane-based adhesives*. Journal of Industrial Textiles, 2014. **43**(3): p. 396-414.
134. Navaneetha Pandiyaraj, K., et al., *Low Pressure DC Glow Discharge Air Plasma Surface Treatment of Polyethylene (PE) Film for Improvement of Adhesive Properties*. Plasma Science & Technology, 2013. **15**(1): p. 56-63.
135. Terlingen, J.G.A., *Introduction of functional groups at polymer surfaces by glow discharge techniques*. 1993.
136. Akovali, G., Z.M.O. Rzaev, and D.G. Mamedov, *Plasma surface modification of polyethylene with organosilicon and orcanotin monomers*. European Polymer Journal, 1996. **32**(3): p. 375-383.
137. Zhou, L., et al., *Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge*. Surface & Coatings Technology, 2012. **206**(8-9): p. 2552-2557.
138. Malshe, P., et al., *Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon-cotton blend fabric*. Surface & Coatings Technology, 2013. **217**: p. 112-118.
139. Huang, C., et al., *Glow Characterization in Low-Pressure Radio-Frequency CH₂F₂ and C₂H₂F₄ Plasma Deposition Systems*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2011. **39**(11): p. 2506-2507.
140. Marchand, D.J., et al., *Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor*. Surface & Coatings Technology, 2013. **234**: p. 14-20.
141. Wohl, C.J., et al., *Modification of the surface properties of polyimide films using polyhedral oligomeric silsesquioxane deposition and oxygen plasma exposure*. Applied Surface Science, 2009. **255**(18): p. 8135-8144.

142. Mahlberg, R., et al., *Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics*. International Journal Of Adhesion And Adhesives, 1998. **18**(4): p. 283-297.
143. Carrino, L., W. Polini, and L. Sorrentino, *Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma*. Journal Of Materials Processing Technology, 2004. **153-54**: p. 519-525.
144. Guimond, S. and M.R. Wertheimer, *Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge*. Journal Of Applied Polymer Science, 2004. **94**(3): p. 1291-1303.
145. Behnisch, J., A. Hollander, and H. Zimmermann, *Factors Influencing The Hydrophobic Recovery Of Oxygen-Plasma-Treated Polyethylene*. Surface & Coatings Technology, 1993. **59**(1-3): p. 356-358.
146. Olah, A., H. Hillborg, and G.J. Vancso, *Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification*. Applied Surface Science, 2005. **239**(3-4): p. 410-423.
147. Truica-Marasescu, F., et al., *Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen*. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms, 2005. **236**: p. 117-122.
148. Larrieu, J., et al., *Ageing of atactic and isotactic polystyrene thin films treated by oxygen DC pulsed plasma*. Surface & Coatings Technology, 2005. **200**(7): p. 2310-2316.
149. Yao, Y.G., X.S. Liu, and Y.F. Zhu, *The Influence Of The Surface Cross-Linking Of The High-Density Polyethylene Induced By Plasma Treatment On The Durability Of Treatment Efficiency*. Journal Of Applied Polymer Science, 1993. **48**(1): p. 57-65.
150. Occhiello, E., et al., *Hydrophobic Recovery Of Oxygen-Plasma-Treated Polystyrene*. Polymer, 1992. **33**(14): p. 3007-3015.
151. Everaert, E.P., H.C. VanderMei, and H.J. Busscher, *Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber .2. A comparison of the hydrophobic recovery in air, water, or liquid nitrogen*. Journal Of Adhesion Science And Technology, 1996. **10**(4): p. 351-359.
152. Yun, Y.I., et al., *Aging behavior of oxygen plasma-treated polypropylene with different crystallinities*. Journal Of Adhesion Science And Technology, 2004. **18**(11): p. 1279-1291.
153. Novak, I., V. Pollak, and I. Chodak, *Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma*. Plasma Processes And Polymers, 2006. **3**(4-5): p. 355-364.
154. Bisht, R.S., R. Kumar, and N. Thakur, *Change in surface free energy and surface resistivity of polycarbonate and polypropylene sheets after plasma exposure*. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2010. **4**(2): p. 144-147.
155. Fombuena, V., et al., *Optimization of atmospheric plasma treatment of LDPE films: influence on adhesive properties and ageing behavior*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014. **28**(1): p. 97-113.

