

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



TESIS DOCTORAL

“Investigación sobre la mejora de la humectabilidad de films poliméricos de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante plasma por descarga corona. Optimización de laminados con espumas de polietileno mediante procesos de laminación con adhesivos *Hot-Melt* para aplicaciones técnicas en el sector de automoción”

AUTOR:

Mónica Pascual Payá

DIRIGIDA POR:

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil

Dr. Rafael Balart Gimeno

Junio 2010

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr. Rafael Balart Gimeno y a la Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil por su inestimable labor como directores de este trabajo, sin cuya guía, orientación y paciencia hubiese sido imposible finalizar el mismo.

En segundo lugar, deseo agradecer al Dr. David García Sanoguera y a la Dra. Lourdes Sánchez Nacher por su apoyo y ayuda en la realización de éste trabajo.

Del mismo modo, y de forma muy especial a mi compañero Oscar Calvo por su magnífica labor, la ayuda prestada y por todo lo que he aprendido con él durante la realización de éste trabajo.

A mis compañeros de Subdirección y Área de AITEX por el interés, paciencia y apoyo prestado.

Al personal del Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia que con tanta amabilidad me han asesorado durante la utilización de sus instalaciones.

A la dirección de AITEX por sus consejos, ánimos y apoyo mostrado por la utilización de todas las instalaciones, equipos y demás recursos utilizados.

Finalmente y no por ello menos importante a mi familia y amigos, por el apoyo incondicional que me han demostrado siempre. Gracias a esos buenos momentos el trabajo diario ha sido mucho más agradable.

“Investigación sobre la mejora de la humectabilidad de films poliméricos de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante plasma por descarga corona. Optimización de laminados con espumas de polietileno mediante procesos de laminación con adhesivos Hot-Melt para aplicaciones técnicas en el sector de automoción”

RESUMEN

En los últimos años, son numerosas las iniciativas de investigación dirigidas hacia la mejora de las propiedades adhesivas en materiales poliméricos. En el sector de automoción es muy importante que los films poliméricos puedan ser unidos entre sí a materiales de distinta naturaleza. El principal problema asociado al uso de estos materiales es que son sustratos con baja energía superficial y precisan un tratamiento superficial para aumentar la mojabilidad de sus superficies y obtener unas buenas uniones adhesivas, un buen tintado y la aplicación de recubrimientos y laminados duraderos. En el caso de la adhesión, el objetivo de los tratamientos superficiales es el incremento de la afinidad entre la superficie de los adherentes y la superficie de los adhesivos. De esta forma se logra optimizar el rendimiento de las uniones adhesivas para la obtención de sustratos con buenas propiedades adhesivas, condición indispensable para conseguir laminados con aplicaciones técnicas.

En este trabajo se pretende mejorar la humectabilidad de los films poliméricos de LDPE a través del tratamiento de plasma por descarga corona, para la obtención de laminados con espumas de polietileno mediante procesos de laminación con adhesivos “Hot-Melt” con aplicaciones técnicas para el sector de automoción. La mejora de la humectabilidad se ha evaluado a través del estudio de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de medida en función de las potencias de trabajo utilizadas. La caracterización de la activación superficial como consecuencia del tratamiento se realiza a través de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que permiten identificar los fenómenos de funcionalización de la superficie. De forma paralela, se identifica y cuantifica el fenómeno de abrasión asociado a la agresividad del tratamiento sobre la superficie del film polimérico por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM). De forma complementaria se determina la homogeneidad del tratamiento en función de la amplitud y del tiempo (reproducibilidad). Además, las muestras tratadas con plasma se someten a un proceso de envejecimiento para estimar la durabilidad del tratamiento.

La humectabilidad del film de LDPE mejora de forma notable a medida que aumenta la potencia de la descarga corona, alcanzando los mejores resultados para potencias de 600 W. En este sentido, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento se basa en la inserción de diferentes especies polares que son altamente inestables. Debido a ello, al someter a las muestras a un proceso de envejecimiento se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, conocido también como recuperación hidrofóbica.

Los laminados film LDPE - espuma de PE reticulado presentan un buen comportamiento de las uniones adhesivas frente a la durabilidad en el proceso de envejecimiento, incluso para ciclos largos y condiciones de servicio agresivas. El tiempo de curado es un parámetro fundamental frente al comportamiento mecánico final del material laminado. En definitiva, se puede concluir que el tratamiento de plasma por descarga corona es muy ventajoso para trabajar en continuo en la mejora de la humectabilidad de los films poliméricos y por lo tanto en la mejora de sus propiedades adhesivas.

“Investigació sobre la millora de la humectabilitat de films polimèrics de polietilè de baixa densitat (LDPE) mitjançant plasma per descàrrega corona. Optimització de laminats amb espumes de polietilè mitjançant processos de laminat amb adhesius Hot-Melt per aplicacions tècniques al sector d’automoció”

RESUM

En els últims anys, són nombroses les iniciatives d'investigació dirigides cap a la millora de les propietats adhesives en materials polimèrics. Al sector d'automoció és molt important que els films polimèrics puguen ser units entre si a materials de diferent naturalesa. El principal problema associat a l'ús d'aquests materials és que són substrats amb baixa energia superficial i precisen un tractament superficial per a augmentar la humectabilitat de les seues superfícies i obtenir unes bones unions adhesives, un bon tintat i l'aplicació de recobriments i laminats durables. En el cas de l'adhesió, l'objectiu dels tractaments superficials és el increment de l'afinitat entre la superfície dels adherents i la superfície dels adhesius. D'aquesta forma s'aconsegueix optimitzar el rendiment de les unions adhesives per a l'obtenció de substrats amb bones propietats adhesives, condició indispensable per a aconseguir laminats amb aplicacions tècniques.

En aquest treball es pretén millorar la humectabilitat dels films polimèrics de LDPE a través del tractament de plasma per descàrrega corona, per a l'obtenció de laminats amb espumes de polietilè mitjançant processos de laminat amb adhesius “Hot-Melt” amb aplicacions tècniques per al sector d'automoció. La millora de la humectabilitat s'ha avaluat a través de l'estudi dels angles de contacte amb diferents líquids de mesura en funció de les potències de treball utilitzades. La caracterització de l'activació superficial com a conseqüència del tractament es realitza a través de l'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier amb Reflectància Total Atenuada (FTIR-ATR) i l'espectroscòpia fotoelectrònica de rajos X (XPS) que permeten identificar els fenòmens de funcionalització de la superfície. De forma paral·lela, s'identifica i quantifica el fenomen d'abradió associat a l'agressivitat del tractament sobre la superfície del film polimèric per mitjà de la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i la microscòpia de força atòmica (AFM). De forma complementària es determina l'homogeneïtat del tractament en funció de l'amplitud i del temps (reproduïbilitat). A més, les mostres tractades amb plasma se sotmeten a un procés d'envelliment per a estimar la durabilitat del tractament.

La humectabilitat del film de LDPE millora de forma notable a mesura que augmenta la potència de la descàrrega corona, aconseguint els millors resultats per a potències de 600 W. En aquest sentit, es pot afirmar que el procés de funcionalització superficial que indueix el tractament es basa en la inserció de diferents espècies polars que són

altament inestables. A causa d'això, en sotmetre les mostres a un procés d'envelliment es produeix una pèrdua de comportament hidrofílic, conegut també com a recuperació hidrofòbica.

Els laminats film LDPE - espuma de PE reticulat presenten un bon comportament de les unions adhesives enfront de la durabilitat en el procés d'envelliment, fins i tot per a cicles llargs i condicions de servei agressives. El temps de curat és un paràmetre fonamental enfront del comportament mecànic final del material laminat. En definitiva, es pot concloure que el tractament de plasma per descàrrega corona és molt avantatjós per a treballar en continu en la millora de la humectabilitat dels films polimèrics i per tant en la millora de les seues propietats adhesives.

Research on the improvement of the humectability of polymeric films of Low Density Polyethylene (LDPE) by plasma corona. Optimization of laminated with polyethilen foams by lamination processes with hot-melt adhesives for technical applications in the automotive sector

ABSTRACT

During last years, there have been a lot of research initiatives addressed towards the improvement of the adhesive properties of the polymeric materials. In the automotive sector it is very important that the polymeric films can be joined to materials of different nature. The main problem associated to the use of these materials is that they are substrates of low surface energy and they need a surface treatment to increase the moisturizing of their surfaces and to obtain good adhesive joints, a good dyeing and the application of long lasting coatings and laminated. In the case of the adhesion, the objective of the surface treatments is increasing the affinity between the adherents surface and the adhesives surfaces. This way, we can optimize the efficiency of the adhesive joints for obtaining substrates with good adhesive properties, essential condition for obtaining laminated with good technical applications.

In this work we aim at improving the moisturizing of the polymeric films of LDPE through plasma corona treatment, for obtaining laminated with polyethylene foams through lamination processes with hot-melt adhesives with technical application for the automotive sector. The improvement of the moisturizing has been assessed through the study of the contact angles with different liquids of measure depending on the work power used. The characterization of the surface activity as result of the treatment is made through the spectroscopy infrared by Fourier transformer with Total Reflectancy Attenuation (FTIR-ATR) and the photoelectronic spectroscopy of X-rays (XPS) that allow to indentify the phenomena of the surface functionalization. In a parallel way, the phenomena of abrasion associated to the treatment aggressiveness will be identified and quantified by the scanning electronic microscopy (SEM) and the atomic force microscopy. As a complement, the homogeneity of the treatment will be determined depending on the amplitude and the time (reproducibility). Furthermore, the samples treated with plasma will be submitted to an aging procedure for estimating the durability of the treatment.

The moisturizing of the LDPE film improve a lot when the power of the corona discharge increase, reaching the best results for powers of 600W. In this sense we can assess that the surface functionalization process is based in the introduction of different polar species that are highly unstable. Due to that, when submitting the samples to an aging process it is produced a lose of hidrofílic behaviour, known as hidrofobic recovery.

The LDPE film laminated-foam of PE reticulated present good behaviour of the adhesive joints against the durability of the aging process, even for long cycles and aggressive service conditions. The curing time is a main parameter against the final mechanic behaviour of the laminated material. Finally, we can conclude that plasma treatment by corona discharge is an advantageous process to work in a continuous way with an improvement in the moisturizing of polymeric films and consequently an improvement of their adhesive properties.

Índice de contenidos.

I. INTRODUCCIÓN	7
1. TEXTILES TÉCNICOS EN SECTOR AUTOMOCIÓN	9
1.1. Textiles técnicos en sector automoción.....	9
1.2. Laminados textiles en el sector automoción.....	17
1.2.1. Laminados textiles a la llama.....	17
1.2.2. Laminados textiles “Hot-Melt”.....	18
1.3. Consumo de materiales plásticos.....	19
2. TECNOLOGÍA DE ADHESIÓN EN MATERIALES	22
2.1. Introducción a la teoría de la adhesión por adhesivos.	22
2.2. Tipos de adhesivos.....	25
2.3. Adhesivos reactivos.....	27
2.4. Métodos de adhesión.	29
2.5. Modificación de superficies de materiales plásticos.....	33
3. TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES PARA APLICACIONES TÉCNICAS	35
3.1. Introducción	35
3.2. Tecnología de recubrimientos.	35
3.3. Tecnología de laminados.....	36
3.3.1. Procesos industriales de laminación.....	36
3.3.2. Tipos de laminados.	44
3.3.3. Principales aplicaciones de los laminados textiles.....	46
4. MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES	48
4.1. Modificación de las propiedades de films poliméricos.....	48
4.2. Introducción al tratamiento de plasma.....	50
4.3. Principios básicos de la tecnología del plasma.	52
4.4. Tipos de generación de plasma.....	54
4.4.1. Plasma a baja presión – Descarga luminiscente (Glow Discharge).	55
4.4.2. Plasma atmosférico – Plasma por Descarga Corona.	57
4.5. Efectos generales de los tratamientos por plasma.....	63

4.6.	Situación actual de los tratamientos con plasma.....	67
4.7.	Necesidad de la tecnología del plasma en el Sector Textil.	68
4.8.	Ventajas que aportan los tratamientos con plasma.	70
5.	EL POLIETILENO.....	72
5.1.	Estructura del PE.....	72
5.1.1.	Estructura química del PE.....	73
5.1.2.	Estructura física del sólido.	73
5.2.	Tipos de PE.	74
5.2.1.	Polietileno de baja densidad - LDPE.....	75
5.2.2.	Polietileno de alta densidad - HDPE.	76
5.2.3.	Polietileno lineal de baja densidad - LLDPE.	77
5.2.4.	Polietileno de media densidad - MDPE.....	78
5.2.5.	Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE.....	79
5.2.6.	Polietileno entrecruzado - XLPE.	80
5.3.	Usos y aplicaciones del PE.	81
5.4.	Consumo y utilización del PE.	82
5.5.	Espumas Poliméricas.	85
5.5.1.	Espumas de PE.....	87
II.	OBJETIVOS	91
1.	OBJETIVOS.....	93
2.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	95
2.1.	Estudio de la influencia de la potencia del plasma corona en la mejora de la humectabilidad en la superficie de los films poliméricos.	95
2.1.1.	Puesta punto de los equipos para el tratamiento del plasma corona.	95
2.1.2.	Caracterización de los cambios de humectabilidad a través del tratamiento con plasma corona.	96
2.1.3.	Caracterización de la activación superficial.	96
2.1.4.	Caracterización de los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE con tratamiento plasma corona.	97

2.2. Homogeneidad del tratamiento con plasma corona en función de la amplitud y del tiempo (reproducibilidad).....	97
2.2.1. Cuantificación de la homogeneidad en la amplitud.....	98
2.2.2. Cuantificación de la homogeneidad en el tiempo.	98
2.3. Estudio del proceso de envejecimiento de los efectos del plasma en diferentes condiciones.....	98
2.3.1. Envejecimiento en aire.....	99
2.3.2. Envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	99
2.3.3. Envejecimiento en cámara climática.....	100
2.3.4. Estudio comparativo de los efectos del envejecimiento.....	101
2.4. Influencia de la velocidad de paso para las potencias de trabajo optimizadas.	101
2.4.1. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico en la humectabilidad y energía superficial, durante el tratamiento de plasma corona.....	101
2.4.2. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.....	102
2.5. Estudio de uniones adhesivas de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.....	102
2.5.1. Influencia del tiempo de curado del adhesivo.....	102
2.5.2. Caracterización mecánica de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado en función de la velocidad de paso del film polimérico durante el tratamiento de plasma corona.....	103
2.6. Estudio del proceso de envejecimiento “aging” de laminados LDPE - espuma de polietileno reticulado.....	103

III. EXPERIMENTAL..... 107

1. MATERIALES.....	109
1.1. Film de polietileno de baja densidad (LDPE).....	109
1.2. Espuma de polietileno reticulado (LDPE).....	109
1.3. Adhesivo de poliuretano reactivo (PUR).....	110
2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.....	111
2.1. Tratamiento con plasma por descarga corona.....	111
2.1.1. Propiedades y características del equipo.....	112
2.2. Laminadora “Hot-Melt”.....	115
2.3. Envejecimiento en aire, cámara de acondicionamiento y cámara climática..	116

2.4.	Medición de ángulos de contacto estáticos.....	117
2.5.	Cálculo de energías superficiales (SSE).....	121
3.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	123
3.1.	Técnicas espectroscópicas.....	123
3.1.1.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	123
3.1.2.	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	125
3.2.	Técnicas microscópicas.....	128
3.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	128
3.2.2.	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	130
3.3.	Otras técnicas de ensayo.....	132
3.3.1.	Determinación de la pérdida de peso por arranque de material.....	132
3.3.2.	Ensayos de caracterización de uniones adhesivas.....	133
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	137
1.	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POTENCIA DEL PLASMA CORONA EN LA MEJORA DE LA HUMECTABILIDAD EN LA SUPERFICIE DE LOS FILMS POLIMÉRICOS.....	139
1.1.	Caracterización de los cambios de humectabilidad a través del tratamiento con plasma corona.....	139
1.2.	Caracterización de la actividad superficial.....	145
1.2.1.	Caracterización mediante FTIR-ATR de la superficie del film de LDPE.....	145
1.2.2.	Caracterización mediante XPS de la superficie del film de LDPE.....	148
1.3.	Caracterización de los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE con tratamiento plasma corona.....	165
1.3.1.	Caracterización de la variación de peso con el tratamiento de plasma corona.....	165
1.3.2.	Caracterización de los cambios en la rugosidad superficial mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).....	167
1.4.	Conclusiones parciales.....	175
1.4.1.	Respecto a la modificación de la humectabilidad y la energía superficial del film de LDPE con el tratamiento con plasma.....	175
1.4.2.	Respecto a la activación superficial sobre film de LDPE.....	176
1.4.3.	Respecto a los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE.....	177

2. HOMOGENEIDAD DEL TRATAMIENTO CON PLASMA CORONA EN FUNCIÓN DE LA AMPLITUD Y DEL TIEMPO (REPRODUCIBILIDAD).....	178
2.1. Cuantificación de la homogeneidad en la amplitud.	178
2.2. Cuantificación de la homogeneidad en el tiempo.	181
2.3. Conclusiones parciales.....	184
2.3.1. Respecto a la homogeneidad en la amplitud sobre film de LDPE.....	184
2.3.2. Respecto a la homogeneidad en el tiempo sobre film de LDPE.....	184
3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LOS EFECTOS DEL PLASMA EN DIFERENTES CONDICIONES.	185
3.1. Envejecimiento en aire.	185
3.1.1. Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento al aire.	186
3.1.2. Variación de la activación superficial.	190
3.2. Envejecimiento en cámara de acondicionamiento.	197
3.2.1. Variación de la humectabilidad en envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	198
3.2.2. Variación de la activación superficial.	202
3.3. Envejecimiento en cámara climática.	209
3.3.1. Variación de la humectabilidad en envejecimiento en cámara climática.	210
3.3.2. Variación de la activación superficial.	214
3.4. Estudio comparativo de los efectos del envejecimiento.	220
3.4.1. Comparativa de envejecimiento con agua como líquido de ensayo.....	222
3.4.2. Comparativa de envejecimiento con glicerol como líquido de ensayo.	223
3.4.3. Comparativa de envejecimiento con diiodometano como líquido de ensayo.	224
3.4.4. Comparativa de envejecimiento con formamida como líquido de ensayo.....	225
3.4.5. Comparativa de envejecimiento según las energías superficiales.	227
3.5. Conclusiones parciales.....	231
3.5.1. Respecto al envejecimiento en aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática del film de LDPE.....	231
4. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE PASO PARA LAS POTENCIAS DE TRABAJO OPTIMIZADAS.	234
4.1. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico en la humectabilidad y energía superficial, durante el tratamiento de plasma corona.....	234
4.2. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.....	243
4.3. Conclusiones parciales.....	245

4.3.1. Respecto a la humectabilidad y energía superficial durante el tratamiento con plasma corona.....	245
4.3.2. Respecto a la influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.	246
5. ESTUDIO DE LAS UNIONES ADHESIVAS DE LOS LAMINADOS FILM LDPE – ESPUMA DE POLIETILENO RETICULADO.	248
5.1. Influencia del tiempo de curado del adhesivo.....	248
5.2. Caracterización mecánica de los laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado en función de la velocidad de paso del film polimérico durante el tratamiento de plasma corona.	249
5.3. Conclusiones parciales.....	252
6. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO “AGING” DE LAMINADOS FILM LDPE – ESPUMA DE POLIETILENO RETICULADO.	253
6.1. Conclusiones parciales.....	256
V. CONCLUSIONES.....	257
1. INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE TRABAJO SOBRE TRATAMIENTO CON PLASMA CORONA.	259
2. HOMOGENEIDAD EN EL TRATAMIENTO CON PLASMA POR DESCARGA CORONA.....	260
3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN DIFERENTES CONDICIONES.....	261
4. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE PASO PARA LAS POTENCIAS DE TRABAJO OPTIMIZADAS.....	262
5. ESTUDIO DE LAS UNIONES ADHESIVAS DE LOS LAMINADOS FILM LDPE – ESPUMA DE POLIETILENO RETICULADO.	263
6. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO “AGING” DE LAMINADOS FILM LDPE – ESPUMA DE POLIETILENO RETICULADO.	264
VI. REFERENCIAS	265
VII. APÉNDICES.....	279

I. Introducción

1. Textiles técnicos en sector automoción.

1.1. Textiles técnicos en sector automoción.

Se consideran textiles técnicos todos aquellos productos manufacturados a través de un proceso textil, en alguna o en todas las etapas y que responden a exigencias específicas de forma que el producto pueda aplicarse en funciones técnicas. Por exclusión, puede decirse que dentro del concepto general de textiles técnicos, se consideran todos los productos textiles que no puedan inscribirse dentro de los sectores tradicionales de indumentaria y hogar.

Los textiles técnicos emergen como la tercera vía del sector textil/confección con el reconocimiento de su propia existencia. Son productos cuya interfase con otros sectores y actividades industriales los colocan en primera línea de la I+D+i, y permiten obtener un gran número de nuevas aplicaciones que hacen que la vida sea más cómoda, confortable y racional. Los textiles técnicos generan una actividad que exige elementos y conceptos propios en su gestión, producción y comercialización. Son productos de alta tecnología, complejos, tanto en su uso final, como en su producción. Y, desde luego, tienen una gran capacidad de crecimiento y de desarrollo tanto comercial como tecnológico.

Un indicador de este claro auge del sector de los textiles técnicos es el crecimiento de consumo anual de textiles de uso técnico a nivel mundial que, en los últimos años, se ha situado en un 3,5%. Este porcentaje de crecimiento supera el registrado en el mismo período en la mayoría de sectores industriales y es claramente superior al sector textil en su conjunto.

Tabla I. 1.1. Consumo mundial de textiles de uso técnico según CITYC (Centro de Información Textil y de la Confección) y Tecnitex Ingenieros. (*) Estimación.

	Millones de toneladas			
	2000	2005	2010*	2020*
América	5.031	5.777	6.821	9.049
Europa	4.162	4.773	5.577	7.580
Asia	6.963	8.504	10.645	17.370
Resto Mundo	558	628	730	1.833
Total	16.714	19.682	23.773	35.832

Por otra parte, la evolución del consumo mundial de textiles técnicos por áreas de aplicación se muestra en la Tabla I. 1.2.

Tabla I. 1.2. Evolución del consumo mundial de textiles técnicos por áreas de aplicación según CITYC (Centro de Información Textil y de la Confección) y Tecnitex Ingenieros. (*) Estimación.

ÁREAS DE APLICACIÓN DE LOS TEXTILES TÉCNICOS	VOLUMEN (miles de toneladas)			
	2000	2005	2010*	2020*
Embalaje y transporte de mercancías	2.552	2.990	3.606	4.502
Automoción y transporte de viajeros	2.479	2.828	3.338	4.750
Textiles para usos industriales	2.205	2.624	3.257	4.723
Textiles para la construcción y arquitectura textil	1.648	2.033	2.591	3.720
Textiles para uso médico – higiénico – sanitario	1.543	1.928	2.380	4.770
Textiles para agricultura y pesca	1.381	1.615	1.958	2.704
Textiles para deporte y tiempo libre	989	1.153	1.382	2.255
Textiles para ingeniería civil	255	319	413	1.690
Textiles para protección personal	238	279	340	726
Textiles para protección medioambiental	124	168	200	285
TOTAL	13.414	15.937	19.465	30.125

El sector automoción es el segundo más importante de la industria española, donde los proveedores de equipos y componentes, ya sean textiles, plásticos, piezas metálicas, eléctricas, etc., destinados al automóvil son esenciales para el desarrollo final de los vehículos.

Los analistas esperan que la producción mundial de vehículos aumente alrededor de un 5% en 2010. Sin embargo, este crecimiento no se ha manifestado en Europa, donde ha existido un estancamiento en los niveles de 2009. Los fabricantes se ven particularmente afectados por la notable disminución de la prima de las ventas de vehículos, los cuales ya se enfrentan a los gastos adicionales por la aplicación de los cambios tecnológicos necesarios para reducir las emisiones de CO₂, por ejemplo. El cambio acelerado hacia los mercados asiáticos es otro factor. Los proveedores se ven también afectados por el cambio hacia los coches eléctricos, que generará una reorganización completa en la marcha de la industria a medio plazo. ^(CEP 2009)

El sector de equipos y componentes para automoción constituye un elemento clave en la industria del automóvil al concentrar un 70% de la producción de las piezas que constituyen un vehículo. En España, el sector de componentes de automoción ocupa en volumen de facturación el tercer lugar de la industria europea de componentes. De hecho, desde 1993 la cifra de negocios del sector se ha ido incrementando a una tasa anual acumulativa del 6%.

Según estadísticas de SERNAUTO (Asociación Española de Fabricantes y Componentes para Automoción), el sector de componentes de automoción facturó durante 2009 22.988 millones de euros, lo que supuso un descenso del -23,3% con respecto a 2008, dando empleo a 169.936 personas frente a los 208.766 del año anterior. El valor de las exportaciones fue de 13.372 millones de euros. Por otro lado, el valor de las importaciones alcanzó la cifra de 18.214 millones de euros. El 80% de las exportaciones se dirigieron a la Unión Europea.

Por lo que respecta a las previsiones para 2010, si bien se ha producido una mejoría lógica en los primeros meses, el agotamiento de las ayudas a la compra de coches, que han consumido el 80% de su presupuesto, y la subida del IVA dibujan un panorama de “intranquilidad”.

Los textiles, aunque representan un porcentaje pequeño en el automóvil, constituyen elementos que contribuyen a conseguir un elevado nivel de confort y funcionalidad en el vehículo. El habitáculo del vehículo es cada vez un lugar más sofisticado, la búsqueda de nuevos materiales y diseños que logren satisfacer a un mercado cada vez más competitivo, constituye una de las principales líneas de evolución del sector.

Los nuevos desarrollos en materiales textiles y sintéticos aportan grandes beneficios de suavidad, resistencia a las abrasiones, durabilidad, transpirabilidad, aislamientos térmicos y acústicos, confortabilidad, solidez a la luz, etc.

El sector de automoción es un campo en continuo desarrollo, investigación e innovación. El interior de los vehículos está sometido a continuas transformaciones para la mejora y optimización de nuevos materiales, así como la adquisición de novedosos acabados en el ámbito textil y plástico.

Por ello, uno de los sectores en que la utilización de textiles técnicos se encuentra más consolidada es el sector del automóvil, donde aspectos como el confort junto con un buen equilibrio de propiedades (mecánicas, acabado superficial, comportamiento barrera, versatilidad de formas, etc.) ofrecen un campo de trabajo muy interesante para el sector de los textiles técnicos.

Los textiles técnicos utilizados para la fabricación del automóvil se emplean tanto para el interior como para el exterior de los vehículos a modo de decoración, estética, seguridad y confort.

Tabla I. 1.3. Consumo de textiles técnicos para automoción según “Textiles Técnicos aplicados en Automoción” realizado por Kurt Salmon Associates para el Consejo Intertextil Español.

VEHÍCULOS		M ² vehículo	Metros Lineales / vehículo	
Ferrocarril (asientos/moquetas)		102	-	
Autocares (techos, paneles, asientos y moquetas)		150	-	
T U R I S M O S	Tapicería y recubrimientos	Tapicería y paneles	6	
		Alfombras	4	
		Maleteros	3	
		Bandeja trasera	0,8	
		Techo	3	
	Neumáticos		32	-
	Airbags		1 – 3	-
	Cinturones de seguridad		-	13
	Aislamiento acústico		2,5	-
	Textil barrera		5	-

En promedio, el espacio interior de un turismo moderno incorpora aproximadamente 17 m² de telas para tapizados y recubrimientos, tal y como muestra la Tabla I. 1.3. Por otra parte, merece la pena destacar que los recubrimientos textiles representan una parte importante del equipamiento interior del automóvil, así como de la mayoría de medios de transporte de viajeros (ferrocarril, autobús, avión, etc.). En este apartado, las alfombras y revestimientos de suelo constituyen aproximadamente un 39% del revestimiento textil del automóvil. Por otra parte, la tapicería de asientos y paneles supone otro gran sector de consumo de textiles técnicos en interiorismo de vehículos.

De manera general, se puede decir que los usos principales de los textiles técnicos en el sector automoción se centran en áreas como las de tapicería y fundas de asiento, paneles de puertas, alfombras y moquetas, maleteros, bandejas traseras, techos, etc. Por ello, es uno de los sectores donde el uso de textiles técnicos toma mayor importancia y engloba a todos los productos textiles utilizados en la fabricación de diferentes piezas y partes del automóvil. Algunos de estos textiles se emplean con fines decorativos o estéticos del vehículo, pero cada vez encontramos más textiles técnicos en piezas/componentes de responsabilidad media/alta en la mejora de aspectos tan importantes como la seguridad y el confort. Se suelen distribuir en cinco grupos, bien diferenciados, tal y como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla I. 1.4. Aplicaciones textiles técnicos en el sector automoción.

GRUPOS	CONDICIONANTES	TIPO MATERIALES UTILIZADOS
TAPICERÍA	<ul style="list-style-type: none"> - Aspectos estéticos. - Aspectos carácter técnico. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tejidos (de calada, terciopelo, punto por urdimbre, raschel de doble fontura, punto con máquina circular). - Espuma de poliuretano.
CINTURONES Y AIRBAGS	<ul style="list-style-type: none"> - Seguridad. - Confort (suavidad y flexibilidad). - Protección (rigidez y resistencia). - Resistencia agentes ambientales (a la luz, degradación y envejecimiento). 	<ul style="list-style-type: none"> - Airbags (poliamida 6,6; poliamida 4,6; tejidos no recubiertos; sacos tejidos de una sola pieza (<i>one piece-woven</i>)). - Cinturones seguridad (poliéster de elevada tenacidad).
AISLAMIENTO TÉRMICO Y ACÚSTICO	<ul style="list-style-type: none"> - Propiedades aislantes (térmicas y acústicas). 	<ul style="list-style-type: none"> - Tejidos no tejidos.
NEUMÁTICOS	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso complejo (45 materias primas diferentes). - Funciones importantes; soportar carga, transmitir las fuerzas de aceleración y de frenado, dirigir el vehículo, participar en la suspensión, confort y estabilidad. - Requieren una excelente tenacidad. - Resistencia a la rotura y a la fatiga, a la adhesión y a las altas temperaturas. - Estabilidad dimensional. - Absorción de los choques. 	<ul style="list-style-type: none"> - El esqueleto del neumático suele estar constituido por filamentos de refuerzo textiles o metálicos. - Nuevas fibras técnicas de altas prestaciones en combinación con matrices de tipo elastomérico.
PRODUCTOS DE INTERIOR	<ul style="list-style-type: none"> - Mejorar la estética del habitáculo. - Paneles de puertas. - Techos. - Salpicadero. - Maletero. - Alfombras. - Bandeja trasera. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tejidos no-tejidos. - Multicapas. - Composites.

Según la finalidad de cada textil utilizado en automoción, éste realizará las funciones especificadas en la siguiente tabla.

Tabla I. 1.5. Funcionalidades de los elementos de automoción.

FUNCIÓN	AUTOMOCIÓN
Absorción	-Tejido en bomba de aceite.
Aislamiento	-Tejido aislante para amortiguar vibraciones. -Tejido aislante en capó. -Termo-acústico en interior. -Rellenos.
Contención	-Redes. -Cinturones.
Decoración	-Tapicería. -Interior.
Filtración	-Filtros de aire. -Filtros de aceite.
Mov. de fluidos	-Tubos. -Gomas.
Refuerzo	-Neumáticos. -Paneles y estructuras. -Composites. -Correas de transmisión. -Cinturones.
Protección	-Cinturones. -Airbag. -Parachoques. -Acústica. -Fundas. -Mangueras ventilación.
Otros	-Alfombras. -Asientos. -Techo. -Bandeja. -Salpicadero. -Volante.

De forma general, se podría afirmar que los factores más importantes de los textiles técnicos para automoción son: el confort y el diseño, la seguridad, la facilidad de limpieza y mantenimiento, conseguir un menor peso del conjunto y que éstos tengan una resistencia adecuada para cada aplicación. Entre estos aspectos, merece la pena resaltar algunas propiedades exigibles, en gran medida, a numerosos textiles técnicos, tal y como se expone en la siguiente tabla.

Tabla I. 1.6. Propiedades textiles técnicos para automoción.

PROPIEDADES EXIGIBLES	FACTORES INFLUYENTES
Resistencia a la luz solar y a la degradación debida a las radiaciones ultravioletas (UV).	<ul style="list-style-type: none"> - La temperatura dentro del vehículo puede alcanzar los 100°C. - La humedad relativa puede variar de 0 a 100%. - El grosor de los hilos (leyes difusión). - La densidad lineal.
Resistencia a la abrasión y al desgaste.	<ul style="list-style-type: none"> - El grosor de los hilos. - La textura. - La sección. - Si es filamento continuo o no. - El problema del "pilling".
Confort	<ul style="list-style-type: none"> - Avances tecnológicos en los acabados; antiestáticos, antimicrobianos, encapsulación química, hilos especiales, hilos térmicos, etc. - Fibras técnicas y de altas prestaciones (resistencia y tenacidad). - El poliéster y la poliamida son las fibras por excelencia. - Elevada tasa de crecimiento de los no-tejidos. - Consolidación en el mercado de los composites.

La evolución de la utilización de textiles técnicos ha sido paralela al desarrollo de nuevos polímeros con nuevas prestaciones técnicas y de altas prestaciones.

El uso generalizado de materiales poliméricos (materiales de gran ligereza en comparación con otros materiales tradicionales) en la fabricación de partes y componentes de aviones, barcos, cohetes, trenes, motocicletas, globos, coches, bicicletas, teléfonos, antenas parabólicas, cámaras e incluso las nuevas redes de cable, contribuye al ahorro de combustible y a la disminución de la contaminación atmosférica.

A continuación se muestra una tabla con las fibras más utilizadas para las distintas aplicaciones dentro del campo de automoción.

Tabla I. 1.7. Fibras más utilizadas para automoción.

PARTES	APLICACIONES	FIBRAS UTILIZADAS
Tapicería	Tapicería-fundas asiento	PES + Poliuretano + PES ó PA. WO /CV, WO/PES, WO/PA, PES/CV.
	Asientos	Poliuretano, espuma de MDI.
	Cubiertas de asientos	Poliéster, algodón, viscosa.
Seguridad pasiva	Airbag	PA 6,6 y PA4, 6.
	Cinturón de seguridad	Poliéster, PA, viscosa (para reforzar).
Aislamiento Térmico y Acústico	Amortiguación vibraciones	Poliuretano, polietileno, WO, PES.
	Aislamiento acústico capó	Poliéster /CV + PES ó PP, PA 6,6 con neopreno ó silicona.
	Aislamiento termoacústico	Algodón + poliuretano.
	Tejidos de barrera	Polipropileno.
Neumáticos	Neumáticos turismos	PA, PES, rayón viscosa, aramida.
	Neumáticos aviones	PA 6,6, p-aramidas.
Revestimiento Interior	Alfombras - moquetas	PA6, PA6, 6, polipropileno.
	Maletero	Poliéster, polipropileno.
	Techos	Vidrio con poliuretano, PA, PES.
	Bandeja trasera	Poliéster, polipropileno.
Otros	Salpicadero, panel puerta	Polipropileno.
	Volantes	Poliuretano.
	Ejes pasantes	Fibra de carbono.
	Parachoques	PP modificados con elastano.
	Partes de motores	Compuestos de PA, PES.
	Interior de capó	Yute, algodón.
	Forros de embrague	Filamento cobre, resinas fenólicas, cauchos nitrílicos, amianto.

* (WO: lana; PA: poliamida, PES: poliéster, MDI: Metildiisocianato)

1.2. Laminados textiles en el sector automoción.

Un tejido laminado, también llamado tejido combinado, es un material formado por dos o más capas, en la que al menos una de ellas es un tejido, unido íntimamente por medio de adhesivos, calor o presión. Si un tejido o tela no tejida se une a otro substrato textil, el término se conoce como doblado (*"bonding"*).^(Han, Jegal et al. 2007)

Las nuevas tecnologías de recubrimiento y laminado son las encargadas de facilitar soluciones a la gran demanda de mercado de lo que se conoce como textiles técnicos, textiles con amplio margen de aplicaciones dentro del campo de la medicina y la higiene, la confección, la cosmética, la automoción, la construcción, el hogar, etc.

Dentro del sector de automoción los laminados deben poseer altas prestaciones, motivo por el cual la obtención de materiales de carácter altamente técnico dependerá de que la elección de los substratos y los adhesivos de unión sea la apropiada. Dicha elección esta ligada a las condiciones que se deben alcanzar en los diferentes productos de interior de los vehículos. Por ello, se suelen utilizar de forma habitual los adhesivos reactivos en el campo de los laminados para el sector automoción.

Además, uno de los principales objetivos del sector automoción es conseguir que todos los elementos del coche sean reciclables 100% y para esto es necesario eliminar las espumas de poliuretano y sustituirlas por espumas de polietileno que ofrecen procesos de reciclado más sencillos. Por ello, a continuación se introducen brevemente dos de los principales procesos de laminación, ya que se trataran detalladamente más adelante.

1.2.1. Laminados textiles a la llama.

Uno de los procesos más empleados en la actualidad en la fabricación de laminados con espumas termoplásticas para el sector automoción, es el laminado a la llama para las tapicerías de coche. En este proceso, la espuma se funde por calentamiento de una de sus caras, lo que contribuye a su adhesión a diferentes substratos. La espuma tiene un espesor claramente reconocible de 0'5 mm.

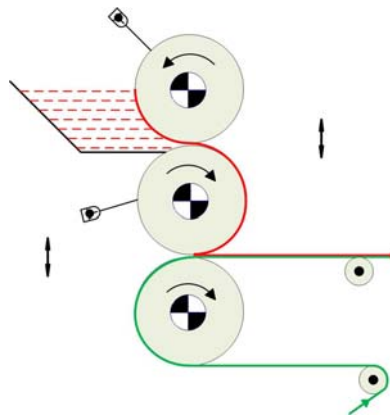


Figura I. 1.1. Laminación a la llama.

1.2.2. Laminados textiles "Hot-Melt".

Por otro lado, actualmente el foamizado o pegado de la espuma a los tejidos barrera y tapicerías, se lleva a cabo quemando la superficie de la propia espuma de poliuretano, la cual actúa a su vez de adhesivo. El problema es que esta técnica no es la más ecológica y por ello, con el tiempo, tiene que tender a desaparecer y ser sustituida por otras como la técnica de laminación por "Hot-Melt". Sin embargo la técnica de laminación o mejor dicho doblado por "Hot-Melt", también presenta sus limitaciones a la hora de pegar las espumas a velos, tejidos muy finos que se colocan para que las fundas de las tapicerías deslicen con facilidad. Para este tipo de doblados es necesario mejorar las técnicas de aplicación de adhesivos, de forma que se tenga la mayor parte de la superficie cubierta con cola, pero a su vez con la menor cantidad posible y que cumpla con las especificaciones exigidas.

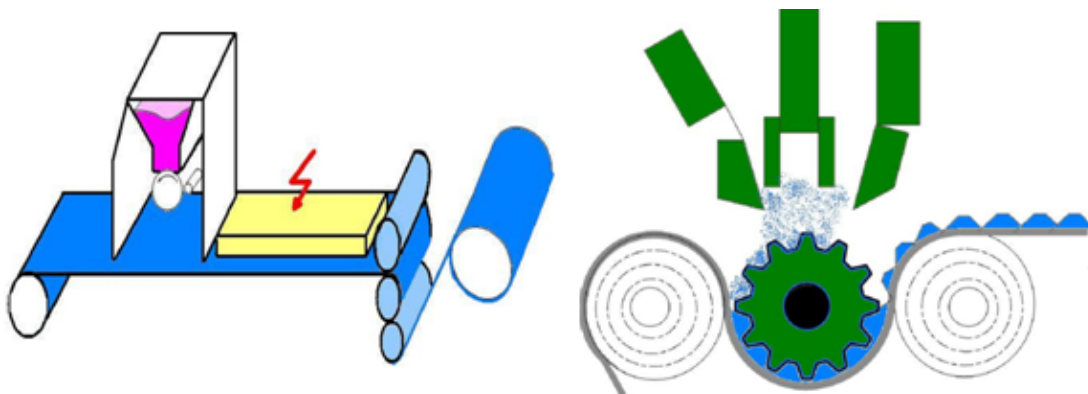


Figura I. 1.2. Laminación "Hot Melt".

1.3. Consumo de materiales plásticos.

Los índices de producción industrial ya anunciaban a finales del 2007 una inflexión en la actividad productiva, consecuencia lógica de la caída generalizada de la demanda, más acusada en el sector construcción y por tanto en todos los suministros de materiales plásticos para este sector. De hecho, las estadísticas reflejan una acusada caída del consumo interno de materias primas plásticas en el 2008 (5.615.675 Tm) respecto al año 2007 (6.499.462 Tm) del 13%, mientras que la producción ha descendido algo menos, un 10,3%, gracias al mantenimiento de las exportaciones y la reducción de las importaciones. Todos los indicios apuntan a que se produzca una recuperación a lo largo del 2010, tras los reajustes del sector industrial derivados de la crisis financiera y en especial por la recuperación del sector de la construcción, pero que a bien seguro quedará a unos niveles de crecimiento inferiores a los registrados en los últimos años.

Sobre la base de importancia económica cifrada en la facturación, el plástico se sitúa en el segundo lugar del mercado del envase y embalaje en general con aproximadamente 2.640 millones de euros, lo que traducido dentro del sector representaría un 42% del mercado total del plástico utilizado para las diferentes aplicaciones. Por otra parte, el consumo de plásticos para el embalaje en España en 2008 se situó en aproximadamente 3.121.200 Tm, de los cuales el 80% se consumieron en España y se destinaron un 20% a la exportación. España figura como uno de los cinco países más exportadores de envases de plástico. En cualquier caso, merece una especial atención la evolución futura del consumo de materias primas con destino al sector de embalaje, afectado por una mediática presión sobre el uso y abuso del plástico en el comercio.

El sector de la construcción se enfrenta a tiempos difíciles debido a las bajas en el sector inmobiliario, aspecto evidenciado en el índice trimestral de fabricación de productos plásticos para la construcción, el cual muestra un descenso mucho más pronunciado en España que en países como Alemania, Francia e Inglaterra. La tendencia a la baja en el sector de la construcción y los presupuestos de los consumidores han reducido la demanda de un 13% en total en los cinco mercados principales (Reino Unido, Francia, España, Italia y Alemania).

En cuanto al consumo de plásticos en la producción de vehículos, continua en un constante crecimiento, alcanzando actualmente un 16% del peso total en algunos modelos, sin embargo se prevé que para los próximos años este valor pueda llegar a aumentar hasta alcanzar el 30%. La sustitución de materiales tradicionalmente utilizados como el acero, aluminio y vidrio cada vez más responde a las necesidades del mercado por coches más livianos que promuevan un menor consumo de combustible y por lo tanto bajas emisiones de contaminantes.

Este aumento en el consumo de plásticos ha generado que sea considerado como uno de los materiales más versátiles del sector de la automoción generando con ello una contribución al PIB del país de aproximadamente el 3,5% (1.052.730 millones de euros), una facturación del 25,6% en relación a toda la industria y una ocupación de aproximadamente 677.000 trabajadores, es decir un 3,5% de la población activa en este momento.

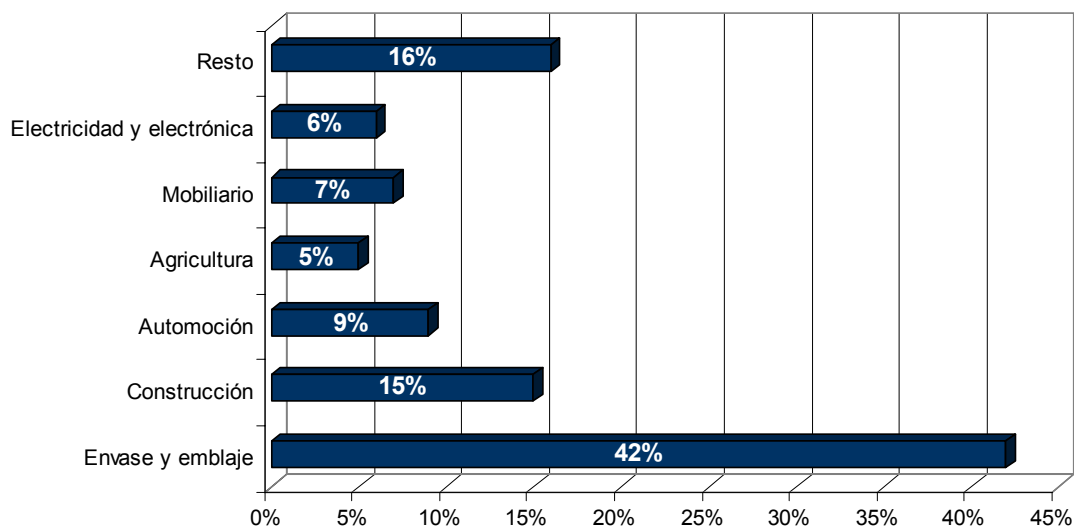


Figura I. 1.3. Participación de los mercados en el consumo de plásticos durante 2008 según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.

En cuanto a la partida de materias primas, del total de 5.615.675 Tm consumidas en España en el año 2008, casi el 73%, es decir, 4.100.089 Tm corresponden a los plásticos llamados estándar o “*commodities*” (PP, PE en sus diversas variantes, PVC, PS, EPS, PET y EVA). El segundo grupo en importancia son los plásticos termoestables, que se distribuyen en multitud de formulaciones y aplicaciones diversas, con 745.804 Tm. Los plásticos técnicos, dirigidos a aplicaciones muy específicas, están en tercer lugar con 322.132 Tm. Finalmente y como categoría de otros plásticos, que agrupa plásticos muy diferentes entre sí, supone un consumo apreciable de 447.648 Tm.

En cuanto al consumo de plásticos, en el sector de la automoción sigue creciendo, y actualmente está en el 14% del peso. El resto de materiales son el acero con un 60%, la fundición con un 9%, el aluminio con el 7%, los elastómeros con el 4% y el vidrio el 3%. Entre los materiales más utilizados figuran el PP (alrededor del 42% del total de plásticos), la PA y el PUR, el PBT-PET, tal y como se muestran en la Figura I. 1.4.

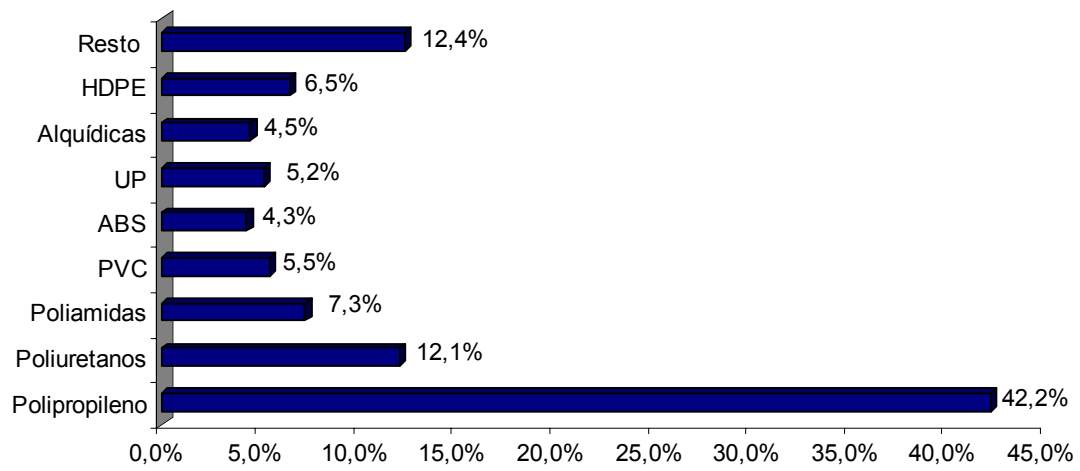


Figura I. 1.4. Participación de las materias plásticas en el sector automoción según ANAIP (Asociación Española de Industriales del Plástico).

2. Tecnología de adhesión en materiales.

2.1. Introducción a la teoría de la adhesión por adhesivos.

Los adhesivos se conocen desde tiempos inmemoriales y han sido empleados extensamente a lo largo de la historia hasta la actualidad. Existen ejemplos naturales de adhesión, como es el caso de las telas de araña, de los panales de abejas o de los nidos de pájaros. Se han hallado vestigios del uso de la sangre animal como adhesivo durante la Prehistoria. Los babilonios empleaban cementos bituminosos hacia el 4.000 A.C., mientras que los egipcios preparaban adhesivos mediante la cocción de huesos de animales para la adhesión de láminas de madera hacia el 1.800 A.C.

De todas las tecnologías de unión; soldadura, uniones mecánicas y uniones adhesivas son éstas últimas las que han experimentado un cambio más vertiginoso en las últimas décadas y su desarrollo será muy importante en los próximos años, debido a las tremendas oportunidades de aplicaciones cada vez mayores.

Los adhesivos son unas sustancias (poliméricas) que se interponen entre otras dos para conseguir su unión. Los sustratos o adherentes son los materiales que pretendemos unir por mediación del adhesivo. Por adhesión entendemos el conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la entrecara adhesivo/adherente. Se denomina interfase a la zona intermedia y diferenciada entre adhesivo y adherente cuyas propiedades determinarán que se produzca una adhesión adecuada. El proceso de curado es aquel que provoca el endurecimiento del adhesivo. ^(Mittal 2004)

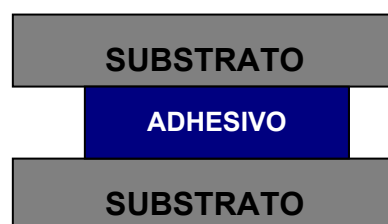


Figura I. 2.1. Esquema básico de una unión adhesiva.

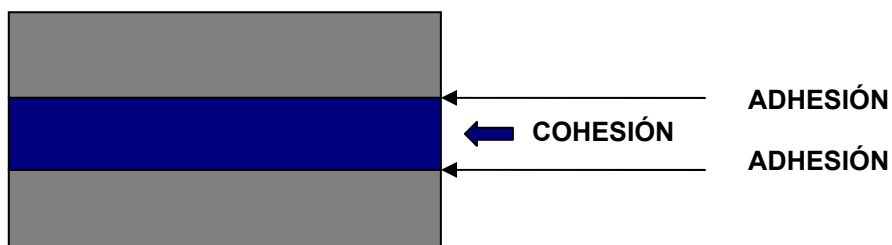
En la Tabla I.2.1 se resumen las principales ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas con respecto a otros métodos de ensamblaje de materiales.

Tabla I. 2.1. Principales ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas.

Ventajas	Inconvenientes.
- Distribución uniforme de tensiones.	- Necesidad de preparación superficial.
- Rigidización de las uniones.	- Espera de los tiempos de curado.
- No se produce distorsión del sustrato.	- Dificultad de desmontaje.
- Permiten la unión económica de distintos materiales.	- Resistencia mecánica y a temperaturas limitadas.
- Uniones selladas.	- Inexistencia de ensayos no destructivos.
- Aislamiento.	
- Reducción del número de componentes.	
- Mejora del aspecto del producto.	
- Compatibilidad del producto.	
- Uniones híbridas.	

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. Los materiales se mantienen unidos cuando el adhesivo se endurece al secarse o por una reacción química y hay dos factores que influyen en la durabilidad de la unión:

- La fuerza de unión del adhesivo al sustrato o adhesión. La resistencia de la fuerza adhesiva depende del grado de mojado (contacto intermolecular) y de la capacidad adhesiva de la superficie. El mojado depende de la energía superficial del sustrato aunque puede verse reducido si existen contaminantes superficiales.
- La fuerza interna del adhesivo o cohesión. Es la fuerza que prevalece entre las moléculas dentro del adhesivo, manteniendo el material unido.

**Figura I. 2.2.** Diferenciación entre fenómenos de adhesión y cohesión.

El proceso en el que el adhesivo pasa de tener una consistencia líquida más o menos viscosa a una consistencia sólida se denomina curado. La profundidad de curado de un adhesivo reactivo depende del grado de iniciación de la reacción de polimerización. En general, los adhesivos monocomponentes que curan mediante diversos sistemas de iniciación superficial (presencia de iones metálicos, presencia de humedad sobre las piezas, humedad ambiental, uso de activadores, etc.) presentan profundidades de curado limitadas. Sin embargo, los sistemas bicomponentes, los cuáles inician la polimerización en todo su volumen, permiten profundidades de curado ilimitadas. ^(Aizawa, Matsunaga et al. 2004)

El adhesivo pasa de estado líquido a estado sólido sin pérdida de masa y con inapreciables cambios de volumen. Tal característica es básica para realizar adhesiones de alto rendimiento y condición indispensable para obtener sellados fiables. Al no existir solvente alguno en la formulación son adhesivos que no presentan problemas de emisión de agentes inflamables, tóxicos o dañinos para el medioambiente.

Se puede evaluar la adhesión de dos sustratos realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva. Así, el fallo de una unión adhesiva puede ocurrir según tres posibles modos:

- Separación por adhesión: cuando la separación se produce en la interfase sustrato-adhesivo.
- Separación por cohesión: cuando se produce la ruptura del adhesivo.
- Ruptura de sustrato: cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato-adhesivo.

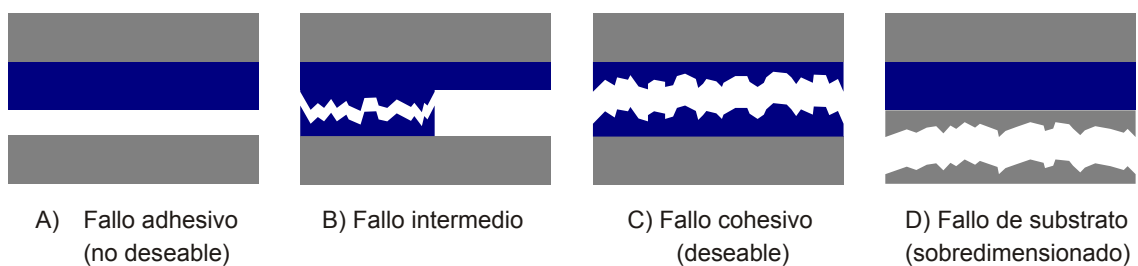


Figura I. 2.3. Modos de fallo de las uniones adhesivas.

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato-adhesivo (Figuras I. 2.3.A y 2.3.B). Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión depende de un gran número de factores rara vez controlables en su totalidad. En estos casos, el adhesivo no se ha seleccionado adecuadamente o la naturaleza de las superficies a

unir no facilita dichos procesos de unión. Por ello, se ha de seleccionar otro adhesivo o bien llevar a cabo una serie de tratamientos en las superficies a unir dirigidos a mejorar las propiedades adhesivas o de interacción con el adhesivo en la entrecara. Cuando la rotura se produce en el propio adhesivo (Figura I.2.3.C), se dice que el fallo ha sido de tipo cohesivo y es el tipo de fallo deseable para la unión de diferentes substratos puesto que la resistencia cohesiva del adhesivo es perfectamente conocida y ello hace predecible la rotura del conjunto; además, el hecho de producirse el fallo en el propio adhesivo, implica que los fenómenos de adhesión en la entrecara se han desarrollado de forma adecuada y de esta manera el conjunto ensamblado o unido presenta una total coherencia.

Del mismo modo, puede ocurrir que el fallo se produzca en uno de los substratos que se pretende unir (Figura I. 2.3.D). En este caso, el mecanismo de adhesión en la entrecara actúa perfectamente; ahora bien la debilidad de uno de los substratos hace que el fallo se produzca en éste y no en el adhesivo. En estos casos, se puede hablar de un sobredimensionamiento de la unión.

2.2. Tipos de adhesivos.

La principal dificultad a la hora de realizar una clasificación es la gran variedad de bases químicas de los adhesivos. Una de las clasificaciones más empleadas se basa en el mecanismo de formación de la junta adhesiva, distinguiéndose dos grandes grupos de adhesivos: los prepolimerizados, es decir, aquéllos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado el adhesivo y los reactivos.

Dentro de los adhesivos prepolimerizados, existe una gran variedad de tipos, tanto en fase líquida como sólida. Por otra parte, los de tipo reactivo se caracterizan porque el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc., se halla constituido por monómeros o cadenas oligómeras que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando el adhesivo se ubica entre los substratos a unir.

El curado de los adhesivos reactivos tiene lugar según dos posibles mecanismos:

- Poliadicción. La apertura de alguna instauración en la estructura permite la formación y activación de los monómeros que se ensamblan para dar lugar a la formación de cadenas poliméricas de elevado peso molecular y además presentan velocidades de reacción elevadas.
- Policondensación. En este tipo de polimerización, la formación de las macromoléculas de alto peso molecular se produce por condensación de moléculas sencillas en la reacción de monómeros funcionales con grupos

terminales reactivos. Al contrario que en el caso anterior, son reacciones lentas que producen un incremento paulatino y continuo de la viscosidad del sistema adhesivo ofreciendo mayor tiempo de maniobrabilidad.

Los principios de la adhesión son comunes a todas las familias adhesivas. Sin embargo, sólo los adhesivos reactivos son capaces de dar soluciones fiables a los problemas de ingeniería.

Tabla I. 2.2. Clasificación de adhesivos según la naturaleza del mecanismo de formación de la unión adhesiva.

Adhesivos prepolimerizados	En fase líquida	Soluciones acuosas origen natural	Origen mineral: cementos, colas. Origen animal: caseína. Origen vegetal: celulosa, almidón.
		Soluciones acuosas origen sintético	PVP (Polivinilpirrolidona). PEG (Polietilenglicol). PAV (Polialcohol vinílico).
		Soluciones orgánicas	Caucho natural. Polienos. Polidienos. Elastómeros termoplásticos (SBR).
		Emulsiones líquidas	PVC. PE. Poliacetato de vinilo. Poliacrílicos.
	En fase sólida	Sensibles a la presión o piezosensibles	Adhesivos de contacto. Cintas autoadhesivas. Adhesivos reposicionables. Adhesivos reactivables por calor.
Adhesivos de tipo reactivo		Termofusibles o <i>Hot Melts</i>	PE. EVA. PA's. Poliésteres.
		Poliadición	Anaeróbicos. Acrílicos. Cianocrilatos. Siliconas de poliadición. Poliésteres. Polisulfuros.
		Policondensación	Poliuretanos*. Epoxis*. Siliconas de policondensación. Fenólicos.

* Prepolímeros de resinas de PU y EP se generan por fases alternas de adición y condensación.

2.3. Adhesivos reactivos.

Los adhesivos reactivos son aquéllos que polimerizan durante la unión adhesiva, es decir, cuando se hallan entre los substratos que se pretende ensamblar.

En el caso de los adhesivos reactivos que curan por mecanismos de poliadición, los monómeros comienzan a entrecruzarse a partir del contacto entre los monómeros y algún agente externo: moléculas de humedad, iones metálicos, etc., que desencadenan la reacción de entrecruzamiento de los monómeros. La reacción, una vez comenzada, es muy rápida y fuertemente exotérmica. Dentro de este grupo de adhesivos podemos destacar los siguientes:

- Anaeróbicos, cuya reacción de curado comienza en ausencia de oxígeno y presencia de iones metálicos.
- Cianoacrilatos (como el pegamento instantáneo Loctite®) en los que la humedad del substrato dispara la reacción de poliadición de los monómeros.
- Acrílicos, en los que la propagación del polímero se produce en el seno del adhesivo.

En todos ellos el período de tiempo entre la viscosidad inicial detectable y la resistencia a la manipulación de los mismos es muy breve.

Por otra parte, los adhesivos con curado reactivo por policondensación van formando cadenas más y más largas, más y más reticuladas hasta agotar los monómeros. Esto supone una reacción entre dos componentes y requiere más tiempo, generalmente un día completo. Dentro de este grupo se destacan los epoxis, las siliconas, los poliuretanos y los silanos modificados.

En los curados reactivos la contracción es sensiblemente menor que en los curados por procedimientos físicos de evaporación. En el caso de las siliconas y los poliuretanos la policondensación la produce la humedad ambiental. En consecuencia la solidificación comienza en la superficie, formando una piel y progresando hacia el interior, de forma cada vez más lenta, pues el agua tiene que difundir a través de la costra sólida. La limitación práctica de profundidad (en un tiempo razonable) viene a ser un espesor de 10 - 15 mm. La alternativa es mezclar dos componentes: el proceso es más rápido, pero más engorroso. Las mejores propiedades mecánicas (mayores cohesiones) se consiguen con los epoxis de dos componentes. Por el contrario su alto grado de reticulado hace que estos adhesivos sean tremendamente rígidos y poco tolerantes a un impacto.

Dentro de los adhesivos reactivos, los poliuretanos desempeñan un papel importante a escala industrial. Los poliuretanos son polímeros que se obtienen al hacer reaccionar un poli-isocianato y un polioliol a temperatura ambiente en presencia de catalizadores y aditivos adecuados. A menudo la denominación "poliuretano" es incorrecta, ya que sólo una pequeña fracción de los enlaces son verdaderos grupos uretano. ^(Balart, López et al. 2001)

Los poliuretanos pueden dividirse en monocomponentes y bicomponentes. Los monocomponentes reaccionan con la humedad atmosférica para generar un caucho elastómero. La reacción de polimerización ocurre desde el exterior del cordón hacia el interior, lo cual alarga los tiempos de curado, al igual que ocurre con las siliconas.

Por el contrario, los poliuretanos bicomponentes polimerizan como resultado de la reacción de los isocianatos con los correspondientes polioliol o aminas en toda la masa de la junta adhesiva, lo cual elimina las limitaciones de holgura de curado y permite velocidades de curado muy superiores.

En la Tabla I.2.3 se detallan las ventajas e inconvenientes que aportan los poliuretanos.

Tabla I. 2.3. Ventajas e inconvenientes de los poliuretanos.

Ventajas	Inconvenientes.
<ul style="list-style-type: none"> - Sellan un amplio rango de sustratos. - Permanecen flexibles en -40°C y 80°C. - Buena resistencia a los productos químicos. - El adhesivo aplicado se puede pintar. - Presentan una considerable resistencia en verde antes del curado del producto. (Interesante en aplicaciones como el pegado de parabrisas y lunas en vehículos). - Producen olores muy suaves debidos al propio prepolímero de uretano. - Presentan elevada capacidad de amortiguación de ruidos, vibraciones, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Problemas de seguridad e higiene relacionados con los isocianatos, cuando se aplica calor sobre el adhesivo sin polimerizar. No obstante, los poliuretanos, una vez curados, contienen concentraciones extremadamente bajas de isocianato sin reaccionar. - Precisan imprimaciones para realizar uniones estructurales. - Resistencia pobre a la radiación ultravioleta.

Las principales aplicaciones como soluciones tecnológicas a problemas de unión de los poliuretanos se pueden encontrar en los siguientes sectores industriales:

- Construcción y reparación.
- Transporte y automoción.

- Ingeniería mecánica y montaje de máquinas.
- Electromecánica.
- Construcción y reparación de remolques.
- Construcción de contenedores.
- Construcción de puertas y ventanas.
- Construcción naval.
- Aparatos electrodomésticos.
- Sistemas de ventilación.
- Etc.

2.4. Métodos de adhesión.

Los mecanismos o modelos de adhesión tratan de explicar las causas por las que se produce la adhesión entre dos materiales. El fenómeno de la adhesión ha sido objeto de un profundo estudio durante las últimas décadas. Sin embargo, no existe un modelo de adhesión universal.

En general, cada unión adhesiva puede ser explicada considerando varios modelos de adhesión conjuntamente.^(Zenkiewicz 2004) Conviene saber, no obstante, que la carencia de adhesión en algunas uniones no puede ser explicada mediante los modelos de adhesión existente. Aunque, se pueden distinguir dos tipos de fenómenos en la entrecara substrato-adhesivo: los de tipo físico y los de tipo químico, de tal manera que las diferentes teorías pueden encuadrarse en relación al tipo de fenómeno que interviene en el proceso de adhesión.

Entre las teorías basadas en fenómenos físicos, merece la pena destacar las siguientes:

- Modelo de adhesión mecánica.
- Teoría de la difusión.
- Teoría eléctrica.

En cuanto a las teorías basadas en fenómenos químicos cabría destacar la teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial.

Por otra parte, existen teorías modernas que incluyen los efectos debidos a las propiedades cohesivas del adhesivo y a la aparición de capas débiles en los substratos.

a) Teoría de adhesión según modelo mecánico.

Es la primera y más antigua de las teorías de adhesión. Considera que la adhesión se debe al anclaje del adhesivo en los poros y oquedades superficiales del substrato. Dos son las contribuciones que favorecen la adhesión;

1. el aumento de la superficie del substrato debido a la creación de rugosidades.
2. la penetración del adhesivo en las oquedades del substrato.

Como se puede apreciar en la (Figura I. 2.4.A), si la superficie del substrato a adherir es lisa, con poca rugosidad/porosidad, cuando se producen esfuerzos de cizalla, es fácil que se deslicen las superficies en contacto puesto que no hay ningún sistema de anclaje mecánico que lo impida. Cuando el substrato a adherir presenta elevada rugosidad superficial (Figura I. 2.4.B), en caso de producirse esfuerzos de cizalla, la propia rugosidad actúa como sistema de anclaje mecánico que impide el deslizamiento de las superficies, incidiendo de forma positiva en una mejora de las propiedades adhesivas.



Figura I. 2.4. Representación esquemática de la teoría de adhesión mecánica.

El modelo de adhesión mecánica es de gran importancia. En algunas uniones adhesivas la adhesión que se obtiene mediante tratamientos químicos es similar a la que producen los tratamientos mecánicos.

En este modelo, se deben distinguir dos topografías diferentes en la superficie; hendiduras o poros. Los poros se crean en metales fundamentalmente mediante tratamiento con chorro de arena. El efecto que se produce es un incremento de la superficie de contacto con el adhesivo. Las hendiduras generan una adhesión inferior que los poros, pero mejoran en mayor medida el mojado de la superficie.

b) Teoría de adhesión según procesos de difusión.

Esta teoría permite explicar la autoadhesión entre polímeros idénticos. Postula el mecanismo de adhesión y la migración de cadenas poliméricas entre las dos superficies de los polímeros en contacto. Esta teoría plantea la adhesión como resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo que conlleva la creación de una zona de transición entre el adhesivo y el adherente, la cual

sustituye la noción de entrecara pura sin espesor por la noción de interfase espesa o densa con una composición distinta a la de sustrato y adhesivo.