-
156. Cepeda-Jimenez, C.M., R. Torregrosa-Macia, and J.M. Martin-Martinez, *Surface modifications of EVA copolymers by using RF oxidizing and non-oxidizing plasmas*. *Surface & Coatings Technology*, 2003. **174**: p. 94-99.
 157. Synytska, A., M. Stamm, and K. Grundke, *PMSE 471-Field-theoretic simulations of block copolymer thin films: Defects and confinement*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2006. **232**: p. 425-425.
 158. Bekarevich, R., et al., *Mass spectrometric study of ammonia/methane surface-wave plasma applied to low-temperature growth of carbon nanomaterials*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2015. **48**(4).
 159. Efremov, A.M., O.A. Semenova, and S.M. Barinov, *Influence of the initial composition of a methane-argon mixture on the electricophysical parameters and plasma composition of DC glow discharge*. *High Temperature*, 2015. **53**(2): p. 171-178.
 160. Muresan, M.-G., et al., *Protective double-layer coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on tool steel*. *Surface & Coatings Technology*, 2015. **272**: p. 229-238.
 161. Wang, B.B., et al., *Plasma effects in aligned carbon nanoflake growth by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition*. *Applied Surface Science*, 2015. **325**: p. 251-257.
 162. Wang, Q., et al., *Methane reforming in a small-scaled plasma reactor - Industrial application of a plasma process from the viewpoint of the environmental profile*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **262**: p. 766-774.

VII. APÉNDICES

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas de PP comercial [2, 3]	20
Tabla 2. Clasificación de la resistencia química del PP según el producto [2].....	20
Tabla 3. Clasificación de productos de PP según la tecnología de transformado utilizada.....	21
Tabla 4. Principales aplicaciones industriales de las fibras de PP.....	23
Tabla 5. Gases normalmente utilizados para el tratamiento por plasma[135]	44
Tabla 6. Datos técnicos de la cámara generadora de plasma utilizada	60
Tabla 7. Ficha técnica del microscopio electrónico de barrido (SEM).	70
Tabla 8. Características de los diferentes líquidos empleados en la medición de ángulos de contacto para la determinación de la energía superficial de film y no tejidos de PP.	75
Tabla 9. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 50 W.....	83
Tabla 10. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 50W.....	84
Tabla 11. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 100 W.....	85
Tabla 12. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 100W.....	86
Tabla 13. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W.....	86
Tabla 14. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W.....	88
Tabla 15. Variación del peso de los films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes potencias y diferentes tiempos de exposición.	91
Tabla 16. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].	96
Tabla 17. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].....	97
Tabla 18. Variación del peso de los films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ con una potencia de 150 W, a diferentes tiempos de exposición	99
Tabla 19. Composición de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para diferentes tiempos de exposición, obtenida a través de análisis XPS.	105

Tabla 20. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂	106
Tabla 21. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂	109
Tabla 22. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂	113
Tabla 23. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂	113
Tabla 24. Parámetros de la morfología superficial de los films de PP no tratados con plasma de baja presión con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos (escala: 5µm x 5µm).	124
Tabla 25. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.....	130
Tabla 26. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.....	131
Tabla 27. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.....	133
Tabla 28. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.....	134
Tabla 29. Valores de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.	135
Tabla 30. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática.....	136
Tabla 31. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en aire.	148
Tabla 32. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	153
Tabla 33. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	153
Tabla 34. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento	

en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	154
Tabla 35. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en aire de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	154
Tabla 36. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.	155
Tabla 37. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	160
Tabla 38. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	160
Tabla 39. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	161
Tabla 40. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	161
Tabla 41. Variación de la composición superficial del film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática.	162
Tabla 42. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	167
Tabla 43. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	167
Tabla 44. Resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W).	167
Tabla 45. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ (P=150 W; t=60 s).	168
Tabla 46. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) en sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g m ⁻²	175

Tabla 47. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) en sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻²	184
Tabla 48. Valores de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) en sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻²	191
Tabla 49. Variación de la energía superficial (γ_s) de los sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	199
Tabla 50. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.....	202
Tabla 51. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.....	204
Tabla 52. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en aire.	205
Tabla 53. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de PP no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en aire.	207
Tabla 54. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).	208
Tabla 55. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).	210
Tabla 56. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).	212
Tabla 57. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de PP no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%).	213
Tabla 58. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).	215
Tabla 59. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=30 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).	217
Tabla 60. Evolución de los ángulos de contacto sobre sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%)......	219
Tabla 61. Evolución de las energías superficiales (γ_s) sobre sustratos de polipropileno no tejido de diferentes gramajes tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%).	220