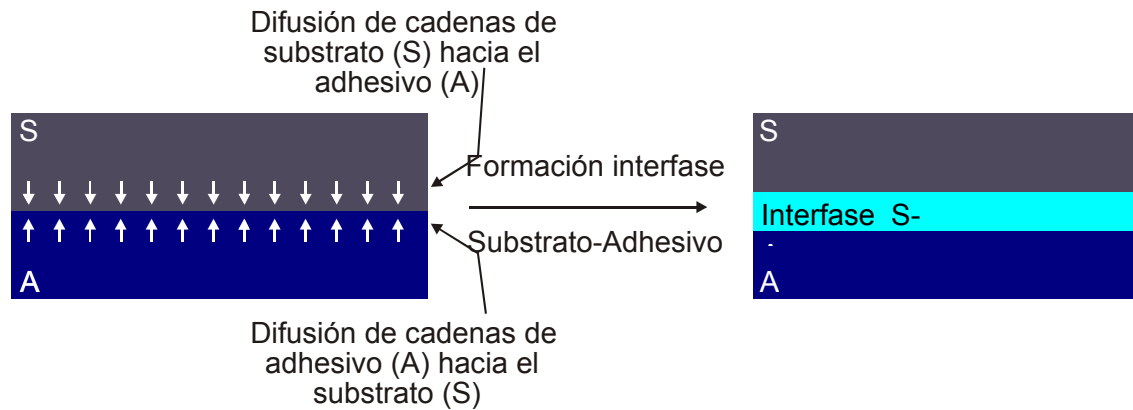


Figura I. 2.5. Representación esquemática de la teoría de difusión como modelo de adhesión.

Para que se produzca una difusión óptima, los polímeros deben ser miscibles, es decir, solubles entre sí. La miscibilidad de los polímeros se puede cuantificar mediante los parámetros de solubilidad, los cuales dependen del grado de interacciones intermoleculares en el disolvente o polímero. Así, las sustancias apolares poseen únicamente fuerzas de Van der Waals presentando parámetros de solubilidad pequeños. Las sustancias que forman enlaces de hidrógeno y/o contienen grupos polares (cloro, carbonilo, amidas) presentan parámetros de solubilidad superiores. Dos polímeros, dos disolventes o un polímero y un disolvente son miscibles si poseen parámetros de solubilidad parecidos. No obstante, existen excepciones a esta regla general.

c) Teoría de adhesión basada en interacciones eléctricas.

En uniones metal/adhesivo, la naturaleza diferente de los materiales (el adhesivo suele ser un polímero), facilita la transferencia de electrones del metal al adhesivo para equilibrar los niveles de Fermi de ambos. El resultado es la formación de una doble capa eléctrica en la interfase.

De forma muy esquemática, la teoría eléctrica compara el sistema adhesivo/sustrato a un condensador plano cuyas placas están constituidas por la doble capa eléctrica que se forma cuando dos materiales de naturaleza diferente se ponen en contacto, por ejemplo un polímero y el vidrio. La existencia de una doble capa eléctrica es fundamental para explicar los fenómenos de adhesión, pero no puede considerarse un modelo universal, y sólo se puede aplicar a determinados casos particulares.^{(Kojima,}

Yamada et al. 2006)

Además, la contribución a la adhesión debida a fuerzas de Van der Waals es en algunos casos superior a la procedente de interacciones electrostáticas.



Figura I. 2.6. Representación esquemática de la teoría eléctrica de adhesión.

d) Teoría de adhesión basada en adsorción termodinámica o mojado superficial.

En cuanto a los fenómenos químicos de la adhesión se encuentra la teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial que explica muchas de las uniones adhesivas que se realizan habitualmente. De hecho, es un modelo de validez general para cualquier proceso de adhesión. El modelo termodinámico establece que para que se produzca una adecuada adhesión deben existir múltiples zonas de contacto entre el adhesivo y la superficie del sustrato. La adhesión termodinámica será tanto mejor cuanto mayor sea la mojabilidad del adhesivo por el sustrato.

La adhesión termodinámica implica la creación de fuerzas intermoleculares en la interfase adhesivo/sustrato. Dichas fuerzas son enlaces secundarios (físicos) tales como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno. No obstante, conviene destacar que la adhesión mediante fuerzas secundarias puede ser muy fuerte si se produce un elevado número de enlaces.

Adicionalmente a los enlaces secundarios, se pueden generar enlaces primarios (químicos) en la interfase, principalmente enlaces covalentes y enlaces iónicos. Su contribución a la adhesión forma parte del modelo del enlace químico.

De acuerdo con el modelo termodinámico, la adhesión se produce cuando el adhesivo moja el sustrato. Para cuantificar la mojabilidad se miden los ángulos de contacto (θ) de diversos líquidos patrón sobre la superficie del sustrato. A partir de los valores de ángulo de contacto se puede calcular la energía superficial del sustrato.^(Tanaka, Inomata et al. 2001)

La mojabilidad óptima se consigue cuando el ángulo de contacto es bajo. Además, se produce una adecuada adhesión intrínseca cuando la energía superficial del sustrato es mayor que la energía superficial del adhesivo. Por otra parte, es recomendable que ambas energías superficiales sean del mismo orden de magnitud.

2.5. Modificación de superficies de materiales plásticos.

A escala mundial se han llevado a cabo numerosos experimentos para investigar cómo mejorar la adhesión a los polímeros. Materiales como los plásticos generalmente están formados por moléculas no polares de alto peso molecular, y en su superficie cuentan con niveles de energía libre muy bajos. Debido a la poca cantidad de iones cargados en la superficie, los plásticos tienen muy pocos sitios de unión disponibles. Además, los polímeros tienen diferentes niveles de conductividad, pueden tener estructuras compuestas, o estar mezclados con aditivos de procesamiento. Todas estas variables tienen un impacto negativo en la atracción molecular con otros compuestos, impidiendo que algunos líquidos lleguen a mojar la superficie. ^(Yang and Yin 2007)

En los procesos de impresión, adhesión, pintura, laminación o recubrimiento de materiales poliméricos es de gran importancia contar con medidas confiables y repetitivas de humectabilidad y adhesión. ^(Akishev, Grushin et al. 2003) Por ello, dos de los mecanismos que mayor relevancia adquieren en los procesos de unión mediante sistemas adhesivos se basan en la presencia de cierta rugosidad/porosidad que permita un anclaje mecánico y de interacciones de tipo químico entre la superficie del sustrato y el adhesivo, por presencia de especies polares en ambos componentes. ^(Netravali and Bahners 2010)

Las propiedades adhesivas de las uniones en sistemas de materiales poliméricos, se puede mejorar a través de una correcta selección del adhesivo más apropiado para diferentes sustratos; o bien por medio de la modificación de las propiedades superficiales del sustrato para mejorar su mojabilidad y, consecuentemente, incrementar las propiedades adhesivas. ^(Yang and Gupta 2004 b)

Los films poliméricos, pueden ofrecer a los laminados una gran versatilidad de características como buen comportamiento barrera, adaptabilidad a los procesos de fabricación, excelentes acabados superficiales, etc. Ahora bien, ello exige en la mayoría de las ocasiones, la realización de algún tratamiento sobre la superficie para mejorar las intrínsecamente malas propiedades adhesivas de los films poliméricos; tratamientos que van dirigidos fundamentalmente a activar la superficie por inserción de especies polares o bien provocar modificaciones en la topografía de la superficie (aumento de la rugosidad) que permitan actuar de forma más intensa en el proceso de adhesión. ^(Kang, Neoh et al. 1998; Gao, Lei et al. 2004; Li, Charters et al. 2004)

Por otra parte, los tratamientos superficiales persiguen modificar únicamente las capas más externas del film, puesto que son estas las que intervienen en el proceso de adhesión, manteniendo el resto del material sin modificación alguna. Durante los últimos años, se está trabajando de forma intensa en el desarrollo de diferentes

procesos de tipo físico y químico dirigidos a modificar las propiedades superficiales y mejorar la humectabilidad de los films poliméricos. (Dorai and Kushner 2003;Guimond and Wertheimer 2004;Mittal 2007)

La modificación de las propiedades superficiales mediante el empleo de procesos químicos se lleva a cabo a través de la exposición de la superficie del film a diversos agentes químicos (líquidos o gases) que provocan una abrasión superficial (que repercute en una modificación de la topografía e implica cambios en la rugosidad superficial) así como la inserción o anclaje de grupos funcionales en la superficie capaces de interactuar con los grupos polares de los adhesivos. (Molina, Esquena et al. 2010)

Los métodos físicos para la modificación de las propiedades superficiales se basan en la exposición de la superficie a tratar a diferentes tipos de radiaciones (ultravioleta, radiación gamma, etc.), que actúan modificando la topografía de la superficie e incorporando grupos funcionales. No obstante, en el campo de los materiales poliméricos, estas radiaciones altamente energéticas pueden provocar una degradación considerable si no se controlan adecuadamente las condiciones de trabajo.

Los tratamientos superficiales se utilizan cuando se buscan uniones reproducibles con durabilidad; son procesos que aseguran la aptitud de la superficie para adherir o anclar diferentes productos y sustancias, o lo que es lo mismo, que la superficie una vez tratada tenga carácter polar y se halle exenta de cualquier agente extraño que provenga del entorno o del mismo substrato. (Liu, Brown et al. 2006)

3. Tecnología de superficies para aplicaciones técnicas.

3.1. Introducción

La industria textil debe superar continuamente retos cada vez mayores. Las necesidades de innovación dentro del sector textil, se dirigen hacia el desarrollo de nuevos productos textiles con propiedades especiales y diversificación de los ya existentes. Estas propiedades pueden conseguirse, en la mayoría de los casos, modificando la superficie del substrato textil mediante dos procesos de acabado fundamentalmente:

- Tecnología de recubrimientos.
- Tecnología de laminados.

Las nuevas tecnologías de recubrimiento y laminado son las encargadas de facilitar soluciones a la gran demanda de mercado de los textiles técnicos, textiles con amplio margen de aplicaciones dentro del campo de la medicina y la higiene, la confección, la cosmética, la automoción, la construcción, el hogar, etc.

3.2. Tecnología de recubrimientos.

El recubrimiento es un proceso que consiste en la aplicación de un producto químico en estado líquido o una formulación compuesta, sobre un substrato textil (tejido o tela no tejida), directamente o por transferencia, a una o dos caras para obtener un tejido con unas propiedades específicas y funcionales. A diferencia de los aprestos convencionales, en el recubrimiento se recubren no sólo los hilos, sino también los intersticios que quedan entre ellos de forma continua.

Dependiendo de en qué parte del proceso de fabricación de un tejido se realice la operación de recubrimiento, se puede distinguir entre aplicaciones de capas tales como; capa base (proporciona adhesión entre el substrato y la siguiente capa de recubrimiento), capa intermedia (es el núcleo del recubrimiento) y capa final (es la capa que primero entra en contacto con agentes externos).

Las tecnologías de recubrimiento y laminado incluyen múltiples procedimientos y técnicas, que no sólo difieren en las instalaciones utilizadas, sino también en la naturaleza de los materiales poliméricos empleados.^(Shi, Fang et al. 2000) Por ello, puede establecerse una clasificación según el substrato textil recubierto, las resinas

poliméricas empleadas o el método de aplicación. Pero normalmente suelen definirse los tipos de recubrimiento según sean microporosos, continuos/hidrófilos, con líquidos o con sólidos.

3.3. Tecnología de laminados.

Un tejido laminado, también llamado tejido combinado, es un material formado por 2 o más capas, en la que al menos una de ellas es un tejido, unido íntimamente por medio de un adhesivo o por las propiedades adhesivas de algunas de las capas que lo componen.

La diferencia con respecto al recubrimiento, es que dichas capas están previamente preparadas y el segundo material puede ser un film, otro tejido u otro material.

Por tanto, aquellos productos que no pueden formularse fácilmente en forma de resina o pasta para el recubrimiento, pueden combinarse con un tejido, preparando previamente un film de dicho polímero y laminarlo junto al tejido en un proceso separado.

En la actualidad hay diversas técnicas y diferentes tipos de adhesivos y maquinaria que se pueden utilizar en el proceso de laminado.

El crear una unión adhesiva que asegure la no delaminación del conjunto, requiere de cierta experiencia en el proceso de laminado, así como conocimientos del tipo de adhesivo a utilizar. Es relativamente simple, obtener una unión suficientemente fuerte; sin embargo el reto radica en conservar tanto las propiedades originales del substrato textil, como el obtener un laminado flexible con el aspecto solicitado y con la durabilidad requerida. Hay adhesivos de base acuosa, en medio disolvente o como *Hot-Melt* (materiales sólidos que funden por aplicación de calor). Los adhesivos *Hot-Melt* se pueden preparar en forma de film, grana, polvo o incluso gel. Pueden ser de naturaleza química diversa como poliolefinas, PUR, PES, PA o mezclas de polímeros o copolímeros, que requieren de maquinaria diferente para aplicar las diversas formas del adhesivo, siempre bajo un riguroso control para lograr una unión aceptable, sin conferir rigidez o cualquier otro efecto no deseado.

3.3.1. Procesos industriales de laminación.

El proceso de laminación consiste en la unión de un film polimérico, previamente preparado, con uno o más substratos textiles usando adhesivos, calor y/o presión.

Si una tela se une a otra superficie textil mediante un adhesivo, el término usado es doblado (*bonding*).

El proceso de laminado y la maquinaria a utilizar vienen determinadas por las propiedades físicas del tejido a tratar y también por los requisitos solicitados al producto final.

3.3.1.1.- Proceso de laminación a la llama (foamizado).

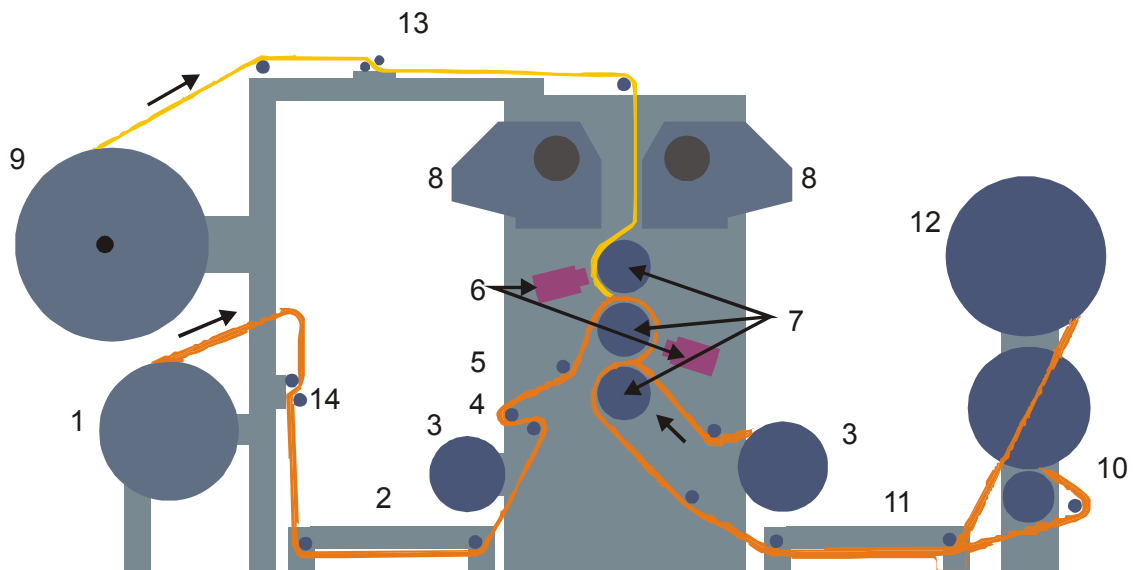
La laminación a la llama se utiliza para unir varios substratos, ya sean textiles (tejidos o no tejidos) o poliméricos a espuma de poliuretano, a través de la aplicación de una llama controlada para derretir o reactivar los constituyentes químicos de la superficie de la espuma. La superficie fundida crea la unión a través de presión aplicada con exactitud y precisión.

El vasto campo de aplicación del laminado por fusión a la llama, abarca las distintas posibilidades en artículos para el calzado, tapicería, automoción, decoración, etc., en los cuales la espuma termoplástica aporta sus propias peculiaridades. Así, cualquier tipo de material de base (tejido, no tejido, género de punto, fieltro, plástico, papel) además de revalorizarse en sus propias características, se beneficia de la flexibilidad, tacto, espesor y demás particularidades que le transmite la laminación de la espuma termoplástica.

La maquinaria típica constituye una unidad completa y compacta, fruto de muchos años de especialización que han permitido obtener una extrema simplicidad para facilitar la eficacia y la comodidad de su funcionamiento. El laminado se realiza a una sola cara. Puede obtenerse un artículo tipo "sándwich" pasando dos veces al material frente al quemador.

Una laminadora de llama puede dividirse en estos cinco compartimentos:

- Quemador de gas, donde la llama se regula uniformemente en todo el ancho del quemador. Según los requerimientos de los distintos artículos a laminar, la posición y la inclinación del quemador respecto a la espuma pueden ser fácilmente ajustados.
- Circuito de alimentación del combustible (gas propano o gas natural) con sus dispositivos de control y seguridad.
- Calandra laminadora, con dos circuitos metálicos refrigerados; presión regulable neumáticamente.
- Cámara recogedora de vahos y humos, equipada con extractor.
- Cilindro alisador y eliminador de arrugas, accionado por motor independiente.



- | | | |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Desenrollador de tejido. | 6. Quemador tipo FS. | 11. Tarima de servicio. |
| 2. Tarima de servicio. | 7. Calandra dobladora. | 12. Enrollador axial. |
| 3. Desenrollador de tejido en pequeño diámetro. | 8. Campana de extracción de humos. | 13. Guiador automático de espuma. |
| 4. Dispositivo regulador tensión. | 9. Desenrollador de espuma. | 14. Guiador automático tejido. |
| 5. Cilindro alisador y ensanchador del tejido. | 10. Enrollador por contacto. | |

Figura I. 3.1. Esquema de una máquina de laminación a la llama.

Este método de trabajo, utilizado habitualmente desde hace muchos años, se está abandonando y está siendo sustituido por el laminado con adhesivos. Los problemas principales que presenta el laminado a la llama son la generación de humos tóxicos y la nula reciclabilidad que presentan los materiales que forman el material compuesto. A pesar de ello, sigue utilizándose en la actualidad.

Tabla I. 3.1. Ventajas e inconvenientes del laminado a la llama.

Ventajas	Inconvenientes.
- Técnica experimentada y probada.	- Sanidad y seguridad.
- Buena adhesión.	- Formación de gases tóxicos.
- Alta velocidad de trabajo.	- Depuración de humos con carbón activo.
- Resistencia a las altas temperaturas.	- Productos no reciclables.
- Posibilidad de acoplar tres capas en una sola pasada.	- Dificultad de utilización en telas no tejidas, tejidos acolchados y abiertos.

Por todo lo comentado con anterioridad radica el interés en la investigación y el desarrollo de nuevas técnicas de laminado y materiales que sustituyan esta técnica.

3.3.1.2.- Proceso de laminación mediante adhesivos.

Esta técnica de laminado emplea calor y presión junto con el uso de un adhesivo (generalmente de carácter termoplástico, aunque también es habitual el uso de poliuretanos reactivos; PUR) para conseguir un material compuesto formado por una lámina, espuma o membrana polimérica unida a un textil tejido o no tejido o film polimérico. Suele utilizarse alguna técnica de recubrimiento para depositar el adhesivo sobre el primer sustrato y, gracias a una calandra de laminado, permitir la fijación de los diversos materiales.

Todo tipo de unión requiere de superficies limpias, libres de polvo, de grasas u otros contaminantes.

Los adhesivos se comercializan como soluciones para medio acuoso o para medio solvente, como dispersiones en agua, o como sólidos que funden por acción del calor (*Hot-Melts*).

La naturaleza química es quien determina las propiedades de los adhesivos. Los de PUR son flexibles y extensibles, los de acetato de polivinilo son baratos pero tienen limitada su resistencia al agua o al lavado. También se utilizan mezclas que ofrecen propiedades específicas como copoliésteres con polietilenos. Los adhesivos *Hot-Melt* se presentan en forma de polvo, de gránulos o de film continuo. Otros están disponibles como geles.

Los de base disolvente no son generalmente respetuosos con el medioambiente, son inflamables y sus humos pueden ser perjudiciales para la salud por inhalación. Son más caros que los de base acuosa. Sin embargo mojan mucho mejor las superficies a unir y secan más fácilmente. Son más estables que los de base acuosa porque los ingredientes orgánicos son más estables como solución en medio disolvente, que en medio acuoso.

Los de base acuosa son más seguros de utilizar y crean menos conflictos medioambientales, pero su secado es caro tanto en consumo de energía como en tiempo. Debido a su naturaleza hidrofílica, no son tan resistentes al agua o a la humedad, como los de base disolvente.

Por todo lo anterior, los *Hot-Melt* están ganando popularidad aunque deban seleccionarse cuidadosamente, y aunque se deban considerar otros factores como su resistencia a la humedad, al calor, a la luz y a la degradación UV.

A la hora de decidir qué adhesivo se va a utilizar se deben considerar tanto la naturaleza del material, como el equipamiento a emplear y su forma de presentación. Los fabricantes de adhesivos ofrecen consejo sobre qué tipo de adhesivo utilizar y cuál

es el mejor para cada trabajo en cuestión, así como las temperaturas de aplicación, su resistencia al calor, al agua y a los disolventes.

Los productos químicos que se emplean son PE, PP, PA, PES y PUR. Se utilizan adhesivos basados en polímeros termoplásticos que funden entre 80 y 220°C y solidifican posteriormente por enfriamiento.

Tabla I. 3.2. Adhesivos utilizados para el laminado.

	Medio acuoso	Medio disolvente	Hot-Melt
Forma de presentación	Solución o dispersión acuosa.	Solución en disolvente.	Polvo, granza, gel o film.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - No inflamable. - Seguro. - Fácil limpieza. - Fácil almacenado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Secado rápido. - Buena resistencia agua. - Fácil humectación del substrato. 	<ul style="list-style-type: none"> - Limpio. - No necesita secado. - Sin emisión de humos. - Unión instantánea. - Fácil almacenado.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Energía de secado. - Proceso lento. - Bajo contenido en sólidos. - Duración limitada. 	<ul style="list-style-type: none"> - Humos/legislación. - Necesidad extracción. - COVs y almacenado. - Riesgo incendios. 	<ul style="list-style-type: none"> - Instalaciones caras. - Calor para activación. - Experiencia.
Coste	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo/moderado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Moderado/caro. 	<ul style="list-style-type: none"> - Gránulos: baratos. - Polvo: barato/moderado. - Film: caro/muy caro. - Gel: caro/muy caro.

Los mecanismos de adhesión que participan en el proceso de laminado son, tal y como se han descrito anteriormente, los siguientes:

- **Interacciones mecánicas.** El adhesivo interacciona con las rugosidades del substrato textil o film polimérico.
- **Adsorción.** Mecanismo que actúa por enlaces químicos primarios o enlaces secundarios.
- **Difusión.** En este caso son las macromoléculas de adhesivo (en estado fundido) las que migran por la superficie del substrato. Este mecanismo exige que ambos materiales sean compatibles/miscibles.

Ya ha quedado dicho que el laminado a la llama viene siendo sustituido desde hace poco tiempo por el laminado con adhesivos (básicamente de tipo *Hot-Melt*) y que están buscándose alternativas a las espumas de poliuretano por los problemas

medioambientales de generación de gases tóxicos de dichas sustancias. Ahora bien, el reciclado de los diversos componentes poliméricos y textiles de que consta un vehículo también es un factor importante a tener en cuenta, sobre todo después de la nueva legislación impuesta a nivel europeo en el año 2000 y el Real Decreto de 2002 sobre gestión de vehículos al final de su vida útil, las cuales entraron en vigor al inicio del año 2005.

Estas leyes, la Directiva del Parlamento Europeo 2000/53/CE y el posterior Real Decreto 1383/2002, tienen como finalidad reducir las repercusiones de los vehículos sobre el medioambiente, estableciendo para ello no sólo normas para su correcta gestión ambiental, sino también medidas preventivas que deberán tomarse en consideración desde la fase de diseño y fabricación.

Tabla I. 3.3. Objetivos de reutilización y valorización que establece el Real Decreto 1383/2002.

	2005	2015
Reutilización y valorización	85%	95%
TEXTIL (% en relación a la masa)	80%	85%
Energético	5%	10%

El objeto de este decreto es establecer medidas para prevenir la generación de residuos procedentes de los vehículos, regular su recogida y descontaminación al final de su vida útil, así como las demás operaciones con la finalidad de mejorar la protección ambiental a lo largo del ciclo de vida de los vehículos.

Por lo tanto, el responsable directo tanto de que el vehículo sea reciclable como reciclado será siempre el fabricante. El fabricante de vehículos es responsable del pago de reciclaje de los mismos, pero no tiene porqué ser él quien los recicle. Los costes de reciclaje al final de la vida del vehículo se convierten, por tanto, en unos costes más de fabricación y por tanto están afectados por los mismos criterios técnico-económico-comerciales que rigen para cualquier otro requerimiento en las relaciones contractuales entre suministradores de componentes y fabricantes de vehículos.

Si un suministrador de componentes ofrece la capacidad para reciclar el componente suministrado al final de la vida útil del mismo, indirectamente está mejorando la competitividad de su producto. Aquí radica la importancia de tener en cuenta el factor reciclado a la hora de desarrollar e investigar nuevas líneas de producción, procesado y materiales textiles y poliméricos aplicados al sector de la automoción.

3.3.1.3.- Proceso de laminación mediante adhesivos Hot-Melt.

En el campo del recubrimiento y laminado las aplicaciones “Hot-Melt” están experimentando un rápido crecimiento para todo tipo de aplicaciones. El sistema es comparable a los procesos de laminación en húmedo en los que se alcanzan altas

velocidades de producción y es el responsable del desarrollo de nuevas soluciones requeridas en los campos de la industria de la automoción, textiles para la medicina, calzado, confección, entretelas, etc.

Esta técnica no se concibe sin tener en cuenta la importancia de los adhesivos *Hot-Melt*, polímeros sólidos que funden al someterlos a temperaturas comprendidas entre 80 y 220°C y que solidifican de nuevo rápidamente al enfriarse. Los adhesivos *Hot-Melt* son sustancias 100% secas y se aplican en estado líquido sin el uso de agua ni disolventes. Con los diferentes sistemas de aplicación (extrusión, “*powder scattering*” y “*dot coating*”) se consigue una dosificación exacta, muy uniforme y con amplios rangos de aplicación en lo que se refiere a los g/m² aplicados (desde 2-3 g/m² hasta 200 g/m²). Por otro lado cabe destacar la rapidez de acabado del recubrimiento y laminado ya que no requiere ningún tipo de rama ni radiación (bien sea por IR o UV), puesto que la última etapa consiste simplemente en el enfriado del adhesivo.

Para trabajar con recubrimientos y laminados “*Hot-Melt*” es muy importante llevar a cabo un estricto y esmerado mantenimiento de todo el sistema. Las unidades de aplicación de los adhesivos deben colocarse cerca del sustrato con el fin de evitar todo tipo de cambios de temperatura en el material fundido. Las pérdidas de temperatura son la causa de interrupciones, defectos y manchas, creando imperfecciones en los recubrimientos y posteriores laminados.



Figura I. 3.2. Máquina de laboratorio para laminación por *Hot-Melt*.

Tabla I. 3.4. Ventajas e inconvenientes del *Hot-Melt*.

Ventajas	Inconvenientes.
- Ecológico, no contamina, reciclable.	- Cambio del tipo de adhesivo (limpieza).
- Eliminación etapa secado, bajo coste energético.	- Limitación del tipo de aplicaciones.
- El sustrato textil no sufre estrés térmico.	- Polimerización lenta (caso de los PUR), hasta 3 días.
- Alta velocidad de producción.	- Aplicación limitada por el bajo punto de fusión.
- Bajo gramaje del recubrimiento.	- Precio, son caros.
- Adhesivos permanentes y no permanentes.	
- Facilidad almacenaje adhesivos.	

Los productos *Hot Melt*, pueden dividirse en diferentes tipos de adhesivos dependiendo de la temperatura de trabajo y de su base química:

- **Adhesivos termoplásticos:** poliolefinas (PO), etileno-acetato de vinilo (EVA), las copoliamidas, poliéster (PES), poliamida (PA) y poliuretanos (PU).
- **Adhesivos reactivos:** los poliuretanos reactivos (PUR) o las poliolefinas reactivas (POR). Estos productos necesitan la humedad del ambiente para reaccionar, curar y conseguir el pegado.

Tabla I. 3.5. Adhesivos "*Hot-Melt*" más habituales.

EVA (Etileno vinil acetato)	PA (Poliamida)	PUR (Poliuretano reactivo)
Amplio rango de temperaturas de reblandecimiento y solidificación.	Punto de reblandecimiento superior al del EVA.	No hay influencia de la temperatura después del pegado.
Resistencia a la temperatura superior a 100°C.	Resistencia a la temperatura superior a 150°C.	El adhesivo queda dañado sobre los 150°C.
Resistencia aproximada al frío entre 0-30°C.	Resistencia aproximada al frío entre 0-30°C.	Resistencia extraordinaria al agua, al vapor y algunos disolventes.
Sensible al vapor de agua.	Sensible al agua y al vapor.	Resistencia al hervido.
Barato.	Algo caro.	Bastante caro.

Las principales diferencias entre los distintos tipos de adhesivos, están en las propiedades que confieren al producto de aspecto y uso, las cuales determinan la aplicación final del textil acabado: automoción, calzado, higiene-medicina, alfombras, entretelas hogar, etc.

Algunos de los materiales que más habitualmente se recubren mediante adhesivos “Hot-Melt”, se utilizan para fines medicinales o higiénicos, por ejemplo para la ropa de hospitales, los recubrimientos con termoimpregnación han demostrado mucho éxito.

Los poliuretanos de “Hot-Melt” soportan excelentemente el calor así como los procesos de lavado y esterilización. Para aquellos materiales que sean especialmente blandos y sensibles se recomienda la aplicación de diferentes copolímeros de etilenvinil acetato (EVA). Las poliamidas se utilizan para artículos de decoración ya que resisten muy bien la limpieza en seco y son transparentes. En el caso de los poliésteres se lavan mejor que las poliamidas soportando algunos de ellos temperaturas de lavado de hasta 90°C.

3.3.2. Tipos de laminados.

Se puede distinguir entre diferentes tipos de laminados con aplicaciones en el campo de los textiles (tanto técnicos como convencionales). Así, podemos encontrar laminados con espumas (mediante el uso de adhesivos o mediante el proceso de foamizado a la llama), laminados textil-membrana y laminados tipo sándwich (tricapa o multicapa). A continuación pasan a definirse cada uno de ellos.

3.3.2.1.- Laminados film / espuma.

Se consigue así un material laminar de dos capas, obtenidas por unión de una lámina textil ó film y una de espuma polimérica. La espuma confiere propiedades de aislamiento y tacto suave (confort), y el film proporciona un efecto barrera que mejora notablemente la resistencia frente a agentes externos. Este tipo de laminados encuentra importantes aplicaciones en el sector automoción.^(Ghosh and Ray 2004; Lin, Chen et al. 2006 a; Kim, Ha et al. 2007; Yari, Mohseni et al. 2009)

Los laminados con espumas pueden conseguirse mediante el uso de adhesivos o mediante el proceso de foamizado a la llama (sin adhesivos). El proceso de foamizado a la llama tiene unas características peculiares y ciertas restricciones medioambientales (en cuanto a emisiones contaminantes y de reciclabilidad), tal y como se ha comentado anteriormente.

Suelen emplearse dos tipos principales de espumas en estos laminados también de uso textil: espumas de poliuretano y espumas poliolefinicas:

- Por una parte, las **espumas de poliuretano** están disponibles en diferentes calidades en cuanto a densidades, propiedades retardantes a la llama, porosidad, etc. La aplicación más utilizada es la automoción, donde se emplean espumas de espesores entre 2 y 10 mm o incluso más, laminado por una cara a un tejido de calada y por la otra a un tejido de punto, obteniéndose un trilingado suave al tacto y que no se pliega. La espuma de PUR puede ser de poliéster-uretano o de poliéter-uretano. La primera se lamina con más facilidad por la técnica a la llama pero tiene una resistencia a la hidrólisis limitada. La de poliéter-uretano no modificada no puede laminarse a la llama. Debido a las consideraciones medioambientales, (humos tóxicos, necesidad de extracción), se están buscando alternativas para la espuma de PUR laminada a la llama.
- Las **espumas de poliolefinas** (espumas de PE y PP) ofrecen por su parte una excelente resistencia a los aceites, microbios, disolventes y productos químicos. Las poliolefinas ofrecen ventajas frente a los PUR, ya que tienen mejor resistencia química y no produce *fogging*, aunque la adhesión requiere de cuidados especiales dada la naturaleza inerte de las mismas. La laminación a la llama es posible, siendo más limpio que el PUR.

3.3.2.2.- Laminados textil / membrana.

Unos materiales que muy habitualmente se laminan junto con los substratos textiles suelen ser materiales poliméricos en forma de films o membranas. Suelen tener carácter microporoso o hidrófilo y vienen empleándose de forma habitual desde mediados de los años 70. Sus características y propiedades se detallan a continuación:

- **Láminas y membranas microporosas.** En ellas la impermeabilidad/transpirabilidad al agua/vapor de agua es debida a la baja tensión superficial de la lámina y al pequeño tamaño de los poros de la misma (inferior al tamaño de las gotas de agua pero superior al de las moléculas de vapor). Gore-Tex™ fue la primera membrana comercializada de este tipo. Fue desarrollada en 1976 por W. Gore y consiste en un film de politetrafluoretileno expandido (PTFE-e) que contiene 1.400 millones de poros por cm². La naturaleza hidrófoba del PTFE-e y el pequeño tamaño de los poros impiden la penetración del agua, salvo a presiones muy elevadas. Estas membranas se contaminan debido a la suciedad (sudor, grasas de la piel, repelentes de insectos, detergentes, etc.) lo cual reduce su permeabilidad al vapor de agua o transpirabilidad. Por esta razón las membranas suelen recubrirse con una capa de poliuretano hidrófilo para reducir los efectos de la contaminación. Las hay de diferentes materiales, siendo las más habituales de PTFE-e y de poliuretano (PU).

- **Láminas y membranas hidrófilas.** La impermeabilidad al agua se debe a la continuidad del film, y la permeabilidad al vapor de agua a un mecanismo molecular que implica adsorción/difusión y desorción del agua a través del producto. Estos films continuos, sin poros, suelen estar fabricados con poliéster o poliuretano modificados. Se incorpora a los polímeros un 40% en peso de polióxido de etileno (-CH₂CH₂O-) que constituye la zona amorfa e hidrófila del polímero. Una de las primeras membranas hidrófilas fue el Sympatex™ de Azko, un poliéster modificado.

3.3.2.3.- Laminados tipo sándwich.

Son materiales planos de tres capas, las dos exteriores textiles y pegadas por una cara con una lámina intermedia de espuma o una membrana.

Las prendas laminadas que contienen membranas imper-respirables, con aplicaciones para ropa deportiva, textiles náuticos o el sector militar, son claros ejemplos de laminados con estructura sándwich.

Entre las técnicas empleadas para la obtención de laminados destacan el laminado a la llama (también denominado foamizado) y el laminado mediante aplicación de adhesivo y prensado con un segundo o tercer componente (los adhesivos suelen ser de carácter termoplástico "Hot-Melt" o termoestables como los poliuretanos reactivos). Dado que los procesos a la llama llevan asociados diferentes problemas medioambientales, se tiende, en la medida de lo posible a reducir su utilización, siendo los procesos de laminación con adhesivos los más eficientes desde un punto de vista medioambiental.

3.3.3. Principales aplicaciones de los laminados textiles.

Las aplicaciones de los laminados en el sector textil abarcan prácticamente la totalidad de necesidades y exigencias que podamos imaginar. Además, hay que tener en cuenta que pueden combinarse diferentes materiales, y con distinta naturaleza o formato (hilos, tejidos, no tejidos, films, membranas, espumas, etc.), de manera que puedan cubrirse la mayoría de requerimientos técnicos especificados.

Un listado relativamente amplio, pero donde no estarían todas las aplicaciones existentes, podría incluir los siguientes usos de laminados de carácter textil (tanto a nivel convencional como a nivel técnico):

- Acolchados y fabricación de colchones.
- Revestimientos de suelos, techos, etc.

- Aislamiento de tuberías.
- Paneles, interior de volantes, asientos, tapicerías, revestimiento de techos de vehículos, etc.
- Material de gimnasio y acampada.
- Juguetes, maletas, etc.
- Indumentaria en general y para protección contra las inclemencias meteorológicas.
- Calzado.
- Higiene-medicina.
- Alfombras.
- Entretelas.
- Prendas deportivas para deportes extremos, aplicaciones militares, etc.
- Prendas de protección y Equipos de Protección Individual - EPIs (trajes de bombero, por ejemplo).
- Etc.

4. Modificación de propiedades superficiales.

4.1. Modificación de las propiedades de films poliméricos.

En el sector de automoción es muy importante que los materiales y/o films poliméricos puedan ser unidos entre sí a materiales de distinta naturaleza. El principal problema asociado al uso de estos materiales es que son sustratos con baja energía superficial y precisan un tratamiento superficial para aumentar la mojabilidad de sus superficies y obtener unas buenas uniones adhesivas, un buen tintado y la aplicación de recubrimientos y laminados duraderos. Por ello, las superficies de estos materiales deben modificarse de forma adecuada para dotarlos de prestaciones específicas.^(Simon, Liesegang et al. 2000) El proceso de preparación de superficies constituye en estos casos una etapa crítica.

En el caso de la adhesión, el objetivo de los tratamientos superficiales es el incremento de la afinidad entre la superficie de los adherentes y la superficie de los adhesivos. De esta forma se logra optimizar el rendimiento de las uniones adhesivas para la obtención de sustratos con buenas propiedades adhesivas, condición indispensable para conseguir laminados con aplicaciones técnicas.

El tratamiento superficial suele escogerse de forma que modifique la superficie exterior del material, mejorando la adhesión, pero sin alterar las propiedades del interior del material (*bulk*). En caso de penetrar demasiado, el tratamiento superficial podría deteriorar las propiedades mecánicas del material y disminuir la posterior vida de la unión.

El tipo de tratamiento superficial debe escogerse en función de las propiedades del adherente, fundamentalmente de su energía superficial. Entre los tratamientos superficiales más frecuentes para polímeros se encuentran; la limpieza con disolventes, los tratamientos mecánicos (abrasión, lijado), químicos (halogenación, tratamiento con ácido sulfúrico-ciclación), y tratamientos físicos mediante radiaciones (plasma de baja presión, descarga corona).^(Zenkiewicz 2007)

Para los adherentes de baja energía superficial como los films poliméricos se suelen emplear los tratamientos mecánicos, físicos y químicos. Esto es importante teniendo en cuenta que los films poliméricos pueden ofrecer a los laminados una gran versatilidad de características como buen comportamiento barrera, adaptabilidad a los procesos de fabricación, excelentes acabados superficiales, etc., pero para conseguirlo en la mayoría de ocasiones, es imprescindible realizar algún tratamiento previo sobre la superficie que mejore las propiedades adhesivas intrínsecamente

malas de los films poliméricos. El objetivo principal de estos tratamientos va encaminado a activar la superficie por inserción de especies polares o bien a provocar modificaciones en la topografía de la superficie, es decir, a aumentar su rugosidad.^(Llovera and Molinie 2004)

La modificación de la propiedades superficiales a través de procesos químicos se realiza mediante exposición de la superficie del film a diversos agentes químicos, líquidos o gases, que provocan una abrasión superficial (que repercute en una modificación de la topografía e implica cambios en la rugosidad superficial) así como la inserción o anclaje de grupos funcionales en la superficie capaces de interactuar con los grupos polares de los adhesivos.

Por otra parte, los métodos físicos para modificación de las propiedades superficiales se basan en la exposición de la superficie a tratar a diferentes tipos de radiaciones (ultravioleta, radiación gamma) que actúan modificando la topografía de la superficie e incorporando grupos funcionales.^(Zenkiewicz 2008)

En general, los tratamientos superficiales se utilizan cuando se buscan uniones reproducibles con durabilidad; son procesos que aseguran la aptitud de la superficie para adherir o anclar diferentes productos y sustancias, o lo que es lo mismo, que la superficie una vez tratada tenga carácter polar y se halle exenta de cualquier agente extraño que provenga del entorno o del mismo sustrato.

Los tratamientos superficiales no son siempre imprescindibles. Sin embargo su aplicación permite optimizar parámetros tales como la humectabilidad, la adhesión o la polaridad y receptividad de las superficies y, cuando menos, reproducir las características de la producción en grandes cadenas preservando los niveles de calidad con que deben contar los productos así fabricados.

Tabla I. 4.1. Principales técnicas de tratamiento superficial empleadas sobre textiles y polímeros.

	Mejora de mojabilidad y adhesión	Temperatura ambiente	Coste equipo	Proceso en seco	Coste global	Ecológico
Plasma a baja presión	Sí	Sí	Alto	Sí	Medio	Sí
Plasma corona (atmosférico)	Sí	Sí	Bajo	Sí	Bajo	Genera O ₃
Electron beam	Limitada	Sí	Alto	Sí	Alto	Sí
Radiación UV	Sí	Sí	Bajo	No	Medio	Sí

Los tratamientos superficiales han ganado en el último decenio gran interés puesto que es un enfoque totalmente novedoso, ya que modifica sólo las propiedades superficiales sin cambiar las intrínsecas del resto del material. Esto lleva a obtener nuevos materiales con nuevas posibilidades que abren perspectivas para resolver problemas de producción y diseño, o incluso desarrollar aplicaciones completamente nuevas. Los problemas de producción están causados principalmente por la sustitución del material base original por materiales poliméricos nuevos que pueden ser más adecuados en general (como por ejemplo polímeros olefínicos como el PE o el PP), pero que no tienen el comportamiento superficial adecuado para su procesado posterior. La tecnología de plasma es una alternativa donde, de un modo seco, respetuoso con el medioambiente y eficiente a nivel de coste, sin operaciones manuales ni uso de productos químicos, se modifica la superficie de un textil o film polimérico a nivel microscópico, para hacerlos más receptivos a la sustancia que se vaya a aplicar (líquidos, resinas, adhesivos, etc.).^(Ferrero and Bongiovanni 2006)

Por ello, en los últimos años, se utilizan de manera considerable los tratamientos de plasma para modificar la superficie de polímeros y/o films poliméricos de baja energía superficial con el objeto de facilitar su adhesión, laminado, recubrimiento, etc.^(Marcinauskas, Grigonis et al. 2010) Además, uno de los métodos más empleados para tratar películas flexibles, especialmente poliolefinas, es el plasma por descarga corona.^(Foldes, Toth et al. 2000) Lo que se persigue con este tratamiento es que la modificación se produzca en una delgada capa superficial del polímero, quedando inalteradas las propiedades en el resto del material.

Este tratamiento se basa en la ionización de moléculas del aire al aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje entre dos electrodos. Estas partículas cargadas colisionan contra la superficie del sustrato a tratar, situado entre dos electrodos, modificando su superficie.

4.2. Introducción al tratamiento de plasma.

La preparación y modificación de superficies ha ganado en los últimos años un enorme interés en los diferentes sectores industriales, del mismo modo que ha revelado nuevas aplicaciones como el plasma, capaz de modificar las propiedades superficiales de diferentes sustratos sin alterar sus propiedades intrínsecas y generales. La tecnología del plasma pertenece a uno de los procedimientos más interesantes en vista al futuro por motivo de ser favorable al medioambiente y por la creciente aplicación en una amplia variedad de sectores industriales.^(Park and Jin 2001; Dadbin 2002; Rath, Suryawansi et al. 2007; Romero-Sanchez and Martin-Martinez 2008; Sanchis, Fenollar et al. 2008 b)

En concreto, el tratamiento por plasma atmosférico y la plasmapolimerización a baja presión ofrecen posibilidades que abren nuevas perspectivas para la industria del ennoblecimiento textil, ya que se han ido desarrollando principalmente para aumentar la humectabilidad o adhesión, la repelencia al agua o al aceite y para activar químicamente las superficies de diferentes sustratos.^(Wang, Ren et al. 2007)

El tratamiento corona es el aplicado con mayor frecuencia a películas o láminas/films de polímeros de poco espesor y consiste en un generador de alta tensión y frecuencia, que alimenta un rodillo metálico suspendido con toma de tierra. Este rodillo está recubierto por un aislante como es el poliéster, la cerámica o un elastómero de silicona.^(Lei and Liao 2001 c)

El conjunto puede considerarse como un gran condensador, formado por el electrodo y el rodillo como toma de tierra, y el aire como dieléctrico. La corona se forma cuando se aplica un alto voltaje que causa la ionización del aire y se forma el plasma, pudiéndose observar una luz azulada en el espacio intermedio sin que se produzca arco debido al aislamiento del rodillo. La película que pasa de modo continuo sobre el rodillo bajo los efectos de este plasma sufre modificaciones superficiales al aportar grupos polares de diversa naturaleza en la superficie.

Por ello, esta técnica se utiliza como un pretratamiento de los films y normalmente se realiza al mismo tiempo que la extrusión del film, siendo una ventaja cuando se incorporan aditivos ó antiestáticos.

La tecnología del plasma viene empleándose como técnica de modificación de superficies desde mediados del siglo XX, utilizándose de manera amplia en el tratamiento de metales, plásticos y textiles.^(S'ahel, Bursikova et al. 2006) Por otra parte, la aplicación de la tecnología del plasma en la industria textil, fue expuesta en 1956 por Paul Kassenbek del Instituto Textil de Francia, haciendo actuar la “descarga corona” sobre la lana y el mohair.^(Ristic, Jovancic et al. 2010) Al mismo tiempo, fue tomando protagonismo en Europa y Estados Unidos a partir de los años 80. Desde entonces y hasta la actualidad, muchos aspectos de esta tecnología han sido estudiados y se han publicado numerosos estudios con resultados de experimentos en reactores a vacío, diseñados fundamentalmente para el tratamiento de materiales inorgánicos en el campo de la microelectrónica.

Actualmente, se podrían destacar dos factores muy importantes por los que la tecnología del plasma está teniendo un interés creciente. En primer lugar, es debido a que la industria textil se ve cada vez más presionada en la necesidad de reducir o eliminar el consumo de agua en todas las áreas del ennoblecimiento textil (preparación, tintura, estampación y acabado). Esto es debido a que la legislación vigente se endurece continuamente en lo referente a los límites de contaminación permitidos a los vertidos de las aguas residuales generadas en las empresas textiles

del ramo del agua. Por ello, es de vital importancia desarrollar y utilizar procesos que minimicen o eliminen los vertidos y que sean económicamente viables en el ámbito productivo. Por otra parte y en segundo lugar, el mejor conocimiento de los diferentes procesos de plasma y los nuevos recursos para producirlos (tecnologías de vacío, alta frecuencia, microondas, etc.), hacen que la tecnología del plasma sea una opción a tener en cuenta.

En este sentido, cabe destacar que la tecnología de plasma a baja presión para la modificación de superficies textiles está disponible y muy perfeccionada para algunas aplicaciones, pero no ocurre lo mismo en la aplicación de dicha tecnología sobre otros materiales como pueden ser los films poliméricos, en cuyo caso se siguen realizando estudios y trabajos de investigación para perfeccionar los resultados obtenidos. ^(Nersisyan and Graham 2005)

Por todo ello, la importancia de la tecnología del plasma para su aplicación sobre substratos textiles debe centrarse en factores económicos, de ingeniería y medioambientales.

4.3. Principios básicos de la tecnología del plasma.

Además de los sólidos, líquidos y gases, es frecuente utilizar el término cuarto estado de la materia para los plasmas.

En nuestro planeta Tierra los plasmas no se presentan de forma natural pero todo parece indicar que el 99% de la materia del Universo se encuentra en “estado Plasma” (el Sol y otras estrellas son principalmente plasma).



Figura I. 4.1. Efecto visual del plasma según “Science Education Center”.

Langmuir introdujo en 1929 la palabra “plasma” para describir los gases ionizados. Están constituidos por una mezcla gaseosa de iones positivos y electrones que se originan cuando una sustancia se somete a elevadas temperaturas. El plasma en su totalidad, al igual que los gases, es neutro eléctricamente, pues el número de cargas positivas y negativas es el mismo.

Sin embargo sus propiedades son muy diferentes a las de los gases ordinarios: los iones lo convierten en buen conductor, absorbe ciertas radiaciones que pasan por un gas ordinario sin ser alteradas, y pueden moldearse y moverse (de hecho el nombre “plasma” está relacionado con la posibilidad de “dar forma”, plasmar) mediante campos eléctricos y magnéticos evitando así la necesidad de un recipiente como para los fluidos.

Los plasmas se obtienen al calentar a muy altas temperaturas un gas aumentando la energía cinética de sus partículas, de modo que las colisiones entre ellas provocan una rápida ionización en cascada, y el gas se transforma en plasma. Para mantener este estado se necesitan temperaturas de millones de grados (tan elevadas como la de las estrellas).

Otro modo de convertir un gas en plasma empleando temperaturas menores, es bombardeando las partículas del gas con electrones u otras partículas de alta energía, o con radiación.

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 es lo que se conoce comúnmente como “plasma frío” o “plasma a baja temperatura”.

Exceptuando los electrones, las otras especies se producen por 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 neutro. En el plasma utilizado para la modificación de la superficie de las fibras poliméricas, existe una concentración de electrones comprendida entre $1,015 - 1,016/m^3$ y de 2 eV.

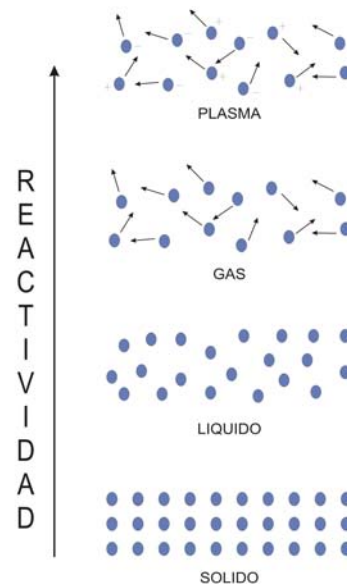


Figura I. 4.2. El plasma como cuarto estado de la materia.

Las especies generadas en el plasma son aptas para producir modificaciones físicas y reacciones químicas en la superficie de los substratos sometidos a la acción del plasma. El tipo de modificación o reacción depende, principalmente, de la naturaleza de los gases del plasma, así como de su nivel de energía y de la naturaleza del substrato. ^(Krump, Hudec et al. 2006)

Las propiedades químicas de los reactivos gaseosos excitados están definidas por:

- El elevado porcentaje de radicales libres (10 a 50% del flujo gaseoso).
- Propiedades ácido/base diez veces más elevadas que las obtenidas con los medios acuosos tradicionales.
- Propiedades de oxidación/reducción que pueden alcanzar los 20 eV (30 veces más elevadas que empleando un proceso en medio acuoso).

Átomos y moléculas son ionizadas, excitadas y fragmentadas, y de esta forma se obtiene una mezcla gaseosa altamente reactiva capaz de reaccionar químicamente con las superficies a tratar. Las propiedades resultantes de la superficie dependen principalmente del gas utilizado en el proceso y de sus propiedades químicas.

A diferencia de los procesos líquidos que penetran en profundidad en el interior de las fibras, el plasma no es más que una reacción superficial, limitándose a una capa extremadamente delgada en la superficie (de alrededor de 100 angstroms o 10^{-8} m), por lo que no se modifica la estructura interna del material.

4.4. Tipos de generación de plasma.

Tal y como se especifica en la Tabla I.4.2, pueden emplearse diversos gases en la generación de plasma, dependiendo de la técnica empleada y del efecto a conseguir. Caso de trabajar con gases de naturaleza inorgánica (O_2 , N_2 , aire, gases nobles, etc.) podrán conseguirse efectos de limpieza y/o activación superficial. ^(Belmonte, Pintassilgo et al. 2005)

Cuando el gas sea de naturaleza orgánica (hidrocarburos o compuestos de Si-reactivos orgánicos como el hexametildisiloxano, HMDSO) se podrá obtener el efecto de deposición/plasmapolimerización. ^(Prat, Koh et al. 2000;Muguruma 2010)

Por ello, hay diferentes formas de inducir la ionización de los gases de trabajo en función del proceso o tecnología aplicada:

Tabla I. 4.2. Tratamientos de plasma en función de los gases utilizados.

GASES NORMALMENTE UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO POR PLASMA	
Oxígeno (O ₂)	Modificación de polímeros. Limpieza, desengrasado e hidrofiliación.
Hidrógeno (H ₂)	Limpieza de metales. Reducción de capas oxidadas.
Gases nobles (He, Ne, Ar)	Activación y 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 , etc.)	Hidrofobización. Polimerización.
Si-reactivos orgánicos (HMDSO, TMS, etc.)	Polimerización.

4.4.1. Plasma a baja presión – Descarga luminiscente (Glow Discharge).

El plasma a baja presión es una de las opciones para aumentar el carácter hidrofílico de fibras sintéticas y films poliméricos.^(Temmerman and Leys 2005 b) El principio de actuación de esta tecnología es la ionización de un gas gracias a la aplicación de un campo eléctrico y la interacción de las diferentes partículas generadas con la superficie del sustrato que se está tratando. Pero en este caso, la generación de plasma se da a presiones muy reducidas, creándose una nube uniforme e indiferenciada de gas ionizado sin filamentos eléctricos visibles. A diferencia del tratamiento corona, el plasma a baja presión se crea con niveles mucho menores de voltaje y de temperatura. Se lleva a cabo a presiones reducidas (0,1 a 1 mbar), siendo este el método que asegura la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad de todos los sistemas conocidos en la actualidad.^(Yousefi, Ghoranneviss et al. 2003) El plasma se forma aplicando una corriente de baja frecuencia (50 Hz), de radiofrecuencia (entre 40 kHz a 13,56 MHz) o incluso microondas (GHz) sobre un par de electrodos o sobre series de electrodos.^(Kropke, Akishev et al. 2001)

Al trabajar a bajas presiones, se tiene la ventaja de poder ionizar diferentes tipos de gases, tanto inorgánicos como orgánicos. Para tratamientos en los que se busque incrementar la hidrofiliación del sustrato a tratar suelen emplearse gases de naturaleza inorgánica tales como O₂, N₂, CO₂, He (helio), Ar (argón) o aire. Si lo que se pretende

es aportar cualidades tales como hidrofobicidad o carácter ignífugo al tejido, puede recurrirse a gases orgánicos como el hexametildisiloxano (HMDSO) o el tetraoxisiloxano (TEOS), en un proceso conocido como plasmapolimerización, consistente en la deposición de una fina capa polimérica sobre el sustrato.^(Allen and Faircloth 2003)

Generar plasma a baja presión requiere de 3 elementos fundamentales:

- Fuente de energía para la ionización.
- Sistema de generación de vacío.
- Cámara de reacción.

Las variables del proceso de tratamiento son las siguientes:

- Potencia aplicada.
- Duración (tiempo) del tratamiento.
- Tipo de gas de tratamiento y flujo de entrada a la cámara de reacción.
- Otros (presión de vacío inicial, distancia entre electrodos, geometría de los mismos, geometría de la cámara de reacción, temperatura de la cámara, etc.).

Por otra parte, los tratamientos por plasma por descarga luminiscente se utilizan para provocar modificaciones superficiales y mejorar las propiedades de los materiales textiles, con lo que la citada técnica es aplicable tanto para textiles tradicionales (indumentaria, hogar o decoración) como para los de uso técnico en aplicaciones tales como agrotexiles, geotexiles, textiles para usos industriales, para automoción, etc.^(Dhayal, Alexander et al. 2006)

Las principales ventajas que aporta esta técnica son la homogeneidad del tratamiento, necesaria para mejorar las propiedades humectantes y de adhesión de los sustratos tratados, así como la posibilidad de conseguir superficies hidrófobas.^(Bronco, Bertoldo et al. 2003; Ataefard, Moradian et al. 2008)

Las desventajas principales son que se trata de un proceso discontinuo al tener que generar bajas presiones (vacío), por lo que se debe trabajar por lotes de material a tratar, así como el elevado coste de los equipos.^(Temmerman and Leys 2004)

4.4.2. Plasma atmosférico – Plasma por Descarga Corona.

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, las energías de superficie de los materiales tratados con plasma atmosférico aumentan sustancialmente, con lo cual se mejoran notablemente sus capacidades de humectación, impresión y adhesión, sin la generación de ozono, defectos de puntos sobre la superficie o tratamiento por el respaldo del sustrato. ^(Denes and Manolache 2004)

Son bien conocidos los beneficios del tratamiento con plasma: se logran mayores niveles (días) de tratamiento, una vida útil mayor, se obtiene una menor degradación de la morfología de la superficie, y se suprimen los defectos de puntos y el tratamiento al respaldo del sustrato. Sin embargo, hasta hace poco el tratamiento plasma se relacionaba con plasmas de baja presión que requerían sistemas altamente sofisticados, incluidas bombas de vacío selladas y equipos de manejo de bobinas en unidades cerradas. ^(Zhang, Ren et al. 2006)

La introducción reciente del plasma atmosférico de alta densidad para aplicación en polímeros, papel, películas, espumas y materiales tejidos y no tejidos, representa un avance muy significativo. No se trata sólo de plasma a presión atmosférica, es plasma creado y mantenido a presión atmosférica. ^(Kakei, Ogino et al. 2010) Esto trae como resultado que los equipos de manejo de bobina y los procedimientos de inserción de la bobina no difieran de los que se emplearían con los procesos de descarga corona o de llama.

El tratamiento corona emplea una descarga eléctrica de alto voltaje y alta frecuencia para ionizar aire, que aumenta la tensión superficial de los sustratos no porosos. Por lo general, los sistemas de tratamiento corona operan con un voltaje eléctrico de 10 kV. ^(Turney and Harrison 2006)

Al igual que en el tratamiento corona, el plasma atmosférico consiste en la ionización eléctrica de un gas, pero con este sistema el gas elegido depende del material que se vaya a tratar y de la aplicación que se esté realizando. La descarga de plasma atmosférico (resplandor) crea una nube uniforme e indiferenciada de gas ionizado sin filamentos eléctricos visibles. A diferencia de tratamiento corona, el plasma se crea con niveles mucho menores de voltaje y de temperatura. ^(Kim, Rhee et al. 2006)

En cuanto a los efectos producidos sobre los sustratos en el tratamiento corona, la superficie se expone a una descarga entre un electrodo cargado con un voltaje alto y anclado a tierra. El voltaje aplicado hace que los átomos y las moléculas se ionicen y creen una descarga atmosférica. La descarga ioniza el aire que se encuentra en la brecha, lo cual modifica la química de la superficie, formándose grupos funcionales como ácidos, carbonilos y carboxilos sobre los materiales poliolefinicos después del tratamiento corona. La descarga corona contiene iones, electrones, neutrones

excitados, que ocasionan un rompimiento de los enlaces sobre la superficie del polímero.

Por otro lado, la descarga de plasma atmosférico altera las características de la superficie de los polímeros por medio de la sustitución de grupos químicos sobre la cadena del polímero que se está modificando.^(Borcia, Borcia et al. 2008 a) El mecanismo consiste en la creación y acoplamiento de radicales libres con especies activas de plasma. Dependiendo del gas o los gases seleccionados, puede incorporarse a la superficie una extensa variedad de grupos químicos. Estos grupos pueden ser hidróxido, carbonilo, carboxilo y amino. La sustitución de estos grupos en la cadena del polímero es una variable operacional y depende exclusivamente del diseño del sistema, y por tanto no afecta las morfologías de las superficies de los materiales. La velocidad a la cual se presentan los bombardeos de electrones con el plasma atmosférico de alta densidad, es hasta 100 veces mayor que la que se presenta con el tratamiento corona. Esta mayor actividad de los electrones obliga a un mayor bombardeo de iones sobre la superficie del sustrato, trayendo como resultado un mayor grabado, mayor división de la cadena y enlace sobre la superficie del sustrato. De esta forma se mejoran los atributos de adhesión a lo largo de la banda.^(Lee, Park et al. 2010) La tecnología de plasma atmosférico elimina igualmente la posibilidad de tratamiento al reverso del sustrato.

Tal y como viene exponiéndose y centrándose más en el tratamiento corona, se puede destacar como una de las técnicas existentes para generar plasma a partir de la ionización de gas atmosférico, consistente en una descarga eléctrica sobre la superficie del sustrato textil o film polimérico, apareciendo una especie de filamentos eléctricos visibles característicos, modificándola de tal manera que permite un buen anclaje de adhesivos o tintas y, por añadidura, de cualquier tipo de líquido, lo que se traduce de manera general en un incremento notable de las propiedades humectantes e hidrofílicas del material.

Una de las teorías que explica este fenómeno es la oxidación de la superficie del sustrato. De acuerdo con ésta, una descarga eléctrica de alta frecuencia, a presión atmosférica, produce un aumento considerable de la temperatura de la superficie permitiendo que ocurran algunas reacciones químicas que promueven y favorecen la oxidación, proceso principalmente debido a la formación de ozono y de calor producido por la descarga eléctrica.^(Schneemilch and Quirke 2007)

Además, la ionización del gas generador de plasma (en este caso el aire, con una composición aproximada de 80% N₂ y 20% O₂) provoca la formación de especies reactivas que interaccionan con la superficie del material tratado, sustituyéndose ciertos átomos de la superficie por dichas especies reactivas. Esta sustitución a nivel atómico, que no cambia las propiedades mecánicas ni térmicas del material, proporciona aumentos drásticos en el carácter polar y adhesivo del sustrato tratado,

con el consecuente aumento de la energía superficial y creando condiciones más propicias para que sustancias tales como agua, tintas o adhesivos se fijen correctamente.

El plasma por descarga corona se produce al aplicar un voltaje elevado (del orden de kV) entre un par de electrodos metálicos de geometría determinada. El sustrato, que habitualmente se encontrará en forma de film o lámina delgada, pasa entre el espacio que queda entre dichos electrodos y es tratado mediante el plasma que se genera en el aire (gas) y a presión atmosférica. Todos los sistemas comerciales de tratamiento corona tienen un material dieléctrico que recubre uno de los electrodos (que suele ser de forma cilíndrica) para prevenir la degradación por quemadura del material. Este tipo de generación de plasma suele exhibir las mismas características que el de barrera dieléctrica. (Goossens, Callebaut et al. 2002; Friedrich, Mix et al. 2010)

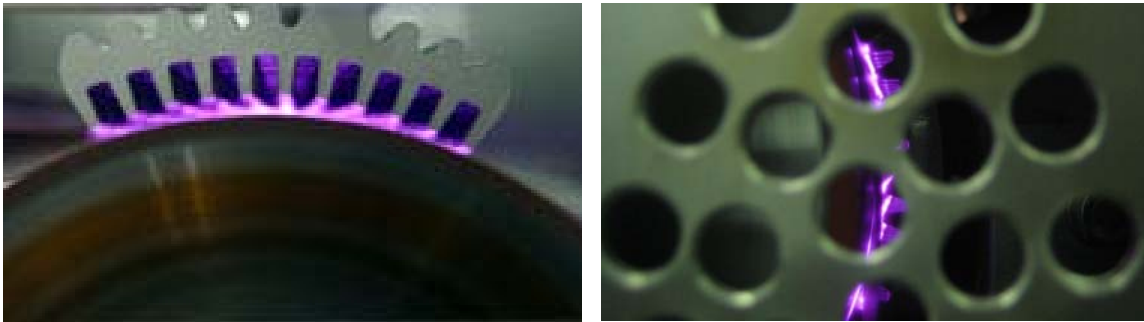


Figura I. 4.3. Tratamiento corona mediante electrodo dentado y luz efecto descarga corona.

El plasma corona puede generarse a partir de corriente continua o corriente alterna. Se necesita de un transformador colocado entre la fuente de energía y la estación de tratamiento para incrementar el voltaje hasta varios miles de voltios. El alto voltaje es necesario para ionizar el aire que existe entre los electrodos. Para que nos podamos hacer una idea de la potencia solicitada, comentar que un generador de plasma corona con una superficie de 900 cm² de electrodo requiere de una potencia de 5 kW.

Por todo ello, para efectuar este tratamiento, es necesaria la utilización de un generador de tensión a alta frecuencia, un transformador elevador de tensión y una estación tratadora dotada de un sistema electrodo – contraelectrodo, con un dieléctrico entre ambos. La estación de tratamiento suele estar formada por un cilindro de metal, cubierto por una capa de material aislante que funciona como un electrodo, y otro electrodo paralelo a éste (separados cierta distancia, siendo la más habitual entre 1 y 3 mm). El dieléctrico escogido dependerá del tipo de material a tratar, siendo lo más usual la utilización de un dieléctrico de silicona para el tratamiento de materiales no conductivos y de tipo cerámico para los materiales conductivos. (Tendero, Tixier et al. 2006)



Figura I. 4.4. Equipo de tratamiento mediante plasma corona.

Durante el proceso de tratamiento, microdescargas en forma de filamentos se forman y desaparecen entre los electrodos, de manera que se consigue la completa ionización del gas. Estos filamentos tienen una vida extremadamente corta (de 5 a 20 nanosegundos) y se distribuyen aleatoriamente dentro del volumen gaseoso, activando la superficie.

Por otra parte, durante el tratamiento corona, los electrones que se aceleran para producir el alto voltaje, chocan en la superficie del material rompiendo sus largas cadenas de hidrocarburos y dejando una cantidad múltiple de enlaces libres los cuales son receptivos a la sustancia que se vaya a agregar. Igualmente durante la descarga corona, los electrones acelerados rompen la molécula de oxígeno y crean radicales libres de oxígeno que al tener contacto con otra molécula de oxígeno, se adhiere y forma la molécula de ozono. Es por eso que muchas veces se dice que el tratamiento corona oxida la superficie del polímero o material. La potencia que se requiere del generador depende tanto del tipo de material como del área de la película que se va a tratar.

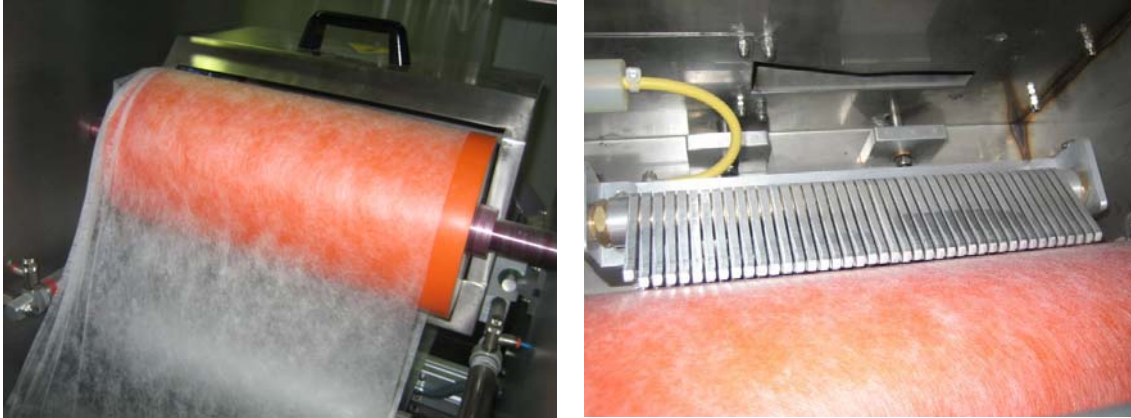


Figura I. 4.5. Electrodo cilíndrico dieléctrico y paso del no tejido por la estación de tratamiento (izda) y electrodo superior e inferior, con el no tejido entre ellos, listo para ser tratado.

Es importante tener en cuenta la cantidad de ozono generada puesto que se considera que el límite recomendado de exposición en aire es de 0,1 ppm.

El hecho que este tipo de generación de plasma y de tratamiento de substratos consista en una serie de pequeñas descargas de tipo luminoso no homogéneas y que generan elevados niveles de energía en zonas puntuales, hacen del empleo de esta tecnología sobre textiles una cuestión problemática en la mayoría de los casos. Es por ello que se utiliza habitualmente para tratar films y láminas poliméricas, normalmente en proceso continuo. ^(Grace and Gerenser 2003)

Es una técnica ampliamente utilizada con éxito sobre substratos plásticos en forma de films para aumentar la afinidad de tintas y adhesivos, estando actualmente en estudio su aplicación sobre textiles para aumentar la hidrofiliidad y la capacidad de adhesión de las fibras sintéticas.

Sobre substratos poliméricos de carácter plástico, como films y membranas, la mejora de la adherencia es notable empleando la tecnología de plasma corona. Este incremento en el carácter adhesivo y en el mojado superficial se identifica por una reducción acusada de los ángulos de contacto, mecanismo identificado con la presencia de especies polares activas sobre la superficie del substrato y por el aumento de la rugosidad superficial (*etching*). ^(Shenton, Lovell-Hoare et al. 2001 a; Shenton and Stevens 2001 b; Dorai and Kushner 2003; Fang, Qiu et al. 2004; Kwon, Myung et al. 2006; Sanchis, Calvo et al. 2007 a)

Sobre substratos textiles también se mejora la humectabilidad mediante el empleo de plasma corona, siendo esta técnica considerada todavía en fase de estudio de su aplicabilidad real dentro de un proceso industrial. Aún así, experiencias previas muestran que la mejora de la hidrofiliidad sobre textiles también es notable. Esto puede aprovecharse en vistas a etapas de proceso posteriores tales como recubrimientos, laminados o estampaciones. ^(Wang, Li et al. 2010 b)

En cuanto a las variables que determinan el proceso del tratamiento son las siguientes:

- Potencia aplicada. Al igual que ocurre con el plasma a baja presión, a mayor potencia de tratamiento, la capacidad de ionización del aire (gas de tratamiento, en este caso) aumentará, así como la concentración de especies reactivas presentes en el plasma corona. Un exceso de potencia puede llegar a cambiar la cristalinidad, degradar e incluso quemar el sustrato a tratar. Teniendo en cuenta también la velocidad, lo habitual es que no se superen los 300 – 400 W para films y los 800 – 900 W para sustratos textiles.
- Velocidad de paso (m/min) del sustrato a tratar. El paso del sustrato entre los dos electrodos también será un factor clave a la hora de obtener máximo rendimiento en el proceso global. Una velocidad demasiado lenta puede conllevar sobretratamiento, mientras que un paso demasiado rápido puede hacer que el sustrato no se trate de manera adecuada. El rango habitual de velocidades de tratamiento suele oscilar entre los 5 – 50 m/min, pudiéndose llegar incluso a velocidades de 200 m/min en casos excepcionales (para films plásticos).
- Distancia (gap) entre electrodos. Puesto que el tratamiento se produce en continuo y a velocidades relativamente elevadas, la distancia de paso entre los electrodos debe estar cuidadosamente controlada, para evitar tanto enganchones y paros en la máquina si la distancia es muy poca como para impedir sobretratamientos, o para evitar tener una muestra poco tratada si el paso es muy amplio. Dependiendo de la naturaleza del sustrato (film, membrana, tejido, no tejido, etc.) esta distancia suele oscilar entre 1 y 3 mm, siendo lo más habitual 1-1,5 mm.
- Otros. Pueden influir más parámetros en la eficacia del tratamiento, aunque en menor medida: geometría de los electrodos, material con el que están contruidos (los hay metálicos, cerámicos, etc.), temperatura y humedad a la que se da el tratamiento, etc.

El nivel de tratamiento depende de factores tales como el tipo de material a tratar, la potencia suministrada y la velocidad de paso del sustrato. El tratamiento en continuo es la principal ventaja de esta técnica.

Por el contrario, las desventajas que presenta la tecnología de descarga corona para el tratamiento de polímeros hacen referencia a cierta no homogeneidad del tratamiento, a la limitación de utilizar únicamente aire como gas de tratamiento y a la generación de ozono como sustancia contaminante, al ionizar el aire.

Las elevadas velocidades de paso de los sustratos (de hasta 200 m/min) hacen de esta tecnología la más rentable y aplicable, a nivel de incorporación como una etapa más dentro de un proceso industrial, en vistas al tratamiento superficial de sustratos poliméricos para aumentar su nivel de humectabilidad y adhesión.

4.5. Efectos generales de los tratamientos por plasma.

Los tratamientos superficiales, como ya se ha comentado anteriormente, son procesos químicos o físicos cuya finalidad es la variación o la mejora de las propiedades superficiales o estructurales de un material, bien directamente a través de la modificación de la superficie, o bien indirectamente mediante la deposición de una capa de algún otro material. (Bandopadhyay, Panda et al. 2001; Wu, Kang et al. 2001; Tan, Deng et al. 2004; Yang, Deng et al. 2004 a; Ning, Deng et al. 2005; Iwasaki and Akiyoshi 2006; Liu, Zuo et al. 2007)

Esta modificación superficial está dirigida a mejorar aspectos tales como corrosión, dureza, humectabilidad, adhesión, etc., pero sin afectar a las propiedades generales del material tratado. (Yoon, King et al. 2010)

La mayoría de los plásticos tienen una superficie químicamente inerte y no porosa, con un nivel de energía superficial bajo, lo cual resulta en poca adherencia de las tintas de impresión, substratos, recubrimientos y adhesivos. Los de menor tensión superficial son el PE y el PP, y son, por lo tanto, los que con mayor frecuencia reciben tratamiento superficial para mejorar su adhesividad. (Shi, Fang et al. 2000)

Para la modificación directa de la superficie de los substratos poliméricos se emplean principalmente cinco tratamientos.

a) Activación de la superficie.

Consiste en reemplazar átomos superficiales por grupos funcionales altamente reactivos como el carbonilo (-CO), carboxilo (-COOH) o hidroxilo (-OH). Después del tratamiento, la superficie del substrato es mucho más reactiva que al inicio. Dependiendo del tipo de gas generador pueden conseguirse grupos amino (-NH₂) u otros grupos funcionales.

Al reemplazar a escala superficial átomos por grupos altamente reactivos, se modifica la estructura del polímero y su composición elemental en las primeras capas moleculares. (Wolf 2007) La implantación de átomos es el proceso más importante del tratamiento con plasma, ya que modifica las propiedades de su superficie de hidrofóbica a hidrofílica, incrementa la adhesión, la humectación y la biocompatibilidad, fenómenos difícilmente aplicables por métodos convencionales.

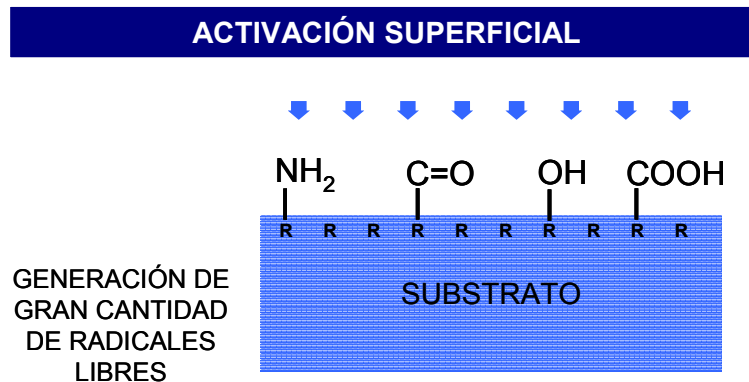


Figura I. 4.6. Representación del tratamiento de activación superficial.

b) Limpieza.

Proceso de eliminación de los contaminantes orgánicos de la superficie. Sustancias tales como finas películas de aceite o grasas que se encuentran parcialmente adsorbidos en la superficie del substrato pueden ser eliminados mediante esta limpieza con plasma. Partículas de polvo, suciedad o compuestos inorgánicos son los que no pueden eliminarse con plasma al no existir interacción mecánica.

El gas utilizado para la limpieza es básicamente oxígeno y se produce una combustión fría que transforma los contaminantes de la superficie o la superficie del substrato en resultantes típicos de la combustión como agua, dióxido de carbono, óxidos nitrosos y afines. Este fenómeno provoca un aumento de la energía superficial del substrato tratado, convirtiéndolo en más hidrofílico.^(Foest, Adler et al. 2003)

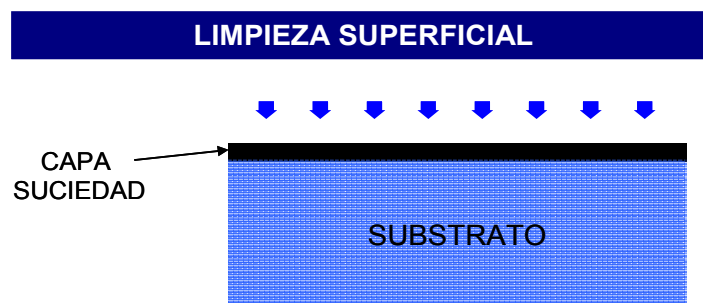


Figura I. 4.7. Representación del tratamiento de limpieza.

c) *Microetching*.

Este proceso consiste en romper los enlaces covalentes débiles de átomos que se encuentran en la superficie del sustrato. De esta manera, son afectados tanto las capas más externas de la superficie como posibles contaminantes que posean enlaces covalentes del tipo C-H. Así pues, también puede considerarse como un método de limpieza con el añadido de un efecto de abrasión de la superficie. El gas utilizado es básicamente oxígeno, y su acción da lugar a la formación de material oxidado de bajo peso molecular (LMWOM) que puede ser arrancado de las capas más externas.^(Prat, Koh et al. 2000)

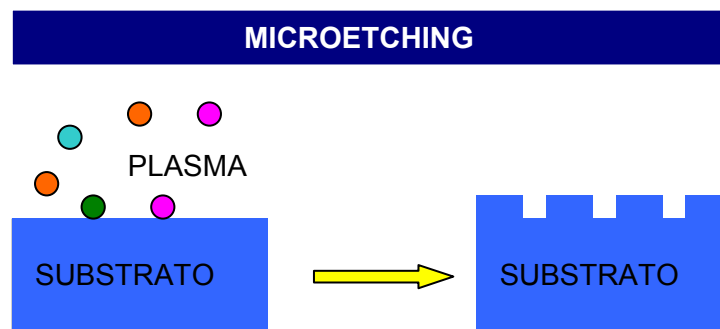


Figura I. 4.8. Representación del tratamiento de *microetching*.

d) *Crosslinking*.

Consiste en entrecruzar a nivel molecular las capas más externas de la superficie del sustrato polimérico, gracias a la acción de un plasma de gas inerte. Se forma entonces una microsuperficie más fuerte, dura y resistente que la original que se traduce en una mayor resistencia química del polímero.^(Borcia, Borcia et al. 2008 b)

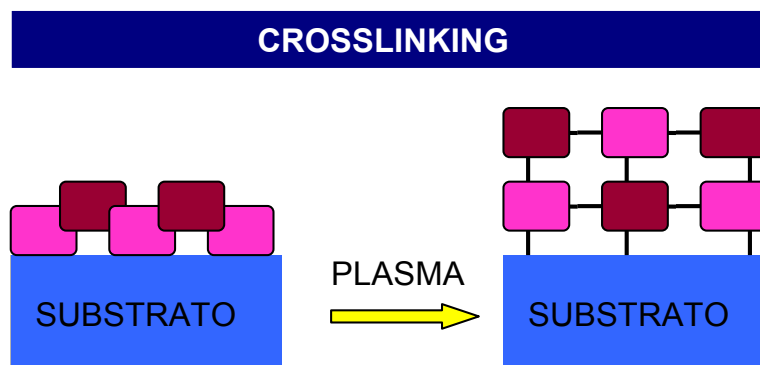


Figura I. 4.9. Representación del tratamiento de *crosslinking*.

e) Plasmapolimerización.

Con este proceso se deposita una fina capa de espesor inferior a una micra en la superficie. La plasmapolimerización puede hacer uso de cualquier gas monómero o vapor que contenga carbono o silicio. El plasmapolímero se formará a partir de fragmentos resultantes de gas monómero en estado de plasma. La variedad de capas de plasmapolímero producidas puede aumentarse si mezclamos el monómero con gases que se utilizan normalmente en procesos de modificación. El resultado será una superficie de plasmapolímero, que combina las ventajas principales del plasmapolímero con la funcionalidad de la superficie modificada por plasma.^(Hopfe and Sheel 2007)

Al introducir gases orgánicos en el plasma se producen productos semejantes a polímeros sobre los sustratos que se encuentran en la cámara de reacción. Este proceso depende directamente del flujo del monómero, de la presión del sistema y de la fuente de energía entre otras variables. Es el denominado proceso de plasmapolimerización. También influyen la geometría de la cámara, la reactividad del monómero, la frecuencia de excitación e incluso la temperatura a la que se encuentra la superficie del sustrato.

La estructura química del gas monómero utilizado es importante para crear una superficie con propiedades especiales y también la composición elemental con la que se alimenta la reacción. Debido a sus propiedades químicas y a su concentración en el plasma, los fragmentos serán ensamblados en la superficie del sustrato.

Compuestos como el hexametildisiloxano (HMDSO) o el tetraoxisiloxano (TEOS) son utilizados de manera habitual en esta técnica.

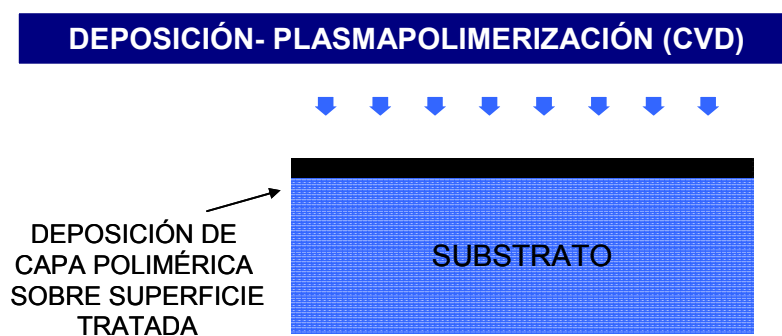


Figura I. 4.10. Representación del tratamiento de plasmapolimerización.

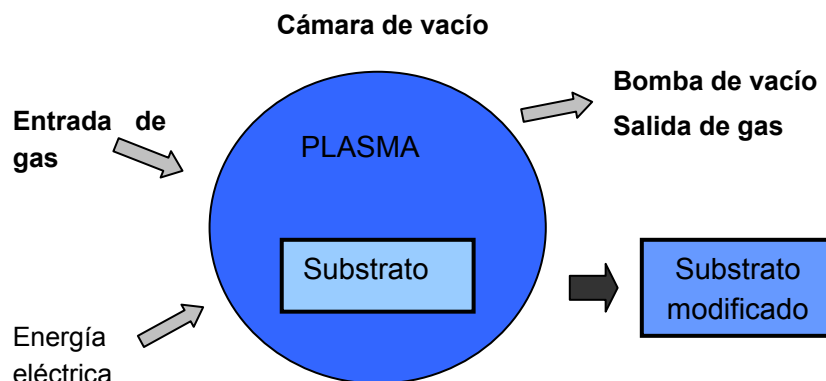


Figura I. 4.11. Representación esquemática general del mecanismo de actuación del plasma sobre sustratos, tanto con gases inorgánicos como orgánicos.

4.6. Situación actual de los tratamientos con plasma.

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

- Las restricciones medioambientales impuestas por las legislaciones de varios países que dificultan los tratamientos químicos con productos altamente contaminantes.
- Mejor conocimiento de los procesos de plasma y de nuevos recursos para producirlo (tecnologías de vacío, alta frecuencia, microondas, etc.).

Mientras que la aplicabilidad de la tecnología de plasma a vacío para la modificación de superficies textiles está resuelta (siendo en la actualidad la tecnología disponible más perfeccionada), en lo que se refiere a la aplicación sobre otros materiales como pueden ser láminas poliméricas se siguen realizando estudios y trabajos de investigación.

De igual manera, vienen publicándose nuevos trabajos de diseños novedosos de fuentes generadoras de plasma a presión atmosférica, la mayoría de las cuales se basan en la descarga corona y por barrera dieléctrica. (Klages, Hinze et al. 2010)

En este campo el principal objetivo es mejorar la uniformidad del tratamiento e incrementar el tamaño y la densidad energética de la descarga. Estas mejoras son fundamentales para dotar, en un futuro no muy lejano, al plasma atmosférico de aplicabilidad industrial. Lo que está impulsando al desarrollo de nuevas fuentes

generadoras de plasma de aplicabilidad a presión atmosférica está condicionado por la necesidad de trabajar en continuo, frente al trabajo en procesos discontinuos (por lotes) cuando hablamos de plasma a vacío.^(Kim, Choi et al. 2003)

A pesar de las mejoras en cuanto a uniformidad y densidad energética en los tratamientos atmosféricos todavía no se han encontrado resultados lo bastante satisfactorios para dar una respuesta adecuada y una buena solución a los problemas que el proceso a presión atmosférica plantea. De hecho, un gran número de empresas europeas y estadounidenses han trabajado con esta nueva tecnología sin obtener resultados que satisfagan las expectativas puestas en esta novedosa técnica.

4.7. Necesidad de la tecnología del plasma en el Sector Textil.

La preparación y modificación de las superficies ha ganado en los últimos años un enorme interés en los diferentes sectores industriales. Además, esta modificación de las propiedades superficiales de diferentes sustratos mantiene sin alterar sus propiedades intrínsecas. Este tratamiento ofrece posibilidades que abren nuevas perspectivas para resolver problemas de producción o incluso desarrollar nuevas aplicaciones.^(Park, Ju et al. 2003)

La aplicación de la tecnología de plasma es una alternativa para la industria del ennoblecimiento textil, donde mediante el tratamiento en seco y respetando el medioambiente, se modifica la superficie de los materiales textiles a nivel microscópico, sin el empleo de productos químicos.^(Morent, De Geyter et al. 2008) Esta modificación de la superficie se desarrolla principalmente para aumentar la humectabilidad, la adhesión, la repelencia al agua y al aceite y para activar dichas superficies químicamente.

Por tanto, el plasma es una potente herramienta para modificar las propiedades superficiales de todo tipo de sustratos y con esta modificación se incluye la preparación de la superficie para conseguir mejores rendimientos en posteriores operaciones de recubrimientos y laminados.

El potencial del plasma aplicado a los textiles debe tenerse en cuenta desde aspectos tales como los económicos, de ingeniería y medioambientales, sin dejar de lado los conceptos propios de la tecnología textil pura.

Todo depende de lo que una empresa quiera conseguir al adquirir la tecnología de tratamiento por plasma. Es absolutamente esencial para la industria textil informarse de todos estos aspectos antes de decidir aplicar esta tecnología de plasma en cualquier empresa.

a) Tratamiento con plasma como una etapa más del proceso productivo textil.

El tratamiento por plasma puede reemplazar una etapa de tratamiento convencional en húmedo. Por ejemplo, para mejorar las propiedades de humectabilidad y adhesión, siendo al mismo tiempo útil para procesos de tintura, recubrimiento y producción de materiales compuestos. Ahorrar costes se ha convertido en una prioridad dentro de la economía global actual. ^(Oliveira, Souto et al. 2010)

El tratamiento con plasma también puede emplearse como etapa final para crear nuevos productos textiles con propiedades novedosas, llegando a poder fabricar productos imposibles de imaginar en cuanto a prestaciones si se utilizaran técnicas convencionales. En este punto, el valor añadido con que podemos dotar a los artículos también se considera prioritario a la hora de que una empresa sea competitiva.

b) Medio para el ahorro de agua, productos químicos y energía.

Los aspectos medioambientales son sin duda alguna la mayor ventaja con que cuenta la tecnología de plasma, ganando importancia conforme pasa el tiempo. Quizá la mayor importancia se podrá obtener cuando estos tratamientos puedan reemplazar por completo a los tradicionales.

Incluso pueden considerarse los costes asociados en la actualidad a la extracción de agua y su vertido después de ser utilizada en los tratamientos convencionales, frente a las ventajas que reportará el empleo de esta tecnología de plasma. También pueden tenerse en cuenta otros ahorros indirectos:

- Reducción de la cantidad de productos químicos necesarios en los tratamientos en húmedo que previamente hayan sido sometidos a la acción del plasma.
- Mejora en el agotamiento de estos productos químicos sobre la fibra.
- Reducción en los valores de DBO y DQO del agua vertida.
- Reducción del tiempo de proceso para tratamientos en húmedo, que compensa el tiempo extra necesario para el pretratamiento con plasma de las muestras.
- Reducción de la temperatura requerida en los procesos en húmedo, con el consiguiente ahorro energético para su calentamiento.

b) Medio para crear propiedades únicas sobre los textiles.

En la actualidad es un proceso que no se encuentra relativamente extendido, si atendemos a la cantidad de metros cuadrados fabricados, aunque la previsión para los próximos años es que la demanda crezca espectacularmente. Hay que tener en cuenta que, incluso para producciones muy cortas, se requiere de personal experimentado y de un control de proceso extremadamente riguroso puesto que el

valor añadido de estos productos es el que realmente aporta grandes beneficios económicos.

Puede hacerse referencia en este punto a los textiles para usos médicos o los empleados en el sector de la biotecnología, los cuales se espera que crezcan en importancia en los próximos años. También puede hablarse de aplicaciones para filtros selectivos especiales, biocompatibilidad, crecimiento de tejidos biológicos, etc.

4.8. Ventajas que aportan los tratamientos con plasma.

El tratamiento por plasma de materiales textiles tiene infinidad de beneficios comparándolo con el tratamiento clásico de acabado en húmedo. Las principales ventajas de dicho tratamiento se exponen a continuación:

- Se puede aplicar sobre todo tipo de sustratos que soporten tratamientos bajo condiciones de vacío, como:
 - Optimización de las propiedades superficiales de los materiales sin modificar sus propiedades intrínsecas.
 - Aplicación sobre polímeros en los que resulta muy difícil la modificación superficial por vía húmeda, y que mediante el tratamiento por plasma son fácilmente modificadas.
 - El consumo de productos químicos es muy bajo, debido fundamentalmente a que se trata de un proceso meramente físico.
 - El proceso se lleva a cabo en seco, en sistemas cerrados en los que destaca su fiabilidad y seguridad.
 - Respetuoso con el medioambiente, ya que no produce residuos.

- La modificación por plasma de materiales poliméricos utilizados en el sector textil tales como membranas, tejidos, no tejidos, láminas, composites y otros, es capaz de optimizar una gran variedad de propiedades, de las que cabe destacar las siguientes:
 - Propiedades mecánicas, eléctricas e hidrofóbicas.
 - Mejora y aumento de la humectabilidad e hidrofiliidad de las fibras sintéticas.
 - Estabilidad y durabilidad del tratamiento a lo largo del tiempo.
 - Activación química de la superficie del sustrato textil.

- Mejora de la capacidad de adhesión en los tejidos tratados y en láminas, films o membranas, y más receptividad hacia productos de recubrimientos y laminados.
- Limpieza de la superficie del sustrato textil.
- Esterilización.
- Mejora de los posteriores procesos de tintura y estampación, al aumentar la capacidad de absorción de colorantes.
- Incremento de la microrrugosidad de las fibras, generándose en el caso de la lana un efecto antipilling/antienfieltado.
- Composites y laminados.
- Aplicaciones en biología y medicina.
- Aplicaciones sobre membranas y tecnología medioambiental.
- Otras propiedades: blanqueo, protección UV, retardante a la llama, etc.

Por otra parte, la industria textil debe cumplir con los nuevos requisitos tecnológicos que tienen un fuerte impacto en los mercados europeos y americanos, como por ejemplo:

- Aumento de la sensibilidad medioambiental (seco, ecológico y utiliza gas de fácil uso).
- Demanda de procesos de producción y puestos de trabajo seguros (seco, sin productos químicos).
- Mejora de las propiedades de los productos (nuevas posibilidades, mejora de las propiedades de adhesión o filtración).
- Disminución de los costes y aumento de la calidad (alternativa económicamente interesante).
- Productos hechos a medida (amplia variedad de procesos, modificación de las superficies bajo demanda).

5. El Polietileno.

El polietileno (PE) es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido, y habitualmente se fabrica en finas láminas. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. Mediante la utilización de colorantes pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados.

El polietileno es un importante polímero olefínico que cada año va alcanzando un crecimiento más significativo. La combinación de propiedades útiles, fabricación fácil y buenos aspectos económicos ha originado que se considere como un material comercial. Es una resina termoplástica producida mediante procesos a alta y baja presión en los que se usan varios sistemas catalíticos complejos. Como resultado se obtienen varias familias de polímeros (de baja densidad, de baja densidad lineal, de alta densidad, etc.), cada uno con características muy diferentes de comportamiento y cualidades técnicas. Por lo general, todos los polietilenos poseen propiedades eléctricas excelentes, una resistencia inmejorable a los disolventes orgánicos y a compuestos químicos. El PE es un material translúcido, de peso ligero, resistente y flexible. (Gotoh, Nakata et al. 2003)

5.1. Estructura del PE.

El polietileno tiene la estructura más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula de polietileno está compuesta por una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. En la Figura I. 5.1, se puede apreciar la fórmula de una molécula de polietileno y la representación de la misma en 3D.

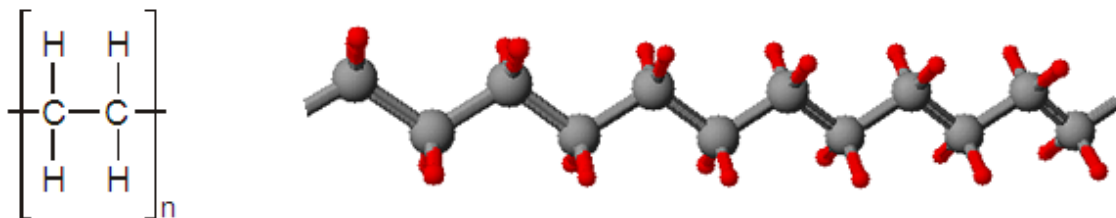


Figura I. 5.1. Representación esquemática de la estructura de polietileno (fórmula y 3D).

5.1.1. Estructura química del PE.

El análisis del polietileno (C, 85.7%; H, 14.3%) corresponde a la fórmula empírica $(CH_2)_n$, resultante de la polimerización por adición del etileno, tal y como se observa en la Figura I.5.2. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefínicos de tres tipos (como mínimo). Puede contener también otros grupos químicos derivados del catalizador usado en su fabricación o de impurezas en el etileno, pero éstas representan generalmente mucho menos del 0,1% en peso del polímero. La condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas, tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido.

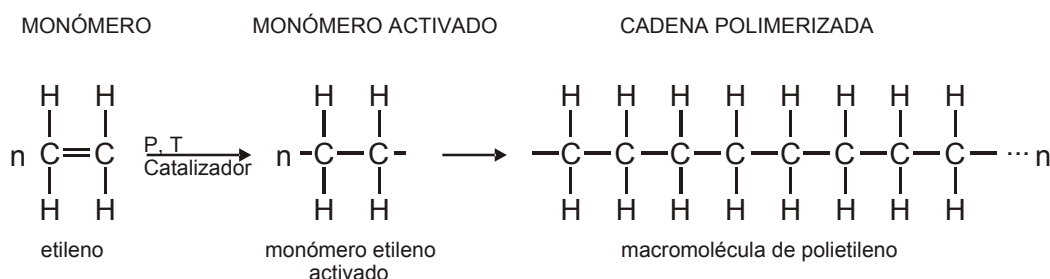


Figura I. 5.2. Obtención de polietileno a partir de etileno. Polimerización por adición.

5.1.2. Estructura física del sólido.

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. Un polietileno no ramificado es casi completamente cristalino y tiene un punto de fusión relativamente neto. El polietileno tiene una estructura semicristalina y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. El grado de cristalinidad a temperaturas ordinarias se determina fácilmente por la medida del peso específico, y es aproximadamente 60% para un polietileno normal.

Tabla I. 5.1. Ramificación de la cadena y cristalinidad.

Ramificación (CH₃ por 100 CH₂)	Densidad a 20°C (g cm⁻³)	Cristalinidad (%)
0 (polimetileno)	0,99	95
1	0,96	80
2	0,94	72
3	0,92	60
4	0,91	55

De la observación de la tabla anterior se deduce que al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad.

La cristalinidad afecta directamente varias propiedades y, en consecuencia al grado de ramificación. Son ejemplo la dureza, el punto de reblandecimiento y la resistencia mecánica a fluencia. Otras propiedades, como la resistencia a la tracción, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio. El gran número de tipos de polietileno es una consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación, y por consiguiente en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones de polimerización.

Los estudios del modo de cristalización del polietileno desde su estado fundido muestran que la cristalización empieza en puntos distribuidos al azar en la masa del material y prosiguen radialmente hacia afuera con una rapidez que depende de la temperatura a la cual se produce la cristalización.

5.2. Tipos de PE.

El polietileno es uno de los plásticos de uso común más empleados ya que entre otras características, es uno de los materiales más ligeros con aplicaciones industriales. Presenta una elevada capacidad de deformación y ofrece excelentes propiedades de aislamiento eléctrico al mismo tiempo que presenta un excelente comportamiento barrera frente a la acción de agentes externos. Se trata de un polímero semicristalino con una temperatura de fusión de la fase cristalina que varía en el rango 135 - 110°C a medida que el grado de cristalinidad decrece.

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea de la fase amorfa se encuentra en valores notablemente bajos, en torno a -110°C . Ello contribuye a la obtención de materiales con buena flexibilidad y buen comportamiento mecánico a bajas temperaturas. (Shi, Ding et al. 2003)

Los tipos de polietileno más habituales en el campo de la ingeniería son el polietileno de baja densidad y el de alta densidad; ahora bien, en los últimos años, se ha trabajado en la modificación de la estructura básica de estos materiales y, en la actualidad, podemos encontrar un amplio abanico de materiales que, con la misma estructura química básica, ofrecen comportamientos muy distintos.

5.2.1. Polietileno de baja densidad - LDPE.

Se produce por polimerización del etileno a través de radicales libres y a presión y temperaturas elevadas. Las temperaturas varían de 150 a 300°C . Las presiones abarcan desde los 103 a 345 MPa. El proceso de polimerización conlleva tres pasos básicos; iniciación, propagación y terminación. El resultado es un polímero termoplástico de cadena larga altamente ramificado con una densidad muy baja (de $0,915$ a $0,925$ g/cm^3) y peso molecular de hasta 4×10^6 . Se utilizan dos métodos comercialmente para la producción del LDPE: en autoclave y en tubo. Su buena flexibilidad y su excelente comportamiento como barrera lo hacen idóneo para su aplicación en el sector del envase y del embalaje. (Ataeefard, Moradian et al. 2008)

a) Características.

El LDPE no reacciona a temperatura ambiente, excepto por algunos agentes oxidantes fuertes, y a través de algunos solventes que hacen que se hinche. Puede soportar temperaturas de 80°C de forma continua y de 95°C durante períodos cortos. Se fabrica en versiones translúcidas u opacas, es absolutamente flexible y resistente hasta el grado de llegar a ser casi irrompible.

Presenta más ramificación que el polietileno de alta densidad (cerca del 2% de átomos de carbono), así que sus fuerzas intermoleculares son más débiles, su fuerza de alargamiento es más baja y su resistencia más alta. Del mismo modo, puesto que sus moléculas se unen menos firmemente y son menos cristalinas debido a las ramas laterales, su densidad es más baja.

A diferencia de las películas transparentes de polímeros amorfos, películas relativamente gruesas de LDPE son translúcidas debido a la presencia de cristales. Esta opacidad desaparece fácilmente cuando se calienta la película por encima de 100°C . (Raymond and Carraher 1998)

d) Usos y aplicaciones.

- Bolsas de todo tipo; supermercados, boutiques, panificación, congelados, industriales, para suero, etc.
- Cortinas y manteles.
- Películas para agricultura, recubrimiento de acequias, envasado automático de alimentos y productos industriales (leche, agua, plásticos, etc.), stretch film, base para pañales desechables, etc.
- Contenedores herméticos domésticos.
- Tubos y pomos (cosméticos, medicamentos y alimentos).
- Tuberías para riego.
- Bandejas y envases para fines generales.
- Envases de laboratorio.
- Superficies de trabajo resistentes a la corrosión.
- Película que cubre la cartulina y el aluminio laminado para los cartones de bebida.
- Etc.

5.2.2. Polietileno de alta densidad - HDPE.

El polietileno de alta densidad (en adelante HDPE) es un termoplástico del polietileno obtenido a través del petróleo. El proceso de polimerización del polietileno de alta densidad se lleva a cabo a baja presión y con catalizadores en suspensión. Se obtiene así un polímero muy cristalino, de cadena lineal muy poco ramificada; la ausencia de la ramificación produce una estructura compacta con una densidad (entre 0,941 y 0,965 g/cm³) y una resistencia química un poco más altas que el LDPE. La presión en la fabricación del HDPE está por debajo de 14 MPa, en muchos casos, hasta por debajo de 7 MPa. Hay tres procesos comerciales importantes usados en la polimerización del HDPE: en disolución, en suspensión y en masa. Los catalizadores usados en la fabricación del HDPE, por lo general, son o del tipo óxido de un metal de transición o del tipo Ziegler - Natta.^(Kojima, Yamada et al. 2006)

a) Características.

El HDPE está poco ramificado, produciéndose fuerzas intermoleculares y de alargamiento más fuertes que el LDPE. Es también más duro y más opaco y puede soportar temperaturas algo más altas, 110°C de forma continua y de 120°C para períodos cortos. El HDPE, contrariamente al polipropileno, no puede soportar las condiciones de autoclave normalmente necesarias. La falta de ramificación está

garantizada por la opción apropiada del catalizador (ej. catalizadores de Ziegler-Natta) y de las condiciones de la reacción.

d) Usos y aplicaciones.

El HDPE es resistente a una gran variedad de solventes y presenta una amplia variedad de usos incluyendo los siguientes:

- Envases, tuperwares, botellas de detergente, cartones de leche, depósitos de gasolina y aceite para vehículos, etc.
- Bolsas de plástico para supermercados.
- Contención de ciertos productos químicos.
- Morteros a prueba de calor para la exhibición de fuegos artificiales.
- Sistemas de tuberías de distribución del gas natural.
- Tuberías de agua para el abastecimiento de uso doméstico.
- Protección de corrosión para las tuberías de acero.
- Cajones para pescados, gaseosas y cerveza.
- Macetas.
- Bolsas tejidas.
- Tuberías para telefonía, minería, drenaje y uso sanitario.
- Etc.

5.2.3. Polietileno lineal de baja densidad - LLDPE.

El polietileno lineal de baja densidad (en adelante LLDPE) puede ser producido como un homopolímero, resultando el HDPE, o como un copolímero teniendo como comonómero, alquenos tales como; Buteno ($H_2C = CH CH_2 CH_3$), Hexeno ($H_2C = CH (CH_2)_3 CH_3$) y Octeno ($H_2C = CH (CH_2)_5 CH_3$). La presencia de un comonómero en el proceso de polimerización, utilizando una catálisis estereo-específica, resulta en la producción de una cadena polimérica con muy cortas ramificaciones colgantes, Normalmente la cantidad de comonómero tiene un rango entre 1 a 10% de su base molar. Las propiedades físicas del LLDPE son controladas por su peso molecular y densidad ($0,916 - 0,94 \text{ g/cm}^3$). Debido a la incrementada regularidad de su estructura y estrecha distribución molecular, el LLDPE mejora las propiedades mecánicas en comparación al LDPE a la misma densidad, y su mayor resistencia, resulta en un incremento de $10 - 15^\circ\text{C}$ en su punto de fusión comparado al mismo.^(Ferrero and Bongiovanni 2006)

a) Características.

El LLDPE presenta resistencia al alargamiento, al impacto y a la penetración más alta que el LDPE. Es muy flexible y alargable bajo tensión. Puede ser utilizado para hacer películas más finas, con una resistencia mejor al agrietamiento frente a la tensión ambiental. Además, tiene buena resistencia a los productos químicos y a la radiación ultravioleta. Del mismo modo, tiene buenas características eléctricas. Sin embargo no es tan fácil de procesar como el LDPE.

d) Usos y aplicaciones.

El LLDPE es resistente a numerosos solventes y presenta una amplia variedad de usos incluyendo los siguientes:

- Películas: de uso general que necesiten elevada resistencia mecánica, para uso agrícola, para construcción, de protección para los cables, etc.
- Bolsas; para hielo, alimentos congelados, residuos, para uso industrial, etc.
- Juguetes.
- Cubos y envases.
- Geomembranas.
- Tuberías flexibles.
- Etc.

5.2.4. Polietileno de media densidad - MDPE.

El polietileno de media densidad (en adelante MDPE) es un tipo de polietileno definido por un rango de densidad entre 0,926 - 0,940 g/cm³. Es menos denso que el HDPE, que además es mucho más común. El MDPE se puede producir a través de catalizadores de Cr/Si o catalizadores Ziegler-Natta. (Foldes, Toth et al. 2000)

a) Calidades físicas.

El MDPE presenta muy buena procesabilidad y buena soldabilidad. Se caracteriza por su buena resistencia al rasgado y al impacto, pero tiene un módulo relativamente bajo, comparado con el HDPE. Como resultado, su uso está limitado a productos que no requieran de gran rigidez.

b) Usos y aplicaciones.

- Tanques químicos de aceite, de agua, etc.
- Juguetes.
- Componentes industriales.
- Sacos para mercancía pesada.
- Etc.

5.2.5. Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE.

El polietileno de ultra alto peso molecular (en adelante UHMWPE), también conocido como polietileno de módulo alto (HMPE) o polietileno de alto rendimiento (HPPE), es un termoplástico.

a) Características.

Es posible obtener polietileno de ultra alto peso molecular con pesos moleculares incluso 10 veces superiores a los convencionales en los polietilenos corrientes. El proceso de polimerización conduce a la formación de cadenas poliméricas de gran longitud con pocas ramificaciones que inciden en valores de densidad y cristalinidad elevados. Se trata de un material que presenta un excelente comportamiento frente a agentes químicos y sobre todo, muy bajos coeficientes de fricción, elevada tenacidad y excelente comportamiento frente a la fatiga. No obstante, su procesado es complejo de ahí que no se pueda obtener en todas las geometrías.

Presenta una humectabilidad excesivamente baja, y es altamente resistente a la abrasión (15 veces más resistente que el acero al carbono). Es inodoro, insípido y no tóxico.

El UHMWPE está disponible comercialmente como formas consolidadas, tales como hojas o barras, y como fibras. Además, el polvo del UHMWPE puede moldearse directamente sobre el producto final. Los usos y aplicaciones de este material aumentan de forma continua debido a su resistencia al desgaste y al impacto.

Las fibras de UHMWPE, comercializadas a finales de los años 70 por la compañía holandesa DSM de productos químicos, se utilizan ampliamente para la protección balística y para defensa. Finalmente, destacar que cada vez aumenta más su uso en dispositivos médicos. (Oosterom, Ahmed et al. 2006)

b) Usos y aplicaciones.

- Las fibras de UHMWPE se utilizan en los chalecos antibalas, velas de alto rendimiento, líneas de suspensión en los paracaídas de deporte, aparejos para navegar, cometas, snowboards, etc.
- En medicina como biomaterial para el uso en la cadera, rodilla y finalmente para los implantes de la espina dorsal.
- Piezas pequeñas para bicicletas.

5.2.6. Polietileno entrecruzado - XLPE.

El polietileno entrecruzado (en adelante XLPE) también es conocido como polietileno reticulado. La reticulación consiste, de forma genérica, en un proceso a través del que se consiguen unos lazos de unión entre las cadenas de polietileno que proporcionan una elevada resistencia a presión y temperatura. Es por ello que el polietileno reticulado es un material especialmente adecuado para su uso en tuberías por las que circule agua a presiones y temperaturas elevadas.

a) Características.

El entrecruzamiento de las diferentes cadenas poliméricas tiene básicamente la finalidad de mejorar la resistencia frente a agentes químicos así como su estabilidad con la temperatura. Este entrecruzamiento se puede conseguir mediante la incorporación de pequeñas cantidades de peróxidos orgánicos. En otras ocasiones, se consigue el entrecruzamiento a través de la exposición de la superficie a radiaciones de alta energía. Se trata de un material ampliamente utilizado en la fabricación de tuberías, cableado eléctrico como aislamiento eléctrico.

Casi todo el XLPE se obtiene a través del HDPE. Contiene enlaces de reticulación que se introducen en la estructura del polímero, cambiando el termoplástico en un elastómero. El *crosslinking* se logra durante o después de la extrusión de la tubería.

b) Usos y aplicaciones.

- Sistemas de calefacción.
- Tuberías de agua para uso doméstico.
- Como aislamiento para los cables eléctricos de alta tensión.
- Tuberías de distribución del gas natural.
- Como transporte químico, de las aguas residuales y de las mezclas.

5.3. Usos y aplicaciones del PE.

El polietileno cuenta con una amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso. Se emplea en tuberías, fibras, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes y artículos de fantasía.

Las primeras aplicaciones del polietileno se basaron en sus excelentes propiedades eléctricas, y hasta el año 1945 su utilización como aislante en los cables submarinos y otras formas de recubrimiento de conductores absorbió la mayor parte del material fabricado. Recientemente, han adquirido mayor importancia los usos que se basan en que es químicamente inerte y resistente al agua, y hoy se usa el polietileno en grado cada vez mayor para hacer botellas y otros envases, tuberías para agua y película para envolver, usos que consumen más de la mitad del polietileno producido. A continuación se detallan algunos de los usos más importantes.

Las principales aplicaciones de los distintos tipos de polietileno pueden resumirse en el siguiente cuadro:

Tabla I. 5.2. Usos y aplicaciones de los principales PE: LDPE y HDPE.

LDPE	HDPE
Película termocontraíble.	Caños.
Envasamiento automático.	Envases soplados.
Bolsas industriales.	Botellas.
Film para agro.	Bidones.
Bolsas de uso general.	Contenedores industriales.
Cables eléctricos (aislantes).	Cajones.
Tuberías para riego.	Bolsas de supermercado.
Tubos y pomos.	Bolsas tejidas.
	Macetas.

5.4. Consumo y utilización del PE.

Los plásticos estándar suponen un 72% en Tm del total de consumo aparente de materias primas plásticas. En el 2008 se han producido descensos del consumo aparente del orden del 20% respecto al 2007 en el LDPE, PVC y poliestireno, materiales afectados de forma significativa por el descenso de la demanda para la industria de la construcción.^(CEP 2009)

Entre los tipos de PE que experimentan mayor demanda se encuentra el LDPE. Los principales fabricantes de LDPE y LLDPE en Europa son Borealis, Dow Chemical, Total y Polimeri Europa (los 4 con capacidades de 1.500.000 Tm) y Basell, Sabic, ExxonMobil, Innovene (antes BP), Repsol YPF (los 5 con capacidades de 1.000.000 Tm). En el este de Europa hay grandes planes de crecimiento, tanto por parte de las grandes multinacionales como de nuevos actores como PKN Orlen (Polonia), TVK (Chequia), o Lukoil (Rusia).

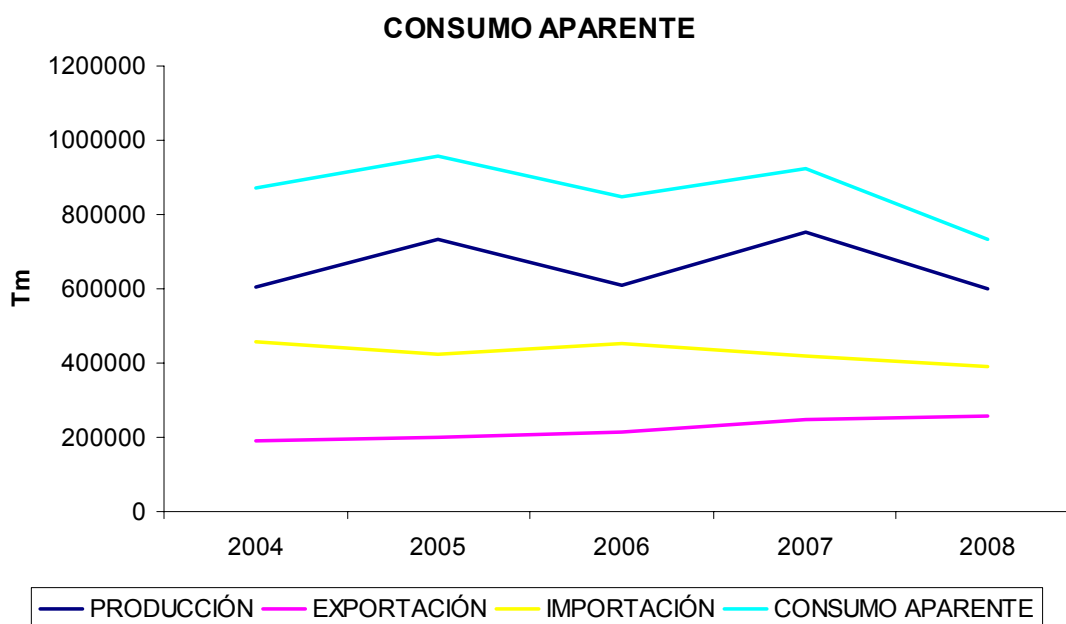


Figura I. 5.3. Evolución del consumo aparente del LDPE según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.

Los sectores de mercado donde el LDPE tiene una especial relevancia son principalmente el del envase y embalaje (Figura I. 5.4.), con más de un 73%, seguido de los sectores de la agricultura y la construcción.

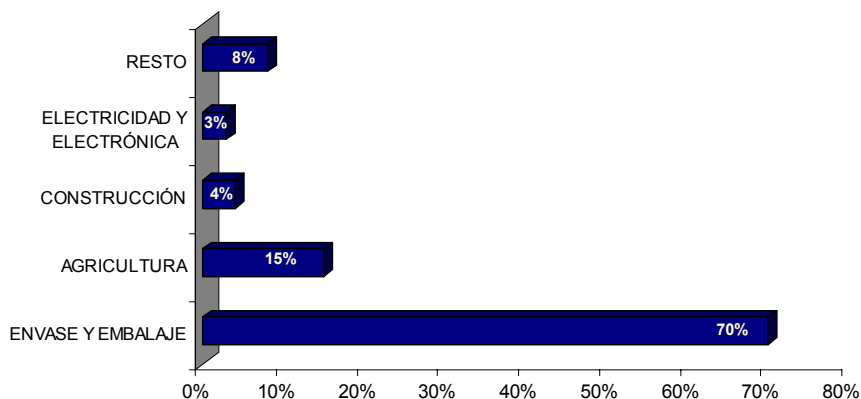


Figura I. 5.4. Principales sectores de consumo del PE según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.

En cuanto a las aplicaciones del polietileno de baja densidad, se basan en su excelente flexibilidad unida a un inmejorable comportamiento frente a los agentes químicos, de ahí que se emplee ampliamente en forma de film en el sector del envase y del embalaje.

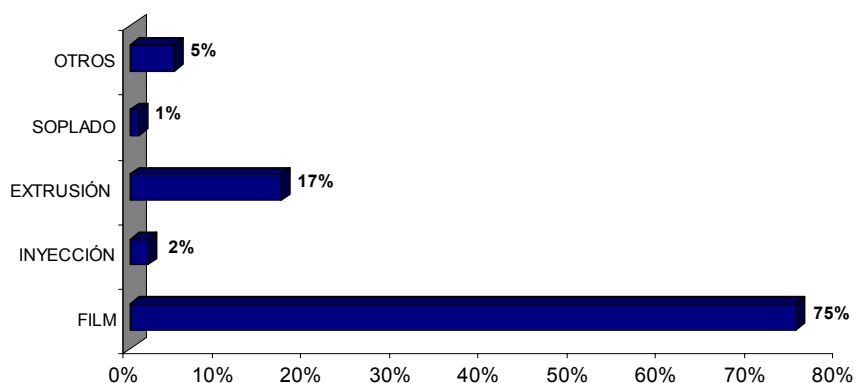


Figura I. 5.5. Principales aplicaciones del LDPE según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.

Las aplicaciones más buscadas en los films son sus propiedades barrera, relacionadas con la resistencia a la difusión. Otras propiedades que deben tener el film son alta resistencia mecánica como la resistencia a la tracción, resistencia al impacto, etc. A veces, la apariencia del film es importante ya que la aplicación de los mismos es visible e incluso puede ser importante la impresión sobre el mismo. Esta propiedad de impresión viene relacionada con la energía superficial para conseguir humectabilidad y buenas propiedades de adhesión. ^(Mesic, Lestelius et al. 2006) En muchas otras aplicaciones el film es uno de los componentes de materiales compuestos, para la fabricación de laminados.

El polietileno de baja densidad se utiliza en diversos sectores y de formas distintas. También es un material que se utiliza en diversas formas de presentación.

A continuación se muestra una tabla resumen del consumo en % del LDPE y con las formas de presentación más habituales, que como se demuestra es en forma de film. Como puede apreciarse, el consumo de LDPE en forma de film representa más del 75% del consumo total de éste material, fundamentalmente en la fabricación de sacos y bolsas. Una de las aplicaciones principales del plástico es en el sector envase/embalaje. Se comercializa una buena cantidad de LDPE en forma de rollos de plástico transparente para envoltorios. El HDPE se usa para películas plásticas más gruesas, como las que se emplean en las bolsas de basura. Otra partida importante viene representada por los materiales obtenidos por extrusión, básicamente tuberías e interiores corrugados para cables eléctricos, mientras que los procesos de inyección y soplado no representan más de un 3,3% respecto al consumo total.

Tabla I. 5.3. Consumo del LDPE para mercados consumidores según ANAIP (Asociación Española de Industriales del Plástico) 2009.

MERCADOS DE CONSUMO	% TOTAL
Film para:	
Agricultura y sacos para fertilizantes	13,7
Sacos para materias plásticas	2,6
Bolsas para basura	2,3
Bolsas para leche	0,6
Otros sacos y bolsas	21,8
Film retráctil	20,7
Otros	14,2
TOTAL FILM	75,9
Moldeo por inyección	
Envases	0,4
Menaje	0,5
Juguetes	0,5
Otros	0,6
TOTAL INYECCIÓN	2,0
Extrusión	
Tuberías	5,7
Interior tubo corrugado para cables	0,6
Envases tubulares	0,7
Otros	9,3
TOTAL EXTRUSIÓN	16,3
Soplado	
Envases	0,3
Otros	1,0
TOTAL SOPLADO	1,3
Otros	4,5
TOTAL CONSUMO REAL	100

5.5. Espumas Poliméricas.

La utilización de espumas poliméricas está presente actualmente en diversas aplicaciones industriales comunes, incrementándose también su uso en aspectos más tecnológicos. Existen diversas razones para explicar su empleo, tales como sus bajas densidades, una excelente relación rigidez/densidad (o rigidez/peso), elevada capacidad aislante o una buena capacidad de absorción de energía (en cuanto a impactos, vibración y sonido).

Las espumas pueden obtenerse prácticamente de cualquier polímero; para ello, es necesario la introducción o la generación de un gas en el interior de la matriz polimérica. La selección de un polímero determinado para una cierta aplicación industrial dependerá de sus propiedades, del método de procesado y de la economía (rentabilidad) del proceso global de obtención.

Las espumas poliméricas abarcan una amplia variedad de materiales, cuyas densidades pueden oscilar entre valores tan bajos como $0,0016 \text{ g cm}^{-3}$ hasta los $0,960 \text{ g cm}^{-3}$. Sus muchas aplicaciones podemos encontrarlas formando parte de electrodomésticos, transporte, envases y embalajes, textiles, juguetes, zapatos, automóviles, paneles aislantes (contra el calor, el sonido o los impactos), juntas, flotadores, objetos de decoración, envases destinados a contener comida o bebida, etc. Las espumas con densidades más bajas se emplean en envase, embalaje y como aislantes térmicos, mientras que las de más alta densidad se destinan a aplicaciones de tipo estructural.

Según su rigidez, estas espumas pueden clasificarse como flexibles, semirígidas (o semiflexibles) y rígidas, pudiéndose fabricar con la dureza que se desee. Su fabricación se lleva a cabo a través de una amplia variedad de procesos, dependiendo siempre del tipo de aplicación a la que se destine. Alguno de los métodos de procesado más comunes son la extrusión, el laminado, el moldeo por inyección y el moldeo rotacional.

Las espumas obtenidas a partir de poliolefinas también se caracterizan por tener estas propiedades y, además, conservan las características propias de las poliolefinas (materiales duros, flexibles y con elevada resistencia química y a la abrasión).^(Raymond and Cheng 1986) Muchas de ellas tienen estructura de celda cerrada, lo cual las hace adecuadas para aplicaciones donde la capacidad aislante y la flotabilidad son importantes. Suelen utilizarse en envases y embalajes, construcción, automoción, aislamiento, sector ocio/deporte y en agricultura.

Las poliolefinas engloban una variedad de polímeros que van desde el PE o el PP rígido hasta los copolímeros blandos de etileno/éter. Así, una resina de PP dará una espuma resistente al calor, mientras que un copolímero EVA dará una espuma blanda y flexible.

La densidad del material celular afectará notablemente a sus propiedades. Las espumas poliolefínicas se dividen en dos categorías según su densidad: de alta densidad y de baja densidad. La división entre los dos grupos se encuentra en los $0,240 \text{ g cm}^{-3}$ aproximadamente. Las espumas de alta densidad se utilizan en enchufes, cables y en aplicaciones estructurales, de ahí que también reciban el nombre de espumas estructurales. Las de baja densidad se destinan sobre todo al envase y embalaje.

Tabla I. 5.4. Aplicaciones y propiedades de las espumas poliolefinicas.

APLICACIÓN	PROPIEDADES	EJEMPLOS
Envase y embalaje	Absorción de energía (impacto).	Acolchados, cojinetes, bandejas, etc.
Construcción	Baja conductividad térmica. Baja transmisión de H ₂ O (v). Absorción del sonido.	Juntas, revestimientos de suelos y techos, etc.
Aislamiento	Baja conductividad térmica.	Aislamiento de tuberías, tanques de almacenamiento, túneles, etc.
Uso industrial	Compresibilidad. Resistencia a grasas/aceites. Flotabilidad.	Boyas, arcos de flotación, revestimientos, piezas de bombas, etc.
Sector automóvil	Bajo peso. Termoconformabilidad. Absorción de energía (impacto).	Paneles, interior de volantes, asientos, retrovisores, piezas del aire acondicionado, piezas antivibración, etc.
Ocio/deporte	Flotabilidad. Baja absorción de agua. Absorción de energía (impacto).	Flotadores, ajustes de esquís, tablas de surf, cubiertas, material de gimnasio y acampada, suelas de zapatillas, etc.
Agricultura	Aislamiento. Flexibilidad.	Cubiertas aislantes para invernaderos, envases, etc.
Otros	Termoconformabilidad. Fabricabilidad.	Juguetes, suelas de zapatos, maletas, etc.

5.5.1. Espumas de PE.

El mundo del polietileno (PE) es un mar de infinitas posibilidades gracias a las excelentes propiedades que este material ofrece a un vasto elenco de sectores industriales. Además de las aplicaciones para el embalaje, el polietileno también sirve como materia prima para muchas aplicaciones en forma de espuma.

La espuma de polietileno se caracteriza por ser económica, hidrófoba y fácil de colocar. Con respecto a su rendimiento térmico se puede decir que es de carácter medio. Con respecto a su terminación es de color blanco o bien de color aluminio. Tiene un coeficiente de conductividad térmica de entre 0,036 y 0,046 W/m°C

a) Características.

Es un plástico alveolado compuesto por celdas cerradas de PE, cuyas principales características se exponen a continuación:

- Estructura de celda cerrada. Este tipo de estructura permite que la espuma flexible de polietileno sea impermeable, tanto al agua como al vapor de agua. Estas celdas cerradas le dan la gran ventaja de mantener su capacidad de aislante térmico al contacto con el agua. La estructura de celda cerrada es una característica importante en todo mal conductor de calor.
- Densidad. Este tipo de material presenta una densidad aparente de 30/35 Kg m⁻³. A esta característica debe la espuma de polietileno su condición de estanqueidad y su capacidad de elongación y recuperación (elasticidad) una vez cesado el esfuerzo deformante.
- Efecto anticongelante. La baja conductividad térmica de la espuma de polietileno permite conseguir excelentes propiedades aislantes.
- Estanqueidad – Impermeabilidad. La gran diferencia entre la espumas de polietileno de los otros plásticos alveolados, es la de total estanqueidad que las mismas presentan al pasaje de agua, vapor o fluido alguno.
- Incorrosibles e imputrescibles. No son atacadas por agentes químicos tales como: ácidos (acético, benzoico, clorhídrico, fórmico, fosfórico, nítrico, sulfúrico), petróleo, agua de mar, amoníaco, bicarbonatos, carbonatos, cloratos, cloruros, etc. Lo que proporciona una idea de su naturaleza química inerte. Al ser inerte desde el punto de vista bacteriológico y químico, se asegura la continuidad de las propiedades a través del tiempo.
- Reciclabilidad. Es reciclable. No contamina el medioambiente, no contiene freón.
- Adherencia. Pueden adherirse entre sí por calor o pegado con adhesivo de contacto, lo cual permite su fijado a cualquier tipo de superficie (hormigón, acero, chapa, madera, entre otras).
- Temperatura de trabajo. Por tratarse de plásticos termofusionables, la temperatura máxima de trabajo es de 80°C.
- Comportamiento ante el fuego. Por acción de fuego directo, la espuma de polietileno se destruye rápidamente extinguiéndose. No forma depósitos incandescentes. Se puede proveer de espumas de polietileno tratadas con un compuesto retardante de llama.
- Es un material antichoque.

b) Usos y aplicaciones.

Debido a la estructura de pequeñas celdas cerradas regulares, cuenta con una gran capacidad de aislamiento del sonido y del calor y con unas excelentes propiedades de absorción de los golpes. Sectores como la construcción, el embalaje y la automoción, así como los fabricantes de artículos para el ocio y la práctica deportiva sacan partido a las ventajas de estas excelentes propiedades.

Gracias a su excelente capacidad de aislamiento del calor, las espumas de polietileno se utilizan para aislar las tuberías de los sistemas de calefacción. Por la misma razón, pero también para la absorción del ruido, se utilizan sobre suelos de cemento debajo de baldosas o parquet. Estas propiedades también permiten usarlas para aislar los tejados, una aplicación que se está popularizando en viviendas y oficinas.

En el sector del embalaje también se usa la espuma de polietileno. Por su excelente capacidad de absorción de impactos, las piezas frágiles de cristal, los televisores, las cadenas de audio, los ordenadores y las impresoras se envuelven en láminas de espumas de polietileno y en bloques de espuma premoldeados.

Los fabricantes de artículos para el ocio y la práctica deportiva utilizan la espuma de polietileno porque protege contra lesiones de forma fácil y eficaz. Los jugadores de jockey sobre hielo, los patinadores sobre hielo y sobre ruedas y los esquiadores disfrutan de la comodidad de protectores de rodilla, barbilla, codo o cabeza para aumentar su elasticidad.

Los interiores de los vehículos también se recubren con una capa de espuma de polietileno. En la industria del automóvil se calientan las láminas de polietileno espumado y se moldean con la forma deseada para cubrir salpicaderos, paneles de puertas, consolas, interiores de maleteros y asas.

Finalmente, parte de la espuma de polietileno presente en los automóviles es "invisible" puesto que se utiliza como cinta adhesiva de doble cara para fijar los alerones, las luces delanteras y traseras, las protecciones laterales, los logotipos y los espejos.

En resumen, hoy en día estamos experimentando un incremento continuado del uso de las espumas de polímeros y más concretamente de las espumas de polietileno. Las propiedades físicas tan versátiles del polietileno espumado abren nuevas posibilidades en el ahorro de peso y energía. Esta idea coincide con la tendencia general en las sociedades modernas de fabricar más productos con menos materia prima.

II.Objetivos

1. Objetivos.

El objetivo general de esta investigación es la mejora de la humectabilidad de films poliméricos de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante el empleo de tecnologías de plasma por descarga corona para la obtención de laminados con espumas de polietileno mediante procesos de laminación con adhesivos '*Hot-Melt*' con aplicaciones técnicas para el sector automoción.

Lo novedoso de esta investigación radica en conservar tanto las propiedades originales del sustrato textil, como el obtener un laminado flexible con el aspecto solicitado y con la durabilidad requerida, así como una adherencia fuerte y resistente. Es por ello que se propone utilizar tecnologías emergentes como es el plasma por descarga corona y evaluar las mejoras en este tipo de laminados textiles compuestos. Una de las mayores ventajas que se obtienen al utilizar esta novedosa tecnología dentro del sector textil radica en que el proceso se realiza en seco y en continuo, aportando innumerables ventajas al desarrollo.

El interés de utilizar la tecnología de plasma en el campo de los materiales empleados en automoción (básicamente en la construcción de elementos que se encuentran en el habitáculo del vehículo como pueden ser tapicerías, asientos, volantes, etc.) responde por una parte a una necesidad en la mejora de materiales utilizados y las mejores prestaciones de dichos materiales además de una demanda ocasionada por el cambio de legislación referida a la reciclabilidad de dichos componentes y a factores ecológicos y medioambientales, puesto que se pretende sustituir un proceso altamente contaminante como es el laminado a la llama de espumas de poliuretano (proceso también conocido como foamizado) por otro mucho menos agresivo, poco contaminante y en el que se utilizan materiales textiles y poliméricos que pueden ser fácilmente separados y reciclados una vez haya finalizado la vida útil del vehículo, pudiéndose valorizar y reutilizar.

Para conseguir el objetivo general, se han planteado una serie de objetivos parciales que se detallan a continuación:

1. Optimizar la potencia de trabajo en el plasma por descarga corona para mejorar la humectabilidad de films de LDPE.
2. Cuantificar la mejora de la humectabilidad de las superficies de los films poliméricos de polietileno de baja densidad con el empleo de diferentes potencias de trabajo con la tecnología de plasma corona.
3. Estimar la mejora en los valores de energía superficial conseguidos con el tratamiento con plasma corona y determinar la influencia de la potencia de tratamiento.

4. Estudiar los cambios en la superficie como consecuencia de la acción del plasma corona; identificar los mecanismos principales de actuación del plasma corona, centrándose fundamentalmente en la activación superficial y modificación de la topografía de la superficie.
5. Identificar los mecanismos de funcionalización de la superficie por inserción de grupos polares para el plasma corona, y estimar su influencia sobre la mejora de la humectabilidad y propiedades adhesivas.
6. Evaluar la extensión de los fenómenos de arranque de material por acción del plasma y estimar las modificaciones en la topografía de la superficie así como su posible repercusión en la mejora de las propiedades adhesivas.
7. Caracterizar la homogeneidad que se consigue del tratamiento con plasma corona tanto en la amplitud de la muestra como a lo largo del tiempo (reproducibilidad).
8. Evaluar la durabilidad del tratamiento conseguido con la exposición de las superficies de los films poliméricos al plasma corona; cuantificar la extensión de los fenómenos de envejecimiento relacionados con la durabilidad del tratamiento.
9. Caracterizar la influencia de la velocidad de paso del film de polietileno de baja densidad a través de los rodillos de aplicación del tratamiento por descarga de corona en continuo, en función de la potencia de dicho tratamiento.
10. Evaluar la influencia del tiempo de curado del adhesivo para determinar el estado de curado óptimo del mismo.
11. Caracterizar la resistencia mecánica de los laminados mediante la realización de ensayos de delaminación y de pelado en T ("*T-peel test*").
12. Estudiar y cuantificar el efecto de envejecimiento - "*aging*" de los laminados LDPE – espuma de polietileno reticulado.

2. Planificación de la investigación.

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se han establecido una serie de fases a desarrollar durante la investigación.

2.1. Estudio de la influencia de la potencia del plasma corona en la mejora de la humectabilidad en la superficie de los films poliméricos.

En la misma se llevará a cabo el tratamiento de film de LDPE con plasma por descarga corona. Inicialmente, la única variable que se considerará será la potencia de la descarga por corona que variará entre 0 – 700 W. En principio, se trata de determinar cuál es la potencia mínima a la que puede trabajar el sistema obteniéndose una mejora de la humectabilidad importante. Por ello, se trabajará con intervalos de 100 W.

A partir de los resultados obtenidos en el procedimiento anterior y en este mismo apartado, se llevará a cabo una discusión de la mejora en la humectabilidad que se consigue con el empleo de diferentes potencias de trabajo con el plasma corona. En particular se describirá el comportamiento del sistema en función de la potencia de trabajo a través de los diferentes ángulos de contacto estáticos obtenidos así como el cálculo de las energías superficiales.

Para ello, se llevarán a cabo las siguientes tareas:

2.1.1. Puesta punto de los equipos para el tratamiento del plasma corona.

En primer lugar se pondrá a punto el equipo de tratamiento de plasma corona para poder lograr los objetivos planteados. En este caso, se trata del modelo NCB-300_ME del proveedor FABRILEC, compuesto por tres módulos principales; un transformador de alta tensión, una estación de tratamiento y un generador por efecto corona.

Del mismo modo, se pondrán a punto todos los equipos necesarios para realizar las caracterizaciones pertinentes.

2.1.2. Caracterización de los cambios de humectabilidad a través del tratamiento con plasma corona.

En primer lugar, se llevará a cabo una evaluación sobre la mejora de humectabilidad conseguida con el tratamiento de plasma corona. Para ello se utilizarán técnicas goniométricas (medida de ángulos de contacto) con al menos 4 líquidos con constantes polares y dispersivas suficientemente diferenciadas para obtener de forma adecuada los valores de la energía superficial utilizando el método de Owens-Wend, mediante el ajuste lineal de los resultados obtenidos y la aplicación del modelo matemático correspondiente.

Las medidas de ángulos de contacto representan una manera sencilla de evaluar cualitativamente la mejora conseguida con el tratamiento del plasma corona sobre la superficie de films poliméricos.

2.1.3. Caracterización de la activación superficial.

En este punto se llevará a cabo la discusión de los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización química de superficies como son la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que permiten identificar los fenómenos de funcionalización de la superficie como consecuencia del tratamiento con plasma. Esto es importante en cuanto que permitirá identificar los tipos de especies que se generan durante el tratamiento con plasma y posterior exposición al aire. Además, estos resultados permitirán apoyar los valores obtenidos y discutidos previamente sobre ángulos de contacto y energías superficiales.

Para ello, en primer lugar se empleará la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) que permitirá identificar de forma cualitativa los fenómenos de funcionalización superficial conseguidos a través de la identificación de los principales picos y bandas de absorción, obteniendo así una información muy importante sobre la estructura del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona.

Posteriormente, se empleará una técnica más sensible a los cambios de funcionalidad de la superficie como es la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). De hecho, XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial ya que además de poder cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos), se puede tener una idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas.

2.1.4. Caracterización de los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE con tratamiento plasma corona.

Teniendo en cuenta que uno de los mecanismos de actuación del plasma es la eliminación del material de la superficie, se llevará a cabo un estudio que permita identificar y cuantificar el fenómeno de abrasión asociado a la agresividad del plasma sobre la superficie del film de LDPE.