Tabla 62. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación del tiempo de mojado, para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes sometidos a tratamiento con plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	230
Tabla 63. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de la capacidad de absorción de líquido (LAC) para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes sometidos a tratamiento con plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	233
Tabla 64. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² sometido a tratamiento con plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	236
Tabla 65. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻² sometido a tratamiento con plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	238
Tabla 66. Resultados ensayo de absorción según norma UNE-EN-ISO 9073-6 para la determinación de velocidad de propagación de líquido en sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² sometido a tratamiento con plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	239

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Demanda europea de plásticos según aplicaciones y tipo de polímero. Fuente: Plastic Europe Market Research Group (PEMRG), Plastics, the facts 2014.	17
Figura 2. Demanda europea de plásticos según el tipo de polímero. Fuente: Plastic Europe Market Research Group (PEMRG), Plastics, the facts 2014.	18
Figura 3. Estructura química de la molécula de propileno.....	18
Figura 4. Estructura química de los diferentes tipos de polipropileno según la disposición de los grupos metilo laterales.	19
Figura 5. Esquema del proceso spunlaid, utilizado en la fabricación de no tejidos.	27
Figura 6. Esquema del proceso melt-blown, utilizado en la fabricación de no tejidos.	28
Figura 7. Esquema del proceso electrohilado, adaptado de Duque L.M., 2014 [41]	30
Figura 8. Esquema de la generación de plasma por descarga luminiscente.	36
Figura 9. Esquema de la generación de plasma por descarga corona, adaptado de Eifert A., 2015 [95].....	37
Figura 10. Esquema de la generación de plasma por descarga de barrera dieléctrica, adaptado de Da Ponte A., 2012 [98].....	38
Figura 11. Esquema del tratamiento de tejidos mediante plasma de baja presión por descarga luminiscente, adaptado de Barz J.[119].....	41
Figura 12. Representación esquemática de tratamiento de abrasión superficial realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.	43
Figura 13. Representación esquemática de tratamiento de activación superficial realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.	44
Figura 14. Representación esquemática de plasmapolimerización realizado con plasma de baja presión por descarga luminiscente.	45
Figura 15. Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el estudio global.....	53
Figura 16. Equipo de plasma de baja presión Modelo CD400 MC option PC, de Europlasma.....	59
Figura 17. Cámara climática CTS modelo C-70/1500 empleada para el envejecimiento de los films.....	63
Figura 18. Equipo XPS VG-Microtech Multilab.....	65
Figura 19. Microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado para la caracterización de films de PP.	69
Figura 20. Microscopio electrónico de barrido utilizado.	69
Figura 21. Equipo Contact Angle Meter CAM 200, empleado para la medición de ángulos de contacto.	74
Figura 22. Imagen tomada por la cámara del goniómetro. Gota sobre la superficie del film.....	75
Figura 23. Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.....	76
Figura 24. Balanza analítica empleada para determinar la variación de peso de las muestras de PP tratadas con plasma.....	77
Figura 25. Cesta de alambre cilíndrica para estimación del tiempo de absorción de líquido.....	78
Figura 26. Equipo de ensayo para la medición de la velocidad de propagación....	80
Figura 27. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para diferentes potencias de trabajo, (a) 50 W, (b) 100 W y (c) 150 W.....	87

Figura 28. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para diferentes potencias de trabajo, (a) 50 W, (b) 100 W y (c) 150 W.	89
Figura 29. Variación de peso del film de PP en función del tiempo de exposición y de la potencia con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes potencias.	92
Figura 30. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].	96
Figura 31. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ para una potencia de trabajo P= 150 W en el rango de tiempo [0-120 s].	97
Figura 32. Variación de peso del film de PP en función del tiempo de exposición con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ con una potencia de trabajo de 150 W.	99
Figura 33. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos: No tratado; t=15 s; t=30 s, para una potencia de trabajo P=150W.	101
Figura 34. Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos: t=60 s; t=120 s. para una potencia de trabajo P=150W.	102
Figura 35. Espectros XPS de baja resolución de superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para diferentes tiempos de exposición.	104
Figura 36. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.	106
Figura 37. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 15 segundos.	107
Figura 38. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 30 segundos.	107
Figura 39. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 60 segundos.	108
Figura 40. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.	110
Figura 41. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 15 segundos.	110
Figura 42. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 30 segundos.	111
Figura 43. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 60 segundos.	111

Figura 44. Comparativa de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP sometido a diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ .	112
Figura 45. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP sin tratamiento con plasma.	114
Figura 46. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 15 segundos.	115
Figura 47. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 30 segundos.	115
Figura 48. Deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de film de PP con tratamiento con plasma de baja presión con mezcla CH ₄ -O ₂ para un tiempo de exposición de 60 segundos.	116
Figura 49. Microfotografías SEM pertenecientes a la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos: a) No tratado; b) t=15 s; c) t=30 s; d) t=60 s; e) t=120 s. x5.000 aumentos.	118
Figura 50. Microfotografías SEM pertenecientes a la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos: a) No tratado; b) t=15 s; c) t=30 s; d) t=60 s; e) t=120 s. x10.000 aumentos.	119
Figura 51. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP no tratado (escala: 5µm x 5µm).	120
Figura 52. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ durante 15 segundos (escala: 5µm x 5µm).	121
Figura 53. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ durante 30 segundos (escala: 5µm x 5µm).	121
Figura 54. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ durante 60 segundos (escala: 5µm x 5µm).	122
Figura 55. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ durante 120 segundos (escala: 5µm x 5µm).	122
Figura 56. Perfil de rugosidades de la superficie del film de PP tratado con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH ₄ -O ₂ a diferentes tiempos. La línea horizontal sobre la imagen indica el perfil seleccionado.	123
Figura 57. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.	130
Figura 58. Variación de la energía superficial total (γ _s) y sus componentes polar (γ _s ^p) y dispersiva (γ _s ^d) de film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en aire.	132
Figura 59. Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento.	133

- Figura 60.** Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara de acondicionamiento..... 134
- Figura 61.** Variación de los ángulos de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática. ... 136
- Figura 62.** Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en muestras almacenadas en cámara climática..... 137
- Figura 63.** Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) con agua como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 138
- Figura 64.** Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) con glicerol como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 138
- Figura 65.** Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) con diiodometano como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 139
- Figura 66.** Variación del ángulo de contacto sobre film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) con formamida como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 139
- Figura 67.** Variación de la energía superficial total (γ_s) de film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 140
- Figura 68.** Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) de film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 141
- Figura 69.** Variación de la componente dispersiva de la energía superficial total (γ_s^d) de film de PP tratado con plasma de CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) en función del tiempo de envejecimiento en diferentes condiciones..... 141
- Figura 70.** Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) y envejecidos al aire a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días..... 144
- Figura 71.** Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) y envejecidos en cámara de acondicionamiento (T=23°C; Hr=50%) a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días..... 145
- Figura 72.** Espectros FTIR de films de PP tratados con plasma de baja presión por descarga luminiscente con CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) y envejecidos en cámara climática (T=50°C; Hr=40%) a diferentes tiempos: a) 7 días; b) 14 días; c) 21 días. 146
- Figura 73.** Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire..... 148
- Figura 74.** Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH₄-O₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire..... 150

Figura 75. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.....	151
Figura 76. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en aire.....	152
Figura 77. Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	156
Figura 78. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	157
Figura 79. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	158
Figura 80. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	159
Figura 81. Evolución de los espectros XPS de baja resolución de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.....	163
Figura 82. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.....	164
Figura 83. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.....	165
Figura 84. Espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de film de PP tratado con plasma de baja presión con mezcla de gases CH ₄ -O ₂ (t=60 s; P=150 W) para diferentes tiempos de envejecimiento en cámara climática.....	166
Figura 85. No tejido spundbond PP 100% 16,5 g·m ⁻²	174
Figura 86. No tejido spundbond PP 100% 30 g·m ⁻²	174
Figura 87. No tejido spundbond PP 100% 70 g·m ⁻²	175
Figura 88. Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) sobre sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16 g·m ⁻²	177
Figura 89. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² sin tratamiento con plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	178
Figura 90. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=2 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	179
Figura 91. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=5 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	180