Para ello, en primer lugar se llevará a cabo una sencilla evaluación de la extensión de los fenómenos de arranque de material a partir de la pérdida de peso inducida por el tratamiento con plasma corona. Este estudio permitirá comprobar la agresividad del tratamiento de plasma corona y además permitirá conocer el ratio de pérdida de peso.

En segundo lugar, se llevará a cabo una caracterización de las superficies tratadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permitirá identificar de forma cualitativa algunos cambios en la superficie inducidos por el tratamiento con plasma corona. No obstante, la utilidad de esta técnica quedará más bien a nivel cualitativo puesto que no permite calcular las variaciones en la rugosidad y topografía de la superficie, teniendo que recurrir a técnicas más sensibles para este fin como la microscopía de fuerza atómica (AFM).

A través de la AFM se evaluarán los cambios que se producen en la superficie de los materiales tratados con plasma corona (básicamente un incremento de la rugosidad superficial relacionado con la pérdida de material). Para ello se llevará a cabo un estudio de la rugosidad superficial (R_{rms}) así como la representación de la topografía de la superficie en función de la potencia aplicada. La observación y análisis de los resultados obtenidos, permitirá estimar la participación de este mecanismo en el proceso general del plasma corona.

2.2. Homogeneidad del tratamiento con plasma corona en función de la amplitud y del tiempo (reproducibilidad).

En este apartado se llevará a cabo la identificación de la homogeneidad que se consigue con el tratamiento de plasma corona tanto en la amplitud de la muestra como a lo largo del tiempo (evolución temporal de las condiciones ambientales; cambios de temperatura y humedad relativa).

2.2.1. Cuantificación de la homogeneidad en la amplitud.

Es esta fase se realizará un estudio de la uniformidad espacial de la superficie tratada a través de medidas de ángulo de contacto con diferentes líquidos de ensayo y en diferentes puntos a lo ancho de las probetas obtenidas de forma experimental. Posteriormente y por medio del cálculo de las energías superficiales de las muestras utilizadas, se corroborará la homogeneidad del tratamiento por descarga corona en la amplitud de las muestras tratadas.

2.2.2. Cuantificación de la homogeneidad en el tiempo.

En este caso, se llevará a cabo un estudio de la uniformidad de la superficie tratada en función de las condiciones ambientales (temperatura y humedad ambiental) en las que se realiza el tratamiento. Para ello, será imprescindible realizar el tratamiento de plasma corona con los mismos parámetros de proceso, pero a distintas horas del día.

Posteriormente y a través de técnicas goniométricas (medida del ángulo de contacto), con los cuatro líquidos de ensayo ya utilizados anteriormente, se realizará el cálculo de las energías superficiales correspondientes a las muestras obtenidas en diferentes momentos del día.

2.3. Estudio del proceso de envejecimiento de los efectos del plasma en diferentes condiciones.

Las especies generadas con el tratamiento de plasma por descarga corona son altamente inestables, por ello es imprescindible caracterizar la evolución de la humectabilidad de la superficie del film polimérico a través del tiempo, o lo que es lo mismo, caracterizar el efecto de envejecimiento o *“aging”*.

La durabilidad del tratamiento de plasma por descarga corona se analizará mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre muestras de LDPE utilizando cuatro líquidos de distintas constantes polares como medios de ensayo, sobre muestras envejecidas en diferentes condiciones (al aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática) durante 21 días.

2.3.1. Envejecimiento en aire.

A. Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento al aire.

En esta fase se estudiará la variabilidad de los valores del ángulo de contacto en los cuatro medios analizados durante los 21 días de ensayo en condiciones ambientales o al aire.

Posteriormente, y siguiendo las mismas directrices que en los apartados anteriores, los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, nos permitirá conocer el cálculo mediante modelos simples de las energías superficiales de las muestras analizadas. De esta forma se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro como medida de la pérdida de hidrofiliidad de las superficies del film polimérico tratadas con plasma corona por el efecto de envejecimiento en las diferentes condiciones.

B. Variación de la actividad superficial.

Al igual que en el estudio del tratamiento del plasma corona para diferentes tiempos de exposición, en este apartado se utilizará la técnica FTIR-ATR para tener información a nivel cualitativo del proceso de envejecimiento sobre el film de LDPE.

A través del análisis FTIR-ATR se podrá determinar de forma cualitativa si existe pérdida de funcionalización a lo largo del proceso de envejecimiento. Estos cambios se podrán seguir a continuación mediante el análisis XPS de las superficies tratadas y envejecidas en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento.

2.3.2. Envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Siguiendo las mismas directrices que en el caso anterior, se desarrollará exactamente el mismo proceso de envejecimiento manteniendo las condiciones constantes de la cámara de acondicionamiento en 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, a diferencia del caso anterior que se realizaban al aire.

A. Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Al igual que en el apartado anterior, la durabilidad del tratamiento de plasma por descarga corona se analizará mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre las muestras de film de LDPE utilizando los mismos cuatro

líquidos de constantes polares distintas como medios de ensayo, en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento durante 21 días.

Posteriormente, se realizará el cálculo de las energías superficiales de las muestras analizadas mediante modelos simples.

B. Variación de la actividad superficial.

Del mismo modo que se ha estudiado la variación de la funcionalización mediante técnicas FTIR-ATR en el envejecimiento en aire, se estudiará dicha variación para el envejecimiento en cámara de acondicionamiento durante 21 días.

A continuación y mediante el análisis XPS de las superficies tratadas y envejecidas en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento, se podrá determinar de forma cualitativa si existe pérdida de funcionalización a lo largo del proceso de envejecimiento.

2.3.3. Envejecimiento en cámara climática.

Con el objetivo de obtener un exhaustivo análisis del efecto de envejecimiento de las superficies de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a través del tiempo, se desarrollará exactamente el mismo proceso de los apartados anteriores cambiando las condiciones de humedad y temperatura del mismo. Para ello, se realizará el estudio del efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento en condiciones controladas mucho más severas mediante cámara climática, estableciéndose valores de los parámetros constantes durante el ensayo de 50°C de temperatura y 40% de humedad relativa.

A. Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento en cámara climática.

Finalmente y al igual que en los apartados anteriores, la durabilidad del tratamiento de plasma por descarga corona se analizará mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre las muestras de film de LDPE utilizando los mismos cuatro líquidos de constantes polares distintas como medios de ensayo, en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento durante 21 días. Seguidamente se realizará el cálculo de las energías superficiales de las muestras analizadas mediante modelos simples.

B. Variación de la actividad superficial.

Por medio de técnicas FTIR-ATR, se estudiará la variación de la funcionalización del envejecimiento en cámara climática durante 21 días.

Posteriormente y mediante el análisis XPS de las superficies tratadas y envejecidas en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento, se podrá determinar de forma cualitativa si existe pérdida de funcionalización a lo largo del proceso de envejecimiento.

2.3.4. Estudio comparativo de los efectos del envejecimiento.

Debido a la importancia de la marcada tendencia de recuperación hidrofóbica por los efectos del tiempo transcurrido desde el tratamiento superficial por plasma corona sobre las muestras de film de LDPE, se desarrollará un análisis detallado de la información obtenida en las distintas condiciones de ensayo desarrolladas experimentalmente.

Para ello, se estudiarán las variaciones de los ángulos de contacto en función del tiempo, para las diferentes condiciones de envejecimiento, representándose gráficamente por separado los resultados experimentales obtenidos para los cuatro líquidos utilizados como medios con distintos valores de sus constantes polares en este ensayo, y posteriormente se obtendrá el cálculo de las energías superficiales de las muestras envejecidas.

2.4. Influencia de la velocidad de paso para las potencias de trabajo optimizadas.

2.4.1. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico en la humectabilidad y energía superficial, durante el tratamiento de plasma corona.

En este apartado se pretende cuantificar el efecto de la velocidad de paso sobre las características de la humectabilidad superficial del film tratado en función de las potencias de trabajo utilizadas.

Las técnicas que se utilizarán para dicha cuantificación son las mediciones de ángulos de contacto sobre film de LDPE tratado con distintas potencias de plasma por descarga corona. Además, a través del estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo se podrá obtener el cálculo de las energías superficiales de las distintas muestras utilizadas.

2.4.2. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.

El estudio de la variación de peso de los films tratados con plasma corona, aportará información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film, lo cual permite incrementar la energía superficial y la rugosidad, y por tanto contribuye a una mejora de la capacidad humectante del material.

La medida de la pérdida de peso que supone este arranque de material permitirá cuantificar la intensidad o agresividad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film tratado.

Con objeto de medir la pérdida peso y establecer su relación con la velocidad de paso del film a través de los electrodos del tratamiento de plasma corona, se considerarán las variaciones de peso para films de LDPE de tamaño 10 x 10 cm, tratados a diferentes potencias: 200, 400 y 600 W.

2.5. Estudio de uniones adhesivas de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.

2.5.1. Influencia del tiempo de curado del adhesivo.

En esta fase se realizará un estudio del proceso de curado del adhesivo para determinar la influencia del tiempo en el curado del mismo. Para cuantificar esta respuesta del adhesivo se realizan ensayos de pelado en T ("*T-peel test*") sobre probetas cuyo film habrá sido previamente tratado con plasma corona con dos condiciones de trabajo.

2.5.2. Caracterización mecánica de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado en función de la velocidad de paso del film polimérico durante el tratamiento de plasma corona.

En este caso, se llevará a cabo la caracterización mecánica de los laminados film LDPE – espuma de polietileno desde el punto de vista resistente, a través de ensayos mecánicos de delaminación de manera que se pueda estudiar el comportamiento de los mismos. Para ello, se realizará el ensayo “*T-peel test*” sobre las muestras tratadas.

2.6. Estudio del proceso de envejecimiento “*aging*” de laminados LDPE - espuma de polietileno reticulado.

Después del análisis de las características mecánicas resistentes de las uniones adhesivas en laminados de film LDPE - espuma de polietileno, a partir de film tratado previamente con plasma corona para mejorar sus propiedades adhesivas, se optimizarán las condiciones de tratamiento de plasma que permitan obtener las máximas características resistentes de las uniones en las condiciones de productividad más favorables.

Posteriormente, se realizará un estudio del comportamiento de estos materiales en condiciones de envejecimiento acelerado en atmósferas agresivas de humedad y temperatura controladas mediante cámara climática a partir de dos condiciones diferentes: 38°C y 95% de humedad relativa (HR) durante 15 días; y 75°C y 50% HR durante 21 días, para abarcar un amplio rango de temperaturas y humedades en este tipo de estudio de los sistemas film LDPE - espuma de polietileno. Además se trata de condiciones ampliamente utilizadas en automoción.

A continuación y al igual que en el apartado anterior, se cuantificará la respuesta mecánica resistente de las uniones adhesivas tras el proceso de envejecimiento en condiciones controladas mediante el ensayo de pelado en T o “*T-peel test*”, para muestras de laminados obtenidas en las dos condiciones optimizadas del tratamiento de plasma corona, extrayéndose las muestras cada tres días.

En definitiva, la presente investigación está estructurada en seis grandes bloques, todos ellos con una componente de investigación aplicada muy elevada.

El primer bloque se centra en el estudio de la influencia de la potencia del plasma corona en la mejora de la humectabilidad en la superficie de los films poliméricos. En este caso, se puede lograr un beneficio a nivel industrial ya que se va a determinar la

potencia óptima de proceso para llevar a cabo el tratamiento con plasma corona. Por su parte, en el segundo bloque se pretende determinar la homogeneidad del tratamiento en función de la amplitud y del tiempo, o lo que es lo mismo, la reproducibilidad del tratamiento a lo largo de todo el film de LDPE tratado. En el siguiente bloque, se evalúa la durabilidad del tratamiento con plasma corona a través del estudio del proceso de envejecimiento de las muestras tratadas en diferentes condiciones. A su vez, en el bloque cuarto se introduce la velocidad de paso como nueva variable y se pretende estudiar la influencia de la misma para las potencias de trabajo optimizadas. Posteriormente, en el siguiente bloque se analiza la importancia del tiempo de curado del adhesivo y se lleva a cabo la caracterización mecánica de los laminados film LDPE – espuma de polietileno para determinar su resistencia. Finalmente, en el sexto bloque se determinará su durabilidad a través del estudio del proceso de envejecimiento o “aging” de los laminados de LDPE con espuma de polietileno reticulado.

La estructura de la investigación que se llevará a cabo se refleja en la siguiente tabla junto con los objetivos que cubren cada uno de los bloques, así como las técnicas que se utilizarán en cada una de las fases para determinar la consecución de dichos objetivos.

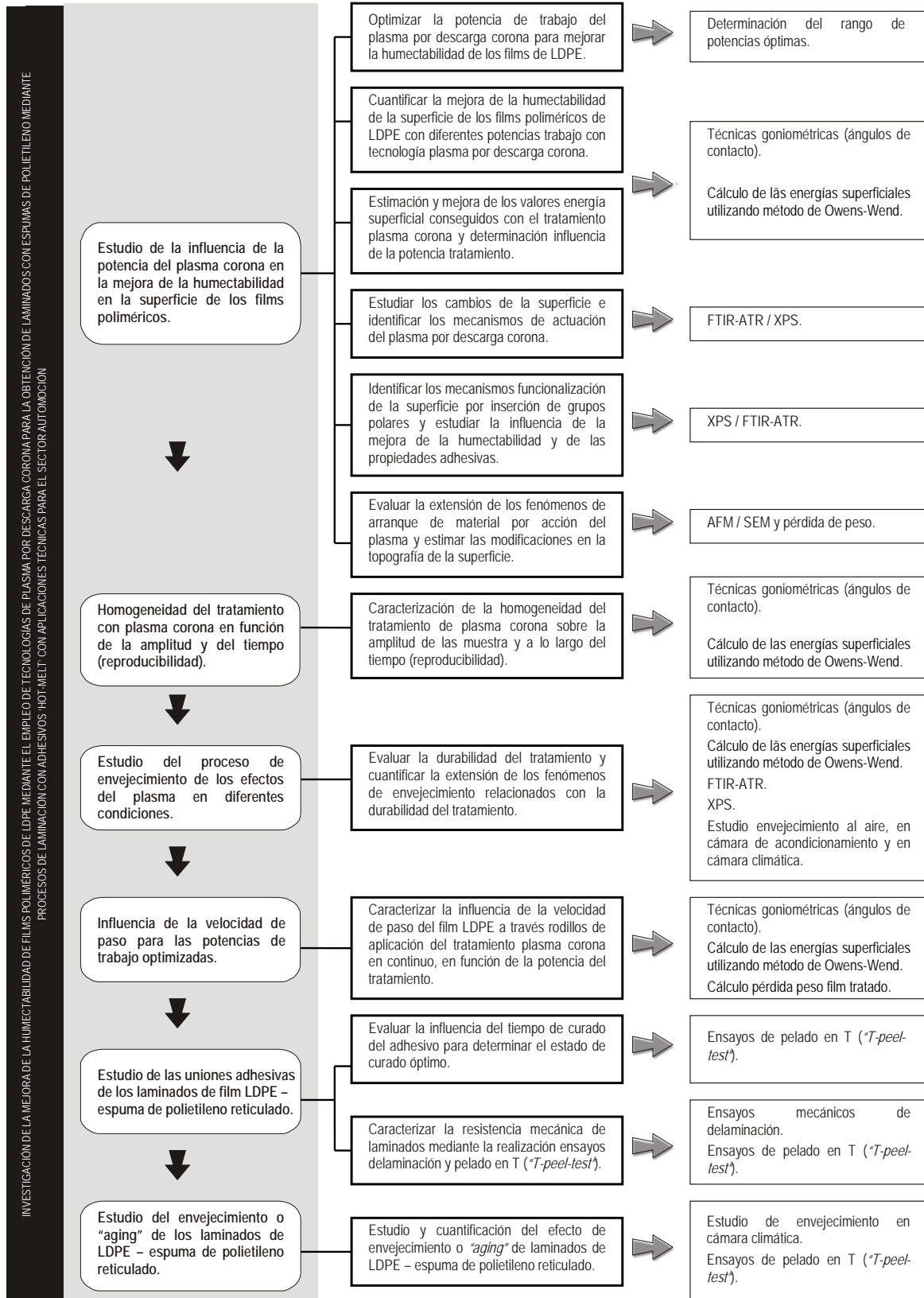


Figura II. 2.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

III. Experimental

1. Materiales.

1.1. Film de polietileno de baja densidad (LDPE).

El film empleado en este trabajo de investigación es un film de polietileno de baja densidad (LDPE) con flexibilidad mejorada debido a la presencia de EVA (copolímero de etileno-acetato de vinilo) con un espesor de 50 μm y una densidad de 0,92 g cm^{-3} . Este film fue suministrado por la empresa Logoplast (Logoplast S. L., Cocentaina, España).

1.2. Espuma de polietileno reticulado (LDPE).

El material espumado que se ha utilizado en el presente estudio es una espuma poliolefínica de polietileno reticulado con cierto carácter termoplástico y que ha sido suministrado por la empresa Trocellen Ibérica (Trocellen Ibérica, S. A., Alcalá de Henares, España). Su estructura interna es de celda cerrada lo que le aporta bajos niveles de absorción y de transmisión de agua, ninguna absorción de polvo y buen comportamiento frente al impacto.

Su estructura molecular entrecruzada permite un amplio rango de temperaturas de trabajo, buena resistencia química y buena estabilidad frente a agentes atmosféricos y radiación UV. Además, la composición poliolefínica juega un papel importante en el reciclado.

Este tipo de espumas poliolefínicas entrecruzadas encuentran aplicaciones en la industria del automóvil. Los materiales requeridos para estas aplicaciones generalmente incluyen una baja expansión térmica, una elevada estabilidad térmica y unas buenas propiedades mecánicas. Otra gran ventaja que ofrecen los compuestos espumados es la elevada reducción de material, densidad y costes.

Las propiedades físicas y químicas más importantes de la espuma Trocellen PE se detallan en la Tabla III. 1.1.

Tabla III. 1.1. Datos técnicos de la espuma poliolefínica Trocellen PE Grado comercial utilizada.

Punto de fusión	105 - 110°C
Punto e inflamación	420 - 440°C
Temperatura de ignición	430 - 450°C
Densidad	0,025 - 0,030 g cm ⁻³
Solubilidad en agua	No es soluble
Características químicas	Espuma de poliolefina reticulada, contiene pequeñas cantidades de retardantes de llama, biocidas y pigmentos coloreados

1.3. Adhesivo de poliuretano reactivo (PUR).

El adhesivo que se ha utilizado es un poliuretano reactivo, suministrado por Bostik Findley (Bostik España S. A., Rubí, España), empleándose el grado comercial del producto SUPERGRIP 9238. Este adhesivo es un prepolímero 100% reactivo de base poliuretano, monocomponente y sin disolvente. Después de reactivado es muy flexible y resistente. El SUPERGRIP 9238 da unos excelentes resultados en el laminado de materiales flexibles, tejidos, plásticos tales como PVC o membranas y films de PU, no tejidos, espumas sintéticas, etc.

Para su aplicación en la obtención de laminados del presente trabajo, el adhesivo se precalienta a 100°C durante 45 minutos antes de depositarlo en la laminadora *Hot-Melt*.

Las características técnicas más importantes del adhesivo de poliuretano reactivo se detallan en la Tabla III. 1.2.

Tabla III. 1.2. Datos técnicos del adhesivo de poliuretano empleado, Supergrip 9238

Aspecto	Amarillo claro, pasta viscosa
Temperatura recomendada de proceso	100 - 110°C
Viscosidad Thermosel (20 rpm, 110°C)	10000-15000 mPa.s
Rango temperatura/humedad de reactivación	>25°C y 60-90% humedad
Densidad (23°C)	1,10 g cm ⁻³
Tiempo de curado	2 - 3 días
Cantidad de adhesivo a aplicar	2 - 60 g m ⁻²

2. Métodos y procedimientos.

2.1. Tratamiento con plasma por descarga corona.

El tratamiento corona es una de las principales técnicas existentes para generar plasma a partir de la ionización de gas atmosférico, consistente en una descarga eléctrica sobre la superficie del sustrato textil o film polimérico, apareciendo una especie de filamentos eléctricos visibles característicos, modificándola de tal manera que permite un buen anclaje de adhesivos o tintas y, por añadidura, de cualquier tipo de líquido, lo que se traduce de manera general en un incremento notable de las propiedades humectantes e hidrofílicas del material.

El equipo de tratamiento corona consiste básicamente en una fuente de alta frecuencia, un transformador de alto voltaje y una estación de tratamiento. La estación de tratamiento está formada por un cilindro de metal, cubierto por una capa de material aislante que funciona como un electrodo, y otro electrodo paralelo a éste (separados cierta distancia, siendo la más habitual entre 1 y 3 mm).



Figura III. 2.1. Equipo de tratamiento Corona adquirido por AITEX. Modelo NCB-300-ME, de FABRILEC, S.L.

La ionización del gas generador de plasma (en este caso el aire, con una composición aproximada de 79% N_2 y 21% O_2) provoca la formación de especies reactivas que interaccionan con la superficie del material tratado, sustituyéndose ciertos grupos de la superficie por dichas especies reactivas. Esta sustitución a nivel atómico, que no cambia las propiedades mecánicas ni térmicas del material, proporciona aumentos notables en el carácter polar y adhesivo del sustrato tratado, con el consecuente aumento de la energía superficial y creando condiciones más propicias para que sustancias tales como agua, tintas o adhesivos se fijen correctamente.

Cuando el sustrato está listo para ser tratado, se hace pasar entre ambos electrodos y se aplica al mismo tiempo una gran caída de voltaje entre éstos, lo cual produce la ionización del aire circundante y la formación del efecto corona. Los radicales libres y diversas especies reactivas formadas en el aire ionizado interactúan con la superficie del sustrato, propiciando su oxidación y activación superficial.

La posibilidad de trabajo en continuo es una de las grandes ventajas con que cuenta esta técnica de tratamiento superficial, pudiéndose alcanzar elevadas velocidades de tratamiento de materia.

2.1.1. Propiedades y características del equipo.

El modelo NCB-300-ME del proveedor Fabrilec (Fabrilec, S. L., Valencia, España) es una estación de trabajo para superficies poliméricas de amplias posibilidades y que permite el tratamiento a una cara, con multielectrodos segmentados con el fin de obtener el máximo rendimiento.

Es capaz de tratar diversas superficies textiles, estando totalmente asegurado el tratamiento óptimo de PP no conductores y PE. Las principales propiedades del equipo son:

- Ancho de trabajo de hasta 30 mm.
- Velocidad de trabajo: hasta 250 m min⁻¹.
- Apertura neumática.
- Electrodo protegidos con acceso fácil y seguro.
- Apertura máxima para facilitar el pasaje del film.
- Finales de carrera con seguridad positiva.
- Extracción del ozono en el interior de la estación.
- Transformador de alta tensión alojado en la estación.



Figura III. 2.2. Detalle de los rodillos del equipo de tratamiento corona.

El equipo está compuesto por tres módulos principales, los cuales se enuncian a continuación, junto con sus principales propiedades:

e) Transformador de alta tensión.

Se encuentra alojado en el interior de la estación y se dispone aislado por medio de aceite dieléctrico de alta tensión. Se halla encapsulado en una carcasa metálica para mayor seguridad.

f) Estación de tratamiento tipo NCB-300-ME.

- Paso horizontal y tratamiento a una cara.
- Para lámina de 250 mm.
- 1 rodillo de aluminio de diámetro 166 mm, siliconado.
- 2 rodillos de aluminio de diámetro 100 para el pasaje del material.
- 1 electrodo segmentado de 10 puntas, ancho de segmento 5 mm protegido y desplazables por un sistema neumático.
- Detección de presencia de puertas abiertas o estación abierta por medio de interruptores de seguridad mecánicos (seguridad positiva).
- 3 m de manguera apantallada con un conector para la conexión de las señales entre el generador y la estación.
- Control electrónico del giro de los rodillos, para la desconexión del tratamiento por paro, destensado, etc. Detector por sensor inductivo.

- Extracción del ozono del interior de las protecciones. Ventilador centrífugo de media presión de $24 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.
- Carenado de acero inoxidable.

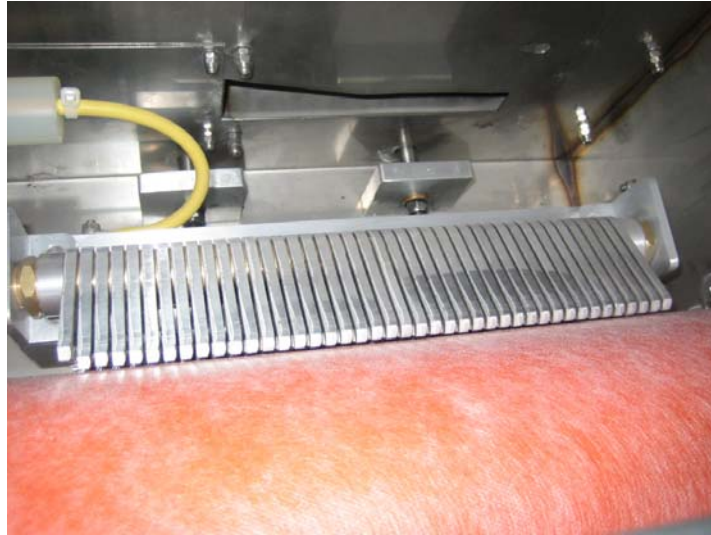


Figura III. 2.3. Detalle de los electrodos del equipo de plasma por descarga corona.

g) Generador por efecto corona MOD. GF-100.

- Potencia de tratado: hasta 1 Kw. (Regulable linealmente y sin escalas. Aumento de la misma de forma progresiva).
- Frecuencia de trabajo: de 30 a 20 KHz.
- Ruido acústico: Menor de 50 dB (inaudible).
- Alto rendimiento del convertidor.
- Protección de entrada mediante interruptor térmico.
- Equipo ELECTRÓNICO A SEMICONDUCTORES (IGBT'S).
- Sistema de autochequeo permanente.
- Alarmas con señalización independiente. Entre otras:
 - Falta de alimentación.
 - Aviso de alta temperatura (cuando la temperatura interna supera los 80°C).
 - Bloqueo de electrodo ante cualquier electrocircuito.
 - Aviso de electrodo abierto.
 - Aviso de apertura de puerta.

2.2. Laminadora “Hot-Melt”.

Para la elaboración de los laminados espuma/film polimérico tratado con plasma se utilizó un equipo a escala laboratorio fabricado por la casa Schaetti (Schaetti AG, Wallisellen, Suiza) y que permite tanto aplicar recubrimientos como laminar substratos mediante la tecnología “Hot-Melt”.

La máquina utiliza cilindros grabados como sistema de aplicación y adhesivos termoplásticos (EVA, PA, PES) o reactivos (PUR) como productos de pegado, los cuales se depositan en un depósito (vasca racla) donde funden por acción de la temperatura. Los cilindros son fácilmente intercambiables y el grabado de cada uno de ellos determina la cantidad (g m^{-2}) depositada sobre el substrato. Además dispone de un regulador de velocidad que permite lograr recubrimientos entre 2 y 100 g m^{-2} .

La anchura de trabajo puede ajustarse desde 5 mm hasta 250 mm máximo y el diámetro del rodillo no puede superar los 400 mm, con el fin de evitar roces. El calentamiento de los rodillos grabados se realiza eléctricamente, y también se dispone de un sistema de precalentamiento por infrarrojos (IR) de regulación continua.

Los parámetros de elaboración de los laminados con los diferentes films y la espuma poliolefínica se describen en la siguiente tabla (Tabla III. 2.1), en lo referente a velocidades (V), presiones (P) y temperatura (T).

Tabla III. 2.1. Parámetros de laminación utilizados.

T vasca racla (°C)	T cilindro gravado (°C)	V cilindro gravado	V cilindro contacto	P cilindro contacto (bar)	P cilindro calandra (bar)
140	120	Sincronizado: 6 m min^{-1}		2	2



Figura III. 2.4. Laminadora *Hot-Melt* empleada para elaboración de laminados espuma film.

2.3. Envejecimiento en aire, cámara de acondicionamiento y cámara climática.

Para el envejecimiento de los films de LDPE, se utilizaron tres tipos de envejecimiento:

- Al aire y en condiciones ambientales.
- En cámara de acondicionamiento a una temperatura de 23°C y 50% de humedad relativa.
- En cámara climática a 50°C de temperatura y 40% de humedad relativa.

Para poder controlar las condiciones de temperatura y humedad relativa, se utilizó una cámara CTS modelo C-70/1500 (CTS GmbH, Hechingen, Alemania). Este equipo se empleó para someter las probetas a unas condiciones de temperatura y humedad determinadas, durante un cierto periodo de tiempo.



Figura III. 2.5. Cámara climática empleada para el envejecimiento de los laminados espuma/film.

2.4. Medición de ángulos de contacto estáticos.

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 substratos se mide a través del ángulo de contacto (θ) entre el líquido y la superficie del sólido. La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional: el ángulo de contacto decrece al aumentar la energía superficial.

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. (Tabaliyov and Svirachev 2007)

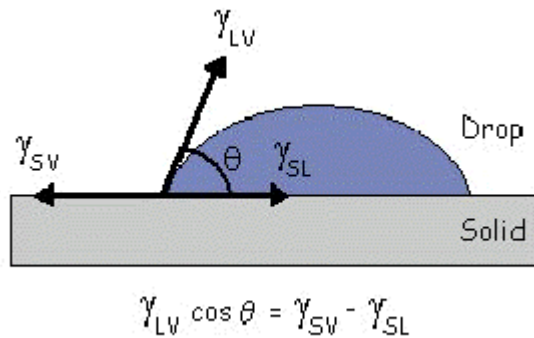


Figura III. 2.6. Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida.

En el caso de realizar los ensayos con agua, que suele ser lo habitual, si el ángulo de contacto es muy pequeño, es que el substrato es hidrofílico, por el contrario, cuando el ángulo de contacto tiene un valor elevado, indica que el substrato es muy hidrofóbico. Cuando el valor del ángulo de contacto es igual a cero, significa que el substrato es 100% hidrofílico, que presenta una mojabilidad total.

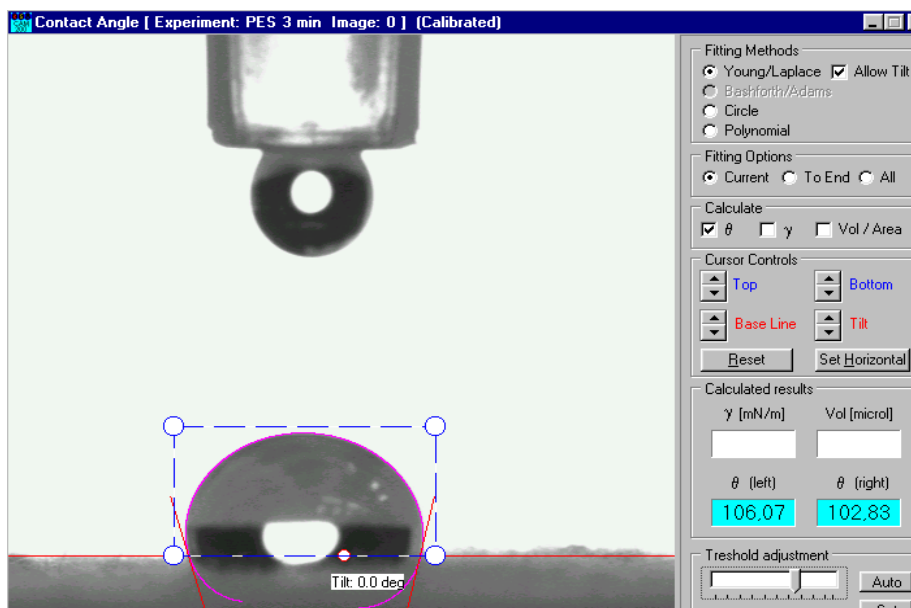


Figura III. 2.7. Cálculo del ángulo de contacto de una gota de agua sobre un tejido con un acabado hidrófobo. $\theta = 104.8^\circ$.

La evaluación de los films 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. Para valores de ángulo de contacto bajos se tendrá una buena humectabilidad, en principio buena adhesión y unos valores de energía superficial elevados.

Para la evaluación de la humectabilidad y envejecimiento se ha utilizado un equipo de medición de ángulos de contacto KSV modelo CAM 200 goniometer (KSV Instruments, Helsinki, Finlandia), con el que se ha podido evaluar cuantitativamente el grado de hidrofiliidad de las muestras de film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona.



Figura III. 2.8. Equipo “Contact Angle” KSV, modelo CAM 200, empleado para la medición de ángulos de contacto.

Como puede observarse en la figura anterior, el equipo en sí consta principalmente de una cámara con todos sus accesorios (zoom, control del diafragma, etc.), la cual tiene una salida de vídeo que está conectada directamente a un PC y a través de la pantalla se emite la señal captada por esta. Frente a la cámara se observa la fuente de luz y los elementos electrónicos que integran la unidad, así como la jeringa dosificadora y el portaprobetas, ambos accesorios disponen de toda una serie de ajustes de nivel verticales y horizontales, con el fin de posicionarlos correctamente alineados, 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 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.

Las características técnicas del equipo de medición de ángulos de contacto empleado son las que se detallan en la Tabla III. 2.2.

Tabla III. 2.2. Características técnicas del equipo “Contact Angle” KSV, modelo CAM 200 utilizado.

Fuente de luz	Estroboscópica y monocromática. LED.
Intervalo frames	40 s – 1000 s.
Dosificador	Manual.
Ensayos disponibles	Ángulo de contacto (estático o dinámico), tensión superficial/interfacial mediante el método “ <i>pendant drop</i> ”.
Métodos de cálculo de ángulos	Young-Laplace, circular y polinomial.
Métodos de cálculo de energías superficiales	Zisman (tensión superficial crítica), Fowkes (media geométrica), Wu (media armónica), Van Oss (ácido/base).

Mediante este equipo se obtiene una medida de la capacidad de absorción o hidrofiliadad de un líquido determinado por un sólido (en este caso láminas poliméricas de LDPE) 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 $\pm 3\%$

Las características de los líquidos empleados en la medición de ángulos de contacto se muestran en la Tabla III. 2.3.

Tabla III. 2.3. Características de los diferentes líquidos empleados en la medición de ángulos de contacto para la determinación de la energía superficial de film de LDPE.

Líquido	γ_L^d (mJ m ⁻²)	γ_L^p (mJ m ⁻²)	γ_L (mJ m ⁻²)
Agua	22,0	50,2	72,2
Glicerol	34,0	30,0	64,0
Diiodometano	48,5	20,3	50,8
Formamida	32,3	26,0	58,3

2.5. Cálculo de energías superficiales (SSE).

La energía superficial, también llamada tensión superficial, es un valor característico para la interacción de la superficie de una fase condensada (sólida o líquida) con el ambiente que lo rodea, expresado en dynas cm^{-1} , mN m^{-1} o mJ 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. ^(Shenton and Stevens 2001 b)

Es posible estimar los valores de la energía superficial de sólidos con la medición de los ángulos de contacto mediante el empleo de diferentes líquidos de prueba sobre las componentes polares y no polares empleando ecuaciones y modelos matemáticos.

La medida de ángulos de contacto es la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material.

Existen varios métodos para determinar la energía superficial de los materiales. Uno de los que eran más empleados es el de la tensión superficial crítica o método de Zisman. No obstante, el método de Zisman no contempla la diferente naturaleza de las interacciones que tienen lugar en la entrecara entre sólido y líquido. Otros métodos consideran las componentes dispersiva (no polar) γ_s^d y polar γ_s^p de la energía superficial γ_s . Algunos métodos se describen a continuación:

a) Good y Grifalco.

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

b) Fowkes.

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

c) Owens y Wendt. ^(Zenkiewicz 2006 a)

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

d) Wu.

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

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

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

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. Es posible obtener los valores de energía superficial con sólo dos líquidos.^(Fowkes 1968; Owens and Wendt 1969; Fowkes, McCarthy et al. 1980) No obstante en este trabajo se han empleado 4 líquidos de ensayo con constantes polares y dispersivas muy distintas para obtener un buen ajuste que permita calcular la energía superficial de forma adecuada.

La expresión para representar gráficamente una ecuación del tipo $y = a + bx$ es la siguiente:

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

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 superíndices d y p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación matemática, del tipo $y = a + bx$. Así, puede representarse $(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_l (1 + \cos \theta) / (\gamma_l^d)^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(\gamma_s^p)^{1/2}$ mientras que aquel punto del eje "y" que intercepte a dicha recta será $(\gamma_s^d)^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes.

3. Técnicas experimentales.

3.1. Técnicas espectroscópicas.

Una característica esencial de la generación de plasma corona es su relativamente alta densidad de especies reactivas, tanto de especies neutras como eléctricamente cargadas. Dentro de las primeras debemos considerar los átomos y moléculas distribuidas en los diferentes estados excitados atómicos y moleculares. Entre las partículas cargadas que se generan 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, son los electrones o partículas ligeras los llamados a jugar el papel determinante en el plasma por cuanto que son los responsables de la activación o funcionalización de la superficie del sólido, generando por medio de esta interacción nuevas especies reactivas polares en el material polimérico.

Distintas técnicas experimentales pueden emplearse 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. Entre estas técnicas experimentales destacan las dos que van a comentarse en este apartado, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).^(Aragon, Madurga et al. 2002)

3.1.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La técnica XPS también es conocida por el acrónimo ESCA “*electron spectroscopy for chemical analysis*” que indica claramente el uso de esta herramienta para análisis químico. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.^(Massines, Gherardi et al. 2005)

Esta técnica se basa en la medida de la radiación o partículas que emite el sólido cuando es irradiado por partículas pesadas tales como los rayos X. Las partículas analizadas son electrones emitidos o dispersados por la muestra como consecuencia de su excitación con la radiación. Una característica de esta técnica es su sensibilidad a la superficie. La técnica XPS explota el efecto fotoeléctrico para obtener información de la composición química y de la estructura de una superficie.

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ($\leq 1,5$ keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. (Kaba, Essamri et al. 2006)

Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Debido a ello, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios a través de XPS.

En definitiva, XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial. No solo se puede cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de ligadura). (Borcia, Anderson et al. 2003)

Este tipo de análisis espectroscópico se usa en investigación, desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad en fabricación. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta varios nm de profundidad. Es posible saber la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La sensibilidad depende de cada elemento en particular. El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de una determinada capa así como el estado de oxidación de los elementos que la forman. (Lei and Liao 2001 b)

Las aplicaciones de la técnica se pueden resumir en los siguientes campos:

- Caracterización de polímeros y adhesivos.
- Mapas químicos de composición de materiales.
- Catálisis heterogénea.
- Análisis de aceros y otras aleaciones.
- Caracterización de circuitos electrónicos.
- Fenómenos de corrosión y estudio de soldaduras.
- Caracterización química de superficies de sólidos en general.

Los análisis XPS de las diversas muestras de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona fueron realizados con un equipo VG-Microtech Multilab empleando radiación Mg K α (1253,6 eV) de un par anódico, con modo constante de análisis energético y una energía de paso de 50 eV.^(Kavc, Kern et al. 2000) La presión de la cámara de análisis se mantuvo en $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. La regulación de la escala de energías de ligadura se efectuó a partir de la transición C (1s) a 284,6 eV. La exactitud de los valores de energía de enlace fue $\pm 0,2$ eV. Los valores de energía de enlace se obtuvieron a partir del programa Peak-fit implementado en el software de control del espectrómetro XPS.

3.1.2. Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).

Uno de los métodos más sencillos para obtener información sobre la estructura de un material polimérico es mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja. Esta técnica permite registrar el espectro infrarrojo del material, el cual 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.^(Ruddy, McNally et al. 2006)

Un espectro infrarrojo se obtiene cuando una muestra absorbe en la región del espectro electromagnético del infrarrojo. Cuando un material absorbe en determinado rango presenta una banda de absorción en ese rango, mientras que si la banda es muy estrecha se denomina pico de absorción. Cada una de las bandas o picos de absorción se atribuyen a un grupo característico presente en la estructura del material.^(Kusano, Mortensen et al. 2007) El área encerrada por el pico está relacionada de forma directa con la cantidad de grupos que absorben para un determinado número de onda. La posición de los diferentes picos atribuibles a distintos grupos presentes en la estructura permite conocer en gran parte la estructura del material.

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. A temperatura ambiente, todas las moléculas se encuentran a un nivel electrónico y vibracional normal. La absorción de un fotón (energía) provocará un cambio en el estado vibracional de las moléculas, puesto que la energía de la radiación IR es similar a la energía vibracional.^(Vinogradov and Lunik 2005)

Esta absorción de energía excita los enlaces intermoleculares y no los electrones, provocando movimientos de tensión (simétricos y/o asimétricos) y de flexión (tijera, aleteo fuera del plano, giro respecto al carbono y/o “rocking”, moviéndose adelante y atrás) en dichos enlaces.

VIBRACIONES DE TENSIÓN

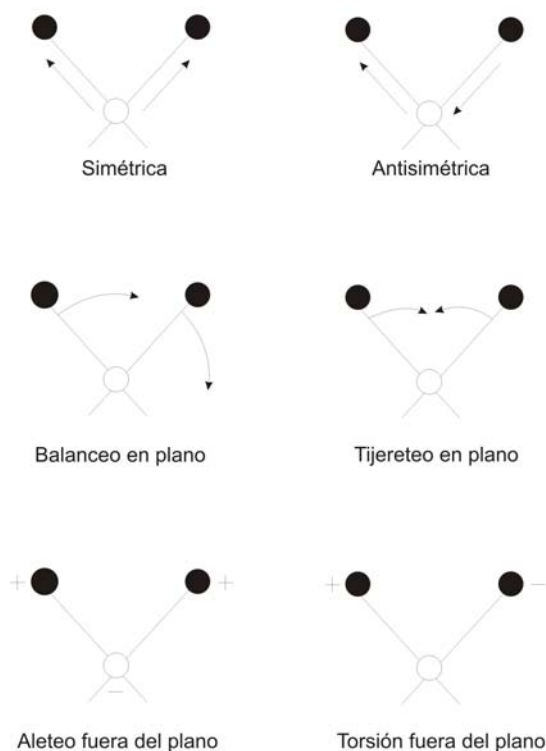


Figura III. 3.1. Representación esquemática de algunos tipos de vibraciones de tensión y flexión.

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 corona sobre films poliméricos. ^(Chen 2003)

Por último, hay que señalar que antes de cualquier identificación con la técnica IR debe hacerse un “background” (ensayo sin muestra) para eliminar las interferencias del aire (O₂, CO₂, vapor de agua, etc.). Después, ya se podrán analizar correctamente las muestras. Una vez obtenidos los espectros deberán compararse entre sí, tratando de identificar los picos significativos de cada muestra y qué especie molecular corresponde con cada pico.

Dado que la espectroscopía infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación, las posibles aplicaciones de esta técnica son innumerables. Sin embargo, a continuación se citan algunas de las aplicaciones más importantes:

- Caracterización e identificación de materiales:
 - Polímeros y plásticos.
 - Sólidos inorgánicos (minerales, catalizadores, materiales compuestos, etc.).
- Análisis de productos farmacéuticos y de síntesis.
- Análisis de contaminantes.
- Ciencia forense (identificación).
- Biomedicina (análisis de tejidos).
- Conservación artística (análisis de pigmentos, materiales utilizados, etc.).
- Industria del reciclaje (identificación de materiales poliméricos).
- Agricultura y alimentación (IR cercano).
- Seguimiento de procesos químicos:
 - Polimerizaciones, curado, reticulaciones, etc.
 - Reacciones catalíticas.

En el campo de los materiales poliméricos, la espectroscopía FTIR con sistema ATR (reflectancia total atenuada) permite el análisis no destructivo de muestras en forma sólida y líquida, así como su comportamiento térmico hasta 200°C, con requerimientos mínimos de cantidad de muestra.

El análisis infrarrojo, empleado para evaluar los cambios químicos inducidos por el tratamiento con plasma sobre los films poliméricos de LDPE, se efectuó con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum BX (Perkin Elmer España S.L., Madrid, España) equipado con un accesorio ATR. Para cada una de las muestras se fijaron 150 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

3.2. Técnicas microscópicas.

Si en el apartado anterior se exponían técnicas analíticas mediante las cuales se pueden identificar los cambios a nivel químico de los films poliméricos tratados con plasma, en este punto van a exponerse aquellas técnicas empleadas 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. (Kucherenko, Kohlert et al. 2006 b)

3.2.1. 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. (Wang, Wang et al. 2008)

A través del microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla.

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.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos comunes. Disponen de un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, creando una imagen aumentada. Se utiliza un sistema de lentes electromagnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas

características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. ^(Verpoort, Draude et al. 2006)

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, destacando las siguientes:

- Observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos.
- Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
- Electrodepósitos.
- Adherencia fibra-matriz de polímeros.
- Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
- Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
- Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.
- Estudio de moléculas.

Para la observación y estudio de la morfología general y la rugosidad superficial de los films poliméricos de LDPE tratados con plasma durante diferentes tiempos se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Jeol JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA). Como paso previo a la observación de la muestra en el microscopio electrónico, y al tratarse de materiales no conductores, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de 5-7 nm, en condiciones de vacío.

Tabla III. 3.1. Principales características del microscopio electrónico JEOL JSM - 6300.

Modos de imagen.	Electrones secundarios y retrodispersados.
Voltaje de aceleración.	0,5 hasta 30 kV.
Aumentos.	5x hasta 300.000x.
Fuente.	LaB ₆ .
Resolución.	3 nm.
Vacío.	10 ⁻⁵ .

3.2.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Esta técnica microscópica es todavía más sensible que la microscopía electrónica. (Foldes, Toth et al. 2000)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewton. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm de longitud.

La forma en la que trabaja un equipo de análisis AFM está ilustrada en la imagen de la Figura III. 3.2. El detector del equipo AFM trabaja llevando la punta del *cantilever* en contacto con la superficie de la cual va a hacer la imagen. Una fuerza iónica de repulsión aplicada desde la superficie a la punta dobla el *cantilever* hacia arriba. La cantidad de deformación, medida por un punto láser, se refleja en un fotodetector y se puede usar para calcular la fuerza. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el equipo de AFM. (Jones, Strobel et al. 2005)

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

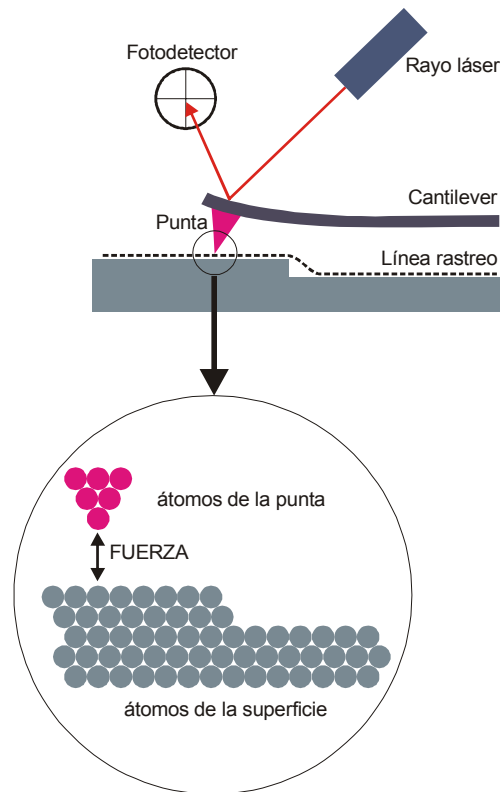


Figura III. 3.2. Representación esquemática del funcionamiento de un detector del equipo de AFM.

El AFM tiene un potencial mucho más amplio y más aplicaciones porque se puede utilizar para realizar imágenes de cualquier superficie conductiva o no. El número de aplicaciones para AFM ha crecido desde que fue inventado a mediados de la década de los 80 y ahora incluye varios campos de la nanociencia y nanotecnología. Esta técnica brinda la oportunidad de ver y entender procesos que ocurren a nivel molecular, lo cual aumenta la comprensión de cómo trabajan los sistemas estudiados y puede llevar a nuevos descubrimientos en varios campos. Estos incluyen las ciencias de la vida, la ciencia de los materiales, electroquímica, polímeros, biofísica, nanotecnología o biotecnología, entre otros. (Esená, Riccardi et al. 2005)

La técnica permite efectuar la caracterización nanoestructural de materiales de naturaleza muy diversa (cerámicas, polímeros, metales, etc.). En el trabajo que nos ocupa, la microscopía de fuerza atómica AFM se empleó para determinar la topografía y rugosidad superficial de las muestras tratadas con plasma. El análisis AFM se hizo con un equipo Multimode AFM equipado con un nanoscopio IIIa ADCS controller (Veeco Metrology Group, Cambridge, Reino Unido) y un *cantilever* de silicio (NanoWorld Pointprobe ® NCH) con una fuerza constante de 42 N m^{-1} y una frecuencia de resonancia de 320 kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad *root mean square* (R_{rms}) en una dimensión de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

3.3. Otras técnicas de ensayo.

3.3.1. Determinación de la pérdida de peso por arranque de material.

Una manera de cuantificar de forma sencilla y con unos resultados fácilmente interpretables la acción del tratamiento de plasma sobre los films poliméricos es la pesada de las diferentes muestras tras la exposición al plasma por el tratamiento de descarga corona.

De hecho, es el arranque de material que provoca el plasma sobre la superficie de films poliméricos el que hace que se favorezca en cierta manera la humectabilidad y la capacidad de adhesión. Este mecanismo, conocido comúnmente como la 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 adhesión del polietileno. ^(Hopfe and Sheel 2007)

Esta sencilla caracterización se efectuó por pesada antes y después de la exposición al plasma de cada una de las muestras. Se tuvo especial cuidado en la manipulación de dichas muestras para que ningún tipo de contaminación afectase al resultado de las pesadas, ya que la diferencia de peso entre muestras tratadas y no tratadas puede llegar a ser del nivel de miligramos (o incluso menor).

Se trabajó con muestras de 10 x 10 cm, de manera que fueran fácilmente manipulables. Las pesadas se realizaron empleando una balanza analítica Mettler Toledo Classic Light AL104 (Mettler Toledo S. A. E., L'Hospitalet de Llobregat, España) con capacidad de pesar hasta 0,1 mg (décimas de miligramo), manipulando las muestras mediante pinzas.

Tras calcular la diferencia de peso inicial y final también se calculó el ratio de pérdida de peso ($\mu\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$), con lo que se tiene una idea de la eficacia del tratamiento con plasma a la hora de incrementar la rugosidad superficial del LDPE.

Las características técnicas más relevantes del equipo analítico de pesada empleado aparecen reflejadas a continuación.

- Resolución: 0,1 mg.
- Carga máxima: 210 g.
- Linealidad: 0, 2 mg.

- Ajuste automático con pesa externa.
- Pesaje dinámico.
- Unidades de pesada seleccionables: g, kg, mg, ct, lb, oz.

3.3.2. Ensayos de caracterización de uniones adhesivas.

La aplicación de plasma sobre materiales de naturaleza polimérica provoca un aumento de la humectabilidad. Este aumento de la humectabilidad, en el caso que se aplique algún tipo de sustancia adhesiva sobre el sustrato polimérico, puede ser aprovechado para la mejora de las capacidades adhesivas y para la elaboración de materiales multicapa.

La adherencia se basa en dos tipos de fuerzas-enlaces: las de Van der Waals y las uniones químicas. Las fuerzas de Van der Waals son la base de la adherencia y son fuerzas de atracción que actúan entre el adhesivo y el sustrato. Los enlaces químicos producen el tipo de adherencia más resistente. Estas fuerzas se desarrollan cuando el sustrato tiene grupos químicos que reaccionan con el adhesivo. Por otra parte, también existe un mecanismo mecánico que juega cierto papel en la adherencia; sin embargo, no suele ser el mecanismo primario.

Hay multitud de métodos estándar para evaluar el comportamiento de las uniones adhesivas. Tales métodos permiten predecir la resistencia de las uniones adhesivas frente a diferentes tipos de esfuerzos o diferentes condiciones de envejecimiento. Asimismo también existen normas sobre preparaciones superficiales para los distintos tipos de sustratos, nomenclatura y terminología, métodos de muestreo y presentación de resultados, etc. Estas normas son una herramienta indispensable para comparar y seleccionar las diferentes especies adhesivas en la fase de diseño. ^(Wolf 2007)

Una diferencia que tienen los ensayos mecánicos de adhesivos, frente a otros materiales como los metales o los polímeros como materias primas, es que son muy inusuales los ensayos de adhesivos en masa, donde lo que se ensaya es una pieza monolítica del adhesivo polimerizado. Así, bajo estas premisas, los ensayos mecánicos de uniones adhesivas más extendidos son los ensayos de tracción en uniones a tope, cizalla en uniones solapas, desgarro y pelado (este último en diferentes ángulos).

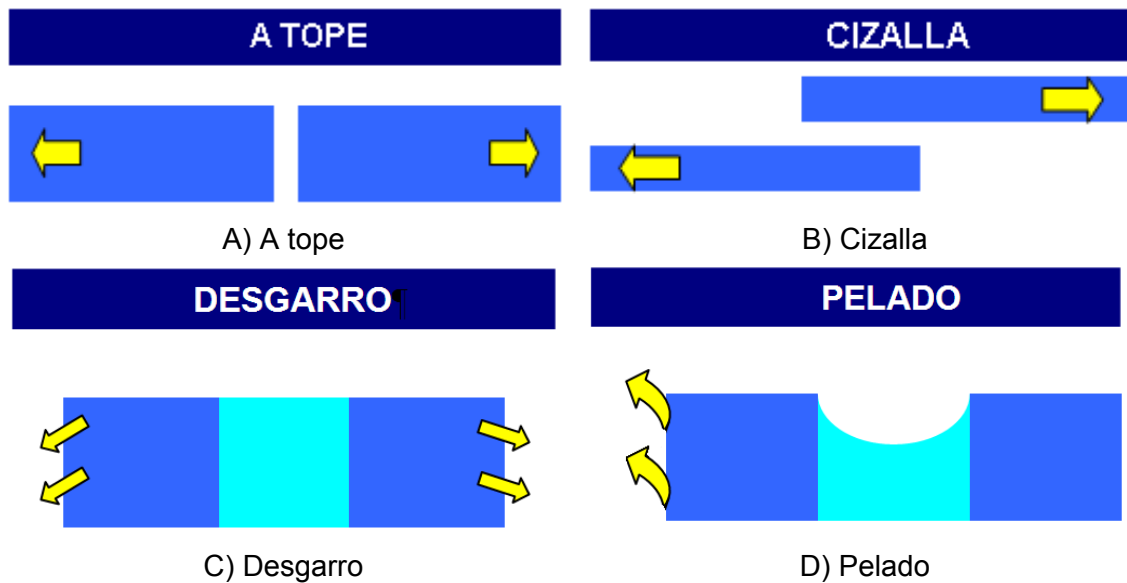


Figura III. 3.3. Representación esquemática de los distintos tipos de uniones.

El ensayo de caracterización seleccionado para evaluar la resistencia de los laminados espuma/film fue el de delaminado o pelado en T (*T-peel test*).^(Zhang, Tan et al. 2001) Este ensayo debe realizarse de manera general en un dinamómetro. Este equipo de medida se empleó para evaluar la resistencia al delaminado de las correspondientes probetas laminadas espuma/film. El modelo de equipo utilizado fue un Instron 4501 (Instron Ltd, High Wycombe Bucks, Reino Unido).



Figura III. 3.4. Dinamómetro Instron modelo 4501, empleado para los ensayos de delaminado.

Las probetas se sometieron a las condiciones impuestas por la norma UNE 40387, en la cual se describe el método que mide la fuerza necesaria para separar por tracción una capa de la otra. Las condiciones de ensayo y operación fueron las siguientes:

- Dimensiones de las probetas: 50 x 300 mm.
- Velocidad de ensayo: 100 mm min⁻¹.
- Distancia inicial entre mordazas: 50 mm.
- Probetas ensayadas: 3 - 4.
- Separación manual de un extremo, hasta 70 mm.
- Separación mediante el dinamómetro de 150 mm de la probeta.

IV. Resultados y discusión

1. Estudio de la influencia de la potencia del plasma corona en la mejora de la humectabilidad en la superficie de los films poliméricos.

1.1. Caracterización de los cambios de humectabilidad a través del tratamiento con plasma corona.

El tratamiento de la superficie de film de polietileno de baja densidad mediante plasma por descarga corona, permitirá la funcionalización de la misma contribuyendo al aumento de su hidrofiliidad. Este efecto se debe a la formación de radicales libres sobre la superficie tratada, debido a la interacción de las cadenas poliméricas con las especies ionizadas que ha creado el tratamiento con plasma por descarga corona y que proceden del aire.^(Grace and Gerenser 2003) Uno de los factores más importantes a determinar para la optimización del tratamiento de plasma y de la calidad de la superficie tratada, es la potencia de trabajo.

De esta forma, y puesto que la humectabilidad puede cuantificarse con mediciones de ángulo de contacto sobre film de polietileno de baja densidad tratado con distintas potencias de plasma por descarga corona, en la Tabla IV. 1.1 se observan los valores de ángulo de contacto obtenidos sobre la superficie del polímero en función de las potencias de trabajo utilizadas y con cuatro líquidos de medida distintos: agua, glicerol, diiodometano y formamida, seleccionados por sus distintas constantes polares, lo que permitirá más adelante determinar las energías superficiales de las muestras.^(Thurston, Clay et al. 2007)

Tabla IV. 1.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie de polietileno de baja densidad con diferentes líquidos de ensayo y diferentes potencias de trabajo.

Potencia (W)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	93,5	1,3	79,9	1,7	65,4	1,4	70,1	1,6
100	85,0	0,8	67,8	1,5	56,5	2,0	63,2	2,0
200	75,0	0,9	67,5	1,6	46,7	1,6	58,0	0,8
300	62,7	0,7	65,8	1,5	44,8	1,3	55,5	1,0
400	58,6	0,6	64,2	1,9	35,4	0,7	53,2	0,5
500	56,2	0,8	62,7	1,3	34,4	1,4	52,0	1,3
600	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
700	53,9	2,1	59,2	1,3	32,6	0,9	47,0	0,5

La representación gráfica de los resultados permite ver la diferencia de los valores de ángulos de contacto. Un análisis directo de la humectabilidad se mide a través del ángulo de contacto. Un valor pequeño del ángulo de contacto es esencial para una buena mojabilidad.

La Figura IV. 1.1 muestra la variación de los valores de ángulo de contacto sobre film de LDPE tratado con plasma corona desde la muestra no tratada hasta potencias de tratamiento de 700 W con aumentos progresivos de 100 unidades de potencia, y para diferentes líquidos de ensayo, que permite analizar la variación de la humectabilidad de la muestra tratada en función de la potencia del tratamiento.

Gráficamente se puede observar cómo, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido de ángulo presenta un valor mínimo de $51,4^\circ$ para 600 W de potencia de tratamiento, mientras que la muestra no tratada presentaba un valor de ángulo de $93,5^\circ$, lo que supone una importante reducción de alrededor del 45% respecto al valor inicial. El film de polietileno de baja densidad no tratado muestra una fuerte hidrofobicidad por su alto valor de ángulo de contacto. (Fang, Qiu et al. 2007)

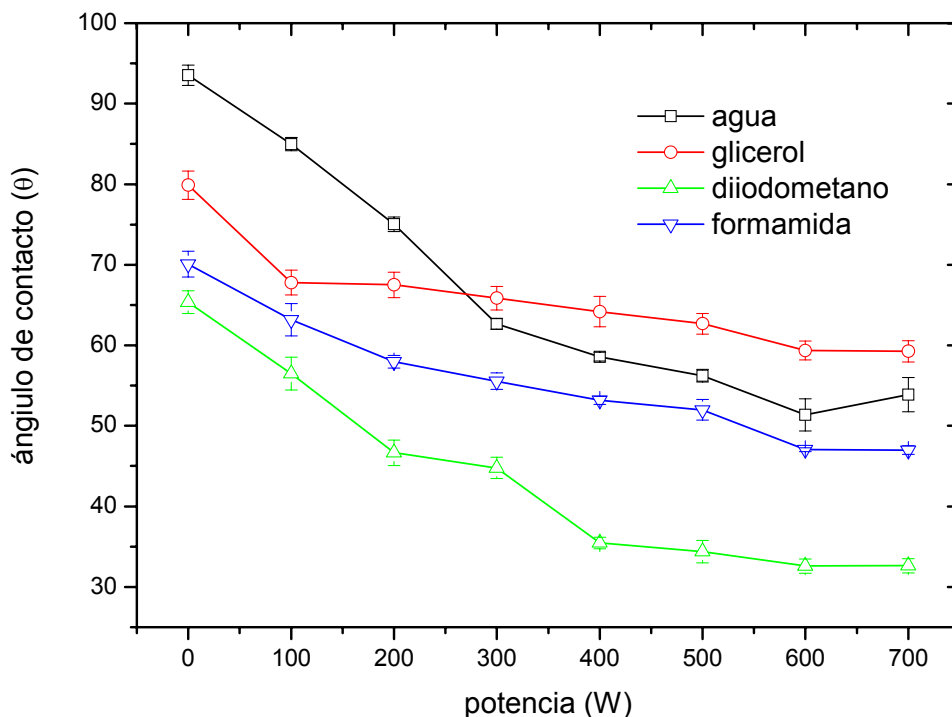


Figura IV. 1.1. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de polietileno de baja densidad para diferentes líquidos de ensayo en función de la potencia del tratamiento.

En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido es similar al anterior, como se observa en la Figura IV. 1.1. El ángulo de contacto varía entre $79,9^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de aproximadamente 59° para potencias de 600/700 W, un 26% de reducción respecto al valor inicial. De la misma forma, para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de ensayo, la variación es de $65,4^\circ$ para la muestra de film no tratada a $32,6^\circ$ como valor mínimo de ángulo de contacto correspondiente a 600 W de potencia de tratamiento, lo que representa disminuciones de cerca del 50%. (De Geyter, Morent et al. 2008)

Finalmente, en el caso de la formamida como líquido de ensayo, la tendencia en cuanto a la variación de ángulo de contacto respecto a las potencias de ensayo, presenta exactamente el mismo comportamiento que en los casos anteriores. Los máximos valores de ángulo corresponden a la muestra sin tratar, exactamente con un valor de $70,1^\circ$, y el valor mínimo de alrededor de 47° a altas potencias de tratamiento ensayadas, 600/700 W, lo que representa una reducción respecto al valor inicial del 33%.

La marcada disminución del ángulo de contacto en las muestras de film de polietileno de baja densidad tratadas con plasma corona en comparación con el comportamiento de las muestras de film no tratadas, muestra un marcado incremento de la humectabilidad provocado por el tratamiento, alcanzando los mejores resultados para potencias de tratamiento de 600 W, para los cuatro líquidos de ensayo utilizados, como se desprende del análisis de la Figura IV. 1.1., al representar gráficamente la variación de los ángulos de contacto medidos en función de las potencias utilizadas durante el tratamiento de plasma corona. A partir de estos resultados, se puede concluir que la potencia óptima de tratamiento corresponde a altos valores de la misma, concretamente a 600 W. Para mayores valores de potencia, 700 W, se observa una cierta tendencia a estabilizar o aumentar el valor de ángulo de contacto medido experimentalmente, y aunque todavía se mantengan en valores muy inferiores a los de la muestra sin tratar para los cuatro líquidos de ensayo utilizados, se observa visualmente sobre la muestra importantes signos de degradación. Por otra parte, las altas potencias utilizadas en el tratamiento de plasma corona sobre film de polietileno de baja densidad, por la agresividad que presentan al actuar sobre la superficie del film, dan lugar a un amarilleamiento de dicha superficie, consecuencia de la degradación producida sobre las muestras tratadas en estas condiciones.

La marcada disminución del ángulo de contacto en las muestras tratadas con plasma corona en comparación con el comportamiento de las muestras no tratadas, que significa un importante incremento de la humectabilidad, puede ser atribuido a la fuerte oxidación de la superficie. (Schneemilch and Quirke 2007) El oxígeno molecular presente en el aire, es activado, ionizado y disociado en la descarga durante el tratamiento dando lugar a especies oxidantes altamente reactivas que interaccionan rápidamente con la superficie del sustrato. Como consecuencia de esta oxidación, se produce un

importante aumento de la hidrofiliidad de la superficie tratada con plasma corona, efecto que se podrá corroborar más adelante mediante los datos obtenidos durante el análisis XPS de las mismas muestras.^(Zheng, Tang et al. 2004; Oosterom, Ahmed et al. 2006; Zhu, Otsubo et al. 2006 b)

Este estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite el cálculo de las energías superficiales de las distintas muestras utilizadas, a través de diversas teorías o modelos termodinámicos. El método utilizado en este trabajo es el de Owens-Wendt, que para estimar los valores de la energía superficial del film realiza una aproximación lineal de la expresión general para la energía superficial de Fowkes a partir de los ángulos de contacto para diferentes líquidos.^(Zenkiewicz 2006 a)

Los valores así obtenidos son los que se observan en la Tabla IV. 1.2 para las distintas potencias ensayadas durante el tratamiento de plasma corona sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad, analizándose los valores correspondientes a las componentes dispersivas (γ_S^d) y polares (γ_S^p) de la energía superficial de las muestras.

El análisis de la información representada en la Tabla IV. 1.2 permite analizar cómo la componente polar de la energía superficial presenta importantes incrementos, desde valores muy bajos de $2,6 \text{ mJ m}^{-2}$ correspondientes a la muestra sin tratar debido al carácter no-polar del LDPE, hasta valores de alrededor de 19 mJ m^{-2} , prácticamente incrementos del orden de 86,5%. Mientras que la componente dispersiva sufre variaciones desde 25 mJ m^{-2} para la muestra sin tratar a máximos de 29 mJ m^{-2} , y se mantiene prácticamente constante alrededor de 26 mJ m^{-2} sin afectarle prácticamente las potencias del tratamiento.^(Novak, Steviar et al. 2007; Samanta, Jassal et al. 2010)

Tabla IV. 1.2. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_S^p) y dispersiva (γ_S^d) de la superficie de LDPE para diferentes potencias de trabajo.

Potencia (W)	γ_S (mJ m^{-2})	γ_S^p (mJ m^{-2})	γ_S^d (mJ m^{-2})
0	27,6	2,6	25,0
100	33,3	4,5	28,8
200	36,6	7,3	29,3
300	38,7	14,3	24,4
400	41,6	14,7	26,9
500	42,7	16,1	26,6
600	45,5	19,1	26,4
700	45,0	17,4	27,6

Ello se debe a que el tratamiento de plasma corona produce un importante incremento de las contribuciones polares (γ_S^p) sobre el valor global de la energía superficial del sólido, mientras que las contribuciones no polares o dispersivas (γ_S^d) se mantienen en

valores prácticamente invariables para todo el rango de potencias analizado.^(Kwon, Tang et al. 2005) Mediante análisis más específicos, como la técnica XPS, se comprobará más adelante cómo efectivamente el efecto de la contribución polar de la energía superficial presenta mayores efectos debidos a la formación de especies polares sobre la superficie del film tratado con plasma corona.^(Selli, Mazzone et al. 2001 a) Mientras que las contribuciones no-polares o dispersivas, ligadas al efecto de rugosidad o ataque de la misma superficie del film tratado, no presentan prácticamente ningún efecto sobre la energía superficial de la muestra, porque como se analizará más adelante mediante técnicas AFM, no se producen variaciones considerables sobre la topografía de las muestras tratadas con plasma corona respecto a las potencias empleadas en el mismo.^(Esena, Zanini et al. 2007)

El valor de la energía superficial correspondiente a la muestra de polietileno sin tratar es de $27,6 \text{ mJ m}^{-2}$, que pasa a alcanzar un valor máximo tras el tratamiento de $45,5 \text{ mJ m}^{-2}$, correspondiendo este máximo a potencias de tratamiento de 600 W y representando alrededor del 40% de incremento. Al representar gráficamente la variación de la energía superficial (γ_s), así como sus componentes polar y dispersiva, en función de la potencia del tratamiento plasma corona, Figura IV. 1.2 se observa un marcado aumento en los valores de la energía superficial y la contribución polar, que del mismo modo que se observaba en el estudio anterior de ángulos de contacto, presentan valores optimizados para potencias de tratamiento de 600 W. Para mayores potencias se aprecia una cierta tendencia a estabilizarse o incluso descendente, que vuelve a coincidir con un estado degradado del material por la agresividad del tratamiento superficial en estas condiciones, como se ha comentado anteriormente.