Figura 92. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	181
Figura 93. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	182
Figura 94. Microfotografías SEM de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=30 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	183
Figura 95. Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) sobre sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻²	184
Figura 96. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² sin tratamiento de plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	185
Figura 97. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=2 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	186
Figura 98. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=5 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	187
Figura 99. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	188
Figura 100. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	189
Figura 101. Microfotografías SEM de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=30 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	190
Figura 102. Variación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo de exposición a plasma de CH ₄ -O ₂ (P=150 W) sobre sustrato de PP no tejido Manatex- 70 g·m ⁻²	192
Figura 103. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻² sin tratamiento con plasma a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	193
Figura 104. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=2 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	194
Figura 105. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=5 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	195
Figura 106. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=10 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	196
Figura 107. Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m ⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH ₄ -O ₂ (P=150 W) (t=15 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x.....	197

- Figura 108.** Microfotografías SEM de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻² con tratamiento de plasma de baja presión CH₄-O₂ (P=150 W) (t=30 min) a diferentes aumentos, a) 400x, b) 1000x, c) 2000x y d) 4000x. 198
- Figura 109.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial (γ_s) de los sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de CH₄-O₂ (P=150 W). 201
- Figura 110.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire. 203
- Figura 111.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire. 205
- Figura 112.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en aire. 206
- Figura 113.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial (γ_s) de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W), en función del tiempo de envejecimiento en aire. 207
- Figura 114.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%). 209
- Figura 115.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%). 211
- Figura 116.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%). 213
- Figura 117.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W), en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento (T=23°C/ Hr=50%). 214
- Figura 118.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (10 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%). 216
- Figura 119.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (30 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%). 218
- Figura 120.** Representación gráfica de la evolución del ángulo de contacto de sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², tratado con plasma CH₄-O₂ (P=150 W) (15 min) en función del tiempo de almacenamiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%). 219
- Figura 121.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial de sustratos de PP con diferentes gramajes, previamente tratados con plasma de

- CH₄-O₂ (P=150 W), en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática (T=50°C/ Hr=40%)..... 221
- Figura 122.** Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento..... 223
- Figura 123.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Pegatex® - 16,5 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t=10 min), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento..... 224
- Figura 124.** Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 30 min), en función del tiempo de diferentes condiciones de envejecimiento..... 225
- Figura 125.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Vicatex® - 30 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 30 min), en función del tiempo de envejecimiento de diferentes condiciones de envejecimiento..... 226
- Figura 126.** Representación gráfica de la evolución de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo sobre sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 15 min), en función del tiempo de de diferentes condiciones de envejecimiento..... 227
- Figura 127.** Representación gráfica de la evolución de la energía superficial sobre sustrato de PP Manatex - 70 g·m⁻², previamente tratado con plasma de CH₄-O₂ (P=150 W) (t= 15 min), en función del tiempo de envejecimiento de diferentes condiciones de envejecimiento..... 228
- Figura 128.** Representación gráfica de la evolución del tiempo de mojado según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W). 231
- Figura 129.** Representación gráfica de la variación (%) del tiempo de mojado según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W). 232
- Figura 130.** Representación gráfica de la evolución de la capacidad de absorción de líquido, LAC (%) según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W). 234
- Figura 131.** Representación gráfica del incremento (%) de la capacidad de absorción de líquido (LAC) según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustratos de PP no tejido con diferentes gramajes en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W). 235
- Figura 132.** Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH₄-O₂ (P=150 W). 237
- Figura 133.** Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Vicatex® -

30 g·m ⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	239
Figura 134. Representación gráfica de la altura capilar en función del tiempo transcurrido, según UNE-EN-ISO 9073-6 para sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² para diferentes tiempos de exposición a plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W).....	240
Figura 135. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Pegatex® - 16,5 g·m ⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.	241
Figura 136. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Vicatex® - 30 g·m ⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.	242
Figura 137. Representación gráfica de la altura capilar de sustrato de PP no tejido Manatex - 70 g·m ⁻² en función del tiempo de exposición a plasma de baja presión de CH ₄ -O ₂ (P=150 W), según UNE-EN-ISO 9073-6, para diferentes tiempos de ensayo.	242