El film de polietileno de baja densidad presenta bajos valores de la energía superficial debido a su carácter no-polar, de forma que los aumentos observados en las medidas de la energía superficial para el mismo polímero tratado con plasma por descarga corona a distintas potencias ponen de manifiesto la modificación del film por la introducción de grupos polares funcionales en las macromoléculas de la superficie del polímero.^(Dorai and Kushner 2003; Novak and Florian 2004)

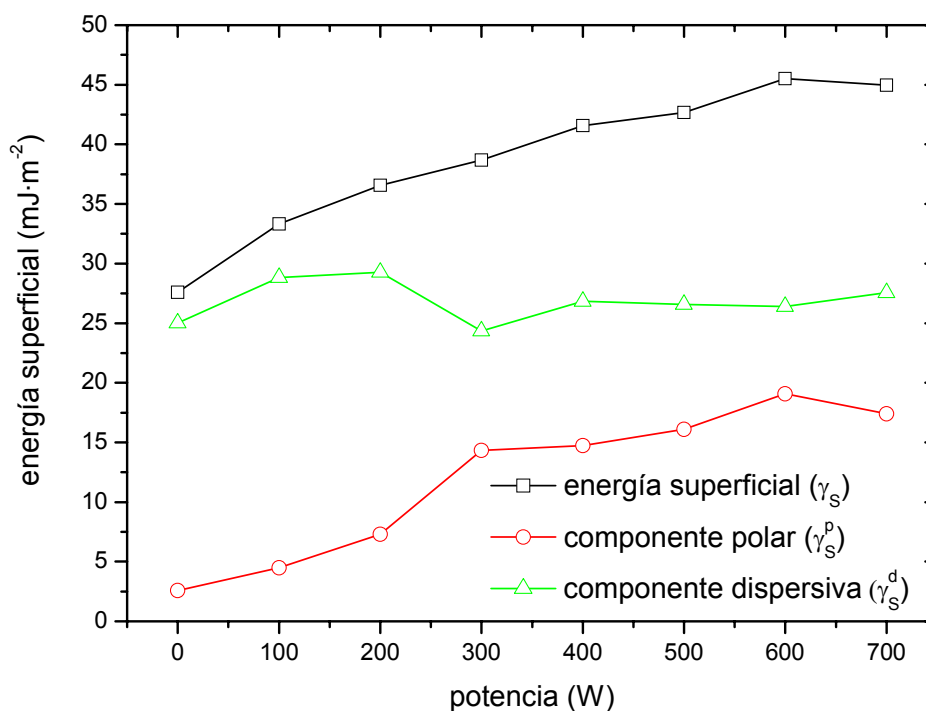


Figura IV. 1.2. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE en función de la potencia del tratamiento de plasma corona.

Por todo ello, se puede concluir que el film de LDPE sin tratar es altamente hidrófobo, presentando unos valores altos para el ángulo de contacto y pequeños en cuanto a la energía superficial, datos que justifican la poca humectabilidad del mismo. Posteriormente y una vez tratado el film de LDPE con el tratamiento corona, se puede observar que a una potencia de 600 W los valores de los ángulos de contacto decrecen y los de la energía superficial aumentan hasta valores máximos, pasando el film a degradarse si se sigue aumentando la potencia. Por lo que se puede determinar, que con el tratamiento corona el film de LDPE pasa a tener un carácter más hidrofílico, es decir, se mejora su mojabilidad.^(Takahashi, Goldman et al. 2000; Ragoubi, Bienaime et al. 2010)

1.2. Caracterización de la actividad superficial.

1.2.1. Caracterización mediante FTIR-ATR de la superficie del film de LDPE.

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 Reflectancia Total Atenuada (Attenuated Total Reflection) sirve para 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 corona sobre el LDPE. (Prat, Koh et al. 2000)

En las Figura IV. 1.3 y IV. 1.4 se muestran los espectros de FTIR-ATR de los films de LDPE sin tratar y tratados mediante plasma corona a potencias de trabajo comprendidas entre 100 y 700 W.

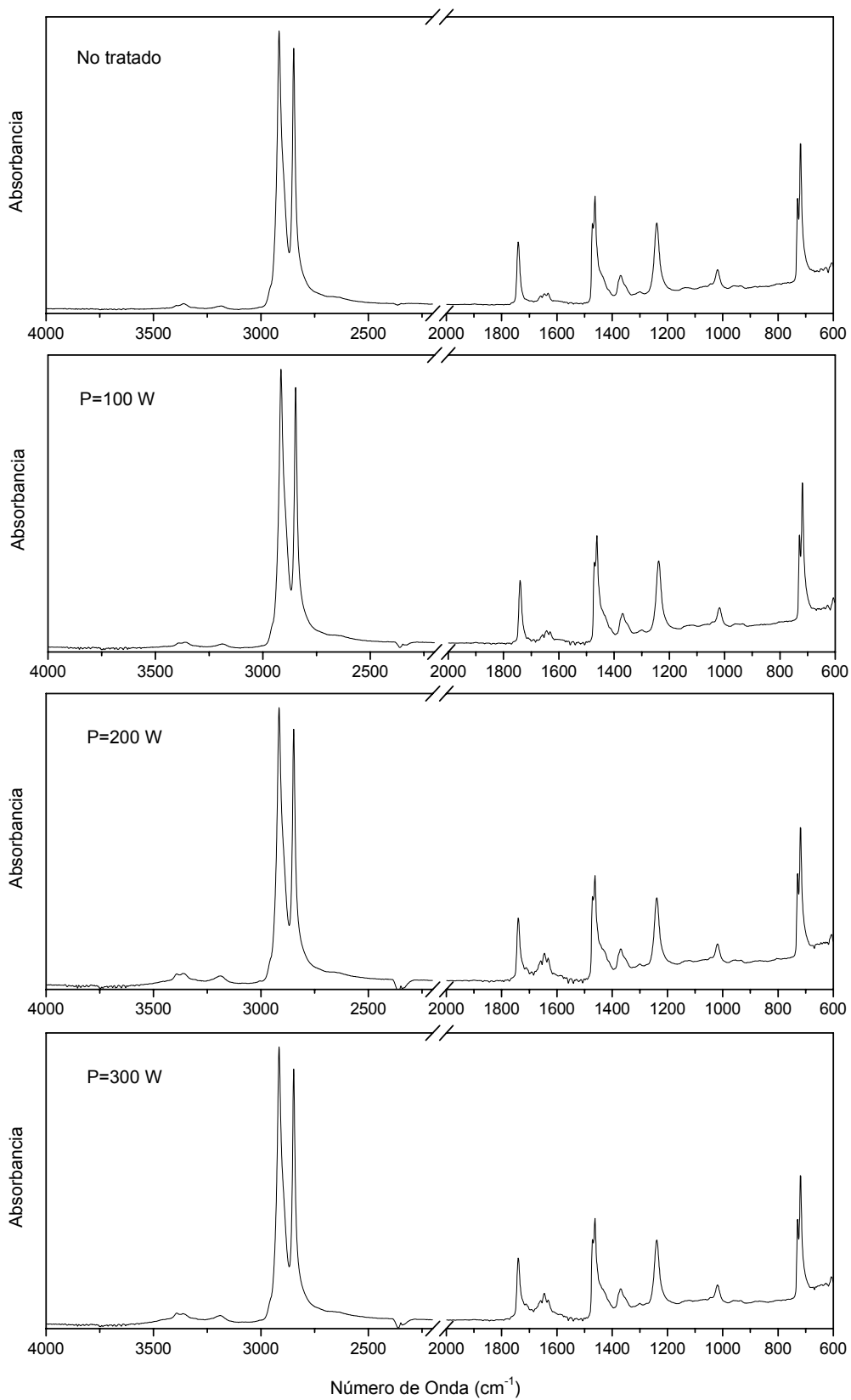


Figura IV. 1.3. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias. No tratado; P=100 W; P=200 W; P=300 W.

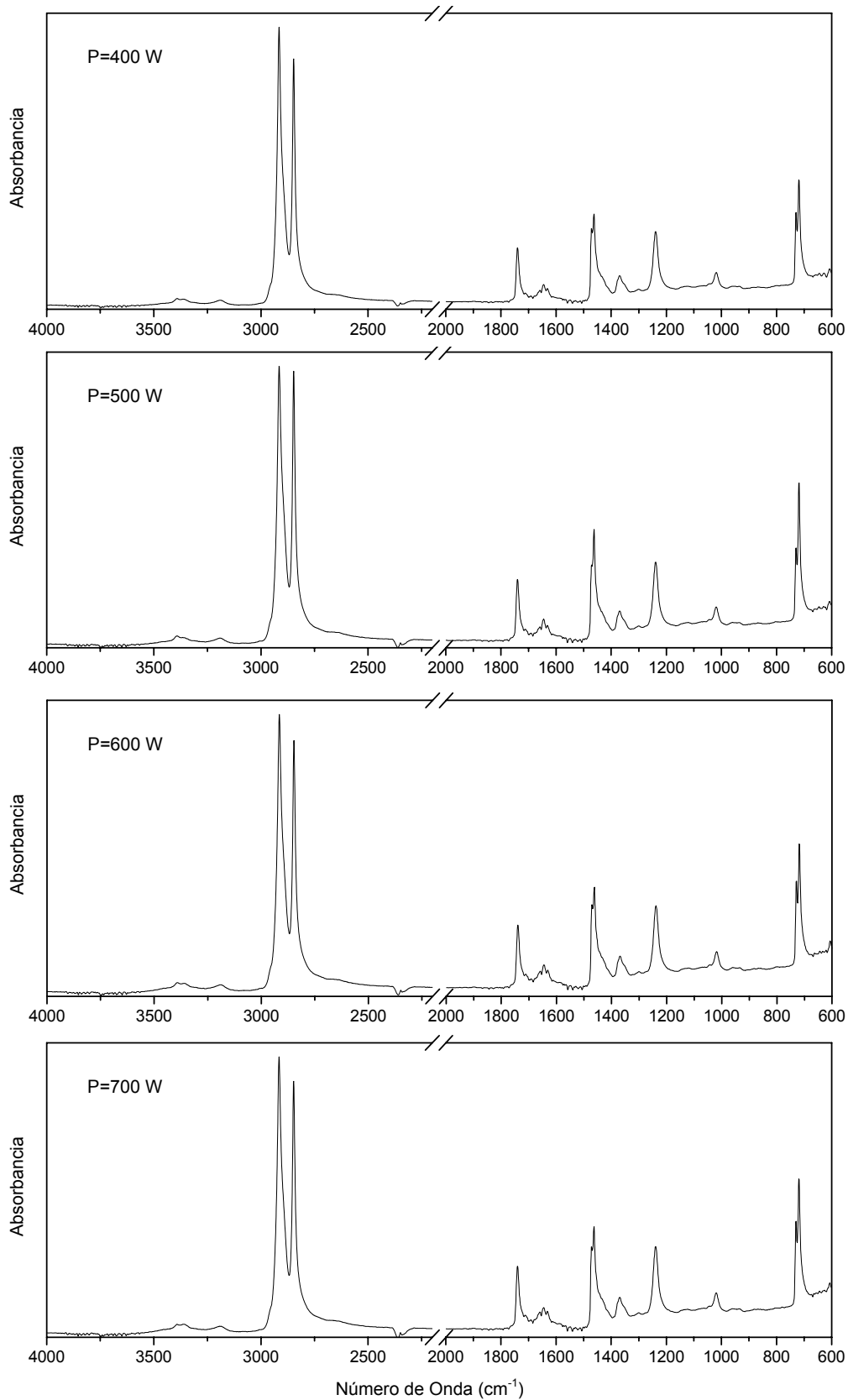


Figura IV. 1.4. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias: P=400 W; P=500 W; P=600 W; P=700 W

El tratamiento con plasma por descarga corona a diferentes potencias, revela claramente la evolución de los grupos funcionales con presencia de oxígeno en la superficie del film.^(Takahashi, Goldman et al. 2000; Xu and Liu 2003; Zenkiewicz 2005) Estos grupos funcionales se localizan en el espectro FTIR-ATR en un pico a 3.200 cm^{-1} correspondiente a un grupo hidroxilo [O-H], un grupo carbonilo [C=O] presente a 1.647 cm^{-1} y a 1.720 cm^{-1} aunque de forma muy débil y un grupo éster [C–O–C] localizado a 1.166 cm^{-1} .

Como se puede observar de la evolución de estos picos en los diferentes espectros, se aprecia un incremento en la intensidad de todos los picos a medida que se incrementa la potencia de trabajo. Esto demuestra que se ha producido un incremento de enlaces con presencia de átomos de oxígeno debido a la funcionalización de la superficie por el tratamiento con plasma por descarga corona.^(Gorenssek, Gorjanc et al. 2010)

Pese a la utilidad de esta técnica a nivel cualitativo, el solapamiento de los diversos picos y la poca intensidad de algunos de ellos no permiten su utilización a nivel cuantitativo para determinar la presencia de oxígeno en los diferentes grupos funcionales generados. Por ello que se hace necesario la utilización de técnicas más sensibles para este fin.^(Grace and Gerenser 2003; Fang, Qiu et al. 2004; Kwon, Myung et al. 2006)

1.2.2. Caracterización mediante XPS de la superficie del film de LDPE.

Tal y como se ha comprobado anteriormente, el análisis infrarrojo por transformada de Fourier mediante sistema de análisis por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) evidencia, de forma cualitativa, la formación de especies que contienen oxígeno sobre la superficie del material tratado; no obstante, la técnica FTIR-ATR tiene una profundidad de análisis que se sitúa en torno a varias micras mientras que los efectos del tratamiento con plasma se aprecian en varios nanómetros como han descrito diversos autores.^(Fernandez-Gutierrez, Pedrow et al. 2010)

En este sentido, la técnica FTIR-ATR es bastante útil a nivel cualitativo para identificar la formación de grupos [–C–O] y [–C=O] en la superficie, pero debido a las limitaciones de la propia técnica en cuanto a profundidad de análisis, no permite realizar un análisis cuantitativo. Por ello, es necesario recurrir a una técnica más sensible en el rango de los espesores en los que se producen las transformaciones superficiales debidas al tratamiento con plasma.^(Novak, Steviar et al. 2006 b)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha utilizado de forma extensiva en la caracterización de los efectos producidos por los diversos tratamientos con plasma, permitiendo obtener no sólo información cualitativa sobre el proceso de funcionalización, sino también cuantificar los efectos del plasma.^(Sarra-Bournet, Turgeon et al. 2006 a)

El mecanismo de funcionalización del plasma por descarga corona es similar al de otros tipos de plasma. La descarga corona ioniza las especies presentes en el aire y estas especies, de elevada inestabilidad interaccionan con las cadenas poliméricas más superficiales dando lugar a la rotura de cadenas y la consiguiente formación de radicales libres. Estos radicales libres actúan como puntos de inserción de especies polares que contribuyen de forma positiva a incrementar la energía superficial del film de polietileno de baja densidad. ^(Vesel, Mozetic et al. 2008)

Como el tratamiento con plasma por descarga corona se lleva a cabo en aire, a priori cabe esperar que la funcionalización se produzca mayoritariamente por la inserción de especies con oxígeno, y en menor extensión por la inserción de especies con nitrógeno. No obstante, los resultados obtenidos para diferentes potencias de trabajo muestran que el proceso de funcionalización se produce casi de forma exclusiva por la inserción de especies que contienen oxígeno y que el nitrógeno prácticamente no participa en el proceso final de funcionalización aunque sí en la formación de radicales durante el proceso de descarga corona tal y como se aprecia en la Figura IV. 1.5 y en las ecuaciones 1 - 18. ^(Tuominen, Lahti et al. 2010)

Las diferentes especies que participan en el proceso del plasma por descarga corona se producen según el siguiente mecanismo. La corriente inicial de electrones con la que se inicia la descarga es originada por la ionización de los gases presentes en el aire, básicamente O₂, N₂ y H₂O en el caso de tratarse de aire húmedo.

Las reacciones básicas que se producen en esta etapa inicial pueden esquematizarse de la siguiente manera:



En presencia de aire seco, las reacciones de formación de radicales libres básicamente se producen por disociación de los gases presentes en el aire, que producen átomos de O y N según las siguientes reacciones:



Los átomos de oxígeno también se producen por el enfriamiento de estados excitados de N₂, principalmente N₂(A) en presencia de O₂:



A continuación se producen otras reacciones con los radicales O y N:



Siendo M cualquier especie gaseosa no reactiva presente. El ozono puede ser disociado por reacción con $O_2(^1\Delta)$ para formar O y O_2 según las reacciones:



Estas son las reacciones básicas que participan en el proceso de la descarga de corona en aire seco. En la práctica es habitual que el aire contenga cierta cantidad de humedad. Cuando el vapor de agua está presente en la descarga corona, la disociación de H_2O por impacto de electrones produce átomos de H y radicales OH:



Los átomos de H reaccionan con el O_2 para formar radicales HO_2 :



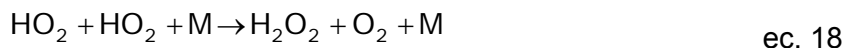
Por su parte, los radicales OH pueden reaccionar con N para formar NO o con radicales HO_2 para formar O_2 :



Muchos de los radicales NO que se han formado se convierten en NO_2 a través de reacciones con O_3 y radicales HO_2 :



El peróxido de hidrógeno se forma por reacción de agua con radicales hidroperóxido según la reacción:



Como consecuencia de las reacciones descritas anteriormente, en los procesos industriales de tratamiento con plasma por descarga corona, las siguientes especies gaseosas estarán presentes, en mayor o menor extensión: O, OH, O₂, O₃, HO₂, H₂O₂, N y NO_x, y estas especies van a ser las responsables de la activación superficial a través de diferentes mecanismos. (Kucherenko, Kohlert et al. 2006 a)

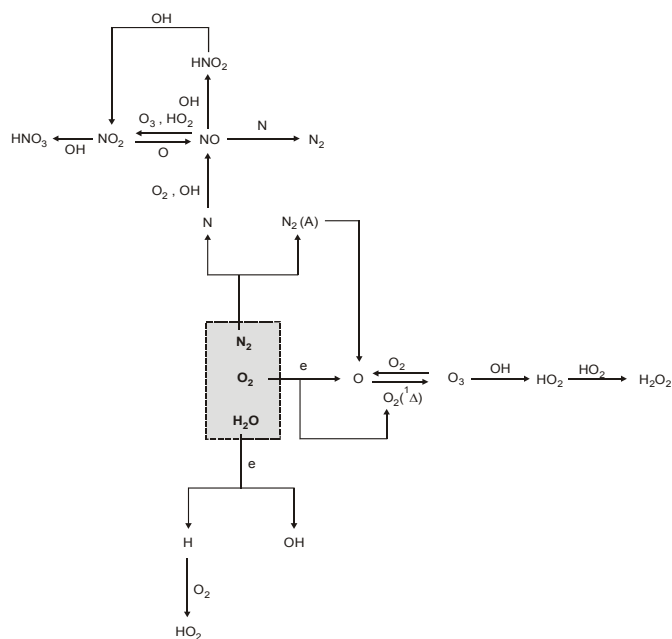


Figura IV. 1.5. Esquema de formación de especies activas en el plasma corona en aire húmedo.

En la Figura IV. 1.6 se muestran los espectros XPS de baja resolución de diferentes muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona con distintas potencias de trabajo. Se aprecia claramente un incremento del pico correspondiente a la transición de oxígeno (O 1s), con una energía de ligadura en torno a 533 eV, mientras que la contribución del nitrógeno (N 1s) situada en torno a 399 eV se mantiene prácticamente constante independientemente de la potencia de trabajo empleada. Del mismo modo, se aprecia que la contribución del carbono (C 1s) en torno a 285 eV disminuye debido al incremento de otras funcionalidades en la superficie y la pérdida de especies de bajo peso molecular oxidadas (LMWOM- *low molecular weight oxidized materials*) debida a la rotura de las cadenas poliméricas. (Wielen, Elder et al. 2005; Sentek, Rzanek-Boroch et al. 2010)

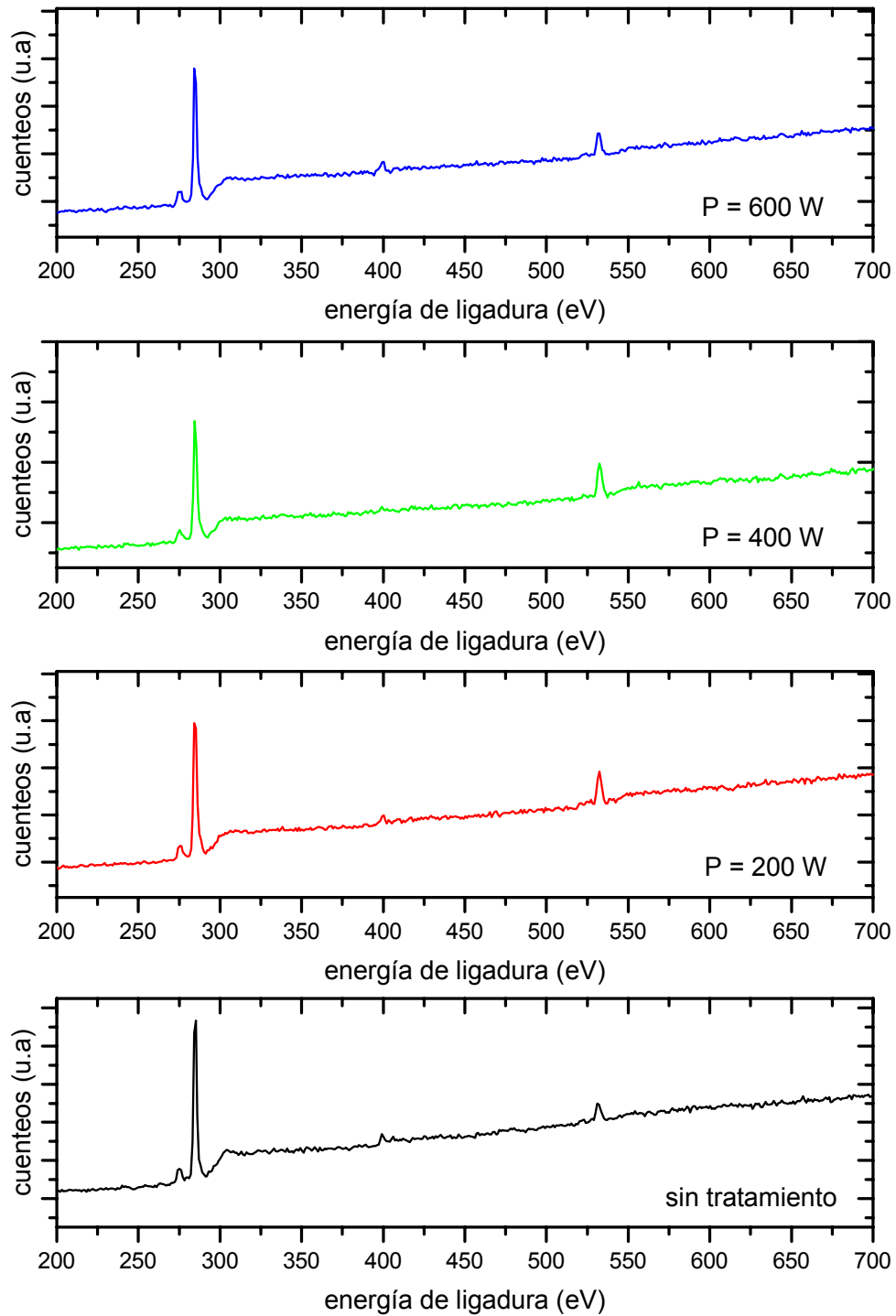


Figura IV. 1.6. Espectros XPS de baja resolución de films de LDPE tratados con diferentes potencias de plasma por descarga corona.

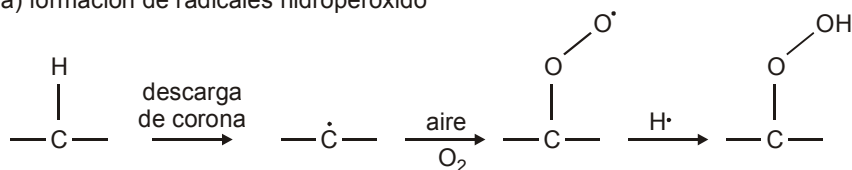
El material sin tratar muestra claramente un pico debido a la contribución del carbono en torno a 285 eV. Además se aprecian unos pequeños picos correspondientes a la transición del oxígeno (533 eV) y del nitrógeno (399 eV). Estos picos se deben a la presencia de especies oxidadas en la superficie así como suciedad adsorbida. En la Tabla IV. 1.3 se muestran los resultados de composición atómica obtenidos según el análisis XPS para las muestras de LDPE con diferentes potencias de trabajo en tratamiento con plasma por descarga corona.

Tabla IV. 1.3. Composición de la superficie del film de LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS en función de la potencia de trabajo de tratamiento con plasma corona.

Potencia de trabajo (W)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
0	93,3	4,0	2,7	0,04	0,03
200	88,2	8,9	2,9	0,10	0,03
400	86,5	10,7	2,7	0,12	0,03
600	86,7	10,3	2,9	0,12	0,03

A medida que aumenta la potencia de trabajo, se aprecia claramente un incremento en el porcentaje de oxígeno en la superficie objeto del análisis XPS, mientras que la cantidad de nitrógeno se mantiene prácticamente constante. En este sentido, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento con plasma por descarga corona se basa en la inserción de diferentes especies que contienen oxígeno (grupos hidroxilo, peróxido, hidroperóxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc.). Teniendo en cuenta los procesos descritos previamente sobre formación de especies activas en la descarga corona en aire, el proceso de funcionalización superficial se produce según se muestra en la Figura IV. 1.7. (Matsunaga and Whitney 2000; Dorai and Kushner 2003)

a) formación de radicales hidroperóxido



b) posibles funcionalidades derivadas del plasma de corona

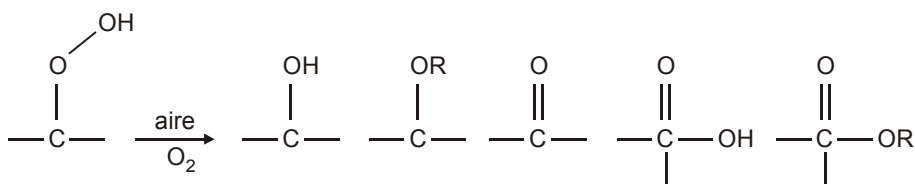


Figura IV. 1.7. Esquema de funcionalización de la superficie de polietileno en un proceso de tratamiento con plasma por descarga corona.

El estado real de oxidación de la superficie se obtiene a partir del ratio O/C ya que al mismo tiempo que aumenta el % atómico de oxígeno en superficie, se produce una reducción de la de carbono debido a la funcionalización y pérdida de especies de bajo peso molecular provocadas por la rotura de cadenas poliméricas (LMWOM). Como puede apreciarse, el ratio de oxidación superficial pasa de valores en torno a 0,04 hasta valores cercanos a 0,12 para potencias de trabajo en el rango 400 - 600 W. Este comportamiento está en total concordancia con los resultados mostrados previamente referidos a los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo. Es decir, para potencias comprendidas entre 400 y 600 W es cuando se consigue la mayor reducción de ángulos de contacto y, por consiguiente, el incremento de la energía superficial del film tratado. Con estos ratios de oxidación, similares a los obtenidos por otros autores, el material incrementa de forma considerable la humectabilidad.^(Jones, Strobel et al. 2005)

Por otra parte, el ratio N/C se mantiene prácticamente constante independientemente de la potencia de trabajo, con lo cual, cabe pensar que a pesar de tener nitrógeno entre los gases sometidos a la descarga corona, este no forma parte de los efectos finales sobre la superficie del film tratado con plasma por descarga corona.

Dependiendo de la intensidad del tratamiento será posible insertar grupos hidroxilo, éter, carbonilo, carboxilo, éster, etc.^(Sanchis M.R., Blanes V. et al. 2006) Esta información la podemos obtener a través de la deconvolución de los espectros de alta resolución correspondientes a las diferentes transiciones observadas en los espectros de baja resolución (C 1s, O 1s y N 1s). En las Figuras IV. 1.8, IV. 1.9, IV. 1.10 y IV. 1.11 se muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución del pico N 1s. En la Tabla IV. 1.4 se muestran los resultados obtenidos para las energías de ligadura obtenidas en el proceso de deconvolución así como las características geométricas de los picos empleados en el proceso de deconvolución.

Tabla IV. 1.4. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.

Potencia de trabajo (W)	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM
0	399,2	5.548,8	1,74
200	399,4	4.431,9	1,82
400	399,4	2.674,8	1,81
600	399,3	4.273,4	1,80

El pico de alta resolución N 1s, se puede determinar claramente una sola contribución con una energía de ligadura en torno a 399,3 eV. Esta energía de ligadura corresponde a especies del tipo [N-C]. Tal y como se ha demostrado anteriormente, el % atómico de nitrógeno en la superficie se mantiene prácticamente constante, independientemente de la potencia de trabajo. En este sentido cabe afirmar que el proceso de funcionalización se produce por inserción de especies que contienen oxígeno, debido a la reactividad de éste en relación a la del nitrógeno. (Sarraz-Bournet, Turgeon et al. 2006 b)

Estas especies presentes en el polietileno pueden ser debidas a algún tipo de aditivo o bien a la suciedad adsorbida. La anchura del pico, medida a través del valor de FWHM (*full width at half maximum*) se mantiene en valores inferiores a 2 eV, lo cual es habitual en este tipo de picos. Asimismo, todos los picos obtenidos en la deconvolución presentan un 30% de comportamiento Lorentziano y un 70% Gaussiano. (Borcia, Anderson et al. 2004 a)

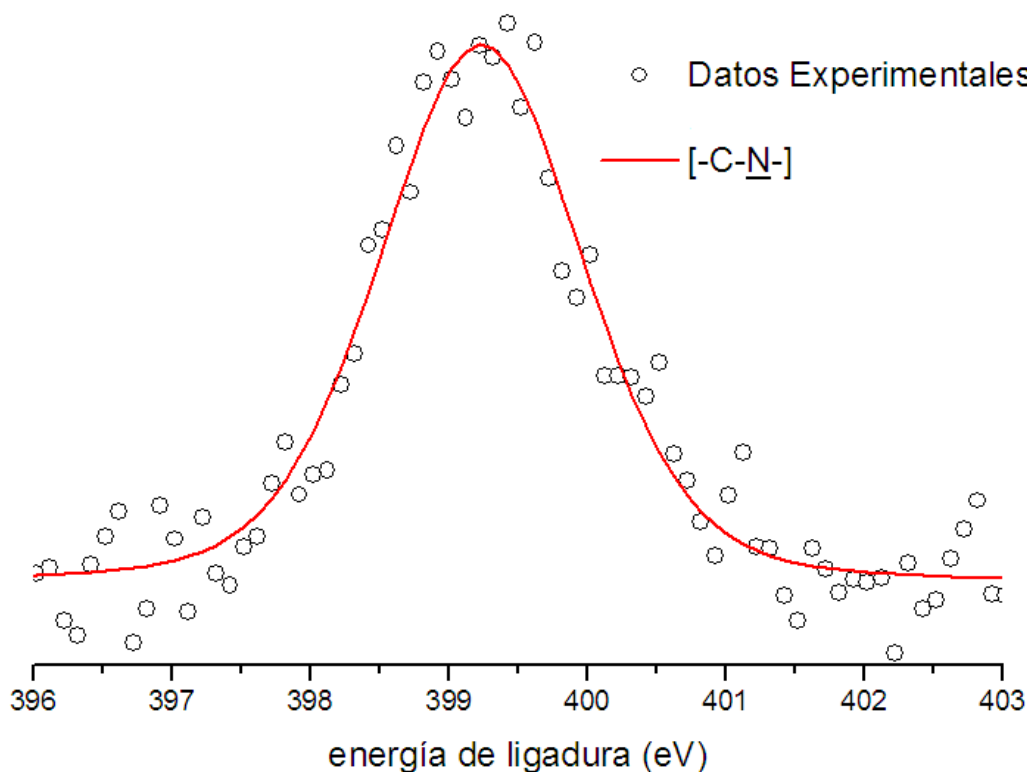


Figura IV. 1.8. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma corona.

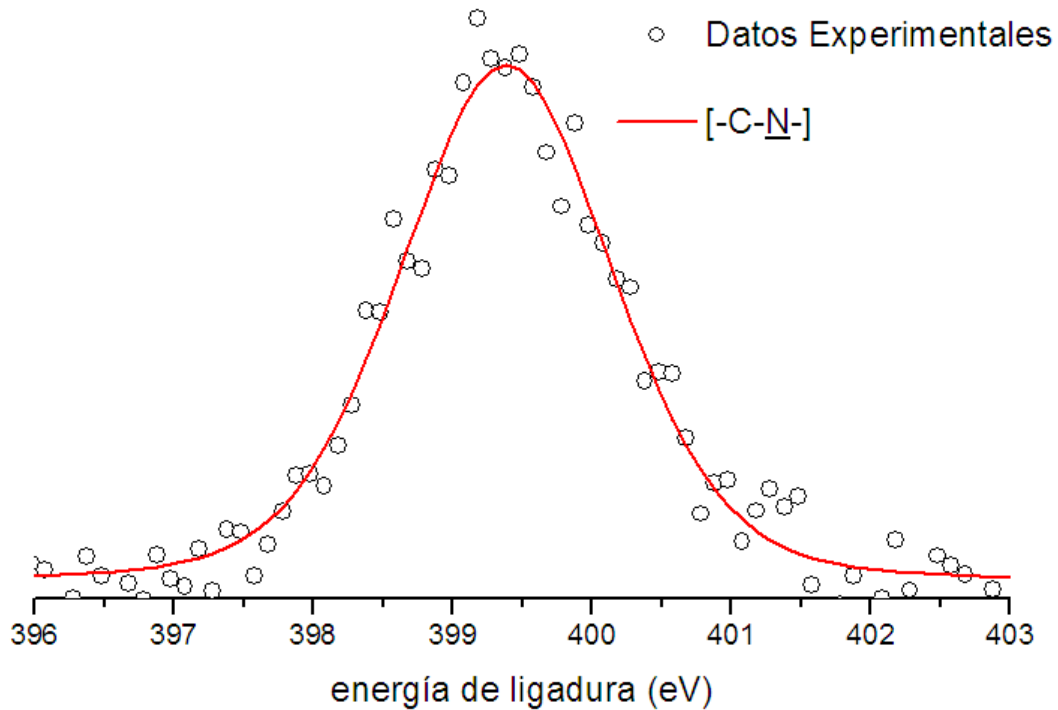


Figura IV. 1.9. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.

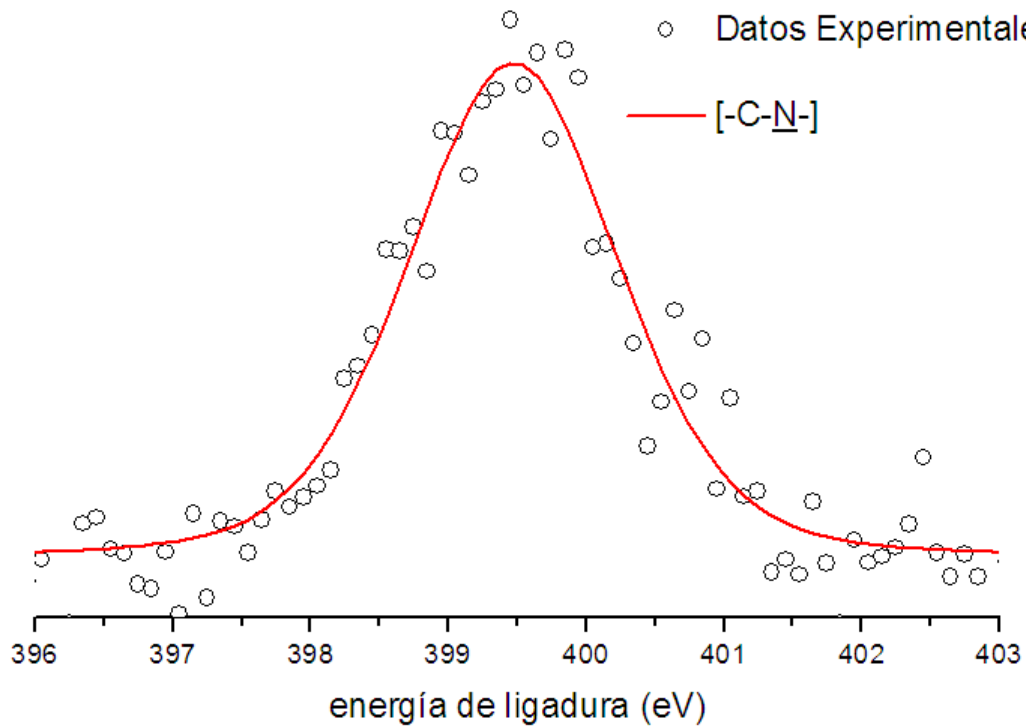


Figura IV. 1.10. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.

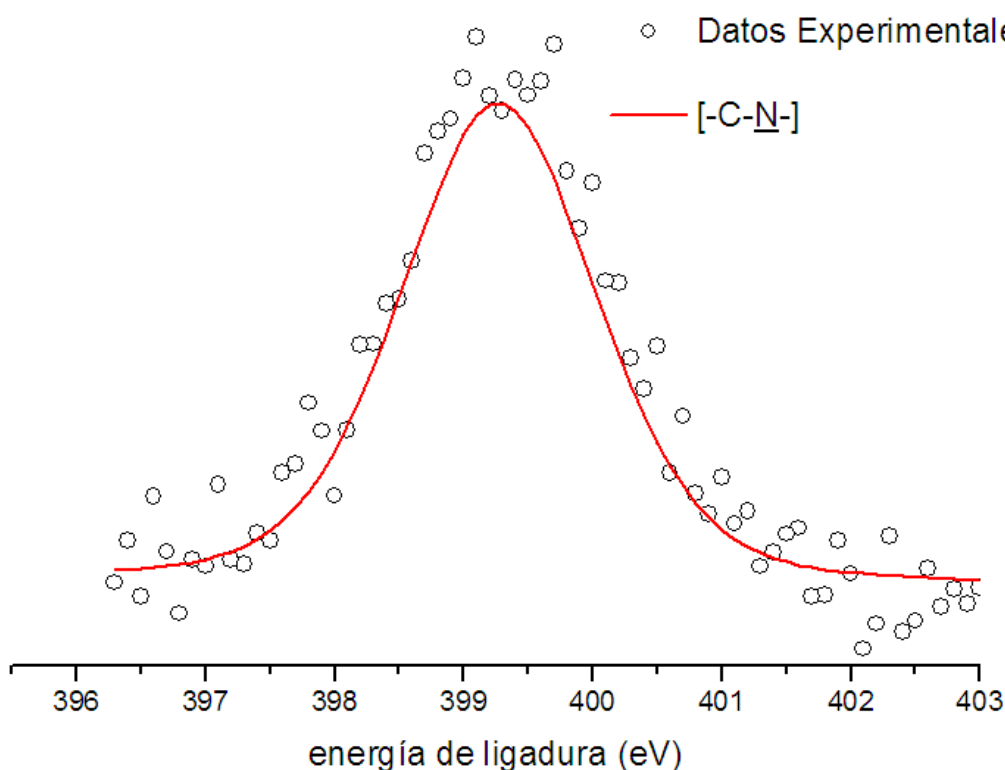
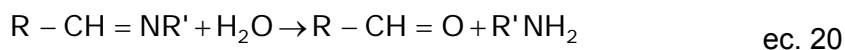
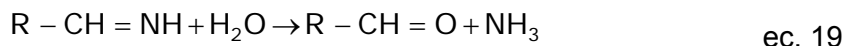


Figura IV. 1.11. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.

El tratamiento con plasma puede inducir la formación de algunas especies con nitrógeno. Es bastante habitual que se formen especies de tipo imina [C=N] pero se hidrolizan prácticamente en su totalidad en presencia de vapor de agua según las reacciones que se muestran a continuación. Si R' es una cadena de bajo peso molecular, la eliminación del nitrógeno es total a través de la hidrólisis:



En la Tabla IV. 1.5 se muestran los resultados obtenidos para las energías de ligadura obtenidas así como las características geométricas de los picos obtenidos en la deconvolución del pico O 1s.

Tabla IV. 1.5. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.

Potencia de trabajo (W)	O _(I)				O _(II)			
	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%	Energía de ligadura (eV)	Altura	FWHM	%
0	531,4	9.223,1	1,9	76,5	533,1	2.741,6	1,96	23,5
200	531,6	11.399,2	1,9	53,8	533,0	8.404,2	1,96	43,2
400	531,9	9.147,2	1,9	58,6	533,3	6.271,2	1,96	41,4
600	531,4	11.751,3	2,2	72,7	533,0	4.074,3	2,2	27,3

El espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s, se puede resolver claramente con dos contribuciones: O_(I) en torno a 531,4 eV que se asigna a especies del tipo [C=O] y [C–OH] y otro pico O_(II) con una energía de ligadura del orden de 533,1 eV que se asigna a especies del tipo [C–O–C] y [–(C=O)–O]. En las Figuras IV. 1.12, IV. 1.13, IV. 1.14 y IV. 1.15, se muestran las deconvoluciones de los espectros de alta resolución del pico O 1s para distintas potencias de trabajo.

Las características geométricas de los picos son iguales a los anteriores en lo relativo a la proporción Lorentziano-Gaussiano; sin embargo, se aprecia un ligero incremento de la anchura de los picos medida a través de los valores de FWHM.^(Shenton, Stevens et al. 2002 b)

Es bastante habitual, en la deconvolución del pico de alta resolución del oxígeno, emplear valores de FWHM en torno a 2 eV y, en ocasiones ligeramente superiores; de cualquier manera, un buen ajuste se consigue siempre y cuando dichos valores no superan el valor de 2,3 eV. En este sentido, las características geométricas de los picos obtenidos en la deconvolución del espectro de alta resolución O 1s son las que habitualmente se observan para esta transición.

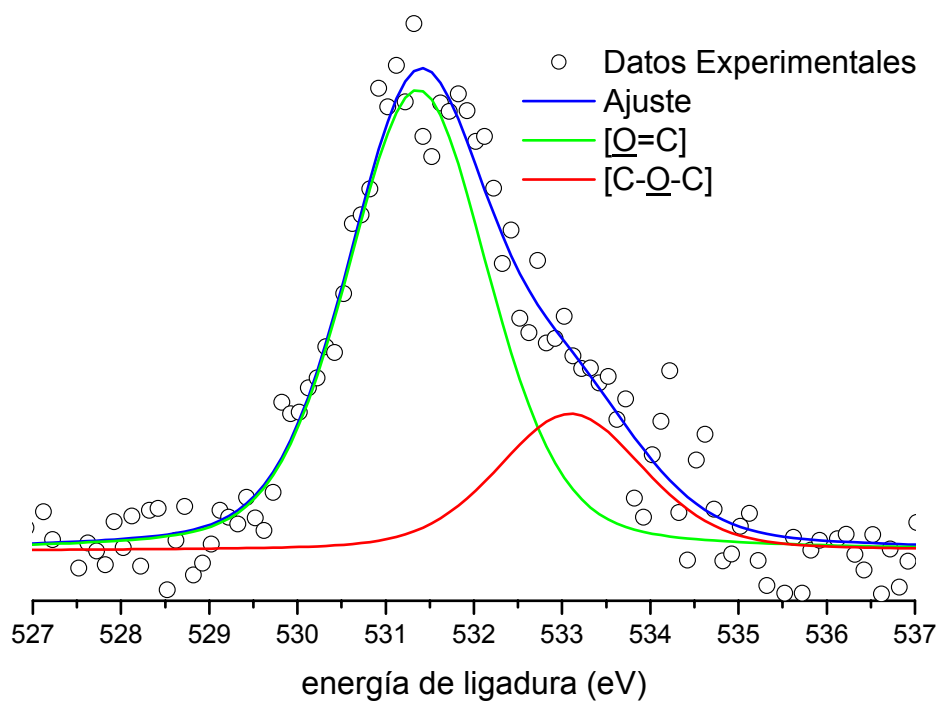


Figura IV. 1.12. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma por descarga corona.

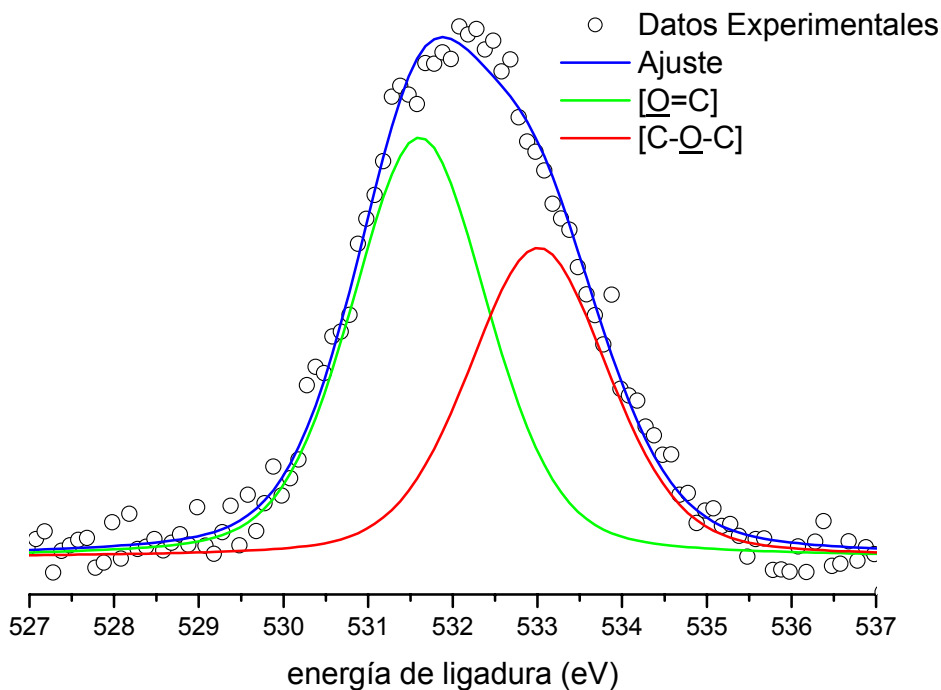


Figura IV. 1.13. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.

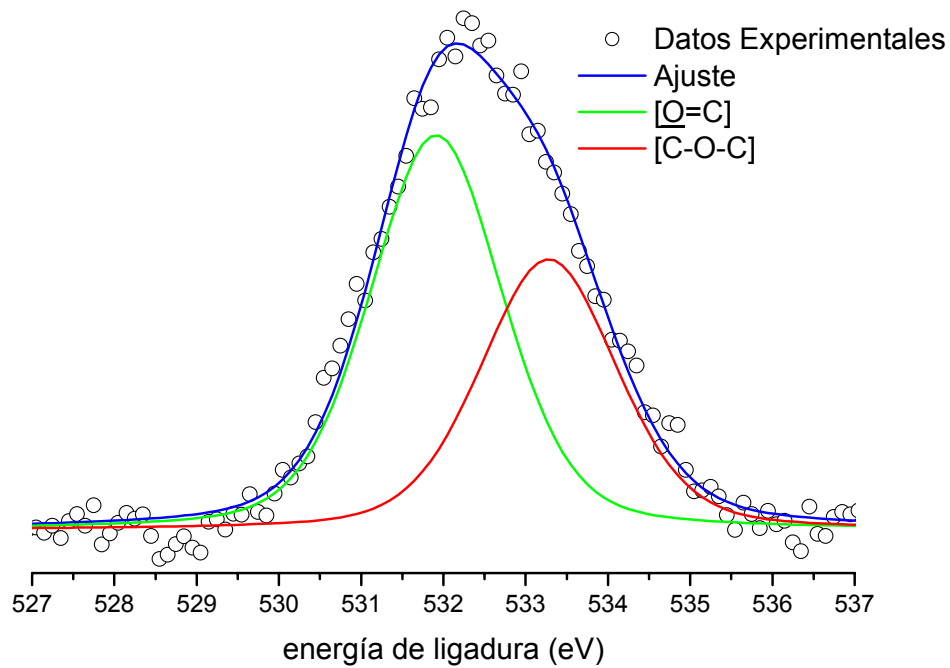


Figura IV. 1.14. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.

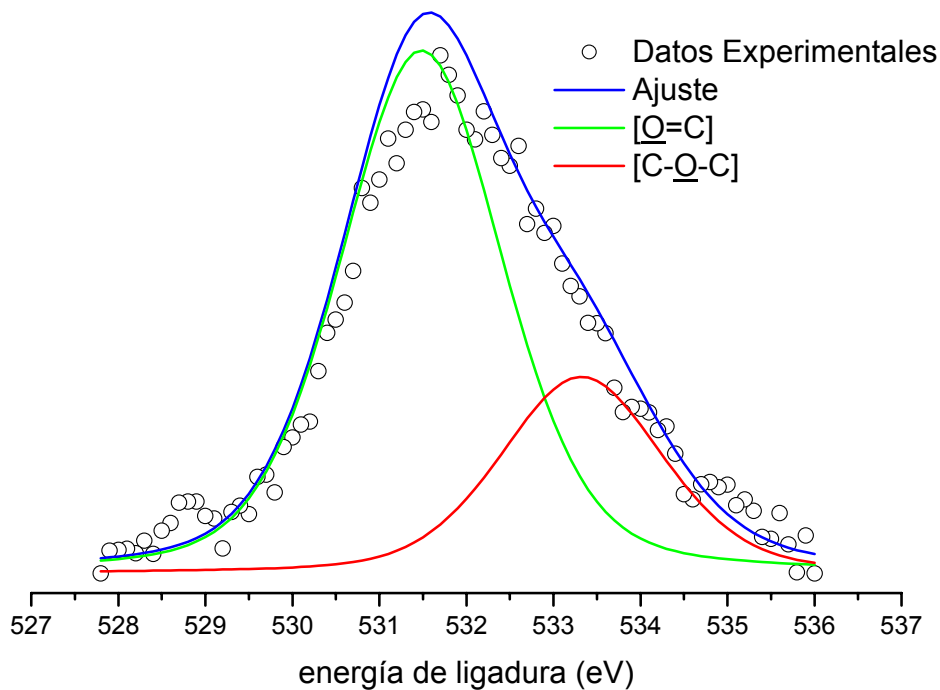


Figura IV. 1.15. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.

En las Tablas IV. 1.6 y IV. 1.7 se muestran los resultados obtenidos para las energías de ligadura obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico C 1s así como las características geométricas de los picos empleados en el proceso de deconvolución. Si bien las deconvoluciones de los picos O 1s y N 1s aportan cierta información sobre la funcionalización obtenida mediante el proceso de tratamiento con plasma por descarga corona, no permiten llevar a cabo un estudio concreto sobre las funcionalidades obtenidas, ya que las contribuciones de las distintas especies se solapan. En este sentido, la deconvolución del pico C 1s permite llevar a cabo un análisis del proceso de funcionalización a través de la evolución de las diferentes contribuciones.

Tabla IV. 1.6. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.

P. de trabajo (W)	C _(I)			C _(II)			C _(III)		
	E. ligadura (eV)	Altura	FW HM	E. ligadura (eV)	Altura	FW HM	Energía de ligadura (eV)	Altura	FW HM
0	284,6	106.565,6	1,7	286,1	7.303,5	1,8	287,4	2.108,2	1,8
200	284,6	728.64,8	1,1	286,1	7.468,3	1,8	287,4	2.916,5	1,8
400	284,6	459.43,7	1,7	286,1	5.685,6	1,8	287,4	2.118,3	1,8
600	284,6	690.44,3	1,7	286,1	5.271,9	1,8	287,4	2.312,8	1,8

Tabla IV. 1.7. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.

P. de trabajo (W)	% C _(I)	% C _(II)	% C _(III)
	[-C-C-], [-CH ₂ -]	[-C-O]	[-C=O]
0	93,1	6,2	0,7
200	87,0	9,4	3,6
400	84,5	11,3	4,2
600	86,6	10,2	3,2

El pico de alta resolución C 1s, se puede resolver claramente en tres tipos de contribución: un primer pico, C_(I) con una energía de ligadura de 284,6 eV que corresponde a especies del tipo [-C-C-] y [-CH₂-]; un segundo pico, C_(II) con energía de ligadura en torno 286,1 eV que corresponde a especies formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno (hidroxilos, hidroperóxidos, éter, etc.).^(Borcia, Anderson et al. 2004 b) Además, este pico engloba la contribución del nitrógeno tipo amina ya que la energía de ligadura de las especies del tipo [-C-N] presenta un valor de 285,7 eV que se solapa con la correspondiente a los grupos [-C-O].

Por último, un tercer pico, $C_{(III)}$ con una energía de ligadura superior, en torno a 287,4 eV indica la presencia de especies con oxígeno de mayor polaridad; básicamente se atribuye a especies que contienen enlaces dobles entre carbono y oxígeno (grupos carbonilo de aldehídos y cetonas y algún grupo carboxílico). Si apareciera algún nitrógeno en forma de imina [$-C=N$] el pico correspondiente se solaparía con el grupo carbonilo ya que presenta una energía de ligadura del orden de 287 eV; en consecuencia, dado el bajo contenido en nitrógeno, la contribución sería mínima y no afectaría en gran medida al pico del carbonilo. ^(Wang, Wang et al. 2010 a)

En cierta manera, la deconvolución del pico C 1s indica el grado de oxidación que se consigue con este tipo de plasma. Los mayores niveles de oxidación se consiguen cuando aparecen grupos carboxílicos en la superficie del material (bien ácidos o bien ésteres); la energía de ligadura de estas especies es superior a las anteriores y se sitúa en torno a 288 - 289 eV. ^(Selli, Riccardi et al. 2001 b)

Estas especies aparecen en tratamientos con plasma de baja presión en condiciones agresivas (atmósferas fuertemente oxidantes y elevados tiempos de residencia en cámara de tratamiento) consiguiendo unos ratios de oxidación superficial elevados (ratio O/C en torno a 0,30 y superiores) ^(Sanchis, Calvo et al. 2007 b); no obstante, el tratamiento por descarga corona se lleva a cabo en un período de tiempo pequeño en comparación a otros plasmas como el de baja presión donde se puede mantener el material durante varios minutos sometido a la acción del plasma gaseoso. En este sentido, la oxidación que se consigue con el tratamiento con plasma por descarga corona es algo inferior a la obtenida con plasma de baja presión. Como se ha visto anteriormente, el nivel de oxidación superficial (ratio O/C) se sitúa en torno a 0,12 para potencias elevadas, valor notablemente inferior al obtenido con plasma de baja presión. ^(Sanchis, Calvo et al. 2008 a)

Estos resultados también son coherentes con la variación de la energía superficial tal y como se ha visto con anterioridad ya que el tratamiento con plasma por descarga corona consigue energías superficiales del orden de 45 - 50 mJ m^{-2} mientras que con plasma de baja presión se llegan a conseguir energías superficiales en torno a 70 mJ m^{-2} . ^(Sanchis, Calvo et al. 2007 c)

En las Figuras IV. 1.16, IV. 1.17, IV. 1.18 y IV. 1.19 se muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución correspondientes a los picos C 1s con diferentes potencias de tratamiento con plasma por descarga corona. En todos los gráficos se aprecia claramente la contribución de cada una de las especies.

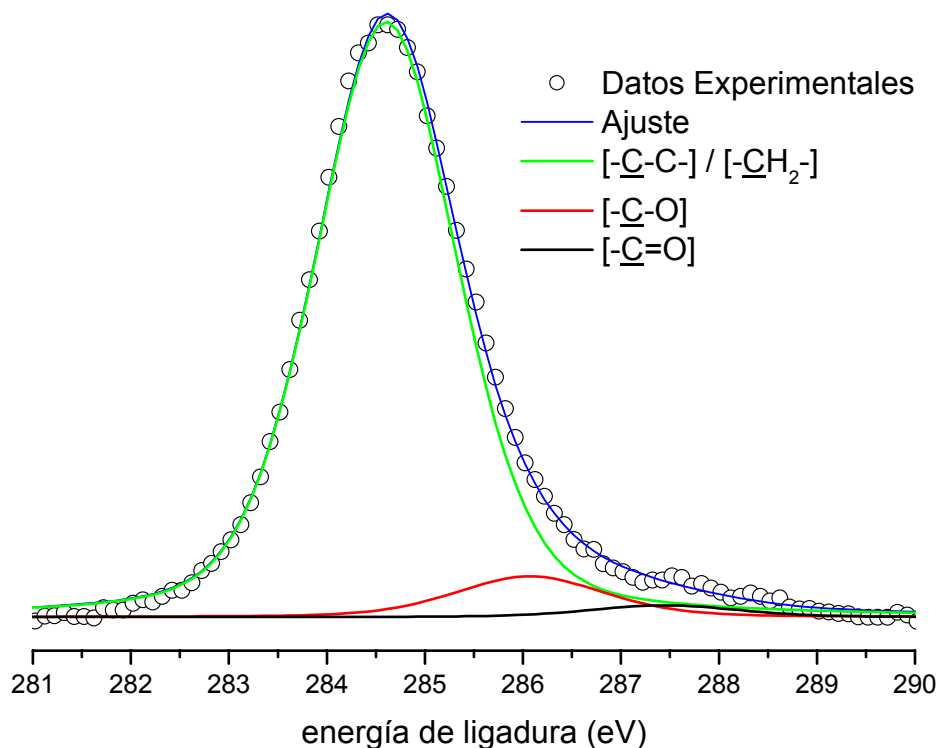


Figura IV. 1.16. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma por descarga corona.

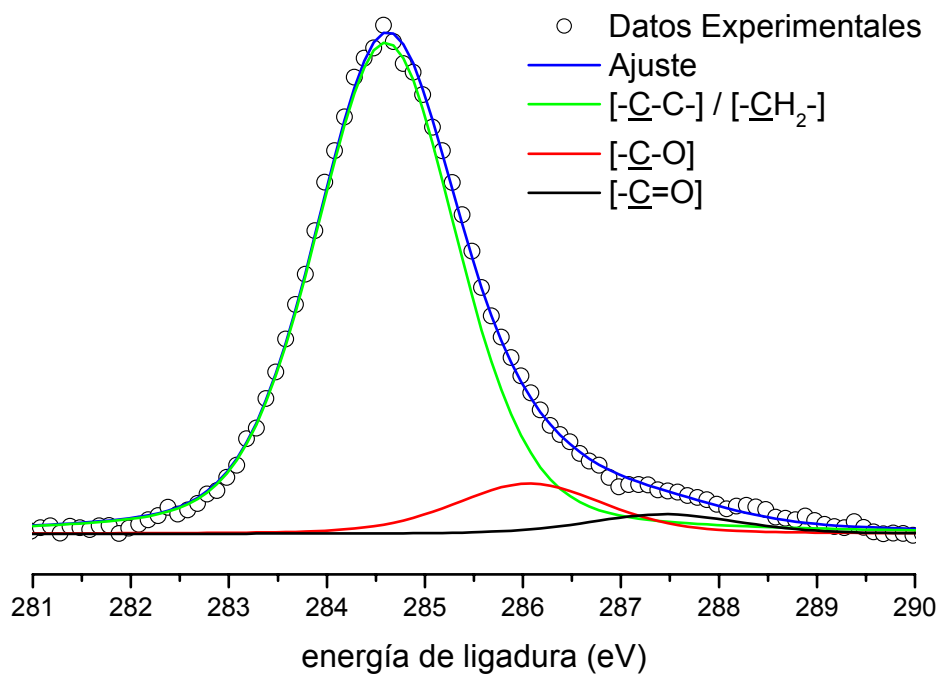


Figura IV. 1.17. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.

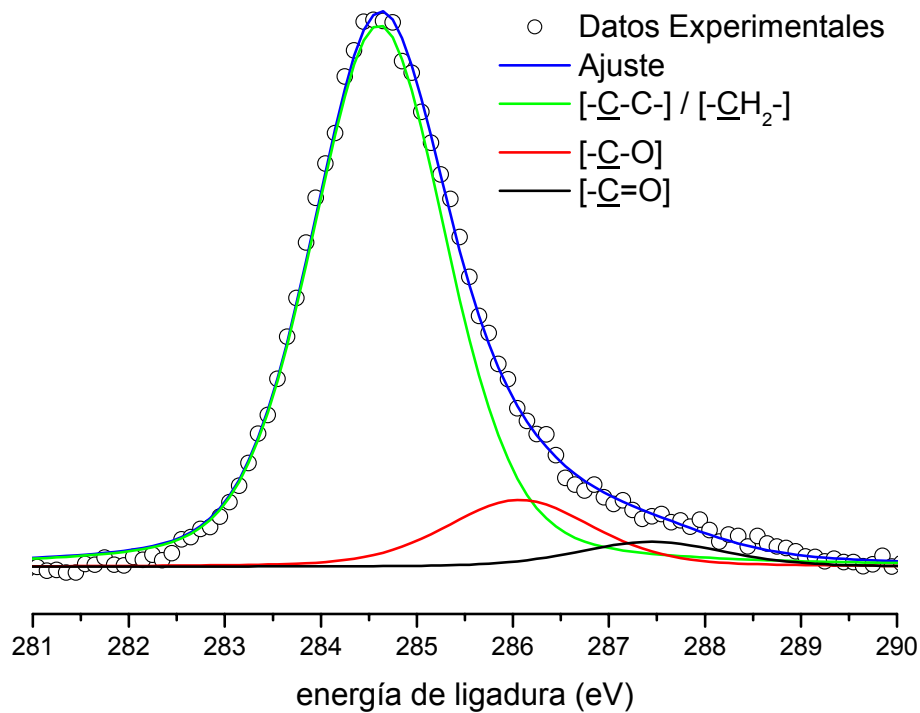


Figura IV. 1.18. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.

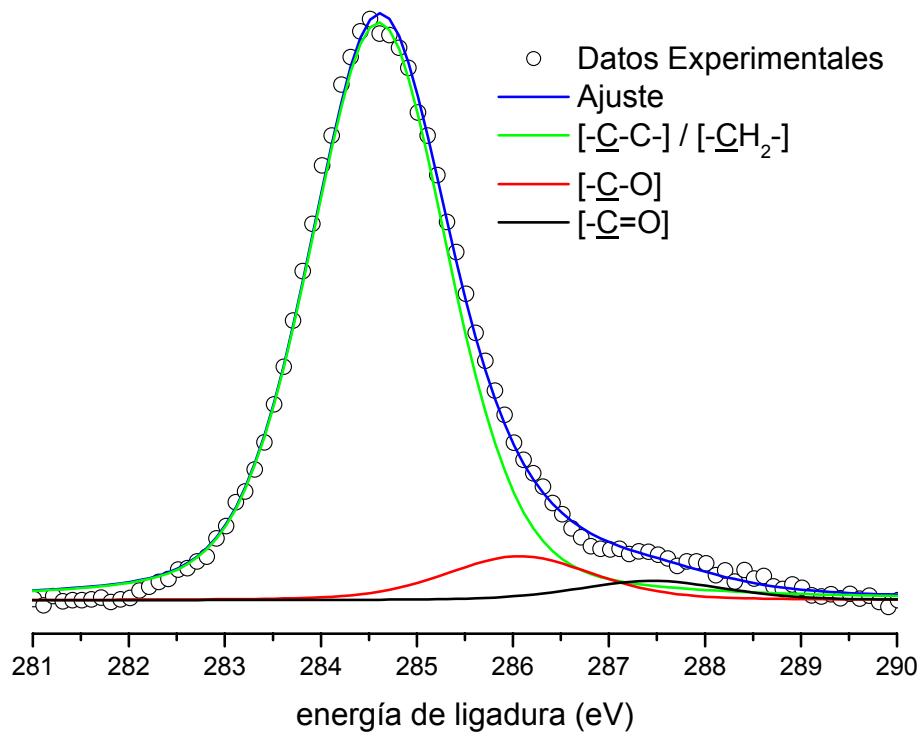


Figura IV. 1.19. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.

1.3. Caracterización de los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE con tratamiento plasma corona.

1.3.1. Caracterización de la variación de peso con el tratamiento de plasma corona.

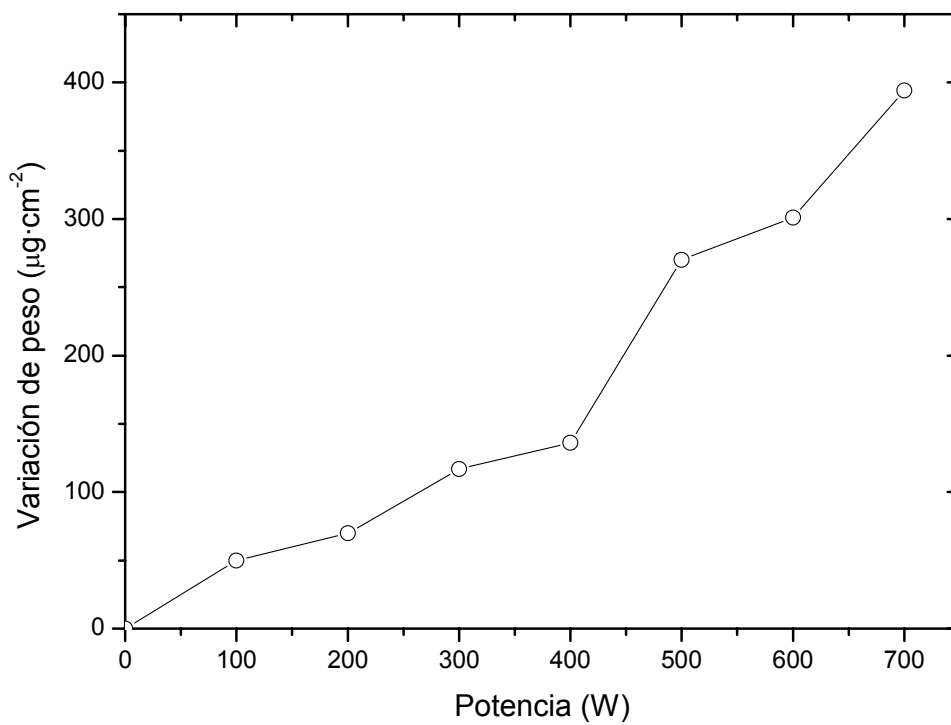
El estudio de la variación de peso en los films tratados con plasma corona, se muestra como una técnica sencilla que aporta información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film. Como se ha visto en capítulos anteriores, el arranque de material "*etching*" es uno de los mecanismos de actuación del plasma corona, que aparece como consecuencia del impacto de las especies generadas sobre la superficie del film.^(Krump, Hudec et al. 2005) Esto permite incrementar la energía superficial en su componente dispersiva y por tanto contribuye a una mejora de la capacidad humectante del material.

La medida de la pérdida de peso que supone este arranque de material permite cuantificar la intensidad o agresividad del tratamiento del plasma corona sobre la superficie del film LDPE tratado. Con objeto de medir la pérdida de peso y establecer su relación con la intensidad del tratamiento, se han considerado las variaciones de peso para films de LDPE de tamaño 10 x 10 cm, tratados a diferentes potencias con plasma corona. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV. 1.8 por su parte en la Figura IV. 1.20 se puede observar la representación gráfica de la variación del peso por unidad de superficie en función de la potencia utilizada.

Se puede apreciar cómo a medida que aumenta la potencia de tratamiento, se produce un incremento en la pérdida de material, esta pérdida está relacionada con el mecanismo de actuación del plasma por descarga corona en relación a la abrasión superficial, provocada por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie. Este fenómeno, conocido como abrasión o "*etching*" es responsable de los cambios en la topografía superficial y de la pérdida de peso.^(Foldes, Toth et al. 2000; Simon, Liesegang et al. 2000)

Tabla IV. 1.8. Variación del peso de los films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias.

Potencia (W)	Pérdida de peso (mg)	Δ peso por área ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
100	5,0	50
200	7,0	70
300	18,5	117
400	13,6	136
500	27,0	270
600	30,1	301
700	39,4	394

**Figura IV. 1.20.** Variación del peso del film de LDPE en función de la potencia de trabajo con plasma por descarga corona.

1.3.2. Caracterización de los cambios en la rugosidad superficial mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

La técnica de microscopía de fuerza atómica AFM, no solo aporta información de alta resolución sino que también lo hace de forma tridimensional en espacio real. 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 IV. 1.21 se muestran las imágenes bidimensionales y tridimensionales a una escala de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ de la superficie de LDPE sin tratar. Como puede observarse en dicha representación la superficie de LDPE no tratado se caracteriza por una baja rugosidad superficial.

Del mismo modo en las Figuras IV. 1.22, IV. 1.23, IV. 1.24, IV. 1.25, IV. 1.26, IV. 1.27 y IV. 1.28 se muestran las imágenes de AFM 2D y 3D obtenidas de las superficies de film LDPE tratado con plasma corona, en una escala de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, para potencias comprendidas entre 100 y 700 W. Los resultados muestran en primer lugar una abrasión del material incluso para potencias de trabajo pequeñas. Esta abrasión provoca cambios en la topografía de la superficie del film en forma de pequeños picos. Además se produce un efecto de arranque de material o “*etching*” identificado por el incremento general de la altura de los picos. (Foldes, Toth et al. 2000; Ishikawa, Yukimura et al. 2000; Hwang, Matthews et al. 2004)

A medida que se incrementa la potencia de trabajo se observa un incremento del efecto de abrasión, que genera cada vez mayor número de picos, lo cual contribuye a un incremento de la rugosidad, así como un incremento del arranque de material evidenciado por un incremento en la altura de los picos. (Brzezinski, Tracz et al. 2010; Jia, Chen et al. 2010)

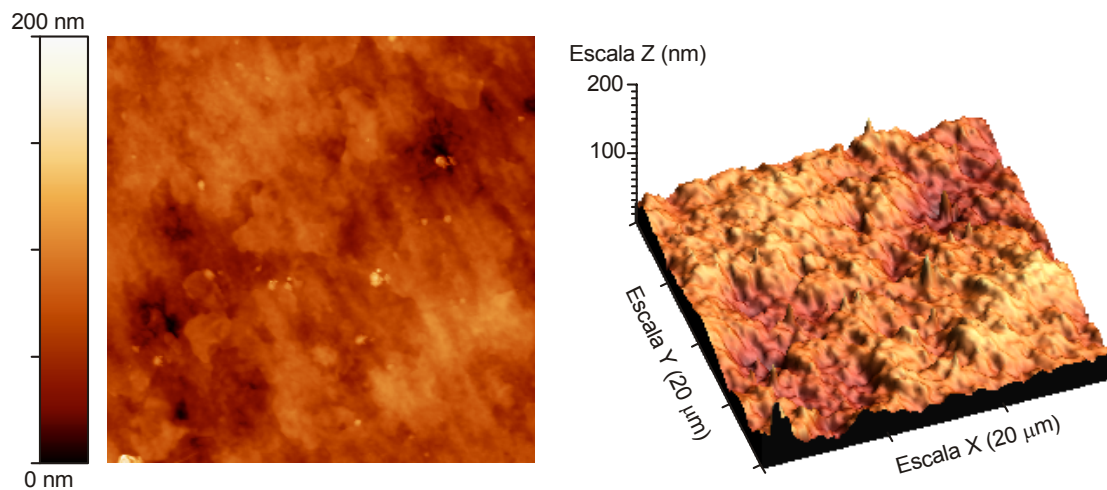


Figura IV. 1.21. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE no tratado (escala: 20μm x 20μm).

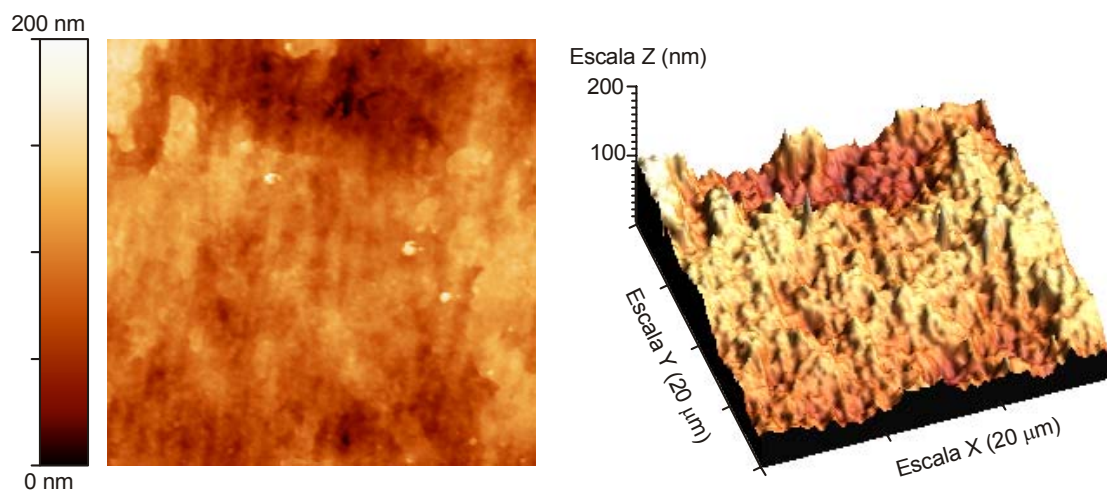


Figura IV. 1.22. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 100 W (escala: 20μm x 20μm).

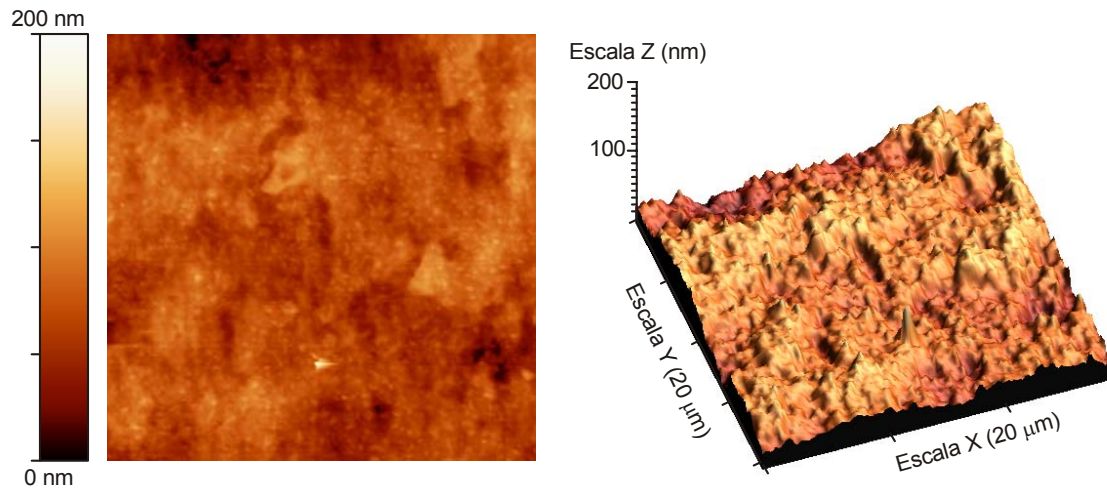


Figura IV. 1.23. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 200 W (escala: 20 μm x 20 μm).

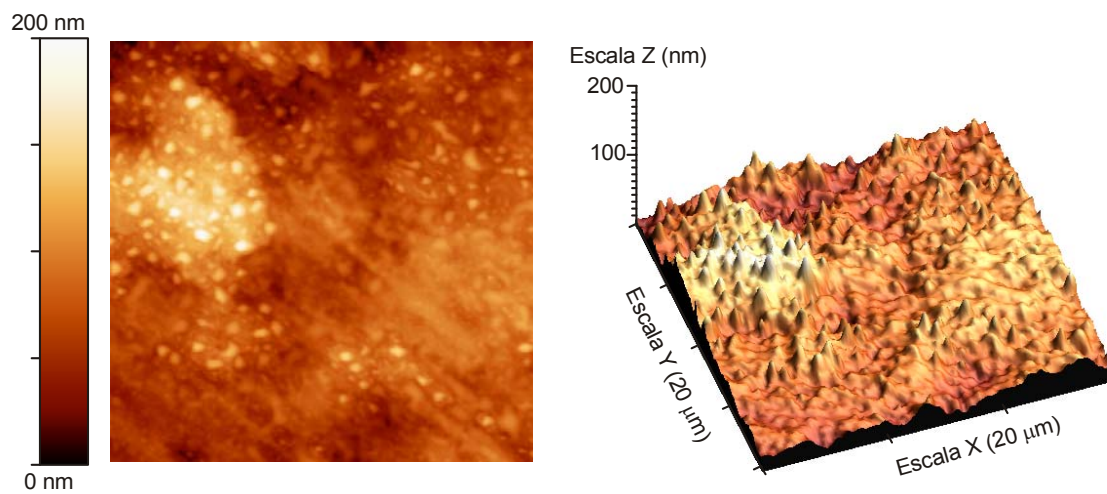


Figura IV. 1.24. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 300 W (escala: 20 μm x 20 μm).

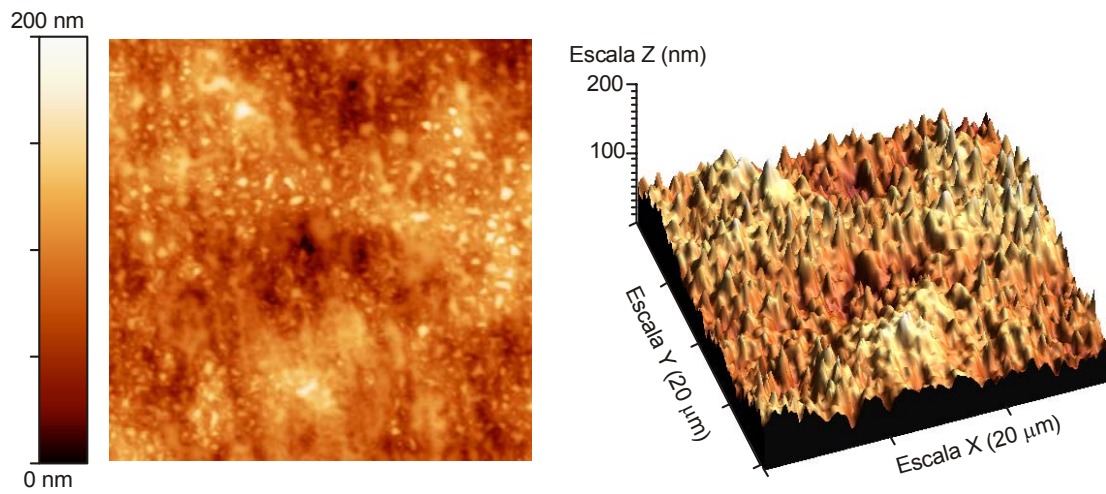


Figura IV. 1.25. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 400 W (escala: 20μm x 20μm).

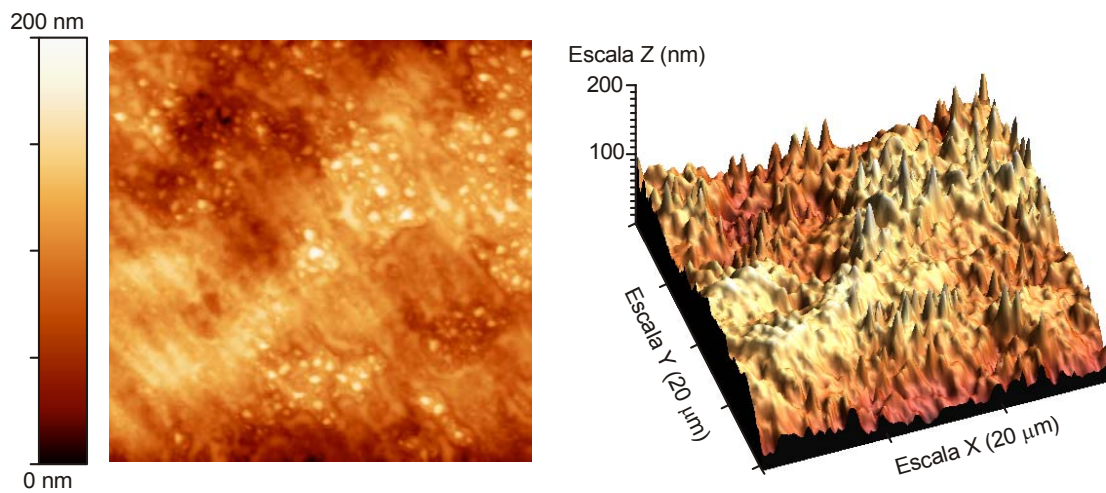


Figura IV. 1.26. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 500 W (escala: 20μm x 20μm).

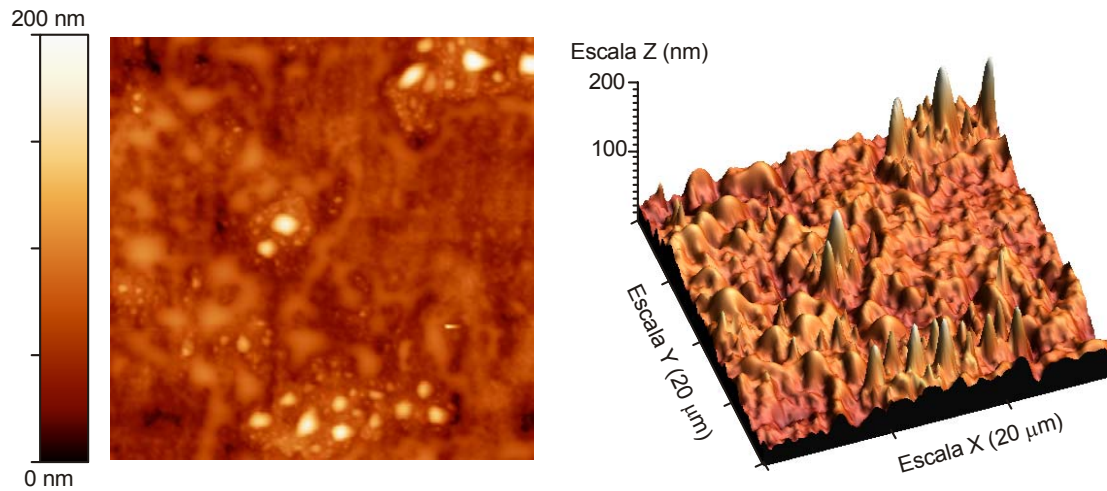


Figura IV. 1.27. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 600 W (escala: 20μm x 20μm).

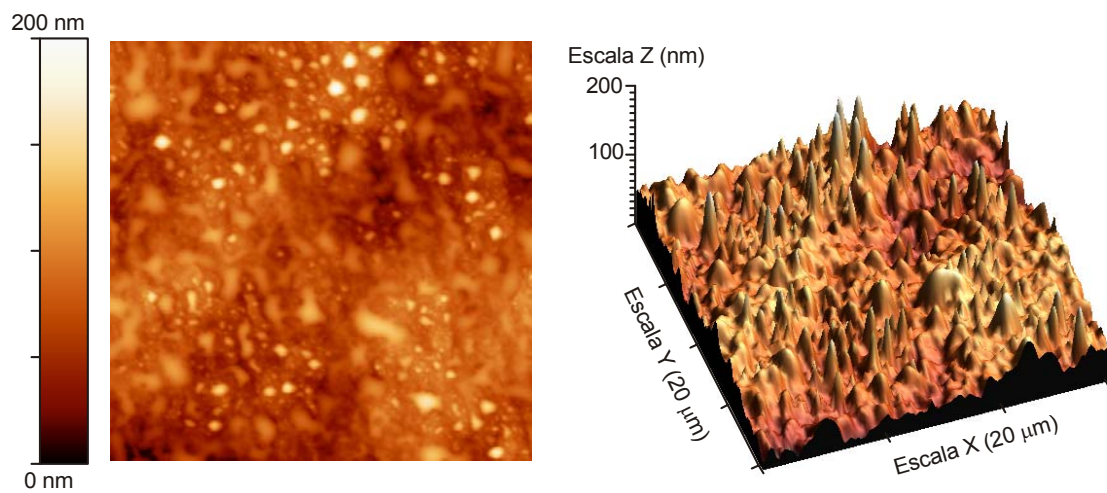


Figura IV. 1.28. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 700 W (escala: 20μm x 20μm).

El perfil de rugosidades de forma comparativa, para las muestras tratadas con plasma corona se pueden observar en la Figura IV. 1.29. Los perfiles analizados confirman lo expuesto anteriormente. El perfil topográfico para la muestra sin tratar presenta un perfil de rugosidad bajo. El tratamiento con plasma corona provoca un aumento de la rugosidad por el efecto de abrasión y de arranque de material.^(Fang, Qiu et al. 2003) Este efecto es más acusado a medida que se incrementa la potencia, como se puede observar a partir del incremento de rugosidad y de la altura de los picos. Así se observan perfiles más lisos sin cambios de cota Z significativos y a medida que se incrementa la potencia estos saltos aumentan tanto en número como en altura.

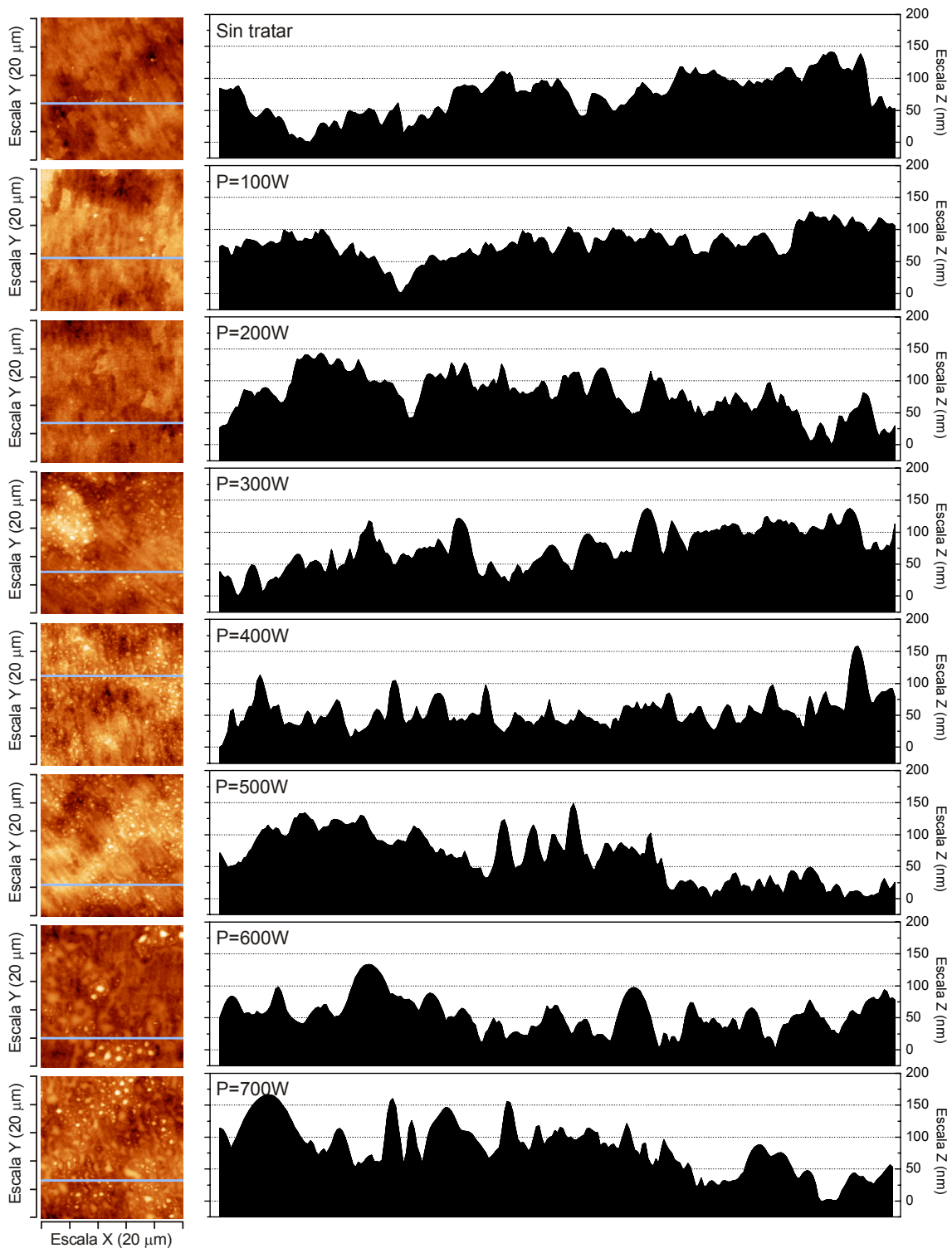


Figura IV. 1.29. Perfil de rugosidades de la superficie del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona para diferentes potencias (escala: 20μm x 20μm). La línea horizontal sobre la imagen indica el perfil seleccionado.

Para finalizar con el estudio de la topografía superficial en la Tabla IV. 1.9 se muestran los valores de rugosidad media (R_{rms}) y de altura máxima de los picos (R_{max}) obtenidos mediante análisis numérico de las imágenes de AFM para las muestras tratadas con plasma corona a diferentes potencias. Puede observarse cómo la rugosidad media aumenta a medida que se utilizan potencias de trabajo mayores, por otra parte, los valores obtenidos de altura máxima no ofrecen ninguna variación significativa.

El incremento de la rugosidad en la superficie producirá un incremento de la humectabilidad del material.^(Park and Lee 2005; Sanchis, Calvo et al. 2007 a) Estos resultados son coherentes con los obtenidos en el estudio de las energías superficiales de los films de LDPE tratados con plasma corona a diferentes potencias.

Tabla IV. 1.9. Parámetros de la morfología superficial de los films de LDPE tratados con plasma corona a diferentes potencias, obtenidos mediante análisis AFM de la superficie (escala: $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$).

Potencia [W]	R_{rms} [nm]	R max [nm]
0	25,65	384,28
100	29,03	336,73
200	33,43	358,78
300	38,13	545,64
400	39,06	260,10
500	42,93	340,42
600	42,13	392,23
700	45,88	324,50

1.4. Conclusiones parciales.

1.4.1. Respecto a la modificación de la humectabilidad y la energía superficial del film de LDPE con el tratamiento con plasma.

Las medidas de los ángulos de contacto sobre film de LDPE sin tratar y con tratamiento con plasma corona, varían desde unos valores iniciales alrededor de $93,52^\circ - 79,88^\circ - 65,36^\circ - 70,07^\circ$ a $51,36^\circ - 59,36^\circ - 32,58^\circ - 47,05^\circ$ después del tratamiento (datos obtenidos para una potencia de 600 W), según sea el líquido de ensayo; agua, glicerol, diiodometano o formamida. En función de los resultados obtenidos se puede determinar que se produce una notable disminución del ángulo de contacto en las muestras de film de polietileno de baja densidad tratadas con plasma corona en comparación con el comportamiento de las muestras de film no tratadas, lo que repercute en un marcado incremento de la humectabilidad provocado por el tratamiento, alcanzando los mejores resultados para potencias de 600 W, para los cuatro líquidos de ensayo utilizados.

La marcada disminución del ángulo de contacto en las muestras tratadas con plasma corona en comparación con el comportamiento de las muestras no tratadas, que significa un importante incremento de la humectabilidad, puede ser atribuido a la fuerte oxidación de la superficie.

Por otra parte, el valor de la energía superficial correspondiente a la muestra de film de LDPE sin tratar es de $27,6 \text{ mJ m}^{-2}$, que pasa a alcanzar un valor máximo tras el tratamiento de $45,5 \text{ mJ m}^{-2}$, correspondiendo este valor a potencias de tratamiento de 600 W y representado alrededor del 40% de incremento. En definitiva, se ha podido comprobar que el tratamiento de plasma corona produce un importante incremento de las contribuciones polares (γ_s^p) sobre el valor global de la energía superficial del sólido, mientras que las contribuciones no polares o dispersivas (γ_s^d) se mantienen en valores prácticamente invariables para todo el rango de potencias analizado.

En definitiva, se puede determinar que el film de LDPE sin tratar muestra muy poca humectabilidad, tal y como se constata al presentar unos valores altos para el ángulo de contacto y pequeños para la energía superficial, datos que justifican su carácter altamente hidrófobo. Posteriormente y tras el tratamiento corona el film de LDPE pasa a tener un carácter más hidrofílico, ya que los valores de los ángulos de contacto decrecen y los de la energía superficial que aumentan hasta valores máximos, realizando el tratamiento a una potencia de 600 W.

1.4.2. Respecto a la activación superficial sobre film de LDPE.

Se puede determinar que existe una clara evolución de los grupos funcionales con presencia de oxígeno en la superficie del film de LDPE, a través del tratamiento con plasma corona a diferentes potencias. Estos grupos funcionales se localizan en el espectro FTIR-ATR en varios picos a 3.200 cm^{-1} , a 1.647 cm^{-1} y 1.720 cm^{-1} , y a 1.166 cm^{-1} , correspondientes a un grupo hidroxilo [O-H], a un grupo carbonilo [C=O] aunque de forma muy débil, y a un grupo éster [C-O-C] respectivamente. La evolución de estos picos en los diferentes espectros analizados, a medida que se incrementa la potencia de trabajo muestra un incremento en la intensidad de todos ellos. Esto demuestra que se ha producido una funcionalización de la superficie por el tratamiento con plasma por descarga corona a causa del incremento de enlaces con presencia de átomos de oxígeno.

Además, al analizar el film de LDPE sin tratar se observa claramente un pico debido a la contribución del carbono con una energía de ligadura en torno a 285 eV, y unos pequeños picos correspondientes a la transición del oxígeno (533 eV) y del nitrógeno (399 eV). Estos picos se deben a la presencia de especies oxidadas en la superficie así como a la suciedad adsorbida. En cambio, al estudiar las muestras realizadas con tratamiento por descarga corona se muestran tres hechos significativos; un incremento del pico correspondiente a la transición de oxígeno (O 1s), un mantenimiento prácticamente constante independientemente de la potencia de trabajo empleada en la contribución del nitrógeno (N 1s) y una disminución de la contribución del carbono (C 1s), con unas energías de ligadura en torno a 533 eV, 399 eV y 285 eV respectivamente.

Se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial provocado por el tratamiento con plasma por descarga corona se basa en la inserción de diferentes especies que contienen oxígeno (grupos hidroxilo, peróxido, hidroperóxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc.). Este hecho se ve al aumentar la potencia de trabajo, ya que se muestra un claro incremento en el porcentaje de oxígeno en la superficie, mientras que la cantidad de nitrógeno se mantiene constante.

Por otra parte, el ratio de oxidación superficial pasa de valores en torno a 0,04 para muestras sin tratar hasta valores cercanos a 0,12 para potencias de trabajo en el rango de 400 - 600 W. Es decir, para potencias de trabajo comprendidas entre estos valores es cuando se consigue un mayor incremento de la energía superficial del film tratado, debido principalmente a que es cuando mayor reducción de ángulos de contacto se obtiene.

Para evaluar la evolución de las diferentes contribuciones se lleva a cabo un análisis del proceso de funcionalización a través de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico C 1s. Este se puede resolver claramente en tres tipos de contribución: un primer pico con una energía de ligadura de 284,6 eV, un segundo pico con energía de ligadura en torno 286,1 eV y un tercer pico con una energía de ligadura superior en torno a 287,4 eV, que corresponden a especies del tipo $[-C-C-]$ y $[-CH_2-]$, a especies formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno (hidroxilos, hidroperóxidos, éter, etc.) y a especies con oxígeno de mayor polaridad (grupos carbonilo de aldehídos y cetonas y algún grupo carboxílico) respectivamente.

1.4.3. Respecto a los cambios en la topografía de la superficie del film de LDPE.

Para cuantificar la agresividad del tratamiento del plasma por descarga corona sobre la superficie del film, se analiza la pérdida de peso que supone el arranque de material "*etching*".

A medida que aumenta la potencia de tratamiento (de 100 a 700 W), se produce un incremento en la pérdida de material (de 50 a 394 $\mu\text{g cm}^{-2}$). Esta pérdida está relacionada con el mecanismo de actuación del plasma por descarga corona en relación a la abrasión superficial provocada por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie.

Por otra parte, el tratamiento con plasma corona logra aumentar la rugosidad de la muestra debido al efecto de abrasión y de arranque de material. Esto se determina a través del análisis del perfil topográfico para la muestra sin tratar y una vez tratada con plasma corona a diferentes potencias de trabajo. Concretamente, por medio de las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) para la muestra de film de LDPE sin tratar, se obtiene un perfil de rugosidad y una altura de pico bajos, con unos valores de 25,65 y 384,28 nm respectivamente. En cambio, una vez realizado el tratamiento muestra unos valores de rugosidad media y de alturas de pico mayores, con unos resultados de 42,13 y 392,23 nm respectivamente para potencias de 600 W.

Por ello, el análisis superficial mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), pone de manifiesto que a medida que se incrementa la potencia de trabajo se observa un incremento del efecto de abrasión, que genera cada vez mayor número de picos, lo cual contribuye a un incremento de la rugosidad, así como un incremento del arranque de material evidenciado por un incremento en la altura de los picos.

2. Homogeneidad del tratamiento con plasma corona en función de la amplitud y del tiempo (reproducibilidad).

2.1. Cuantificación de la homogeneidad en la amplitud.

Puesto que la humectabilidad puede cuantificarse a través de las mediciones de ángulo de contacto sobre el film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona, es imprescindible el estudio de este parámetro en la cuantificación de la homogeneidad del tratamiento sobre las superficies de las muestras. (Zenkiewicz and Lutomirski 2006 b)

A la hora de caracterizar las superficies de las muestras de LDPE, hay que tener en cuenta que el estudio de la uniformidad espacial de la superficie tratada es muy interesante. Para ello se realizan medidas de ángulo de contacto, como parámetro fundamental en la caracterización de las superficies tratadas con este tipo de tecnologías, con diferentes líquidos de ensayo y en diferentes puntos a lo ancho de las probetas obtenidas de forma experimental. Concretamente, se toma una muestra de film tratado en su anchura y se divide en 5 puntos que abarquen toda la amplitud (A, B, C, D, E).

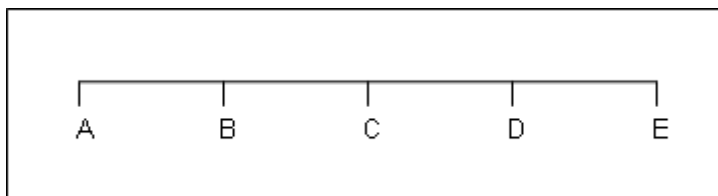


Figura IV. 2.1. División de la muestra de film de LDPE.

Los datos obtenidos con esta finalidad se representan en la Tabla IV. 2.1. A la vista de los datos de la misma, se deduce que la dispersión de las medidas de ángulo de contacto sobre las áreas extensas de las muestras de film polimérico tratado es sólo de 1° para el caso del agua y de la formamida como medio líquido de medida, y de casi 2° para el glicerol y diiodometano, lo que permite concluir que la superficie tratada es marcadamente uniforme.

Tabla IV. 2.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie del film de LDPE con diferentes líquidos de ensayo, en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.

posición	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	Desv
A	50,2	0,9	60,2	0,5	33,4	1,1	48,4	1,2
B	50,3	0,8	60,1	1,0	33,2	0,7	47,2	0,6
C	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
D	50,0	0,5	61,2	1,0	34,2	0,9	48,0	1,0
E	50,6	1,2	60,5	0,9	32,6	0,8	47,3	1,5

En la Figura IV. 2.2 se representa la variación de ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie de film de LDPE, para diferentes líquidos de ensayo y diferentes puntos sobre dicha superficie tratada. La existencia de muy pocas variaciones en los valores de ángulo de contacto medidos para los cuatro medios líquidos ensayados permite justificar la horizontalidad de las representaciones gráficas así obtenidas, indicativas a su vez de la homogeneidad, y por lo tanto calidad, de las muestras sometidas al tratamiento de plasma corona. (Massines, Gherardi et al. 2005)

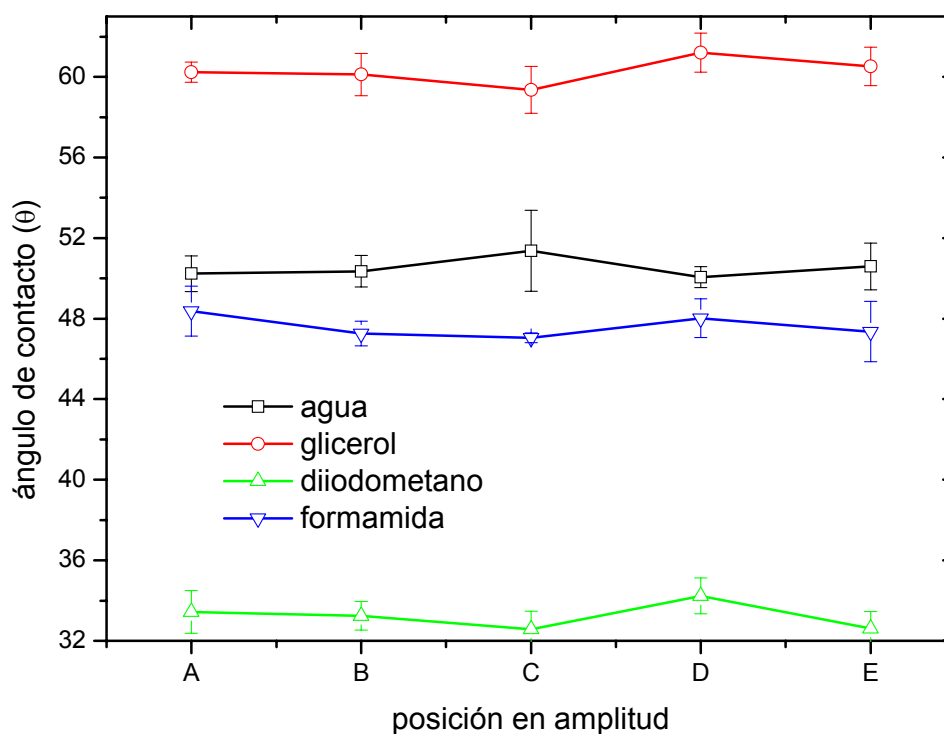


Figura IV. 2.2. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie del film de LDPE para diferentes líquidos de ensayo, en diferentes puntos a lo ancho del material tratado.

Ya que el estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite el cálculo de las energías superficiales de las distintas muestras utilizadas, a través de modelos termodinámicos, del mismo modo que se ha analizado en el apartado anterior, se pueden determinar las energías superficiales correspondientes a distintos puntos de áreas extensas de la muestra. Los datos así obtenidos se resumen en la Tabla IV. 2.2.

Tabla IV. 2.2. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.

posición	γ_s (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s^d (mJ m ⁻²)
A	45,3	20,0	25,3
B	45,5	19,9	25,6
C	45,5	19,1	26,4
D	45,1	20,3	24,8
E	45,4	19,6	25,8

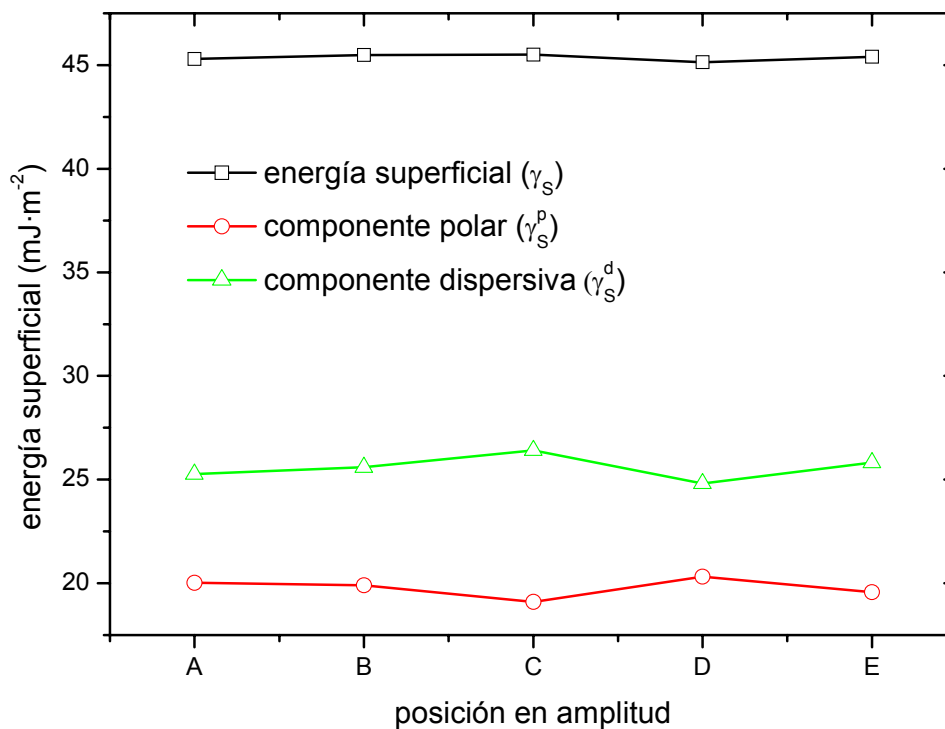


Figura IV. 2.3. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.

Los valores de las energías superficiales (γ_s) obtenidas para distintos puntos de la superficie de la muestra tratada presenta variaciones insignificantes del orden de décimas: de $45,1 \text{ mJ m}^{-2}$ de valor mínimo a $45,5 \text{ mJ m}^{-2}$ de valor máximo, indicativo de la alta homogeneidad del tratamiento conseguida en la superficie del film polimérico. Por otra parte, a la vista de la representación gráfica de las energías superficiales (γ_s) y de las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), se observa un comportamiento marcadamente paralelo para las tres, efecto que pone de manifiesto la uniformidad del tratamiento alcanzado en cualquier parte de la superficie de la muestra tratada.^(Pascual, Sanchis et al. 2008 b)

2.2. Cuantificación de la homogeneidad en el tiempo.

De la misma forma que en el apartado anterior, con la finalidad de completar los factores externos que pueden afectar a la calidad de la superficie polimérica tratada con plasma por descarga corona, la caracterización completa del film de polietileno de baja densidad con este tratamiento requiere el estudio de la uniformidad de la superficie tratada en función de las condiciones ambientales en las que se realiza el tratamiento.

Para ello se han realizado tratamientos con los mismos parámetros de proceso, pero a distintas horas del día, puesto que las condiciones ambientales en las que se realizan los tratamientos cambiarán en cuanto a temperatura, humedad ambiental, etc., desde la mañana a la tarde. Por este motivo, se realizan cuatro experiencias a lo largo del día, y se toman medidas de ángulo de contacto, como parámetro fundamental en la caracterización de las superficies tratadas con plasma corona, con los cuatro líquidos de ensayo ya utilizados anteriormente. Los datos obtenidos con esta finalidad se representan en la Tabla IV. 2.3.

Tabla IV. 2.3. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.

Hora trat.	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	Desv
9:00	51,0	0,9	60,9	0,4	32,8	0,8	48,6	1,2
12:00	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
15:00	50,5	1,1	62,5	0,9	33,9	1,3	47,8	0,5
18:00	50,7	0,3	61,2	0,6	34,2	0,4	48,0	1,4

A la vista de la tabla anterior, se deduce que la dispersión de las medidas de ángulo de contacto para distintos horarios de realización del tratamiento sobre las muestras de film polimérico no llega a 1° para el caso del agua como medio líquido de medida, de alrededor de 3° para el glicerol, y alrededor de 1° para el diiodometano y para la formamida, lo que permite concluir que la superficie tratada presenta un comportamiento marcadamente uniforme respecto a su humectabilidad en distintas condiciones ambientales de realización del tratamiento de plasma corona. En la Figura IV. 2.4 se representa la variación de ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie de film de polietileno de baja densidad, para diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día. La existencia de muy pocas variaciones en los valores de ángulos de contacto medidos para los cuatro medios líquidos ensayados, permite justificar la horizontalidad de las representaciones gráficas así obtenidas, indicativas a su vez de la homogeneidad y por lo tanto calidad, de las muestras sometidas al tratamiento de plasma corona, aunque las condiciones ambientales del tratamiento sean ligeramente distintas. (Temmerman, Akishev et al. 2005 a)

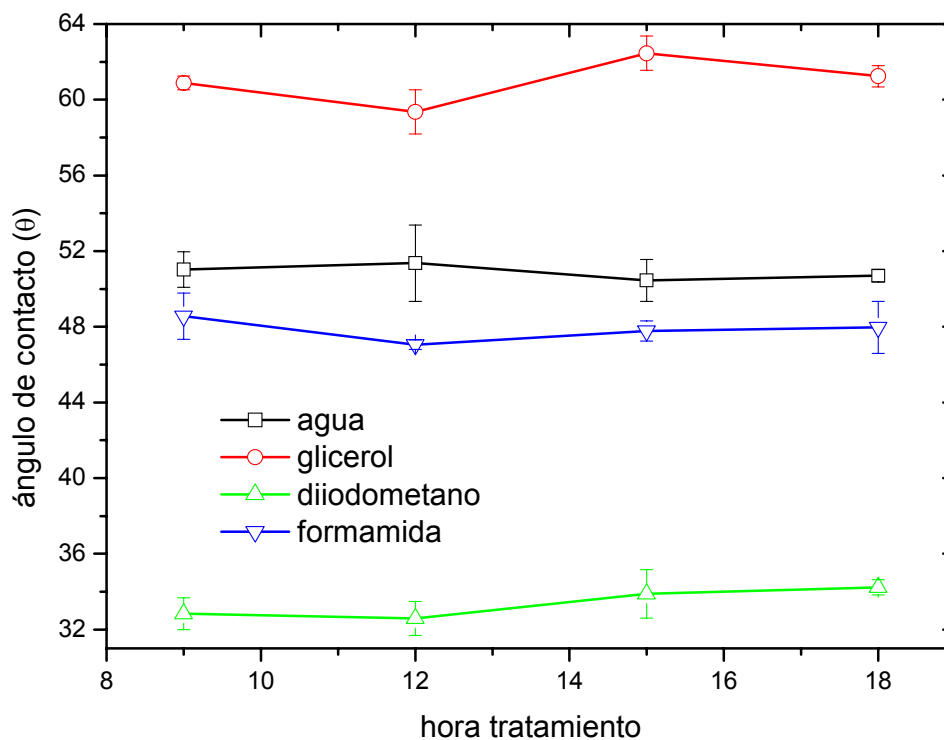


Figura IV. 2.4. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo, en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.

Puesto que en el apartado anterior se ha analizado la relación directa entre ángulos de contacto y la energía superficial de las muestras del film polimérico, de la misma forma se pueden determinar las energías superficiales correspondientes a las muestras obtenidas en diferentes momentos del día. Los datos así obtenidos se resumen en la Tabla IV. 2.4.

Tabla IV. 2.4. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_S^p) y dispersiva (γ_S^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.

Hora trat.	γ_S (mJ m ⁻²)	γ_S^p (mJ m ⁻²)	γ_S^d (mJ m ⁻²)
9:00	45,0	19,3	25,7
12:00	45,5	19,1	26,4
15:00	44,8	19,9	24,9
18:00	45,0	19,9	25,1

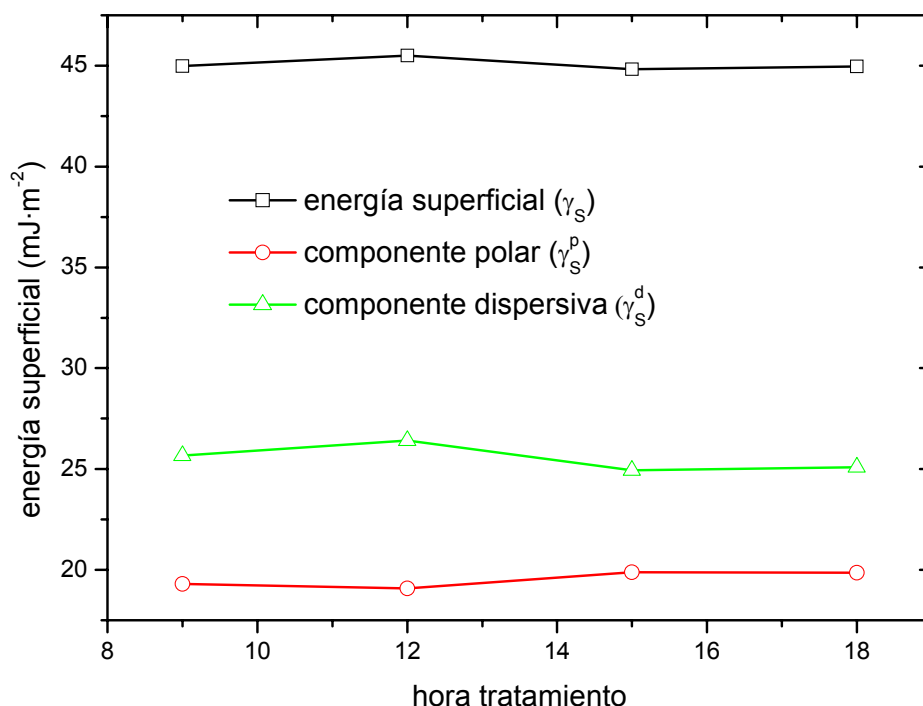


Figura IV. 2.5. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_S^p) y dispersiva (γ_S^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.

Los valores de las energías superficiales obtenidas para muestras de film de polietileno de baja densidad tratadas en diferentes momentos del día, o lo que es lo mismo, bajo condiciones ligeramente distintas de temperatura y humedad ambiental, presentan variaciones insignificantes del orden de décimas: de 44,8 mJ m⁻² de valor mínimo a 45,5 mJ m⁻², indicativo de la alta homogeneidad del tratamiento conseguida en la superficie del film polimérico.^(Chen, Zhang et al. 2005) Por otra parte, a la vista de la representación gráfica de la energía superficial y de las contribuciones polar y dispersiva de la misma en la Figura IV. 2.5 se observa un comportamiento marcadamente paralelo para las tres, efecto que pone de manifiesto la uniformidad del tratamiento aunque las condiciones atmosféricas varíen ligeramente.

2.3. Conclusiones parciales.

2.3.1. Respecto a la homogeneidad en la amplitud sobre film de LDPE.

Se realiza un análisis de la uniformidad espacial de la superficie tratada para caracterizar la superficie de las muestras de LDPE y determinar su homogeneidad con respecto a la amplitud del film.

Para ello, se realizan medidas del ángulo de contacto con diferentes líquidos de ensayo y sobre diferentes puntos del área de las muestras de film de LDPE tratado, obteniendo unos valores de casi 1° para el caso del glicerol y del diiodometano, y de casi 2° para el agua y la formamida. Estos valores confirman que las muestras tratadas presentan una superficie claramente uniforme.

Del mismo modo, al analizar los valores de la energía superficial de las muestras tratadas se ve claramente que varían de 45,1 mJ m⁻² de valor mínimo a 45,5 mJ m⁻² de máximo, valores que apoyan totalmente la conclusión anterior.

2.3.2. Respecto a la homogeneidad en el tiempo sobre film de LDPE.

Del mismo modo que en el caso anterior, se realiza un análisis de la uniformidad de la superficie del film polimérico tratado con plasma corona para caracterizar la superficie en función de las condiciones ambientales en las que se realiza el tratamiento.

En función de los resultados obtenidos para las muestras tratadas respecto a los ángulos de contacto, y teniendo en cuenta los diferentes horarios en los que se realiza el tratamiento de plasma corana, se puede concluir que la superficie tratada presenta un comportamiento claramente uniforme en cuanto a su humectabilidad. Estos valores varían desde 1° para los casos del agua, el diiodometano y la formamida como líquido de medida, y de alrededor de 3° para el glicerol.

De forma similar y respecto a los valores obtenidos de las energías superficiales para las muestras tratadas en diferentes momentos del día, que van desde 44,8 mJ m⁻² de valor mínimo a 45,5 mJ m⁻² de valor máximo, se puede afirmar que las muestras del film de LDPE tratadas presentan una alta homogeneidad. Es decir, en éste caso lo que realmente varían son las condiciones de temperatura y humedad ambiental, y que tal y como se ha comprobado en los resultados obtenidos, prácticamente no afectan a la homogeneidad de las muestras tratadas.

3. Estudio del proceso de envejecimiento de los efectos del plasma en diferentes condiciones.

La acción del plasma sobre la superficie del polietileno de baja densidad da lugar a la formación de gran número de especies altamente inestables que con el tiempo tienden a evolucionar hacia situaciones más estables, y repercutiendo de forma negativa en las propiedades de humectabilidad alcanzadas con el tratamiento. Hay que tener en cuenta que el principal mecanismo de actuación del plasma es la funcionalización, por eso es importante determinar la durabilidad del tratamiento y evaluar los cambios en la humectabilidad a medida que pasa el tiempo, como consecuencia de un proceso de envejecimiento. (Stewart, Goodship et al. 2005)

En este apartado se pretende evaluar la influencia de las condiciones atmosféricas agresivas (temperatura y humedad) en la durabilidad de las uniones adhesivas. Para ello, se han sometido dichos laminados a ensayos de envejecimiento acelerado en tres atmósferas diferentes de temperatura y humedad:

- Al aire y en condiciones ambientales.
- En cámara de acondicionamiento a una temperatura de 23°C y 50% de humedad relativa.
- En cámara climática a 50°C de temperatura y 40% de humedad relativa.

3.1. Envejecimiento en aire.

Teniendo en cuenta que las especies generadas con el tratamiento de plasma por descarga corona son altamente inestables, es imprescindible caracterizar la evolución de las características de humectabilidad de la superficie de film polimérico a través del tiempo, o lo que es lo mismo, caracterizar el efecto de envejecimiento o “*aging*”. Este envejecimiento va a repercutir de forma negativa al producirse una pérdida de propiedades de humectabilidad con el paso del tiempo. (Lei, Liao et al. 2001 e; Lee, Khang et al. 2003)

La durabilidad del tratamiento de plasma por descarga de corona se analiza mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad utilizando cuatro líquidos de distintas constantes polares como medios de ensayo, sobre muestras envejecidas al aire durante 21 días. De esta forma, puede apreciarse la inestabilidad de las especies activas polares generadas en la superficie del film polimérico tratado, y cómo repercutirá sobre las características hidrofílicas de las muestras estudiadas.

3.1.1. Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento al aire.

La variabilidad de los valores de ángulo de contacto en los cuatro medios ensayados durante los 21 días de ensayo en condiciones ambientales o al aire, se recogen en la Tabla IV. 3.1.

Para los cuatro medios ensayados, se distingue claramente el aumento progresivo de los valores de ángulo de contacto conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma corona. En el caso del agua como medio líquido utilizado en la medida de ángulo de contacto, el valor de partida de la muestra recién tratada es de 51,4° que aumenta de forma considerable hasta 64,8° tras 21 días de ensayo de envejecimiento, lo que supone prácticamente un 26%. Siguiendo la misma tendencia de aumento del valor de ángulo de contacto con el tiempo, utilizando como medio líquido el glicerol, los ángulos varían de 59,4° a 69,6° para el tiempo de envejecimiento seleccionado, representando un crecimiento del 17%. De la misma forma, para el diiodometano, las variaciones apreciadas son desde 32,6° de la muestra recién tratada hasta 48,5° de la muestra envejecida, que corresponde a un incremento del 49%. Y con la formamida como líquido de medida, el crecimiento se cuantifica desde 47,0° de valor inicial hasta 59,7°, lo que representa un aumento del 27% tras 21 días de ensayo.

Tabla IV. 3.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) y envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
1	53,0	0,9	59,2	1,1	33,7	1,4	47,5	1,4
2	52,7	0,7	61,0	0,3	35,5	0,9	49,7	0,7
3	54,7	0,9	62,5	0,5	38,1	0,5	48,7	0,4
4	58,3	0,8	64,9	1,0	39,7	1,6	51,3	1,4
7	60,6	1,9	67,9	1,0	40,3	0,7	54,3	1,4
10,5	60,3	0,9	67,9	1,8	45,9	1,2	56,2	1,3
14	62,3	0,8	68,2	0,2	47,1	0,6	57,2	0,7
17,5	65,0	1,2	68,8	0,9	47,0	1,6	58,2	1,1
21	64,7	1,3	69,6	1,0	48,5	1,3	59,7	1,4

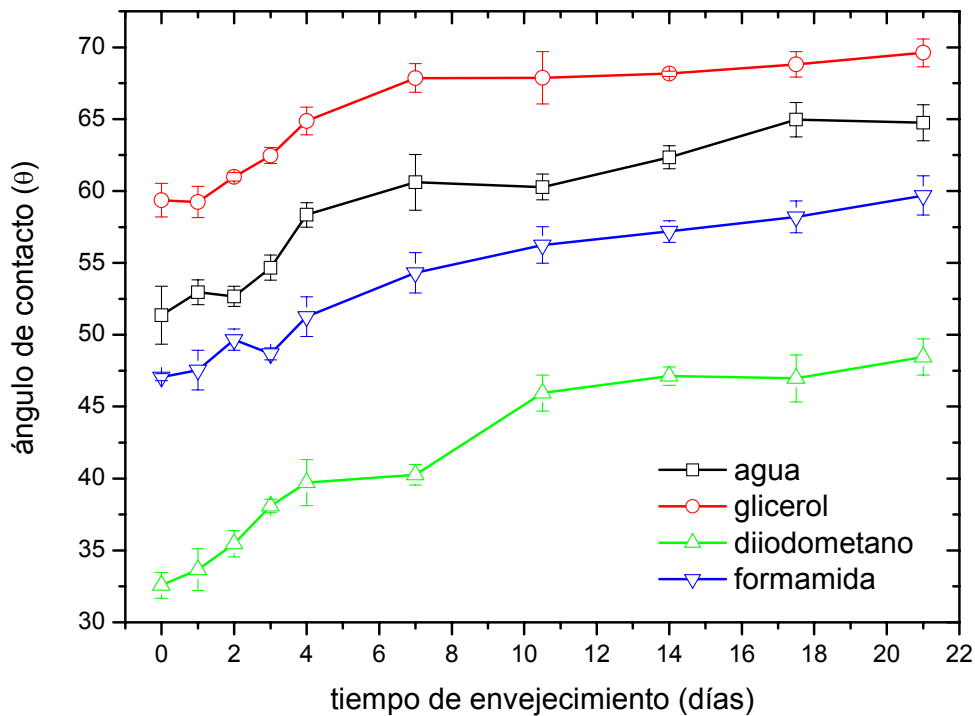


Figura IV. 3.1. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficies de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma corona ($P=600$ W), envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.

Gráficamente, en la Figura IV. 3.1 se observa la tendencia creciente de los valores medidos de ángulo de contacto analizados anteriormente para los diferentes líquidos de ensayo utilizados. Hay que destacar el rápido aumento del valor del ángulo durante periodos de tiempo de envejecimiento cortos, hasta 4 días. Para tiempos mayores, la tendencia continua siendo creciente pero más suave. Este efecto del envejecimiento de la superficie tratada está provocado 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, medida cuantificada directamente con el aumento apreciado en los valores de ángulo de contacto. (Morent, De Geyter et al. 2007)

Siguiendo las mismas directrices de los apartados anteriores del presente estudio, los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, permiten el cálculo mediante modelos simples de las energías superficiales (γ_s) de las muestras analizadas. De esta forma se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro así como de sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), como medida de la pérdida de hidrofiliadad de las superficies de film polimérico tratadas con plasma corona por el efecto de envejecimiento en condiciones ambientales, y que se observan en la Tabla IV. 3.2. (Guimond and Wertheimer 2004; Novak and Florian 2004)

Tabla IV. 3.2. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras con plasma por descarga corona (P=600 W) y envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	γ_s (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s^d (mJ m ⁻²)
0	45,5	19,1	26,4
1	45,0	18,3	26,7
2	44,1	18,8	25,3
3	43,2	18,1	25,1
4	41,2	15,9	25,3
7	39,5	14,4	25,1
10,5	38,5	16,2	22,3
14	37,6	15,1	22,5
17,5	36,8	13,3	23,5
21	36,2	13,8	22,4

La energía superficial (γ_s) correspondiente a la muestra de film de polietileno recién tratada, se caracteriza por presentar valores altos debido a su comportamiento hidrofílico, exactamente 45,5 mJ m⁻² que pasa a alcanzar un valor de 36,2 mJ m⁻² tras el proceso de envejecimiento de 21 días, lo que supone pérdidas de alrededor del 20%, responsables de la pérdida de humectación de la superficie envejecida de la muestra tratada. Esta pérdida es mucho más pronunciada en los primeros intervalos de tiempo analizados, durante los primeros 4 días, mientras que para tiempos de envejecimiento mayores la disminución de la energía superficial cuantificada es más paulatina. ^(Barni, Zanini et al. 2007)

El estudio de las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de la energía superficial total, presenta el mismo comportamiento anterior. La componente polar de la energía superficial muestra disminuciones de alrededor del 28% por el efecto de pérdida de especies polares en la superficie tratada con respecto al tiempo transcurrido desde el tratamiento. Mientras que la componente dispersiva sufre variaciones desde 26,4 mJ m⁻² con tendencia a estabilizarse alrededor de 22 mJ m⁻², tras el proceso de envejecimiento.

Mediante análisis más específicos, como la técnica XPS, se comprobará más adelante cómo efectivamente la disminución de la contribución polar de la energía superficial se debe a la pérdida o reorientación de especies polares sobre la superficie del film tratado con plasma corona. ^(De Geyter, Morent et al. 2010) No obstante, puesto que no se pierde toda la mejora inducida, a parte de perder con el tiempo especies activas sobre la superficie, actuarán mecanismos de interacción mecánica (abrasión o arranque de

material) más estables con el tiempo, relacionados con la componente no-polar de la energía superficial.

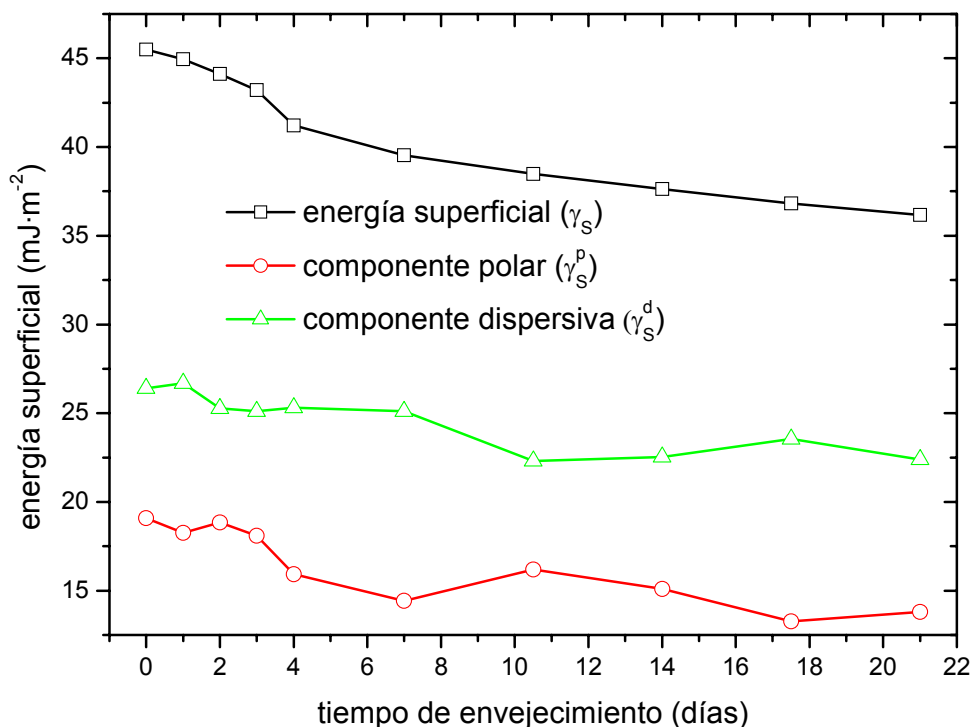


Figura IV. 3.2. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.

Al representar gráficamente la variación de la energía superficial (γ_s), así como sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), en función del tiempo de envejecimiento al aire, Figura IV. 3.2, se observa para las tres representaciones una marcada disminución en los valores de las mismas para tiempos cortos (4 días) del proceso de envejecimiento, que del mismo modo que se observaba en el estudio anterior de ángulos de contacto, presentan valores con disminuciones más graduales a partir de 4 días de ensayo. El proceso de envejecimiento está íntimamente ligado a la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura polimérica del film, que reducen de esta manera, la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, de ahí que el proceso de envejecimiento también se denomine recuperación hidrofóbica.^(Lei, Liao et al. 2001 d; Lei, Liao et al. 2001 e; Lee, Khang et al. 2003; Guimond and Wertheimer 2004; Kang and Sarmadi 2004)

3.1.2. Variación de la activación superficial.

El tratamiento con plasma por descarga corona, como se ha visto anteriormente, no es permanente; está sujeto a un proceso de envejecimiento relacionado con la recuperación hidrofóbica en el cual participan diversos mecanismos: por un lado, se produce un reordenamiento de los grupos polares hacia el interior del film para disminuir la energía superficial debido a la elevada inestabilidad de muchas de las especies ancladas durante el tratamiento con plasma por descarga corona.^(Occhiello, Morra et al. 1991; Occhiello, Morra et al. 1992; Everaert, Vandermei et al. 1995; Fritz and Owen 1995) Por otro lado, los procesos de rotura de cadenas poliméricas continúan ocurriendo a lo largo del tiempo dando lugar a la formación de materiales oxidados de bajo peso molecular (LMWOM: *low-molecular-weight oxidized materials*); estos materiales de bajo peso molecular migran hacia el interior y ello incide en la pérdida de propiedades hidrofílicas en la superficie tal y como se ha podido comprobar con la evolución de los ángulos de contacto y las energías superficiales. Del mismo modo, la migración de cadenas hidrocarbonadas y otros aditivos hacia la superficie también puede contribuir a reducir la hidrofiliidad conseguida durante el tratamiento con plasma por descarga corona.^(Guimond and Wertheimer 2004; Novak and Florian 2004; Novak, Pollak et al. 2006 a)

En el apartado anterior, se ha podido comprobar los efectos del proceso de envejecimiento en aire a través de la evaluación de propiedades de tipo macroscópico como la variación de los ángulos de contacto.

El envejecimiento está íntimamente ligado a la naturaleza del ambiente en que se lleva a cabo el almacenamiento; así, trabajos previos realizados con poliolefinas demuestran que el almacenamiento en aire produce una ligera disminución de las especies que contienen oxígeno en la superficie ya que debido a la naturaleza del medio de envejecimiento, los grupos polares se orientan hacia el interior para disminuir la energía superficial del film en contacto con el aire. Otros estudios llevados a cabo con envejecimientos en agua, muestran un comportamiento totalmente opuesto ya que debido a la polaridad del medio de almacenamiento/envejecimiento, los grupos polares intensifican su orientación hacia la fase de elevada polaridad para disminuir la energía superficial en la interfase y ello incide en un aumento de especies que contienen oxígeno en la superficie.^(Borcia, Anderson et al. 2005)

Al igual que en el estudio del tratamiento de plasma corona 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 LDPE. 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 esta provocada por una pérdida de funcionalización de la superficie debido al reordenamiento de grupos polares, que harán disminuir en la superficie del film los grupos funcionales donde se encuentra presente el oxígeno. Los

espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas revelarán pues, una pérdida de intensidad en aquellos picos relacionados con estos grupos.^(Demir 2010)

En la Figura IV. 3.3 se muestran los espectros FTIR-ATR de los films de LDPE tratados con plasma corona y posteriormente envejecidos al aire durante 21 días. Debido a la escasa intensidad de algunos picos no es posible apreciar una clara tendencia, sin embargo en términos generales sí se puede observar una disminución de grupos funcionales con presencia de oxígeno. De esta forma se observa una pérdida de intensidad para el grupo hidroxilo (3.200 cm^{-1}), carbonilo (1.647 cm^{-1}) y éster (1.166 cm^{-1}).^(Martínez-García, Sánchez-Reche et al. 2008)

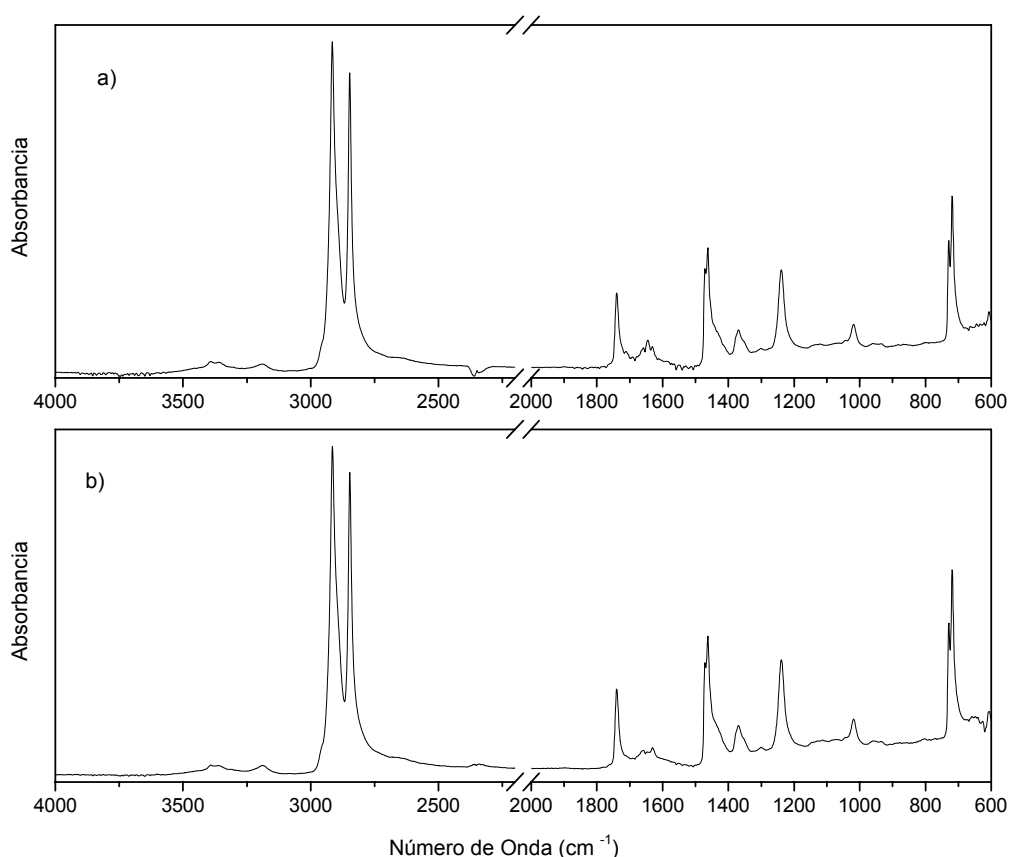


Figura IV. 3.3. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en aire a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.

Los cambios observados a nivel macroscópico son consecuencia de un reordenamiento de las cadenas poliméricas en las capas más externas de la superficie del material tratado con plasma por descarga corona y sometido a un proceso de envejecimiento. El análisis FTIR-ATR muestra de forma cualitativa la pérdida de cierta funcionalización a lo largo del proceso de envejecimiento. Además, estos cambios se pueden seguir mediante el análisis XPS de las superficies tratadas y envejecidas en diferentes momentos del ciclo de envejecimiento.

El envejecimiento en aire está sujeto a ligeras variaciones de la temperatura así como de la humedad relativa (es un proceso que se lleva a cabo en condiciones no controladas). El tratamiento con plasma por descarga corona conduce a superficies con gran actividad superficial pero de elevada inestabilidad. A lo largo del tiempo de envejecimiento, se produce un reordenamiento de las cadenas poliméricas y grupos polares que repercuten en una reducción de los grupos funcionales anclados inicialmente con el tratamiento con descarga corona. Por otra parte, los procesos de rotura de cadenas inducidos por la presencia de radicales libres continúan produciéndose y dan lugar a la formación de materiales oxidados de bajo peso molecular (LMWOM) que migran lentamente hacia el interior, resultando en una disminución neta de la cantidad de oxígeno en la superficie; a pesar de la reorientación de los grupos polares muchos de los grupos que contienen oxígeno quedan en la zona de alcance del análisis XPS y ello repercute en el mantenimiento de buenos ratios de oxidación superficial pero debido a la reordenación de las cargas eléctricas, el material pierde gran parte de la funcionalización que se ha conseguido con el tratamiento con plasma tal y como se aprecia en el estudio de la evolución de los ángulos de contacto y energía superficial.^(Lawton, Price et al. 2005;Walther, Davydovskaya et al. 2007)

Al final del ciclo de envejecimiento en aire se mantiene un buen equilibrio de especies oxidadas en la superficie, en torno a 0,10 (Tabla IV. 3.3); algunos estudios realizados con poliolefinas, demuestran que estos ratios O/C se reducen en los primeros días y se mantienen prácticamente constantes a lo largo de tiempos de envejecimiento elevados, en torno a 6 meses.^(Jones, Strobel et al. 2005)

Tabla IV. 3.3. Variación de la composición superficial del film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona (P=600 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	86,7	10,3	2,9	0,12	0,03
21	88,7	8,5	2,8	0,10	0,03

Como puede apreciarse, la cantidad de nitrógeno presente en la superficie del material continua presentando valores bajos indicando que el nitrógeno no participa de forma directa en el proceso de funcionalización ni envejecimiento por recuperación hidrofóbica. En la Figura IV. 3.4 se muestran de forma comparativa los espectros de baja resolución correspondientes a las muestras de film de polietileno de baja densidad tratados con plasma por descarga corona (P= 600 W) y envejecidos en aire durante 21 días. Se aprecia claramente la similitud en cuanto a la funcionalización superficial: el pico C 1s en torno a 285 eV, el pico O 1s en torno a 533 eV y el pico correspondiente al nitrógeno (N 1s) con una energía de ligadura alrededor de 399 eV.

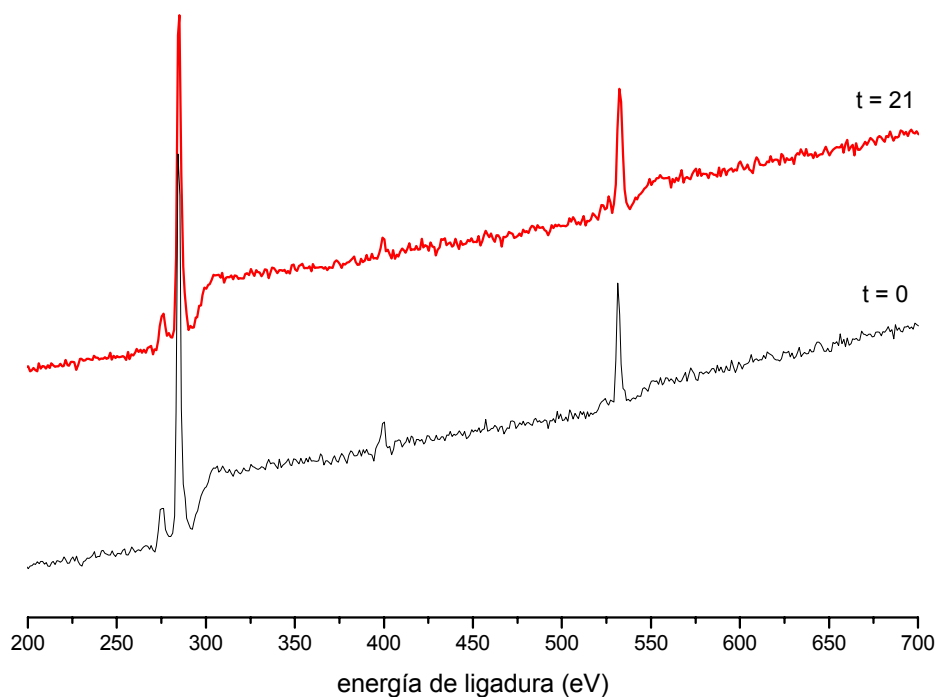


Figura IV. 3.4. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE con plasma por descarga corona ($P=600$ W) sometidas a envejecimiento en aire.

La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes a las transiciones C 1s, O 1s y N 1s se muestran en las Figuras IV. 3.5, IV. 3.6 y IV. 3.7.

El espectro de alta resolución del carbono (Figura IV. 3.5) se puede resolver en 3 tipos de contribuciones: la contribución más importante, $C_{(I)}$, corresponde a especies del tipo $[-C-C-]$ y $[-CH_2-]$ con una energía de ligadura en torno a 284,6 eV. El segundo pico, $C_{(II)}$, con una energía de ligadura en torno a 286,1 eV se asigna a especies que contienen átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno $[-C-O]$; esta contribución también engloba la correspondiente a los grupos amina $[-C-N]$ con una energía de ligadura del orden de 285,7 eV pero al tratarse de una contribución más baja, prácticamente no se puede llevar a cabo su deconvolución independiente, además que tampoco aporta una información relevante en tanto en cuanto el nitrógeno no participa de forma activa en el proceso de funcionalización. El tercer pico se asigna a especies que contienen grupos carbonilo $[-C=O]$ con una energía de ligadura de 287,4 eV; la rapidez con que se lleva a cabo el proceso de tratamiento con descarga corona impide que se formen especies más oxidadas como grupos carboxilo con energías de ligadura superiores. (Kurosawa, Harigae et al. 2006)

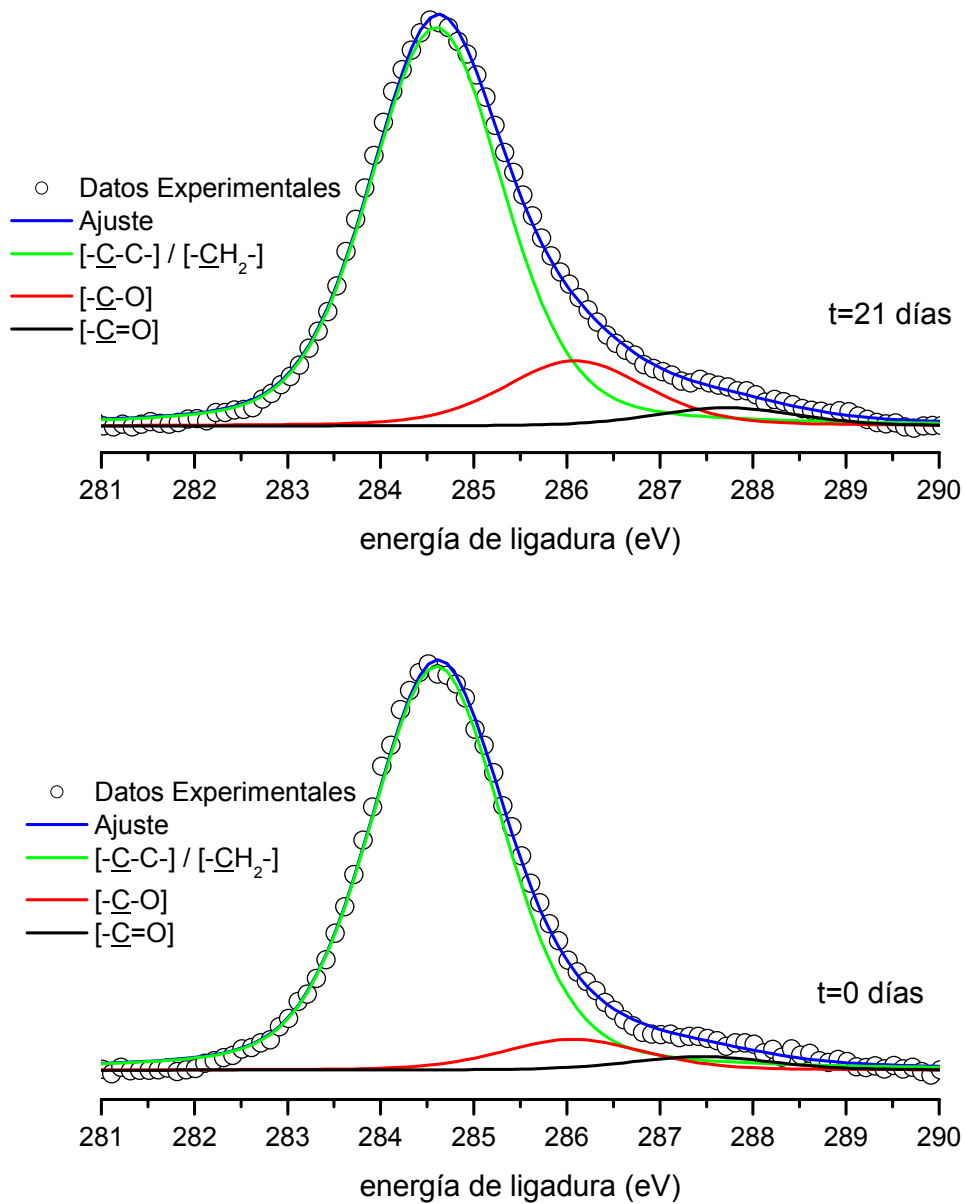


Figura IV. 3.5. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en aire.

En relación al espectro de alta resolución O 1s (Figura IV. 3.6), se puede resolver en dos contribuciones: una, O_(I) con una energía de ligadura del orden de 531,1 eV atribuible a especies del tipo [-C=O] y otro pico, O_(II) con energía de ligadura superior en torno a 533 eV que corresponde a especies del tipo [C-O-C].^(Lei, He et al. 2001 a)

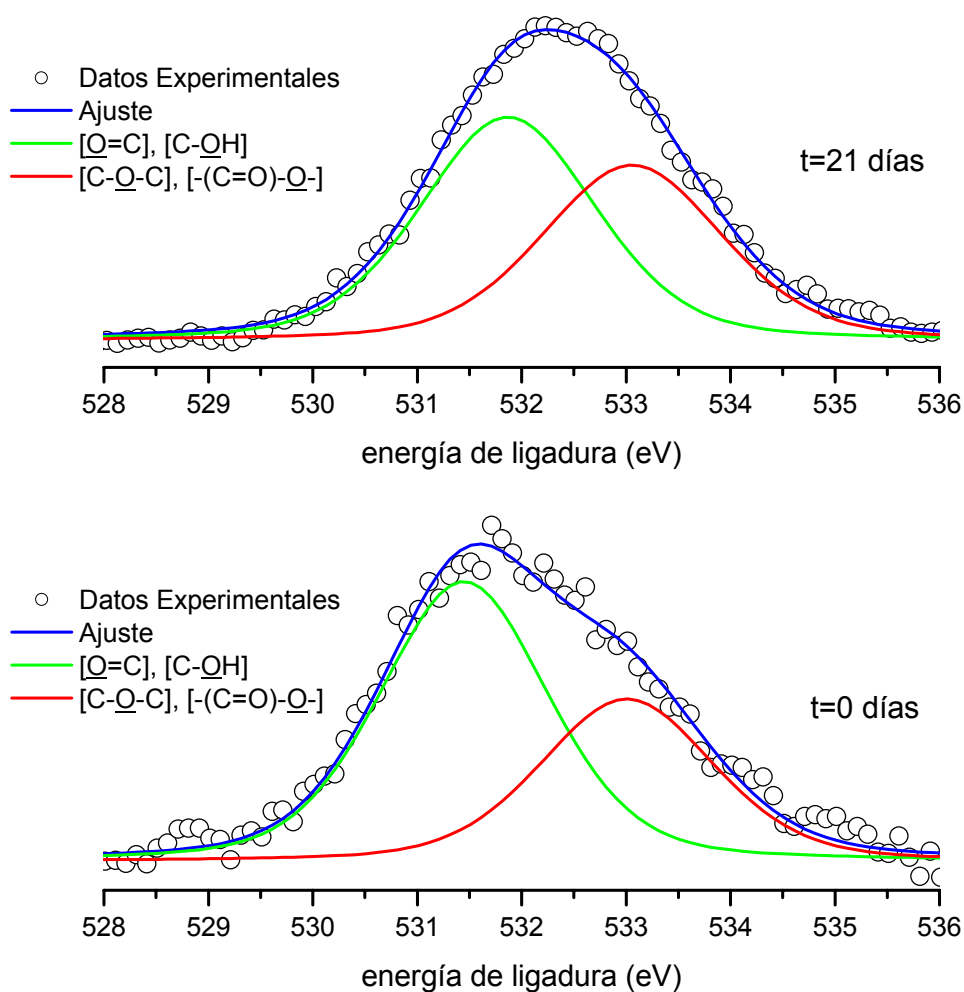


Figura IV. 3.6. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona ($P=600$ W) sometidas a envejecimiento en aire.

El espectro de alta resolución correspondiente al nitrógeno (Figura IV. 3.7), se puede resolver con una sola contribución con una energía de ligadura en torno a 399,3 eV, correspondiente a especies del tipo $[-C-N]$.

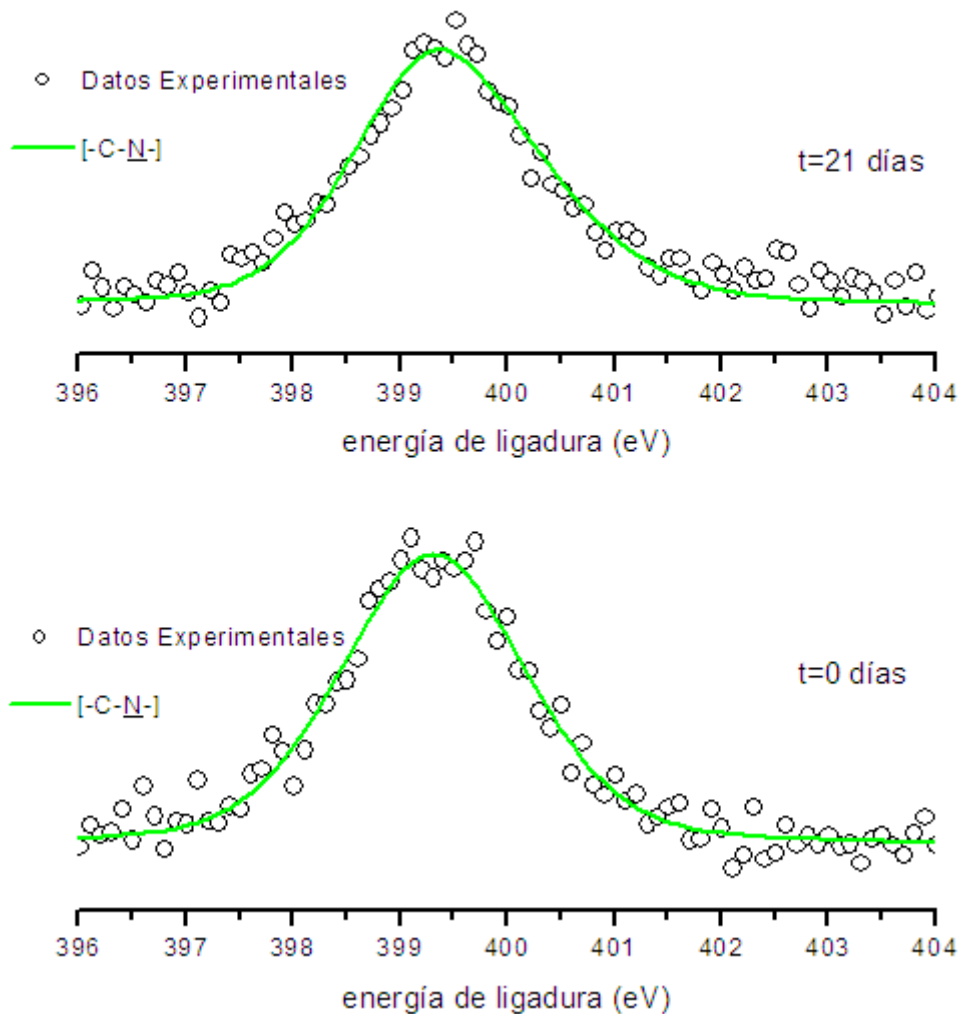


Figura IV. 3.7. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona ($P=600$ W) sometidas a envejecimiento en aire.

En la Tabla IV. 3.4 se resumen los resultados cuantitativos correspondientes a las deconvoluciones de los diferentes picos presentes en los espectros XPS de los films de polietileno de baja densidad tratados con plasma por descarga de corona y envejecidos durante un ciclo de 21 días en aire. Se aprecian claramente las energías de ligadura correspondientes a cada uno de los picos deconvolucionados. Merece la pena destacar que la anchura de los picos (medida a través de FWHM: *full width at half maximum*) se ha mantenido en los rangos habituales, siempre inferiores a 2,3 eV.

En relación a las áreas de cada uno de los diferentes picos deconvolucionados, se aprecian ligeras variaciones en las áreas relativas correspondientes a los picos del carbono y oxígeno, pero de forma global la cantidad total de especies oxidadas, tal y como ha quedado de manifiesto en la Tabla IV. 3.4, se mantienen en niveles

apreciables al final del ciclo de envejecimiento en aire, con valores en torno a 0,10 (ratio O/C).

Tabla IV. 3.4. Resumen de la composición de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) y envejecidas en aire.

T envejec.		C 1s			O 1s		N 1s
		C _(I)	C _(II)	C _(III)	O _(I)	O _(II)	N _(I)
0 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,4	531,4	533,0	399,3
	FWHM	1,7	1,8	1,8	2,2	2,2	1,8
	%	86,6	10,2	3,2	72,7	27,3	100
21 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,7	531,9	533,1	399,3
	FWHM	1,7	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8
	%	81,8	14,2	4,0	55,3	44,7	100

3.2. Envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Siguiendo las mismas directrices que en el apartado anterior, y con la finalidad de completar el estudio del efecto de envejecimiento de las superficies de film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona, se desarrolla exactamente el mismo proceso de envejecimiento anterior cambiando las condiciones de humedad y temperatura del mismo. ^(Morent, De Geyter et al. 2007)

Para ello se realiza el estudio del efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento, en condiciones controladas mediante cámara de acondicionamiento, estableciéndose valores de los parámetros similares a condiciones ambiente pero manteniéndose estas constantes con el tiempo, a diferencia del caso anterior que se realizaban al aire.

Estas condiciones constantes de la cámara son 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa. Teniendo en cuenta que las especies generadas con el tratamiento de plasma por descarga corona son altamente inestables, la evolución de las características de humectabilidad de la superficie del film polimérico con el tiempo en las condiciones de ensayo propuestas también provocará un efecto de recuperación hidrofóbica en las mismas. ^(Truica-Marasescu, Guimond et al. 2005)

3.2.1. Variación de la humectabilidad en envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

La durabilidad del tratamiento de plasma por descarga corona se analiza mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad utilizando los mismos cuatro líquidos de constantes polares distintas como medios de ensayo, en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento durante 21 días. La variabilidad de los valores de ángulo de contacto, se recogen en la Tabla IV. 3.5.

Tabla IV. 3.5. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona ($P=600$ W) envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
1	54,9	1,3	62,3	1,0	35,2	1,2	46,2	1,9
2	55,2	0,8	63,2	1,2	37,1	1,2	47,4	1,0
3	57,1	0,8	65,1	1,2	40,8	1,0	49,1	0,7
4	61,0	0,9	67,9	0,9	42,7	0,3	51,3	0,7
7	61,3	0,8	68,3	0,4	47,8	0,8	53,3	1,7
10,5	65,3	1,0	67,4	0,7	50,2	1,8	54,9	1,6
14	66,1	1,0	68,4	0,3	52,2	0,9	56,4	1,6
17,5	67,3	1,9	69,3	0,5	53,7	1,0	56,9	1,4
21	68,6	1,4	69,9	0,7	55,0	0,8	57,7	0,8

Para los cuatro medios ensayados, se distingue claramente el aumento progresivo de los valores de ángulo de contacto conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento. En el caso del agua como medio líquido utilizado en la medida de ángulo de contacto, el valor de partida de la muestra recién tratada es de $51,4^\circ$ que aumenta de forma considerable hasta $68,6^\circ$ tras 21 días de ensayo de envejecimiento, lo que supone prácticamente el 33%. (Gotoh and Kikuchi 2005)

Siguiendo la misma tendencia de aumento del valor de ángulo de contacto con el tiempo, utilizando como medio líquido el glicerol, los ángulos varían de $59,4^\circ$ a $69,9^\circ$ para el tiempo de envejecimiento seleccionado, representando un crecimiento del 18%. Asimismo para el diiodometano, las variaciones apreciadas van desde $32,58^\circ$ de la muestra recién tratada hasta $55,0^\circ$ de la muestra envejecida, que corresponde a un incremento del 68%. Y con la formamida como líquido de medida, el crecimiento se

cuantifica desde 47,0° de valor inicial hasta 57,7° lo que supone un incremento del 22,6%, tras 21 días de ensayo.

Gráficamente, en la Figura IV. 3.8 se observa la tendencia creciente de los valores medidos de ángulo de contacto analizados anteriormente para los diferentes líquidos de ensayo utilizados. Hay que destacar el rápido aumento del valor del ángulo durante periodos de tiempo de envejecimiento cortos, hasta los primeros 4 días. Para tiempos mayores, la tendencia continua siendo creciente pero más suave.

La reorientación o incluso desaparición de especies inestables generadas por el plasma corona en la superficie del material, reduce la humectabilidad del mismo al disminuir la polaridad de dicha superficie, debido principalmente al aumento apreciado en los valores de ángulo de contacto tal y como se ha podido comprobar con el estudio de envejecimiento en aire. (Akishev, Grushin et al. 2002)

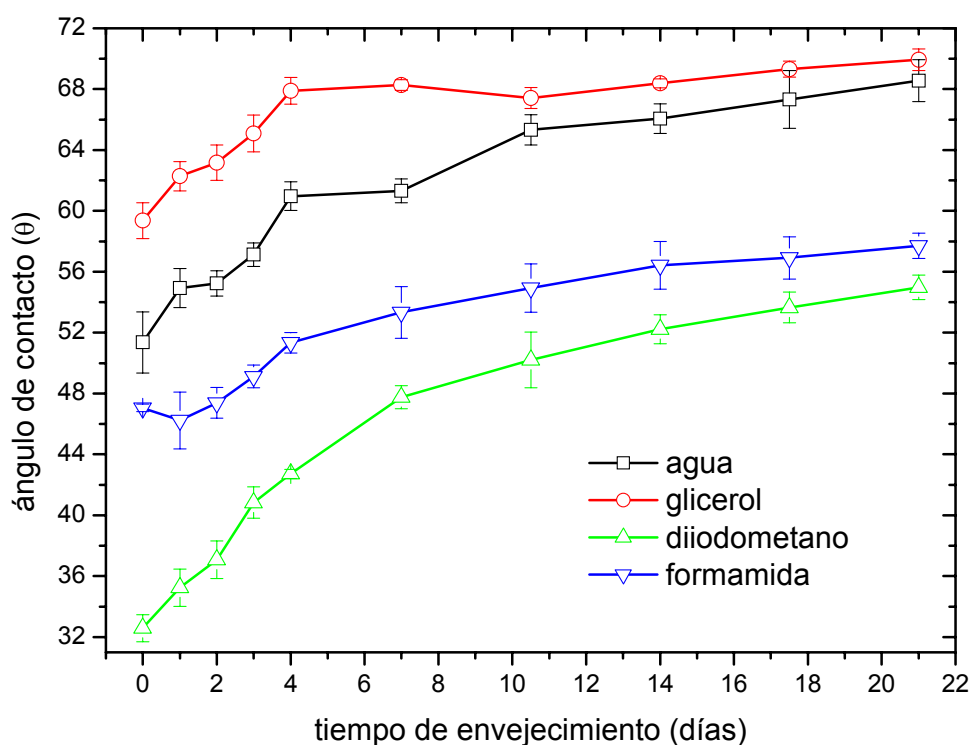


Figura IV. 3.8. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona, y envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla IV. 3.6. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	γ_s (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s^d (mJ m ⁻²)
0	45,5	19,1	26,4
1	43,9	17,2	26,7
2	43,2	17,4	25,8
3	41,7	17,1	24,6
4	39,6	14,8	24,8
7	38,4	16,0	22,4
10,5	37,1	14,0	23,1
14	36,2	14,1	22,1
17,5	35,4	13,6	21,8
21	34,7	13,2	21,5

De la misma forma que en apartados anteriores del presente estudio, los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, permiten el cálculo mediante modelos simples de las energías superficiales (γ_s) de las muestras analizadas. Se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro así como de sus componentes polares y dispersivas, como medida de la pérdida de hidrofiliidad de las superficies de film polimérico tratadas con plasma corona por el efecto de envejecimiento en cámara de acondicionamiento, y que se observan en la Tabla IV. 3.6.

Al representar gráficamente la variación de la energía superficial, así como sus componentes polar y dispersiva, en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento, Figura IV. 3.9, se observa para las tres representaciones una marcada disminución en los valores de las mismas para tiempos cortos (4 días) del proceso de envejecimiento, que del mismo modo que se observaba en el estudio anterior de ángulos de contacto, presentan valores con menor tendencia a la disminución para mayores tiempos de "aging".

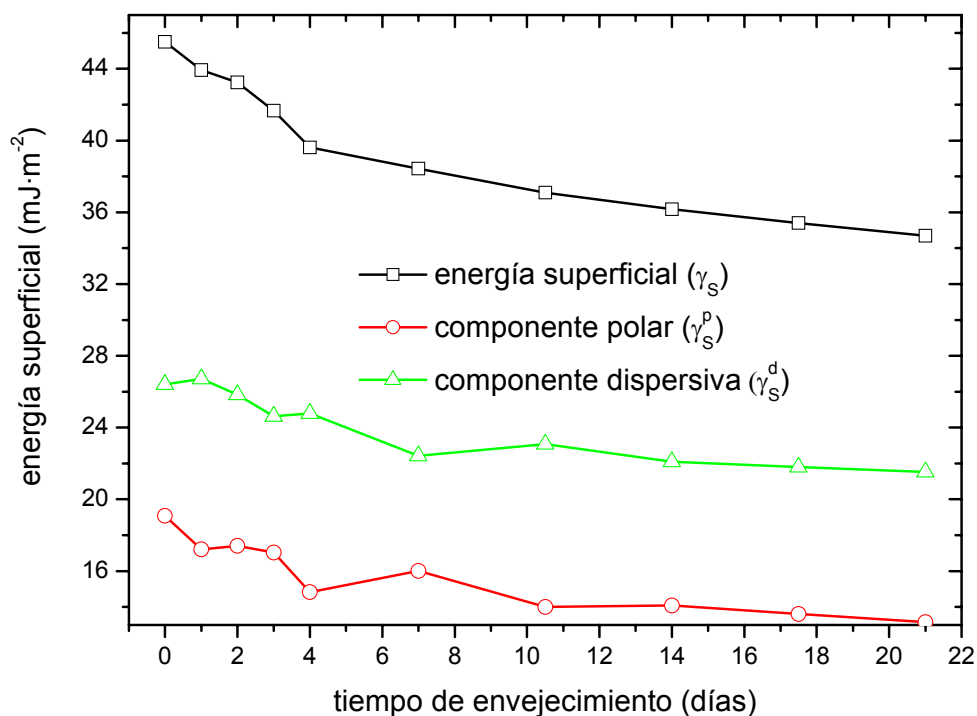


Figura IV. 3.9. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.

La energía superficial (γ_s) correspondiente a la muestra de film de polietileno recién tratada, se caracteriza por presentar valores altos debido a su comportamiento hidrofílico, exactamente $45,5 \text{ mJ m}^{-2}$, que pasa a alcanzar un valor tras el proceso de envejecimiento de 21 días de $34,7 \text{ mJ m}^{-2}$, lo que supone pérdidas de alrededor del 24%, responsables de la pérdida de humectabilidad de la superficie envejecida de la muestra tratada. Esta pérdida es mucho más pronunciada en los primeros intervalos de tiempo analizados, hasta los primeros 4 días, mientras que para tiempos de envejecimientos mayores la disminución de la energía superficial cuantificada es más paulatina.

El estudio de la energía superficial y concretamente sus contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), muestran el mismo comportamiento anterior. La componente polar (γ_s^p) de la energía superficial presenta disminuciones de alrededor del 31% por el efecto de pérdida o reorientación de especies polares en la superficie tratada con respecto al tiempo transcurrido desde el tratamiento. Mientras que la componente dispersiva sufre variaciones desde $26,4 \text{ mJ m}^{-2}$ a $21,6 \text{ mJ m}^{-2}$, tras el proceso de envejecimiento, lo que representa una variación alrededor del 18%.

Mediante la técnica XPS, que permite analizar de forma más sensible los cambios a nivel superficial, se comprobará posteriormente como la pérdida o reorientación de las especies polares sobre la superficie del film tratado con plasma corona provoca la disminución de la contribución polar de la energía superficial. Sin embargo y relacionados con la componente no-polar de la energía superficial, dado que no se pierde toda la mejora inducida, actuarán mecanismos de interacción mecánica (arranque de material o abrasión) más estables con el tiempo, a parte de perder de forma paralela especies activas sobre la superficie.^(O'Hare, Leadley et al. 2002 a)

El proceso de envejecimiento en cámara de acondicionamiento en condiciones controladas y constantes (23°C - 50% humedad relativa) también está íntimamente ligado a la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura polimérica del film, que reducen de esta manera, la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico de ahí que en este proceso de envejecimiento analizado también se observe una importante recuperación hidrofóbica.^(Kim, Kim et al. 2005;Zhu, Otsubo et al. 2006 c)

3.2.2. Variación de la activación superficial.

Del mismo modo que se ha estudiado la variación de la funcionalización mediante técnicas FTIR-ATR en el envejecimiento en aire, en la Figura IV. 3.10 se muestran los espectros FTIR-ATR de los films de LDPE tratados con plasma por descarga corona y posteriormente envejecidos en cámara de acondicionamiento (temperatura = 23°C; humedad relativa = 50%) durante 21 días. Al igual que en la muestra envejecida al aire, se puede observar una pérdida de intensidad en los picos inducidos por el tratamiento de plasma: hidroxilo (3.200 cm^{-1}), carbonilo (1.647 cm^{-1}) y éter (1.166 cm^{-1}).^(Sun, Yao et al. 2010)

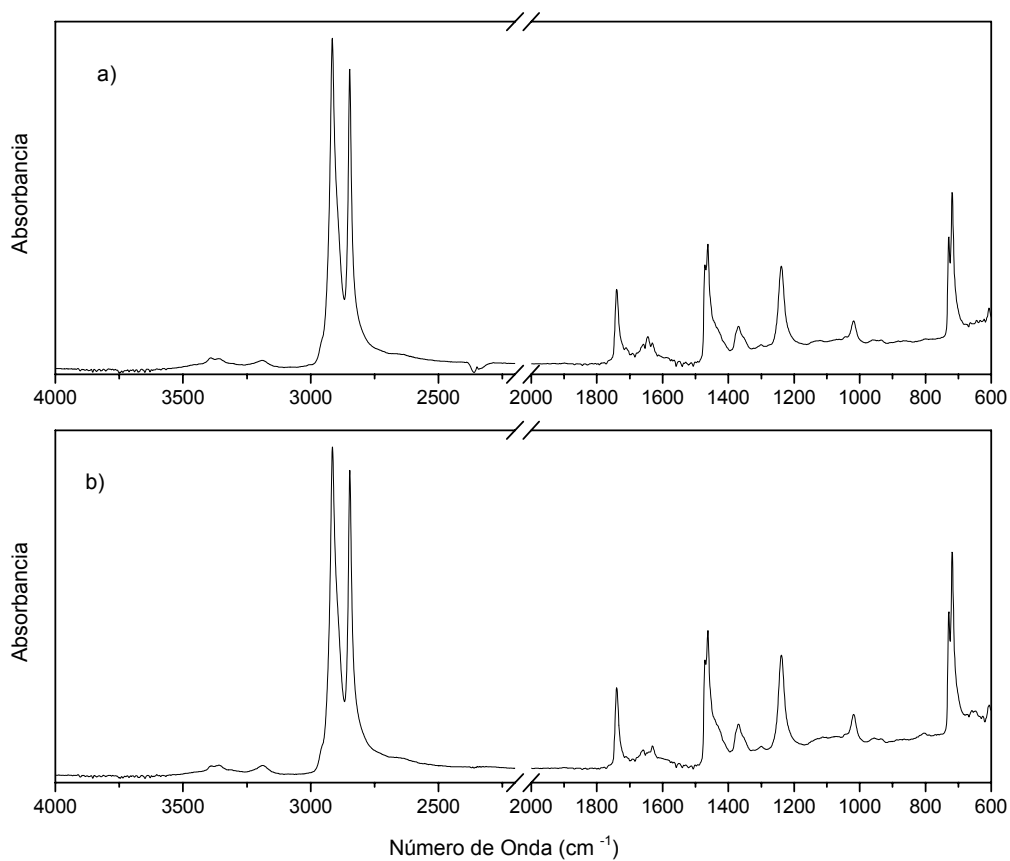


Figura IV. 3.10. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en cámara de acondicionamiento ($T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{Hr}=50\%$) a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.

El envejecimiento en cámara de acondicionamiento, se produce de forma similar al observado en aire; simplemente, el envejecimiento en cámara de acondicionamiento permite llevar a cabo un control exhaustivo de las condiciones de dicho proceso, manteniendo la temperatura en niveles de 23°C y la humedad relativa en valores del orden del 50%. En este sentido, tal y como se ha podido comprobar previamente en el análisis de la evolución de los ángulos de contacto y de las energías superficiales, el envejecimiento es similar al observado en el del aire. El análisis XPS al final del ciclo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento aporta resultados muy similares a los obtenidos al final del proceso de envejecimiento en aire. El porcentaje de oxígeno se mantiene en niveles superiores al 8%, dando ratios de oxidación O/C en torno a 0,09 - 0,10 (Tabla IV. 3.7).^(Noma, Higashi et al. 2007)

Los niveles de humedad relativa utilizados en la cámara de acondicionamiento son relativamente bajos y no contribuyen de forma significativa a incrementar la funcionalización superficial del film de polietileno de baja densidad por reacción con el vapor de agua y oxígeno. De hecho estos procesos de funcionalización post-plasma en contacto con ambientes similares al aire, se producen en los primeros minutos

después del tratamiento con plasma por descarga corona, llegando a alcanzar los ratios O/C similares a los obtenidos en este trabajo.

Como se ha descrito anteriormente, el hecho de que no se produzca una reducción tan agresiva en el contenido de especies oxidadas en la superficie del film de polietileno de baja densidad, no está en contradicción con los resultados obtenidos con los ángulos de contacto, donde se apreciaba una reducción significativa de la energía superficial (incremento de ángulos de contacto).

Ello se debe a que el proceso de recuperación hidrofóbica se basa en el reordenamiento de los grupos polares anclados durante el tratamiento con plasma por descarga corona y posterior exposición al aire húmedo.^(Zhu, Otsubo et al. 2006 c) Esta reordenación de los grupos polares (dipolos eléctricos) hacia el interior afecta a la actividad superficial, reduciendo la humectabilidad de forma apreciable; no obstante, muchas de estas especies, a pesar de sufrir este proceso de reordenamiento y migración de especies LMWOM, quedan en la zona de análisis del XPS y continúan contribuyendo a dar señal de especies oxidadas en las capas más externas del material.^(O'Hare, Leadley et al. 2002 b)

Tabla IV. 3.7. Variación de la composición superficial del film de LDPE tratado con plasma corona (P= 600 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	86,7	10,3	2,9	0,12	0,03
21	88,9	8,1	3,0	0,09	0,03

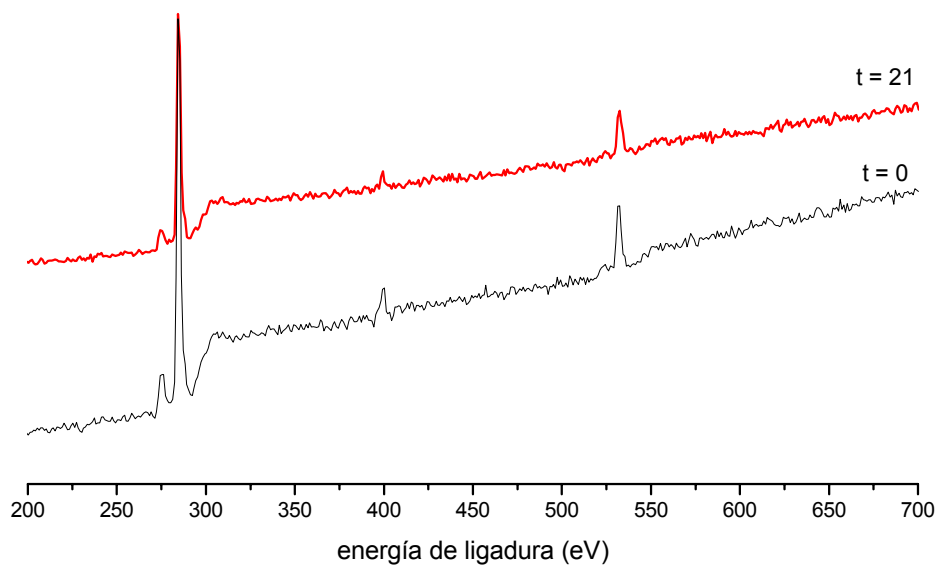


Figura IV. 3.11. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona ($P= 600$ W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Los espectros XPS de alta resolución obtenidos para el material tratado con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W y el correspondiente al material tratado y envejecido en cámara de acondicionamiento (23°C de temperatura y 50% de humedad relativa) son similares (Figura IV. 3.11). La variación de ratios de oxidación es relativamente baja como se ha comprobado y el nitrógeno mantiene niveles similares a lo largo del ciclo de envejecimiento. En las Figuras IV. 3.12, IV. 3.13 y IV. 3.14 se muestran los gráficos correspondientes a la deconvolución de los picos de alta resolución C 1s, O 1s y N 1s respectivamente para las muestras de film de polietileno tratado con plasma por descarga corona ($P= 600$ W) sin envejecer y al final del ciclo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

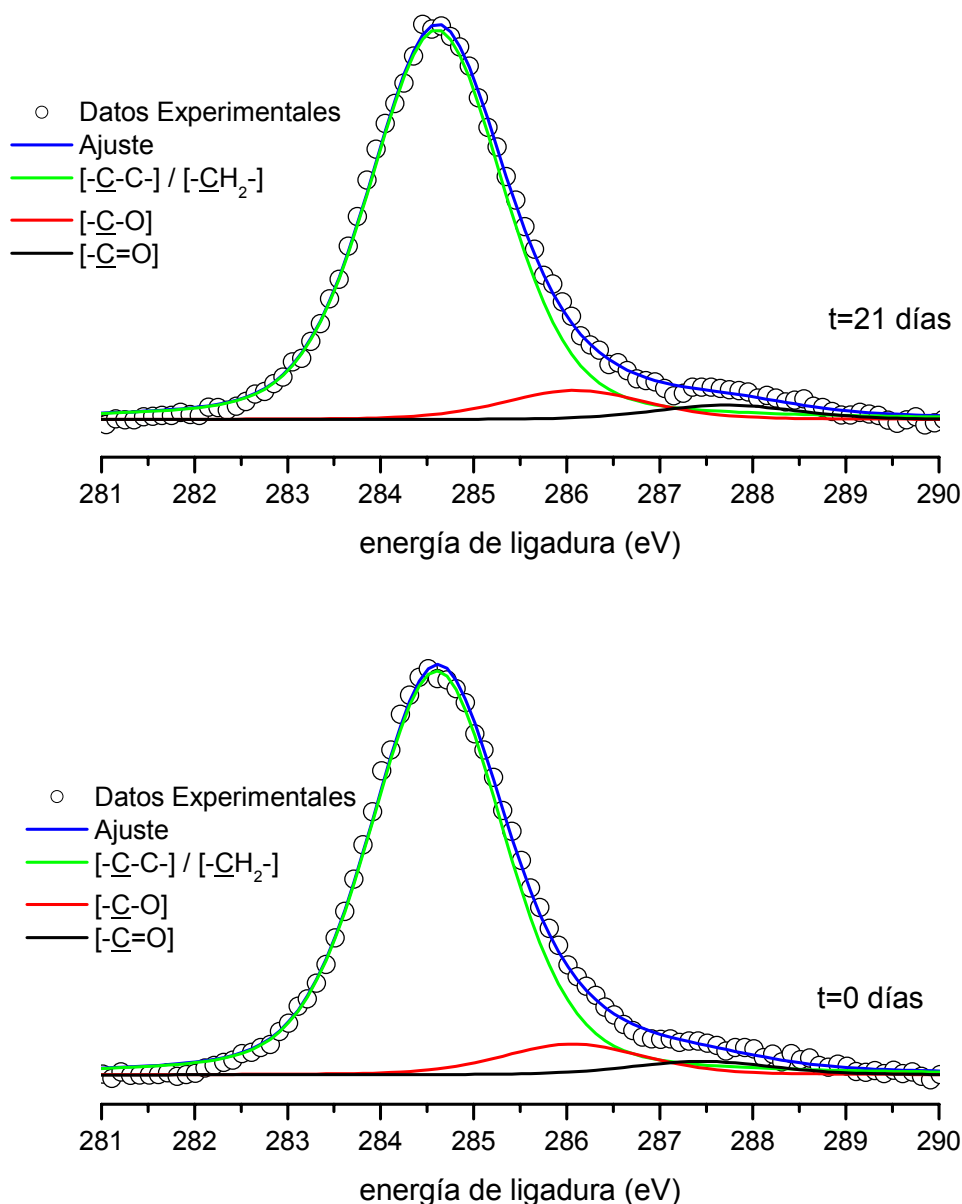


Figura IV. 3.12. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona ($P=600$ W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

La asignación de las energías de ligadura es similar a la descrita anteriormente; merece la pena destacar la mayor homogeneidad en los resultados obtenidos en tanto en cuanto el control de las condiciones de envejecimiento evita oscilaciones de temperatura y humedad relativa y, de esta manera se evitan procesos atribuibles a dichos cambios. En relación al pico C 1s, las contribuciones de las distintas especies se mantienen en porcentajes similares, al igual que ocurre en los picos resultado de la deconvolución de los picos de O 1s y N 1s. Estos resultados se muestran de forma resumida en la Tabla IV. 3.8.^(Lei and Liao 2001 b) También se puede apreciar que la anchura de los picos (FWHM) se mantiene en los niveles habituales para este tipo de

deconvoluciones siendo el pico del oxígeno el que suele requerir valores en torno a 2 eV mientras que el resto de los picos del nitrógeno y carbono se ajustan bien con valores de FWHM inferiores a 2.

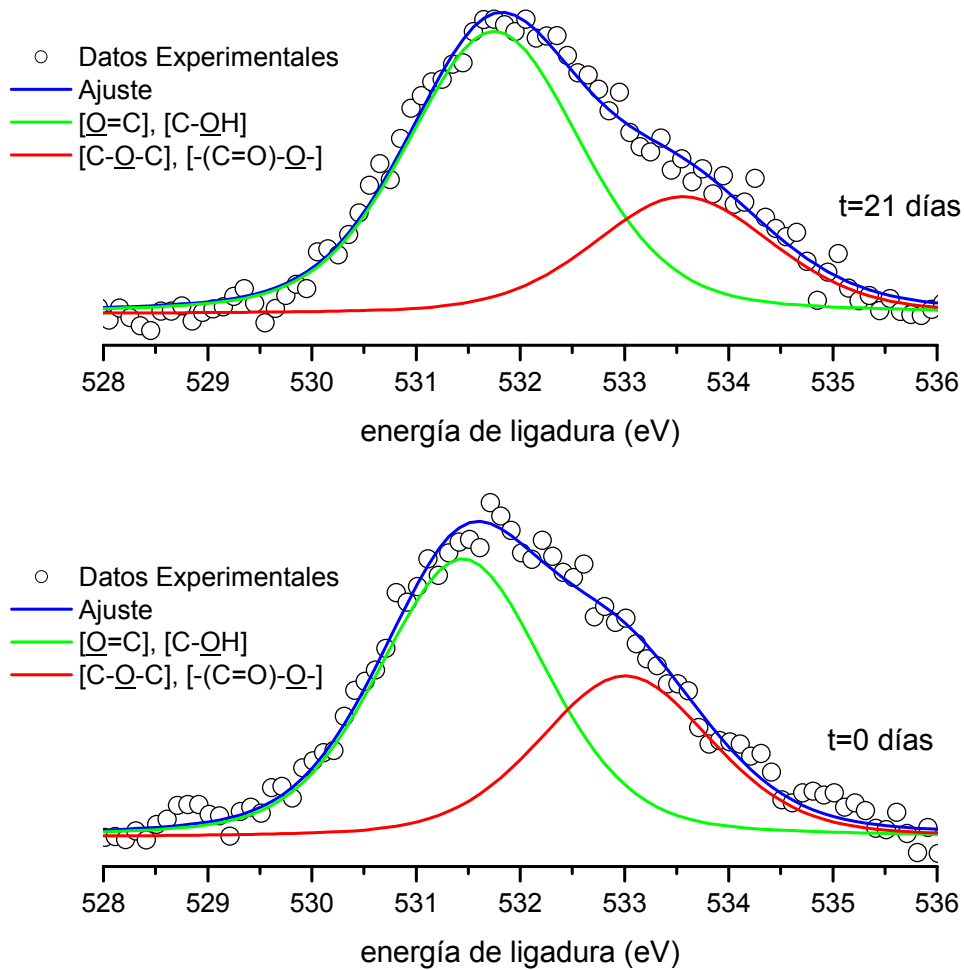


Figura IV. 3.13. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

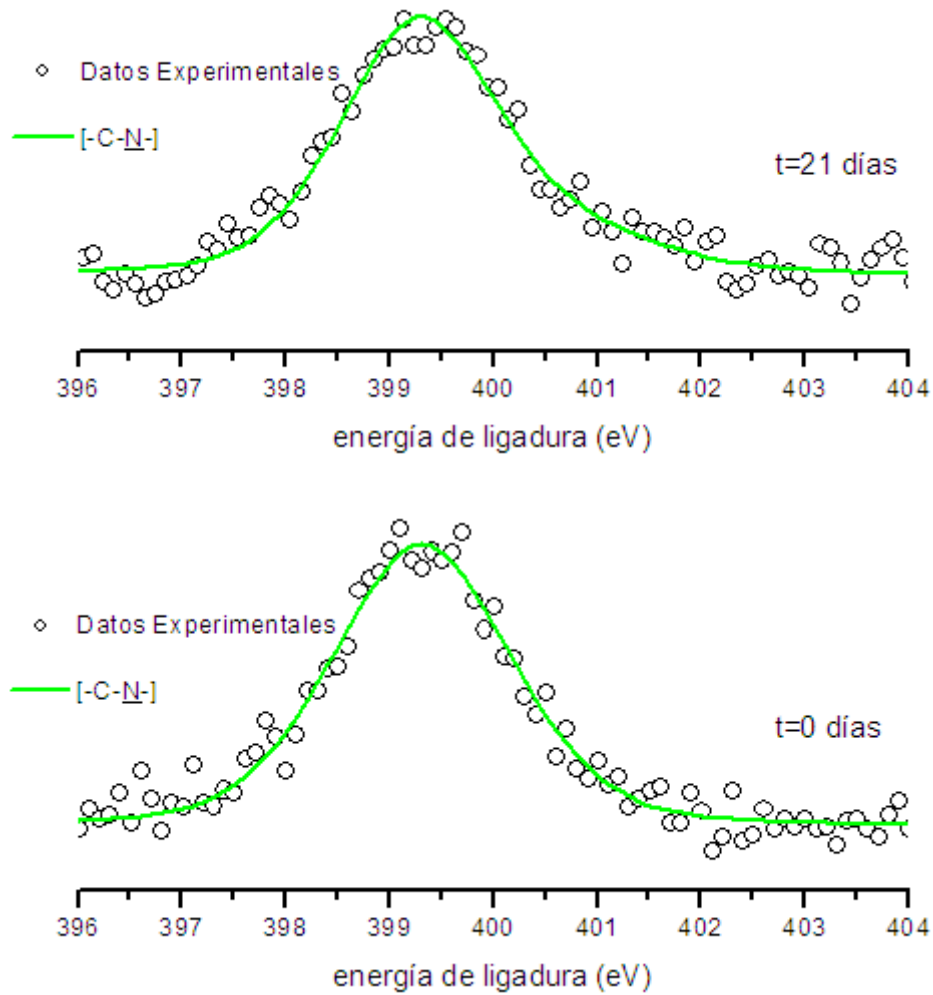


Figura IV. 3.14. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.

Tabla IV. 3.8. Resumen de la deconvolución de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y envejecidas en cámara de acondicionamiento.

T envejec.		C 1s			O 1s		N 1s
		C _(I)	C _(II)	C _(III)	O _(I)	O _(II)	N _(I)
0 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,4	531,4	533,0	399,3
	FWHM	1,7	1,8	1,8	2,2	2,2	1,8
	%	86,6	10,2	3,2	72,7	27,3	100
21 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,7	531,8	533,6	399,3
	FWHM	1,7	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8
	%	87,3	9,1	3,6	70,1	29,9	100

3.3. Envejecimiento en cámara climática.

Con el objetivo de obtener un análisis del efecto de envejecimiento de las superficies de film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona con el tiempo, se desarrolla exactamente el mismo proceso de los apartados anteriores cambiando las condiciones de humedad y temperatura del mismo. Para ello, se realiza el estudio del efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento en condiciones controladas mucho más severas mediante cámara climática estableciéndose valores de los parámetros constantes durante el ensayo, de 50°C de temperatura y 40% de humedad relativa. Teniendo en cuenta que las especies generadas con el tratamiento de plasma por descarga corona son altamente inestables, la evolución de las características de humectabilidad de la superficie de film polimérico con el tiempo en las condiciones de ensayo propuestas de alta temperatura provocaran un efecto de recuperación hidrofóbica en las mismas más pronunciado y rápido. ^(Sadova 2006)

3.3.1. Variación de la humectabilidad en envejecimiento en cámara climática.

La durabilidad del tratamiento de plasma por descarga corona se analiza mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo, sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad utilizando líquidos de constantes polares distintas como medios de ensayo, en muestras envejecidas en cámara climática durante 21 días. La variabilidad de los valores de ángulo de contacto, se recogen en la Tabla IV. 3.9.

Tabla IV. 3.9. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
0	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
1	60,5	1,0	66,1	1,2	38,6	1,4	52,6	1,4
2	63,2	1,4	67,9	0,7	41,7	0,9	54,4	0,5
3	64,1	1,1	68,3	1,0	43,7	1,0	56,0	0,7
4	67,3	1,6	71,3	1,0	46,6	1,3	57,3	0,8
7	73,1	0,5	73,2	0,4	52,8	0,8	60,6	1,0
10,5	80,5	0,6	74,7	0,6	56,2	0,8	60,3	0,5
14	82,0	0,8	73,9	0,8	57,1	1,1	61,2	0,7
17,5	81,6	0,6	73,1	1,8	57,3	1,9	63,1	0,7
21	81,8	1,0	72,8	1,2	56,8	1,1	62,9	0,9

Para los cuatro medios ensayados, se distingue claramente el marcado aumento de los valores de ángulo de contacto conforme transcurre el tiempo de "aging" tras el tratamiento. En el caso del agua como medio líquido utilizado en la medida de ángulo de contacto, el valor de partida de la muestra recién tratada es de 51,4° que aumenta de forma considerable hasta 82° tras 14 días de ensayo de envejecimiento, lo que supone prácticamente el 60%, manteniéndose prácticamente constante alrededor de 81° para mayores tiempos de envejecimiento. Siguiendo la misma tendencia de aumento del valor de ángulo de contacto con el tiempo, utilizando como medio líquido el glicerol, los ángulos varían de 59,4° a 73,9° como valor máximo medido a los 14 días de envejecimiento, representando un crecimiento del 25%, a partir de este tiempo de ensayo hay una tendencia de estabilización alrededor de 73°.^(Pascual, Balart et al. 2008 a)

De la misma forma, para el diiodometano, las variaciones apreciadas van desde $32,6^\circ$ de la muestra recién tratada hasta un máximo de $57,3^\circ$ de la muestra envejecida a los 17 días, que corresponde a un incremento del 78%, con estabilización en 57° para tiempos mayores. Y con la formamida como líquido de medida, el crecimiento se cuantifica desde 47° de valor inicial hasta un máximo de $63,1^\circ$, lo que representa un incremento del 34% transcurridos 17 días de ensayo, y tras 21 días, desciende a $62,9^\circ$, por lo que se puede decir que presenta tendencia a estabilizarse alrededor de 63° de ángulo de contacto.

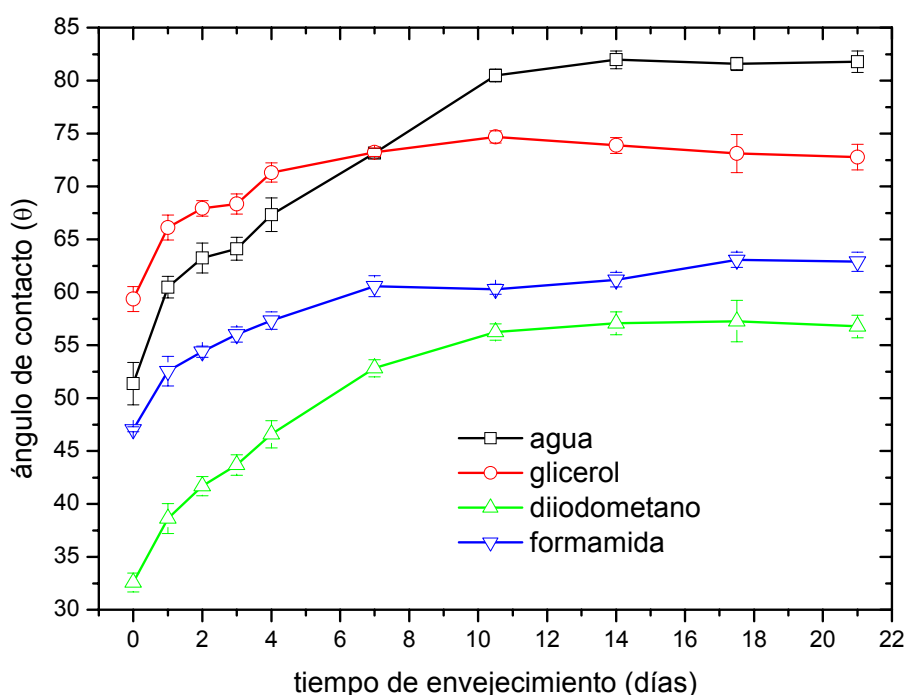


Figura IV. 3.15. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.

Gráficamente, en la Figura IV. 3.15, se observa la tendencia creciente de los valores medidos de ángulo de contacto analizada anteriormente para los diferentes líquidos de ensayo utilizados. Hay que destacar el rápido aumento del valor del ángulo durante periodos de tiempo de envejecimiento muy cortos, prácticamente de 1 día. Para tiempos mayores, la tendencia continua siendo creciente, incluso con un cierto comportamiento asintótico a partir de 14 días de ensayo, estabilizándose los valores obtenidos. Este efecto del envejecimiento de la superficie tratada está provocado por la reducción de la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad, debido a la reorientación o incluso desaparición de especies inestables generadas por el plasma en la superficie del material. Éste hecho se observa claramente a través del fuerte incremento de los valores de ángulo de contacto, inducido por las altas temperaturas del ensayo de envejecimiento en cámara climática. (Sosa, Artana et al. 2007)

Puesto que los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, permite el cálculo mediante modelos simples de las energías superficiales (γ_s) de las muestras analizadas, se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro así como de sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), como medida de la pérdida de hidrofiliidad de las superficies de film polimérico tratadas con plasma corona por el efecto de envejecimiento en condiciones más extremas, y que se observan en la Tabla IV. 3.10.

Tabla IV. 3.10. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE en muestras tratadas con plasma por descarga corona envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo envejecimiento (días)	γ_s (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s^d (mJ m ⁻²)
0	45,5	19,1	26,4
1	40,5	14,2	26,3
2	38,9	13,1	25,8
3	38,0	13,0	25,0
4	36,2	11,6	24,6
7	33,3	9,6	23,7
10,5	32,0	6,3	25,7
14	31,9	5,8	26,1
17,5	31,6	6,1	25,5
21	31,9	5,9	26,0

La energía superficial correspondiente a la muestra de film de polietileno recién tratada, se caracteriza por presentar valores altos debido a su comportamiento hidrofílico, exactamente 45,5 mJ m⁻², que pasa a alcanzar el valor más bajo de los tres procesos de envejecimiento analizados con 31,6 mJ m⁻², lo que supone pérdidas de alrededor del 30%, responsables de la importante pérdida de humectación de la superficie envejecida de la muestra tratada. Esta pérdida es mucho más pronunciada durante el primer día, mientras que para tiempos de envejecimiento mayores la disminución de la energía superficial cuantificada es más paulatina, con cierta tendencia a estabilizarse alrededor de 32 mJ m⁻² a partir de 14 días de tiempo de envejecimiento.

El estudio de las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de la energía superficial, presenta el mismo comportamiento anterior. La componente polar (γ_s^p) de la energía superficial presenta las máximas disminuciones de los tres envejecimientos estudiados, de alrededor del 69% debido a las altas temperaturas del ensayo.

Si el efecto de la recuperación hidrofóbica de las superficies tratadas con plasma a través del tiempo es, en parte, debida a las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura polimérica del film, con respecto al tiempo transcurrido desde el tratamiento, se verá favorecido por las altas temperaturas ya que se trata de un proceso controlado por difusión. ^(Kaba, Essamri et al. 2006)

Y puesto que se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, el proceso de envejecimiento analizado presenta una importante recuperación hidrofóbica.

Por otro lado, la componente dispersiva (γ_s^d) sufre variaciones que van desde 26,4 mJ m⁻² con tendencia a estabilizarse alrededor de 25 - 26 mJ m⁻², tras el proceso de envejecimiento.

Al representar gráficamente la variación de la energía superficial (γ_s), así como sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática, Figura IV. 3.16, se observa para las representaciones de la energía superficial (γ_s) y de su componente polar (γ_s^p), una marcada disminución en los valores de las mismas para tiempos muy cortos del proceso de envejecimiento. Mientras que la componente no polar o dispersiva se mantiene casi sin variaciones durante el proceso, debido a que la morfología superficial de la muestra tratada permanecerá prácticamente sin alteraciones importantes durante el proceso de envejecimiento analizado.

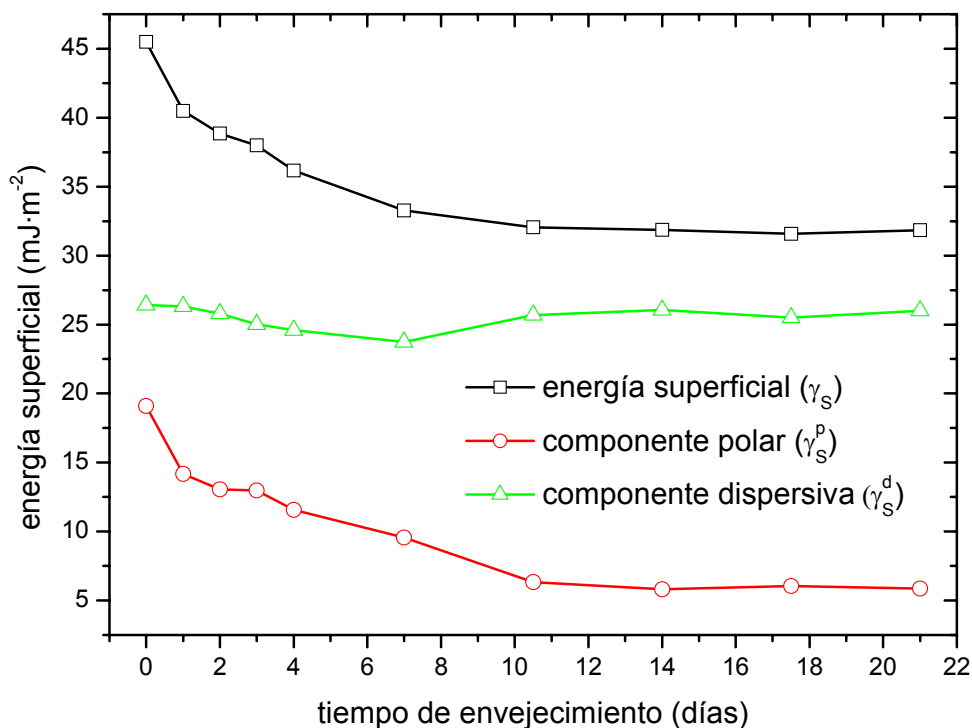


Figura IV. 3.16. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE en muestras tratadas con plasma por descarga corona ($P=600$ W), envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.

3.3.2. Variación de la activación superficial.

El envejecimiento en cámara climática se lleva a cabo a una temperatura de 50°C y una humedad relativa de 40%. En estas condiciones, los efectos de la reacción del vapor de agua sobre la superficie activada se evitan al tratarse de un ambiente normal no saturado. No obstante, el estudio de la evolución de los ángulos de contacto, ha puesto de manifiesto que el proceso de envejecimiento se produce de forma más rápida en cámara climática que en aire o en cámara de acondicionamiento. Ello se debe a que el proceso de recuperación hidrofóbica está muy ligado a la movilidad de las cadenas poliméricas o segmentos de cadena que tienen que reorientarse para disminuir la energía superficial después del tratamiento con plasma. Este proceso está controlado por las leyes de la difusión y, consecuentemente, un incremento de temperatura produce una disminución importante de la humectabilidad y además, de forma bastante rápida.

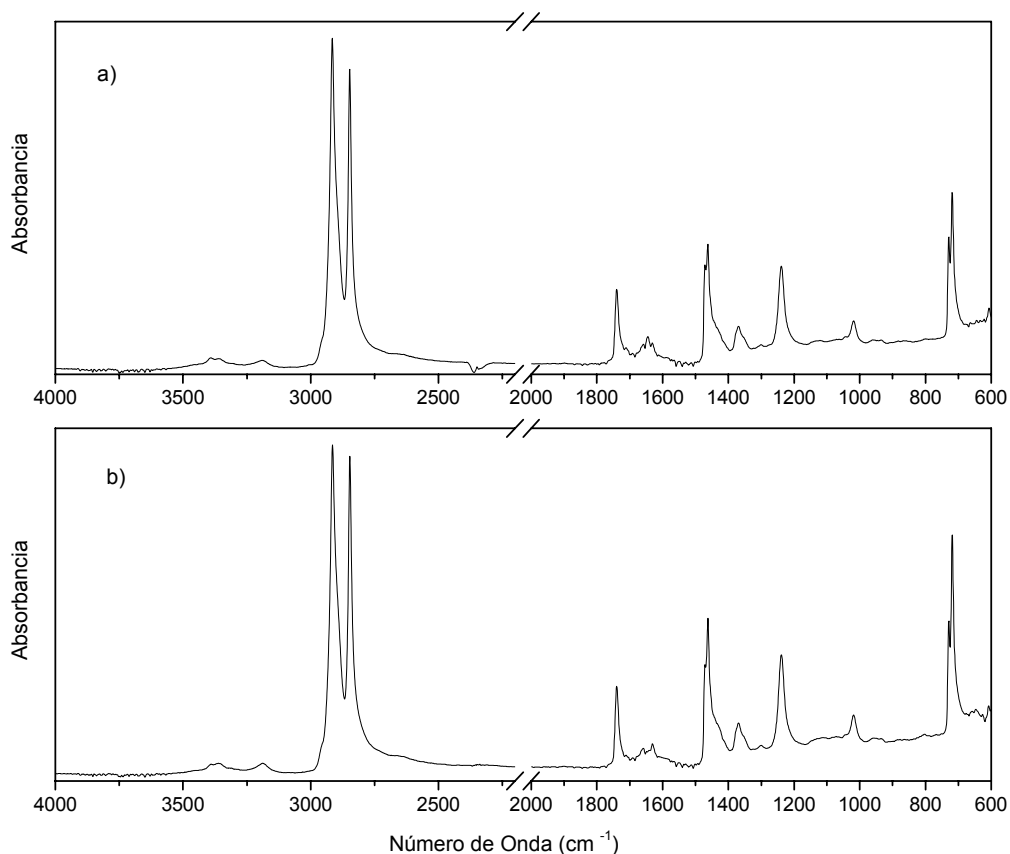


Figura IV. 3.17. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en cámara climática ($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{Hr}=40\%$) a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.

En la Figura IV. 3.17 se muestran los espectros FTIR-ATR de los films de LDPE envejecidos en cámara climática (Temperatura = 50°C ; Humedad relativa = 40%) durante 21 días. Se puede observar una pérdida de intensidad en los grupos hidroxilo (3.200 cm^{-1}), carbonilo (1.647 cm^{-1}) y éter (1.166 cm^{-1}).

Sin embargo, en este caso se puede apreciar una pérdida más intensa que en los dos envejecimientos anteriores. 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 desde la superficie hacia el interior. ^(Shenton and Stevens 2002 a)

Dada la limitada información a nivel cualitativo que ofrece esta técnica, a continuación se analiza el efecto del envejecimiento sobre el film de LDPE mediante una técnica más sensible en el rango en que tienen lugar las modificaciones con el tratamiento con plasma.

Tabla IV. 3.11. Variación de la composición superficial del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P= 600 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	86,7	10,3	2,9	0,12	0,03
21	89,8	7,1	3,1	0,08	0,03

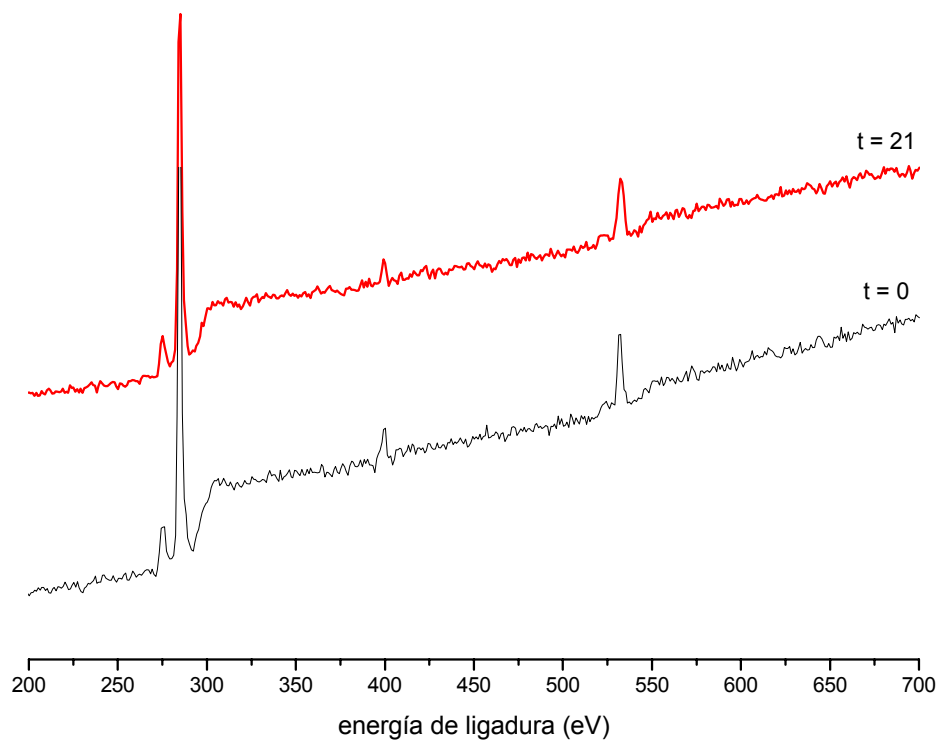


Figura IV. 3.18. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.

En la Tabla IV. 3.11 se muestran los resultados obtenidos para la caracterización de la superficie del film de polietileno de baja densidad tratado con plasma y envejecido en cámara climática. La reducción de especies oxidadas es algo superior a las anteriores, dejando el ratio O/C con valores en torno a 0,08 que son valores interesantes después de un proceso de envejecimiento acelerado. Ello se debe a que el proceso de recuperación hidrofóbica se produce de forma acelerada debido a la temperatura del proceso; no obstante, como se ha descrito anteriormente, muchas de estas especies que se reorientan durante el proceso de envejecimiento, todavía quedan al alcance del análisis XPS (del orden de los nanómetros) y por ello continúan dando señal en el

análisis XPS aunque ya no se encuentran en las capas más externas y no contribuyen a una funcionalización o activación superficial.

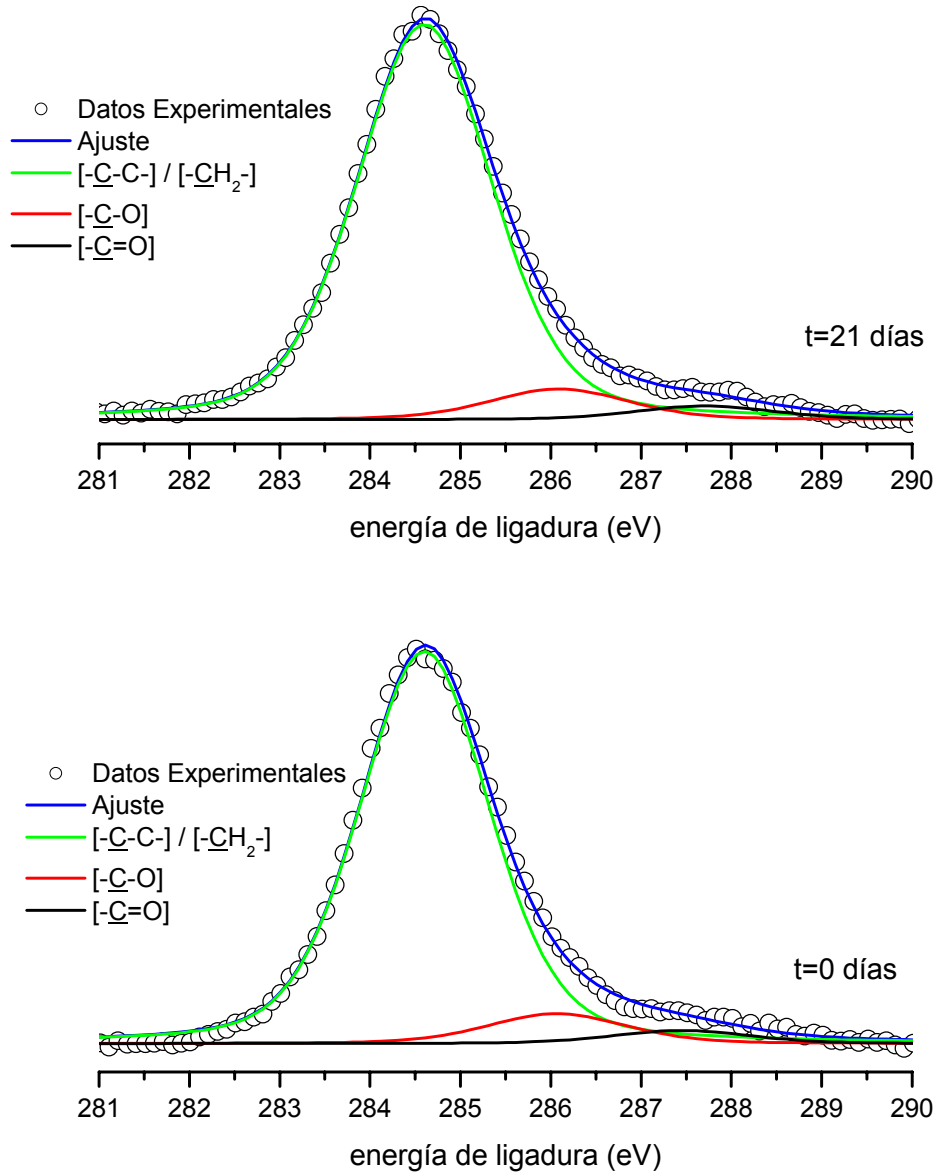


Figura IV. 3.19. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona ($P= 600$ W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.

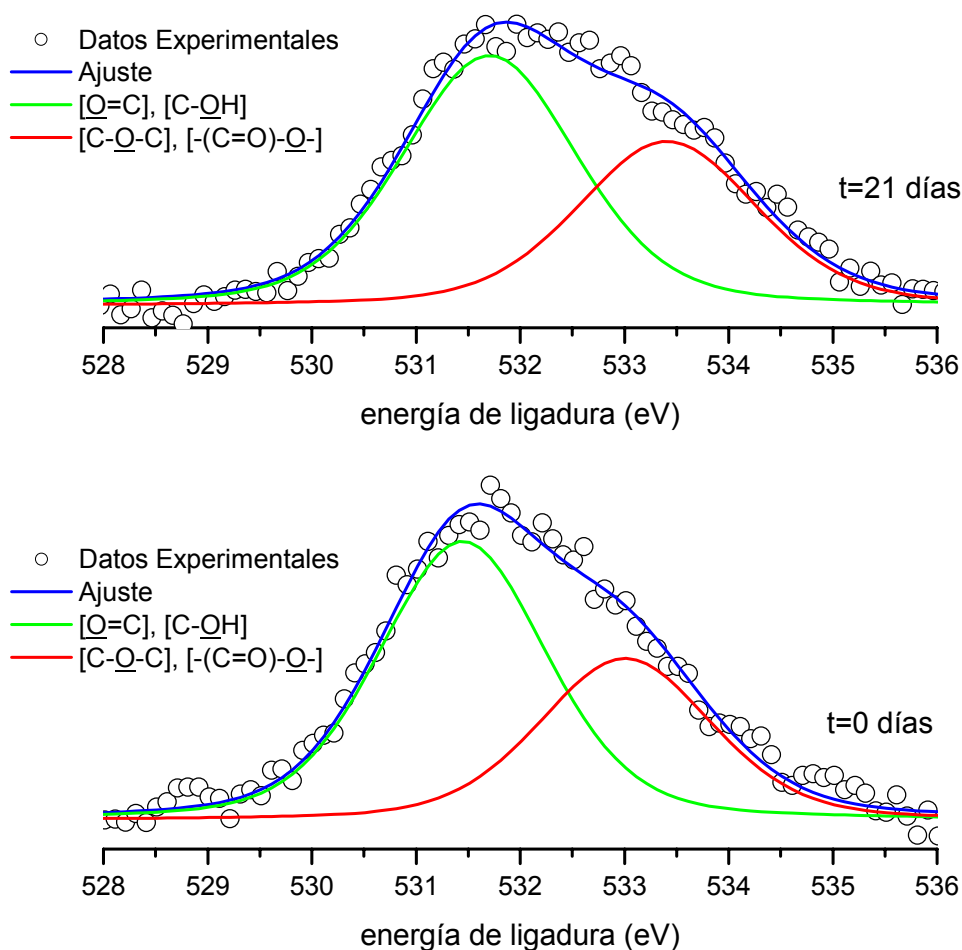


Figura IV. 3.20. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma corona ($P= 600$ W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.

La deconvolución de los picos C 1s, O 1s y N 1s se muestra en las Figuras IV. 3.19, IV. 3.20 y IV. 3.21 respectivamente. La asignación de energías de ligadura así como la geometría de los picos empleados en la deconvolución se muestra en la Tabla IV. 3.12. De cualquier manera, la asignación de energías de ligadura es similar a las anteriores y la geometría de los picos es la habitual en este tipo de picos. Por otra parte, se aprecian algunos cambios en la distribución de las especies oxidadas tanto en la deconvolución del pico C 1s como en el del O 1s, debido a reacciones con radicales libres aceleradas por la temperatura aunque el porcentaje final de oxígeno en las capas más externas queda en valores en torno a 7%.

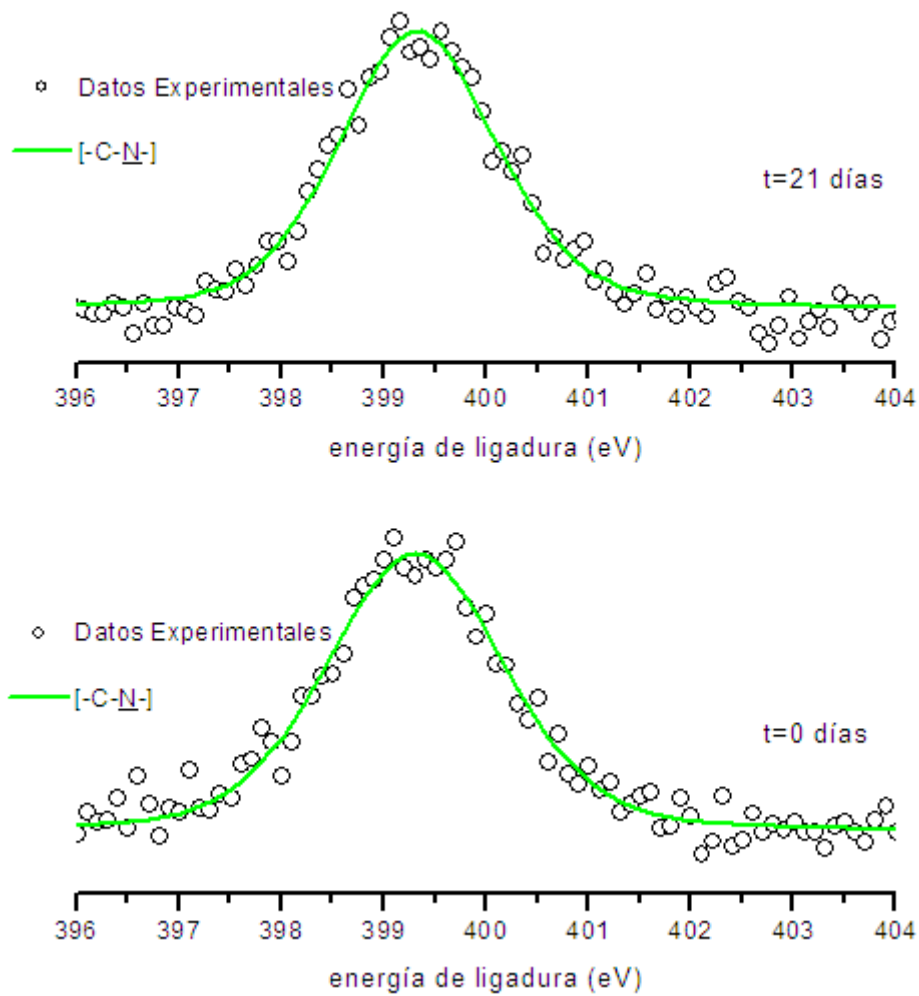


Figura IV. 3.21. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona ($P= 600$ W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.

Tabla IV. 3.12. Resumen de la deconvolución de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y envejecidas en cámara climática.

T envejec.		C 1s			O 1s		N 1s
		C _(I)	C _(II)	C _(III)	O _(I)	O _(II)	N _(I)
0 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,4	531,4	533,0	399,3
	FWHM	1,7	1,8	1,8	2,2	2,2	1,8
	%	86,6	10,2	3,2	72,7	27,3	100
21 días	Energía ligadura (eV)	284,6	286,1	287,7	531,7	533,4	399,3
	FWHM	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8
	%	89,7	7,1	3,2	59,7	40,3	100

3.4. Estudio comparativo de los efectos del envejecimiento.

Como se ha visto anteriormente, el proceso de recuperación hidrofóbica está íntimamente ligado a la reorganización de las cadenas poliméricas y de los grupos funcionales inducidos por el tratamiento con plasma por descarga corona.^(Shi, Ding et al. 2003)

Esta recuperación hidrofóbica es interpretada por muchos autores, como la interacción de cuatro mecanismos principales, que suceden simultáneamente, y que son:

- Interreacciones de grupos reactivos de la superficie del LDPE tratado con plasma corona, que tienen algunas funcionalidades libres para interacciones específicas.
- Nuevas oxidaciones y degradaciones por la exposición al aire, cuando los hidroperóxidos y peróxidos inestables se descomponen formando grupos cetona y aldehídos más estables.^(Dorai and Kushner 2003;Zhu, Otsubo et al. 2006 b)
- Migración de material de bajo peso molecular, por ejemplo fragmentos polares, hacia el interior del film debido a que se tiende a un estado termodinámico más estable con menores valores de la energía superficial.
- Compuestos de bajo peso molecular, por ejemplo aditivos, que en el LDPE tienen tendencia a exudar de manera que la superficie polimérica recobra hidrofobicidad debido a su incompatibilidad con el polímero, creando sobre la

superficie una capa de bajo peso molecular que tiene menores valores de energía superficial.^(Yang and Gupta 2004 b) Los fragmentos no polares de los aditivos de procesado, producidos por el tratamiento de plasma corona, permanecen sobre la superficie del polímero y durante el envejecimiento aumentan su concentración.

Para LDPE modificado mediante plasma corona, el material de bajo peso molecular oxidado y los enlaces fuertes activos en la superficie oxidada, muestran una energía superficial mayor que la masa de LDPE. Hay una fuerza conductora termodinámica en las superficies de LDPE tratadas con plasma por descarga corona que tiende a disminuir estas altas energías superficiales. La magnitud de esta fuerza conductora y los cambios en la superficie son función de la naturaleza del LDPE base. Algunas características como el peso molecular y la presencia de aditivos son críticas a la hora de determinar las cinéticas del proceso de disminución de la energía superficial desde el punto de vista termodinámico.

Debido a la importancia que adquiere la marcada tendencia de recuperación hidrofóbica por los efectos del tiempo transcurrido desde el tratamiento superficial por plasma corona sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad, es interesante el análisis detallado de la información obtenida en las distintas condiciones de ensayo desarrolladas experimentalmente.

De los análisis anteriores se deduce que tanto en condiciones ambientales de envejecimiento al aire como en condiciones controladas en cámara de acondicionamiento, con parámetros similares al ambiente, la disminución del comportamiento hidrofílico de las muestras es muy similar. Mientras que en condiciones severas de temperatura en cámara climática esta disminución hidrofílica es mucho más grande. La temperatura actúa como un factor acelerante de la recuperación hidrofóbica de las muestras de film poliméricas tratadas.

Para analizar con más detalle el efecto del proceso de envejecimiento es interesante desarrollar un estudio comparativo de las tres condiciones bajo las que se ha realizado dicho proceso. En primer lugar, se estudian las variaciones de los ángulos de contacto en función del tiempo, para las diferentes condiciones de envejecimiento, representándose gráficamente por separado los resultados experimentales obtenidos para los cuatro líquidos utilizados como medios con distintos valores de sus constantes polares en este ensayo, y que posteriormente permitirán el cálculo de las energías superficiales de las muestras envejecidas, mediante la aplicación de sencillos modelos termodinámicos según el método Owens-Wendt.^(Zenkiewicz 2006 a)

3.4.1. Comparativa de envejecimiento con agua como líquido de ensayo.

Con la utilización del agua como medio, cuya representación gráfica de los resultados comparativos en las tres condiciones de envejecimiento se muestran en la Figura IV. 3.22, se observa cómo el efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento repercute de forma negativa sobre el comportamiento hidrofílico del material tratado al producirse un considerable aumento de los valores de ángulo de contacto medidos.

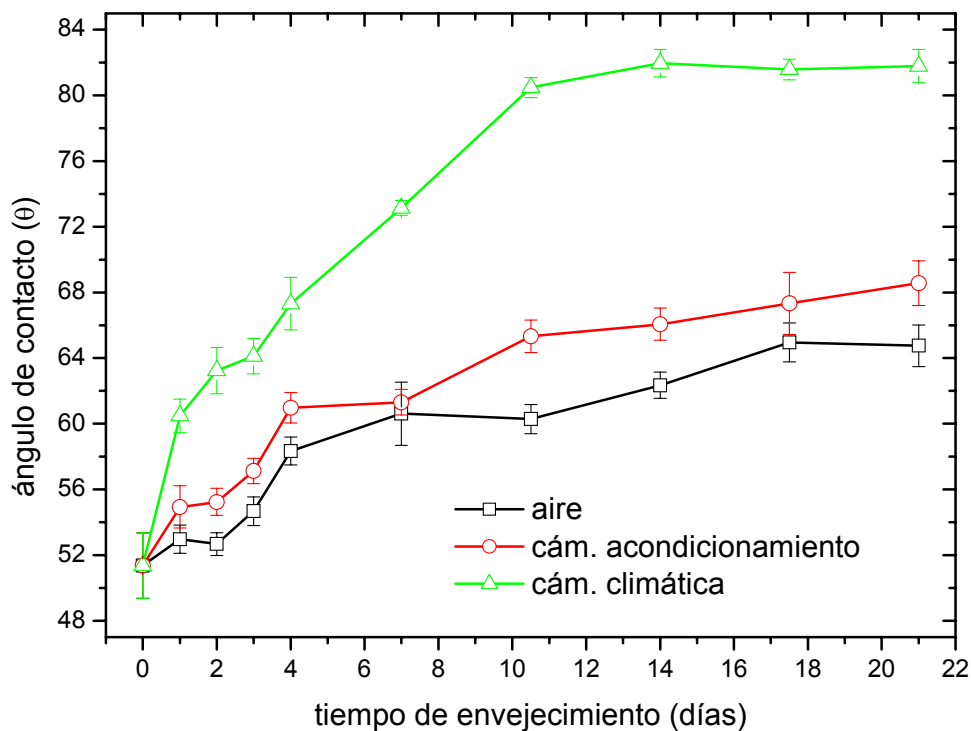


Figura IV. 3.22. Variación de los ángulos de contacto con agua como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

Puede observarse claramente que el aumento del ángulo de contacto que se produce es mucho más pronunciado o rápido durante los primeros días posteriores al tratamiento. No obstante, hay que destacar de nuevo los mayores aumentos en las medidas de ángulos de contacto producidas en el caso de la cámara climática. Transcurrido sólo un día desde la realización del tratamiento con plasma corona, tanto en condiciones ambientales como en cámara de acondicionamiento, el aumento obtenido de ángulos de contacto con agua como medio líquido está alrededor del 3 - 6%; mientras que para el mismo tiempo pero utilizando una cámara climática los incrementos suponen un 18% del valor del ángulo de contacto sobre la superficie de la muestra de film polimérico recién tratada. ^(Tanaka, Kogoma et al. 2006)

De la misma forma, al final del periodo de 21 días de análisis durante el proceso de envejecimiento propuesto, el aumento correspondiente a los ángulos de contacto medidos para envejecimiento al aire y en cámara de acondicionamiento, están alrededor de 26 - 33%; mientras que en las condiciones de cámara climática el aumento es mucho más marcado, prácticamente el doble, con incrementos cercanos al 60%.

3.4.2. Comparativa de envejecimiento con glicerol como líquido de ensayo.

Respecto a los datos comparativos obtenidos con la utilización del glicerol como medio, la representación gráfica de los resultados comparativos en las tres condiciones de envejecimiento, que se muestran en la Figura IV. 3.23, se observa exactamente el mismo efecto analizado en el caso anterior con el agua como medio: el efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento repercute de forma negativa sobre el comportamiento hidrofílico del material tratado al producirse un considerable aumento de los valores de ángulo de contacto medidos. Este aumento vuelve a ser mucho más pronunciado o rápido durante los primeros días posteriores al tratamiento. No obstante, de nuevo hay que destacar los mayores aumentos en las medidas de ángulos de contacto producidas en el caso de la cámara climática.

Transcurrido sólo un día desde la realización del tratamiento con plasma corona, tanto en condiciones ambientales como en cámara de acondicionamiento, el aumento obtenido de ángulos de contacto con glicerol como medio líquido está alrededor del 5%; mientras que para el mismo tiempo pero con cámara climática los incrementos suponen un 11% del valor del ángulo de contacto sobre la superficie de la muestra de film polimérico recién tratada.^(Zenkiewicz 2005)

De la misma forma, al final del periodo de 21 días de análisis durante el proceso de envejecimiento propuesto, el aumento correspondiente a los ángulos de contacto medidos durante el envejecimiento al aire y en cámara de acondicionamiento, están alrededor de 17%; mientras que en las condiciones de cámara climática el aumento es más marcado, con incrementos del 22,5%.

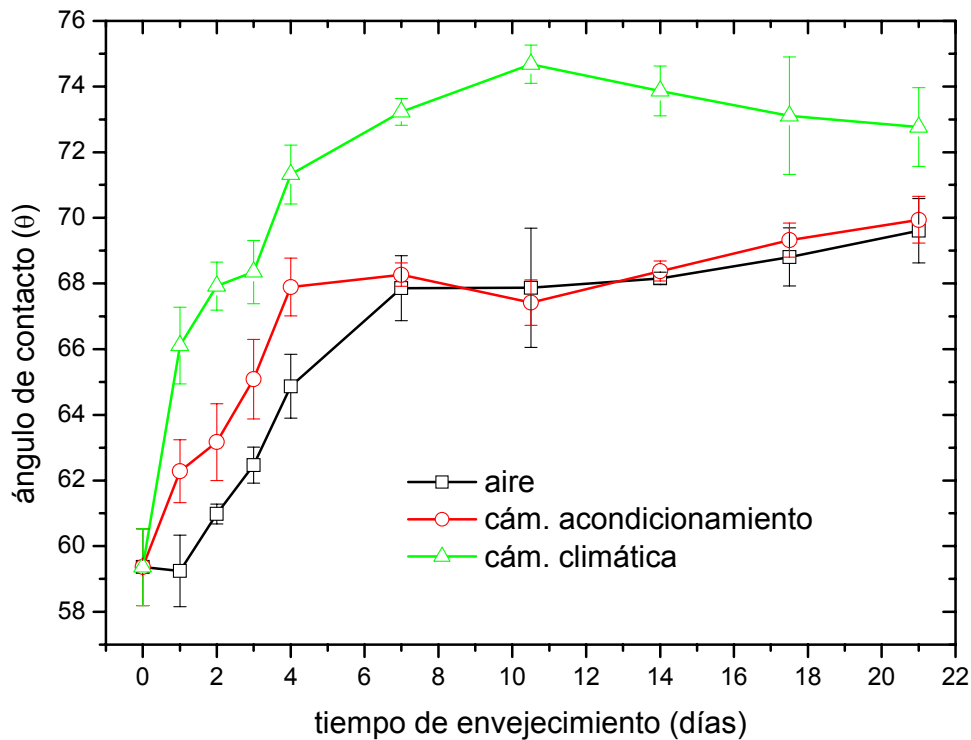


Figura IV. 3.23. Variación de los ángulos de contacto con glicerol como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

3.4.3. Comparativa de envejecimiento con diiodometano como líquido de ensayo.

Para la utilización del diiodometano como medio, la representación gráfica de los resultados comparativos en las tres condiciones de envejecimiento se observa en la Figura IV. 3.24. El efecto obtenido es exactamente el mismo analizado en los dos casos anteriores: el resultado del tiempo transcurrido desde el tratamiento repercute de forma negativa sobre el comportamiento hidrofílico del material tratado al producirse un considerable aumento de los valores de ángulo de contacto medidos. Este aumento vuelve a ser mucho más pronunciado o rápido durante los primeros días posteriores al tratamiento. No obstante, hay que destacar los mayores aumentos en las medidas de ángulos de contacto producidas en el caso de la cámara climática.

Transcurrido sólo un día desde la realización del tratamiento con plasma corona, tanto en condiciones ambientales como en cámara de acondicionamiento, el aumento obtenido de ángulos de contacto con diiodometano como medio líquido está alrededor del 3 - 8%; mientras que para el mismo tiempo pero con cámara climática los

incrementos suponen un 18,5% del valor del ángulo de contacto sobre la superficie de la muestra de film polimérico recién tratada.

De la misma forma, al final del período de 21 días de análisis durante el proceso de envejecimiento propuesto, el aumento correspondiente a los ángulos de contacto medidos en envejecimientos al aire y en cámara de acondicionamiento, están alrededor de 48 - 68%; mientras que en las condiciones de cámara climática el aumento es bastante más marcado, con incrementos del 74%.

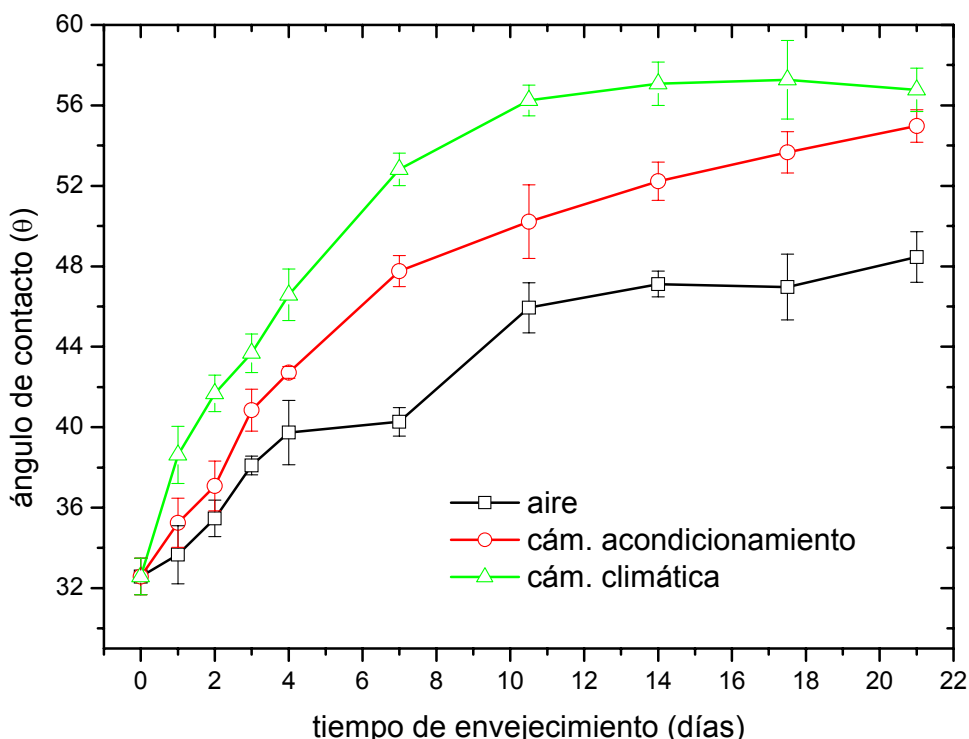


Figura IV. 3.24. Variación de los ángulos de contacto con diiodometano como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

3.4.4. Comparativa de envejecimiento con formamida como líquido de ensayo.

Finalmente, con la utilización de la formamida como medio líquido de medida, la representación gráfica de los resultados comparativos en las tres condiciones de envejecimiento se observa en la Figura IV. 3.25. El efecto del tiempo transcurrido desde el tratamiento repercute, como era de esperar, de forma negativa sobre el comportamiento hidrofílico del material tratado al producirse un considerable aumento de los valores de los ángulos de contacto medidos. Este aumento continua siendo

mucho más pronunciado o rápido durante los primeros días posteriores al tratamiento. No obstante, hay que destacar los mayores aumentos en las medidas de ángulos de contacto producidas en el caso de la cámara climática.

Transcurrido sólo un día desde la realización del tratamiento con plasma corona, tanto en condiciones ambientales como en cámara de acondicionamiento, el aumento obtenido de ángulos de contacto con formamida como medio líquido se sitúa alrededor del 1%; mientras que para el mismo tiempo pero con cámara climática los incrementos suponen un 18% del valor del ángulo de contacto sobre la superficie de la muestra de film polimérico recién tratada.^(Chen 2004)

De la misma forma, al final del periodo de los 21 días de análisis durante el proceso de envejecimiento propuesto, el aumento correspondiente a los ángulos de contacto medidos en condiciones de envejecimiento al aire y en cámara de acondicionamiento, están alrededor de 27 - 22%; mientras que en las condiciones de cámara climática el aumento es mucho más marcado, con incrementos del 34%.

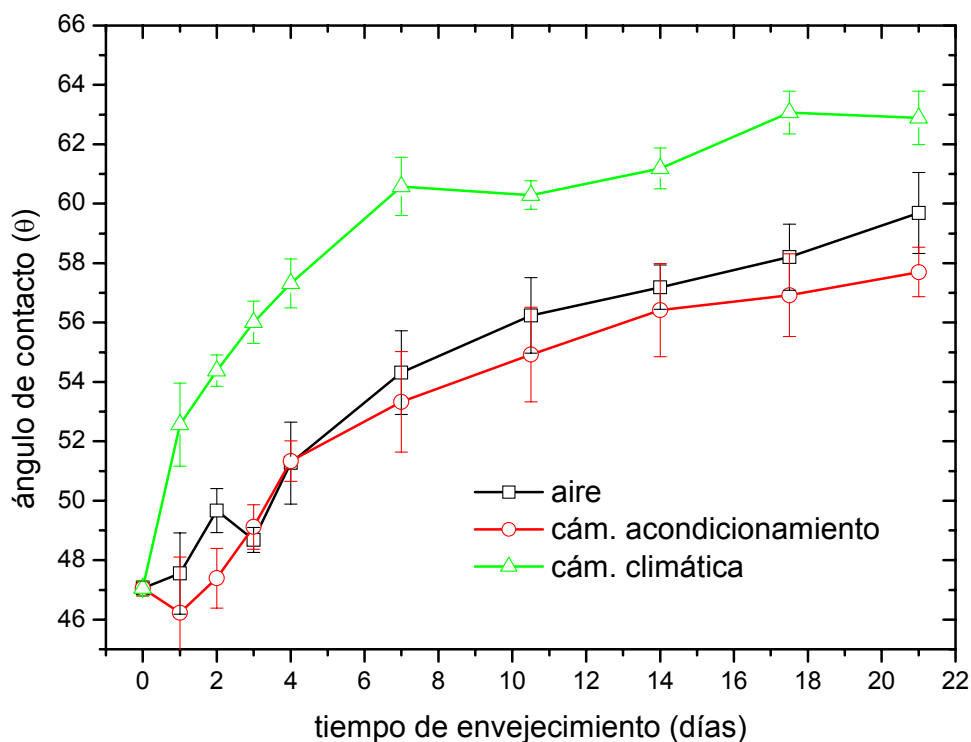


Figura IV. 3.25. Variación de los ángulos de contacto con formamida como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

3.4.5. Comparativa de envejecimiento según las energías superficiales.

Una vez analizados los cambios en los valores de ángulos de contacto sobre las muestras de film de polietileno de baja densidad tratadas con plasma corona y posteriormente envejecidas en distintas condiciones, es interesante desarrollar el mismo análisis para los valores de las energías superficiales (γ_s) de las mismas muestras envejecidas.

El análisis comparativo de las energías superficiales durante el proceso de envejecimiento, permite un estudio más concreto sobre el efecto de la recuperación hidrofóbica que presenta el material por efecto del transcurso del tiempo desde el momento del tratamiento de plasma por descarga corona, en las distintas condiciones ambientales ensayadas, y hasta 21 días de ensayo. Además, la variación de las componentes polares y dispersivas, aportará información interesante sobre los mecanismos causantes de la pérdida de hidrofiliidad de las superficies de las muestras tratadas, en función del tiempo.

La Figura IV. 3.26 representa gráficamente de forma comparativa las variaciones de los valores de la energía superficial total de las muestras en función del tiempo de envejecimiento para las tres condiciones seleccionadas: aire, cámara de acondicionamiento y cámara climática. Las tres condiciones presentan en común un efecto de rápida disminución de los valores de la energía superficial durante los primeros días del proceso de envejecimiento, disminución algo más atenuada a partir de 10 días de envejecimiento. No obstante, estos efectos son mucho más pronunciados en condiciones de envejecimiento en cámara climática, por el efecto negativo de la temperatura, que favorece los procesos de difusión que controlan los mecanismos de reordenación de las especies polares de la superficie tratada hacia el interior de la misma, y que por lo tanto causa una importante aceleración del envejecimiento de las superficies de film polimérico tratadas con plasma.

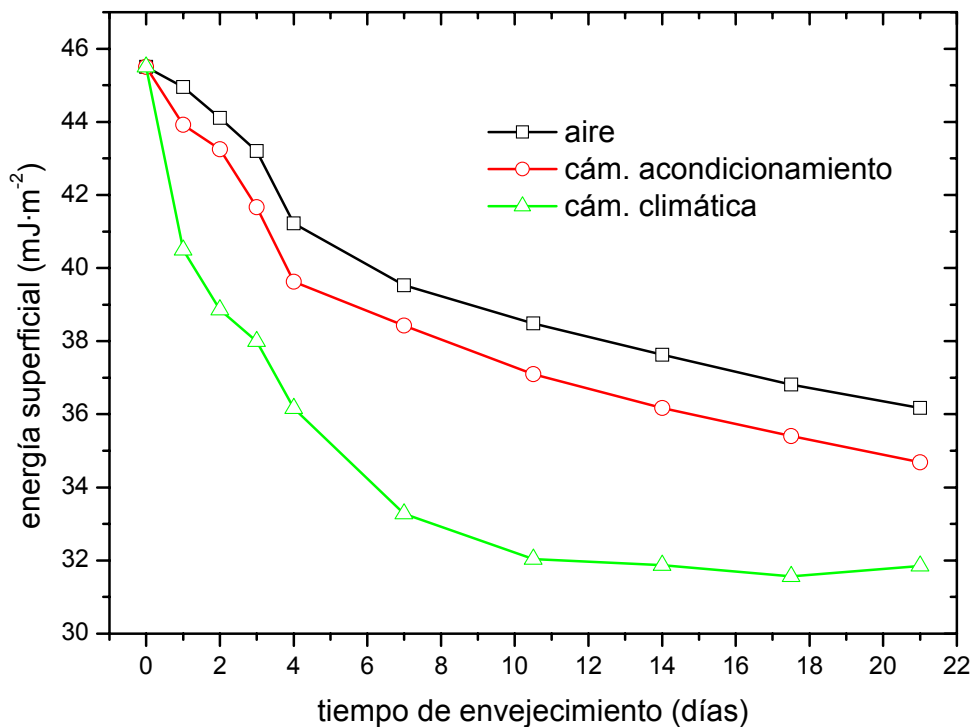


Figura IV. 3.26. Variación de la energía superficial total (γ_s) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

Transcurrido sólo un día desde la realización del tratamiento con plasma corona, tanto en condiciones ambientales como en cámara de acondicionamiento, la disminución de la energía superficial total está alrededor del 1,2 - 3,5%; mientras que para el mismo tiempo pero con cámara climática suponen un 11% del valor inicial de la energía superficial de la superficie de la muestra de film polimérico recién tratada, y que gráficamente se aprecia como un importante salto en cuanto a orden de magnitud.

De la misma forma, al final del periodo de 21 días de análisis durante el proceso de envejecimiento propuesto, la pérdida de ángulo de contacto para las muestras envejecidas al aire y en cámara de acondicionamiento está alrededor del 21%; mientras que en las condiciones de cámara climática supone un mayor descenso, del orden del 30%.

Respecto al efecto de las componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de las energías superficiales totales analizadas anteriormente, resulta interesante el análisis de sus representaciones gráficas comparativas para las tres condiciones del proceso de envejecimiento desarrolladas. Estas representaciones gráficas se observan en las Figuras IV. 3.27 y IV. 3.28. A la vista de estas figuras cabe destacar cómo la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial tiene un comportamiento similar al de

la energía superficial total (Figura IV. 3.26) caracterizada por la disminución de los valores de este parámetro en función del tiempo de envejecimiento; mientras que en el caso de la representación gráfica de la componente dispersiva (γ_S^d), el comportamiento es muy distinto al de la energía superficial total (γ_S).

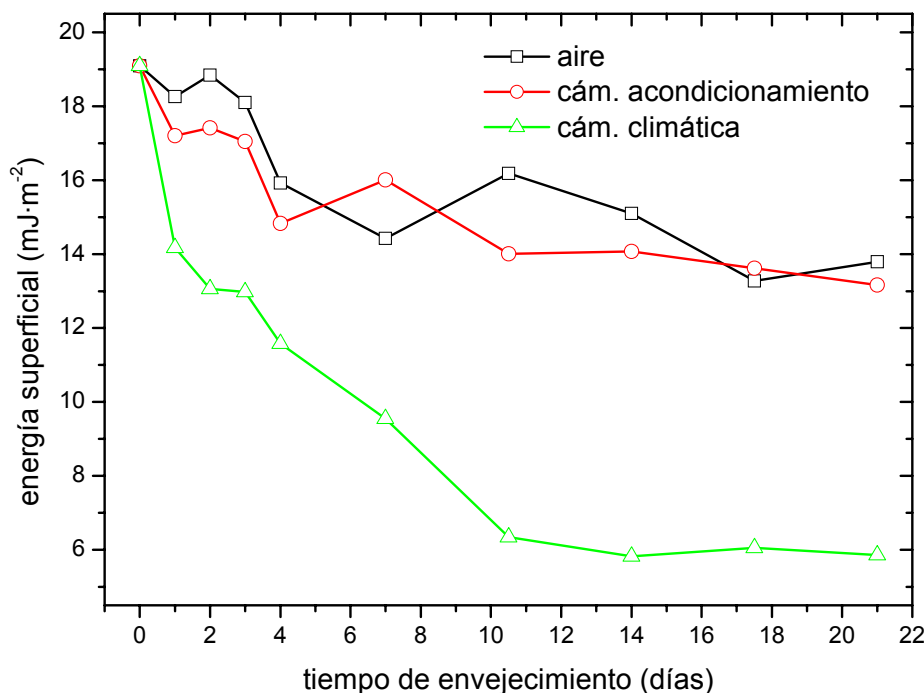


Figura IV. 3.27. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_S^p) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600 \text{ W}$).

La representación gráfica de forma comparativa de las variaciones de los valores de la componente polar (γ_S^p) de la energía superficial para las tres condiciones de envejecimiento desarrolladas experimentalmente, presentan en común un efecto de rápida disminución de los valores de la componente polar durante el proceso de envejecimiento, efecto mucho más pronunciados en condiciones de envejecimiento en cámara climática, por el efecto negativo de la temperatura.

Cabe destacar cómo a partir de 4 días de tratamiento de envejecimiento, el efecto de éste sobre la componente polar de la energía superficial tiende a estabilizarse con disminuciones totales respecto al valor de partida de éste parámetro de alrededor del 21% (prácticamente 4 mJ m^{-2}) de diferencia para condiciones ambientales y de cámara de acondicionamiento. Mientras que en condiciones de alta temperatura en cámara climática, la tendencia decreciente continua manteniéndose con el tiempo, llegando a alcanzar pérdidas de alrededor del 69% (prácticamente 13 mJ m^{-2} de diferencia).

Este efecto vuelve a corroborar cómo la componente polar de la energía superficial total de las muestras, es la que más influencia tiene sobre el comportamiento de la misma, y además vuelve a justificar cómo las altas temperaturas favorecen los procesos de difusión que controlan los mecanismos de reordenación de las especies polares de la superficie tratada hacia el interior de la misma.

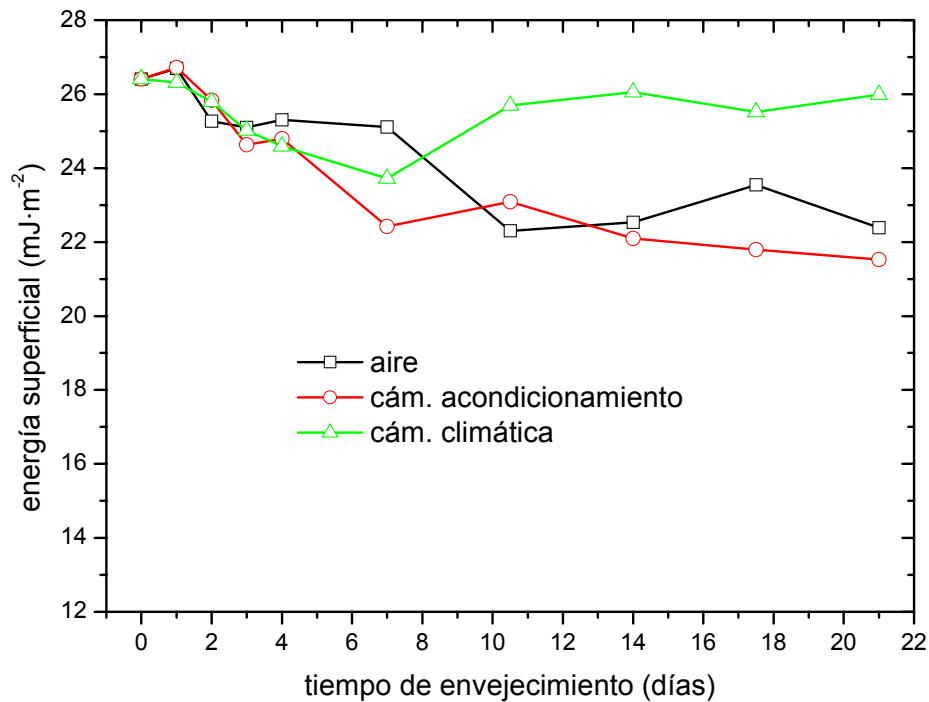


Figura IV. 3.28. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona ($P=600$ W).

A diferencia de la gráfica anterior, la representación gráfica de forma comparativa de las variaciones de los valores de la componente no polar o dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial para las tres condiciones de envejecimiento desarrolladas experimentalmente, presentan en común un efecto de disminución de los valores de la componente no polar durante el proceso de envejecimiento, efecto mucho más suave y ligero que el observado para la componente polar. Hay que destacar como dato más importante, la pequeña variación de los valores en orden de magnitud, que para las tres condiciones analizadas es de apenas de alrededor de 4 mJ m^{-2} de diferencia y que además tiende a estabilizarse con el tiempo.

Este efecto pone de manifiesto que la componente dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial total de las muestras, es la que menos influencia tiene sobre el comportamiento de la misma. Este hecho y el que no haya diferencias significativas entre las tres condiciones del proceso de envejecimiento desarrollado, son indicativas de que la muestra no sufre cambios importantes en su topografía superficial o morfología durante el periodo de envejecimiento. (Rogojanu, Rusu et al. 2010)

3.5. Conclusiones parciales.

3.5.1. Respecto al envejecimiento en aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática del film de LDPE.

Es imprescindible analizar la evolución de las características de la humectabilidad de la superficie del film de LDPE en función del tiempo, debido a que las especies creadas con el tratamiento de plasma corona son altamente inestables, es decir, hay que caracterizar el envejecimiento o “aging” debido a que actuará de forma negativa.

Las medidas de los ángulos de contacto en los cuatro medios ensayados durante los 21 días de ensayo en condiciones ambientales o al aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática, varían desde unos valores iniciales alrededor de 51,4° - 59,4° - 32,6° - 47,0° a 64,7° - 69,6° - 48,5° - 59,7°; 68,9° - 69,9° - 55,0° - 57,7° y 81,8° - 72,8° - 56,8° - 62,9° respectivamente, una vez transcurridos los 21 días del tratamiento, según sea el líquido de ensayo; agua, glicerol, diiodometano o formamida.

En función de los resultados obtenidos se puede determinar que se produce un aumento de los valores de ángulo de contacto conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma corona y en consecuencia su humectabilidad. La reorientación o incluso desaparición de especies inestables generadas por el tratamiento de plasma corona con la consecuente reducción de la polaridad de la superficie tratada, es la que provoca el efecto del envejecimiento en dicha superficie.

Se puede concluir que para los cuatro líquidos ensayados y para los distintos ciclos de envejecimiento (aire, cámara de acondicionamiento [23°C, 50%] o cámara climática [50°C, 40%]), se observa un aumento progresivo de los valores de ángulos de contacto según transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma corona.

Del mismo modo, al analizar la energía superficial (γ_s) correspondiente a la muestra de film de LDPE recién tratada, se observa que presenta unos valores altos debido a su comportamiento hidrofílico, en concreto 45,5 mJ m⁻². Una vez realizado el proceso de envejecimiento de 21 días pasa a alcanzar un valor de 36,2 mJ m⁻², 34,7 mJ m⁻² y 31,6 mJ m⁻², en condiciones ambientales o al aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática respectivamente, lo que supone pérdidas de alrededor de 20%, 24% y 30% comparativamente. Se puede afirmar que la variación de la energía superficial en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática, presenta el valor más bajo, lo que supone una importante pérdida de humectación de la superficie envejecida de la muestra tratada.

Por lo tanto, y del mismo modo que en el caso anterior, para los cuatro líquidos ensayados y para los distintos ciclos de envejecimiento, se distingue claramente una disminución en los valores de la energía superficial en función del tiempo tras el tratamiento con plasma corona.

De igual forma, al analizar las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de la energía superficial total, se observa un comportamiento similar en los tres tipos de envejecimiento llevados a cabo. La componente polar de la energía superficial presenta disminuciones de alrededor del 28%, 31% y 69% en condiciones ambientales o al aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática respectivamente. Por otra parte y teniendo en cuenta la componente dispersiva, se observan unas variaciones que van desde un valor de 26,4 mJ m⁻² para la muestra sin tratar, hasta 22 mJ m⁻² para el caso de envejecimiento en condiciones ambientales o al aire, 21,6 mJ m⁻² tras envejecimiento en cámara de acondicionamiento y 26,0 mJ m⁻² en el envejecimiento en cámara climática. Esto es debido a la pérdida de las especies polares en la superficie tratada con respecto al tiempo transcurrido desde el tratamiento.

Los resultados obtenidos demuestran que el envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento se produce de forma similar y básicamente se aprecia una reducción de la componente polar mientras que la reducción de la componente dispersiva no alcanza una magnitud tan elevada. El envejecimiento en cámara climática se produce de forma más rápida en tanto en cuanto, los procesos asociados al envejecimiento se basan en la migración de especies de bajo peso molecular y esta está directamente relacionada con la movilidad. En este sentido, el envejecimiento en cámara climática con temperaturas del orden de 50°C, incrementa la movilidad de las especies de bajo peso molecular y ello repercute de forma negativa en la durabilidad del tratamiento.

El efecto del envejecimiento, también conocido como recuperación hidrofóbica, se debe a una pérdida de comportamiento hidrofílico. Esto es debido a que está muy relacionado con la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma corona, siendo consecuencia de diversas reacciones químicas que se producen entre el oxígeno o la humedad ambiental y los radicales libres generados en la superficie como resultado del tratamiento realizado.

Para obtener mayor información se analiza a nivel cualitativo el proceso de envejecimiento del tratamiento de plasma corona sobre el film polimérico a través de la técnica de FTIR-ATR.

Los espectros obtenidos de las muestras envejecidas a través de ésta técnica, muestran claramente una pérdida de intensidad en los picos afines a los grupos polares, debido principalmente a que provocan una disminución en la superficie del film de LDPE de los grupos funcionales entre cuya composición se encuentra el oxígeno. Ésta pérdida de intensidad se observa principalmente para los grupos hidroxilo (3.200 cm^{-1}), carbonilo (1.647 cm^{-1}) y éster (1.166 cm^{-1}). El envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento es similar, en cambio se detecta una pérdida de mayor intensidad para el envejecimiento en cámara climática, el cual es debido a la aceleración de los procesos de difusión asociados al envejecimiento producido por el tratamiento con plasma corona provocado por el efecto de la temperatura, motivando la modificación de especies activas desde la superficie hacia el interior de la muestra tratada.

La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes a la transición C 1s es similar para los tres casos de envejecimiento; en aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática. En los tres casos la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución se puede resolver en 3 tipos de contribuciones cuyas energías de ligadura están en torno a 284,6 eV, 286,1 eV y 287,4 eV respectivamente. Éstas energías de ligadura están asociadas con especies del tipo $[-C-C-]$ y $[-CH_2-]$ para el primer pico, especies que contienen átomos de carbono unidos mediante enlaces sencillos a átomos de oxígeno $[-C-O]$ y grupos amina $[-C-N]$ para el segundo pico y especies que contienen grupos carbonilo $[-C=O]$ para el tercer pico. Por otra parte, tanto para la deconvolución del pico C 1s como para la deconvolución del pico O 1s, se observan algunos cambios en la distribución de las especies oxidadas, quedando al final un porcentaje en torno al 7% de oxígeno en las capas más externas de las muestras tratadas.

El análisis XPS al final del ciclo de envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento muestra unos resultados muy similares para el ratio de oxidación O/C con valores en torno a 0,10 y en niveles superiores al 8% en cuanto a porcentaje de oxígeno. En cambio, resulta muy interesante el envejecimiento en cámara climática ya que presenta unos valores en torno a 0,08, por lo que la reducción de especies oxidadas es mayor.

4. Influencia de la velocidad de paso para las potencias de trabajo optimizadas.

4.1. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico en la humectabilidad y energía superficial, durante el tratamiento de plasma corona.

Durante los trabajos previos realizados experimentalmente en la caracterización del tratamiento de la superficie de film de polietileno de baja densidad mediante plasma por descarga corona, se ha concluido que como consecuencia de la funcionalización de dicha superficie se contribuye al aumento de su hidrofiliidad. Este fenómeno es debido a la formación de radicales libres sobre la superficie tratada, que permiten la interacción de las cadenas poliméricas con las especies ionizadas creadas por el tratamiento con plasma por descarga corona y que proceden del aire. Por otro lado, hay que tener en cuenta que uno de los parámetros a optimizar desde el punto de vista de la aplicación real del tratamiento por plasma, es la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga del plasma, por lo que resulta imprescindible la cuantificación del efecto de esta velocidad de paso sobre las características de humectabilidad superficial del film tratado en función de las potencias de trabajo utilizadas. (O'Hare, Smith et al. 2002 c)

Tabla IV. 4.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo, para distintas velocidades de paso y diferentes potencias de trabajo.

Potencia (W)	V paso (m/min)	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
		θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
200	5	77,7	1,8	66,4	1,8	46,6	1,1	56,7	0,9
	10	77,2	0,8	64,9	1,2	50,1	0,8	55,3	1,2
	15	75,0	0,9	67,5	1,6	46,7	1,6	57,9	0,8
	20	76,3	0,3	66,4	1,7	48,2	0,4	58,4	1,1
400	5	55,0	0,7	63,1	0,7	40,4	1,2	52,7	1,1
	10	57,1	0,8	62,5	0,9	37,1	1,0	51,0	0,7
	15	58,6	0,6	64,2	1,9	35,4	0,7	53,2	0,5
	20	62,0	1,4	65,1	1,3	36,4	0,6	53,3	0,8
600	5	42,7	1,6	51,9	0,8	33,9	0,9	50,5	0,8
	10	44,9	1,6	56,1	1,1	35,0	0,7	50,7	0,7
	15	51,4	2,0	59,4	1,2	32,6	0,9	47,0	0,2
	20	50,2	0,6	59,4	0,3	32,1	0,7	46,9	0,8

De esta forma, y puesto que la humectabilidad puede cuantificarse con mediciones de ángulo de contacto sobre film de polietileno de baja densidad tratado con distintas potencias de plasma por descarga corona, en la Tabla IV. 4.1 se observan los valores de ángulos de contacto obtenidos sobre las superficies del polímero en función de las potencias de trabajo utilizadas 200, 400 y 600 W; y con cuatro líquidos de medida distintos: agua, glicerol, diiodometano y formamida, seleccionados por sus distintas constantes polares, lo que permitirá más adelante determinar las energías superficiales de las muestras.

La representación gráfica de los resultados permite ver la evolución seguida por los valores de ángulos de contacto en función de la velocidad de paso del film, para un rango de potencias de trabajo que abarca desde potencias bajas (200 W) a potencias altas (600 W) como más representativo de las utilizadas industrialmente. Un análisis directo de la humectabilidad se mide a través del ángulo de contacto. Un valor pequeño del ángulo de contacto es esencial para una buena mojabilidad.

La Figura IV. 4.1 muestra la variación de los valores de ángulo de contacto sobre film de LDPE tratado con plasma corona a 200 W de potencia y velocidades de paso de 5, 10, 15 y 20 m/min, y para diferentes líquidos de ensayo, que permite analizar la variación de la humectabilidad de la muestra tratada en función de la velocidad de paso del film.

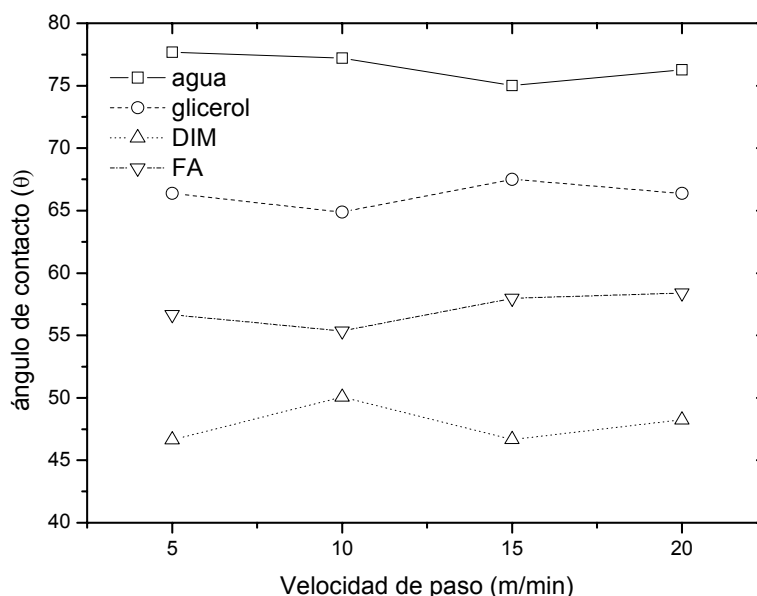


Figura IV. 4.1. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 200 W.

Gráficamente se puede observar cómo, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido de ángulo de contacto presenta variaciones desde 77,7° hasta 76,3°, para velocidades de 5 y 20 m/min respectivamente, lo que supone una pequeña reducción de alrededor de 1°. (Kavc, Kern et al. 2000) No obstante, hay que tener en cuenta que el film de polietileno de baja densidad no tratado muestra una fuerte hidrofobicidad por su alto valor de ángulo de contacto, 93,5°. Para las medidas de ángulo de contacto utilizando glicerol, se observa un comportamiento similar al anterior, con variaciones en el valor del ángulo de contacto de alrededor de 1° para las cuatro velocidades de paso analizadas. Respecto al diiodometano como líquido de ensayo, el ángulo de contacto observado varía de 46,6° para baja velocidad de paso hasta 48,2° para 20 m/min. Y algo similar ocurre al utilizar la formamida con valores de ángulo de contacto de 56,7° a 58,4° para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente. (Zhu, Haji et al. 2006 a)

Estos valores medidos sobre las muestras de film de LDPE tratado con plasma corona a baja potencia, 200 W, ponen de manifiesto que la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga del plasma tiene muy poca influencia sobre la humectabilidad del film polimérico. Las pequeñas variaciones observadas indican que para bajas potencias de trabajo del tratamiento de plasma corona, el factor velocidad de paso no es decisivo respecto a la mejora de la humectabilidad del film de LDPE, cuantificada por los valores de ángulo de contacto para los cuatro líquidos de ensayo utilizados. (Ceria, Rovero et al. 2010)

Al aumentar la potencia de trabajo a 400 W y representar gráficamente la variación de los ángulos de contacto en función de la velocidad de paso, se obtiene la Figura IV. 4.2.

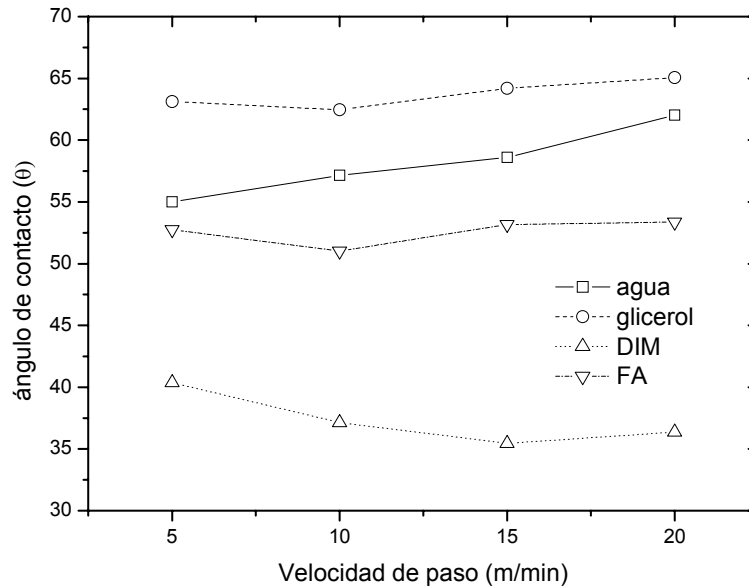


Figura IV. 4.2. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 400 W.

Utilizando agua como líquido de ensayo, los valores obtenidos en las mediciones de ángulos de contacto varían entre 55° y 62° para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente, lo que indica que el ángulo de contacto aumenta 7° . En el caso de la utilización del glicerol como líquido de ensayo, este aumento observado es menor, 2° , al aumentar la velocidad de paso. Para el diiodometano se observa una cierta tendencia decreciente, pero poco importante. Y en el caso de la formamida, los valores de los ángulos de contacto varían entre $52,7^{\circ}$ para 5 m/min y $53,3^{\circ}$ para alta velocidad de paso (20 m/min). Estas variaciones observadas en los valores de los ángulos de contacto para muestras tratadas a potencias intermedias, 400 W, son indicativas de que la velocidad de paso presenta poca influencia sobre la mojabilidad del film tratado con plasma corona en estas condiciones, no obstante cabe destacar que se observa una cierta tendencia a aumentar los valores del ángulo de contacto para altas velocidades de paso del film, efecto que se valorará más exactamente en el estudio de las energías superficiales.

De forma comparativa con los datos obtenidos para bajas potencias de trabajo, 200 W, hay que destacar que los valores obtenidos de ángulos de contacto para los cuatro líquidos utilizados y para las distintas velocidades de paso, son menores para 400 W de potencia, incluso en condiciones de paso por los rodillos a alta velocidad.

De la misma forma que en los casos anteriores, para 600 W de potencia de trabajo de los electrodos de descarga del plasma corona, se representa gráficamente en la Figura IV. 4.3 la variación de los ángulos de contacto en función de la velocidad de paso para diferentes líquidos de ensayo.

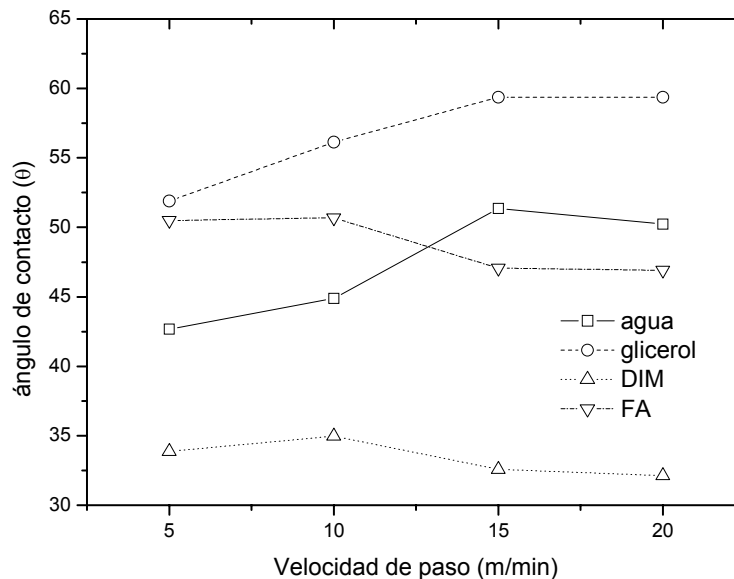


Figura IV. 4.3. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 600 W.

Utilizando agua como líquido de contacto se observa un aumento de casi 8° en el valor del ángulo de contacto al variar entre $42,7^\circ$ y $50,2^\circ$ para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente. Las altas velocidades de paso del film en condiciones de alta potencia del tratamiento de plasma, dificultan la actuación del mismo sobre la superficie polimérica del film a tratar, por lo que produce una disminución de la humectabilidad del mismo respecto a la que presenta para bajas velocidades de paso, medidas con agua. En el caso de la utilización del glicerol como líquido de ensayo, el efecto observado es paralelo al anterior, con variaciones de medida del ángulo de contacto entre $51,9^\circ$ y $59,4^\circ$ para velocidades de paso entre 5 y 20 m/min. Con la utilización de formamida y diiodometano se observan tendencias decrecientes en valores de ángulo de contacto de 3° , respecto al aumento de las velocidades de paso, no obstante el cálculo de las energías superficiales pondrá de manifiesto cómo afecta la velocidad de paso del film en estas condiciones de alta potencia de trabajo en el tratamiento superficial. De forma general hay que señalar que los valores de los ángulos de contacto obtenidos con 600 W de potencia de trabajo, para cualquiera de los líquidos de ensayo utilizados, son menores que los obtenidos en 200 y 400 W de potencia de trabajo para todo el rango de velocidades de paso analizadas.

Este estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite el cálculo de las energías superficiales de las distintas muestras utilizadas, a través de diversas teorías o modelos termodinámicos. El método utilizado en este trabajo es el de Owens-Wendt, que para estimar los valores de la energía superficial del film realiza una aproximación lineal de la expresión general para la energía superficial de Fowkes a partir de los ángulos de contacto para diferentes líquidos.^(Zenkiewicz 2005) Los valores así obtenidos son los que se observan en la Tabla IV. 4.2 para las distintas potencias de trabajo y distintas velocidades de paso del film de polietileno de baja densidad durante el tratamiento de plasma corona, analizándose los valores correspondientes a las componentes dispersivas (γ_s^d) y polares (γ_s^p) de la energía superficial de las muestras.

El film de polietileno de baja densidad presenta bajos valores de la energía superficial debido a su carácter no-polar, concretamente $27,6 \text{ mJ m}^{-2}$, de forma que los aumentos observados en las medidas de la energía superficial para el mismo polímero tratado con plasma por descarga corona a distintas potencias y velocidades de paso del film polimérico ponen de manifiesto la modificación del mismo por la introducción de grupos polares funcionales en las macromoléculas de la superficie del polímero.^(Verpoort, Draude et al. 2006)

Tabla IV. 4.2. Valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE para diferentes potencias de trabajo y distintas velocidades de paso del film.

Potencia (W)	V paso (m min^{-1})	γ_s (mJ m^{-2})	γ_s^p (mJ m^{-2})	γ_s^d (mJ m^{-2})
200	5	37,3	6,0	31,3
	10	36,8	6,9	29,8
	15	36,6	7,3	29,3
	20	36,3	7,0	29,3
400	5	42,0	18,4	23,6
	10	42,4	16,2	26,2
	15	41,6	14,7	26,8
	20	40,7	12,7	28,0
600	5	48,8	25,7	23,1
	10	47,2	24,3	22,9
	15	45,5	19,0	26,4
	20	45,8	19,7	26,0

El análisis de la información representada en la Tabla IV. 4.2 permite analizar cómo para bajas potencias de trabajo, 200 W, la componente polar de la energía superficial presenta pequeños aumentos al incrementar la velocidad de paso del film desde 5 a 20 m/min, concretamente desde valores de 6 mJ m^{-2} , hasta valores de alrededor de 7 mJ m^{-2} . Mientras que la componente dispersiva sufre variaciones desde $31,3 \text{ mJ m}^{-2}$ para muestras con 5 m/min de velocidad de paso, hasta que prácticamente se

mantiene constante alrededor de 29 mJ m^{-2} sin afectarle prácticamente las velocidades de paso del film.

Al representar gráficamente los resultados obtenidos tanto en los valores de la energía superficial total, como en sus componentes polar y dispersiva, en función de la velocidad de paso para bajas potencias de trabajo de plasma corona, concretamente 200 W , se observa cómo el factor velocidad de paso presenta muy poca influencia. Del mismo modo que ocurría en el estudio de la valoración de los ángulos de contacto, la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga que aplican el tratamiento de plasma corona al film de LDPE no es un parámetro decisivo para bajas potencias de trabajo. A 200 W de potencia, la energía superficial del film de LDPE se mantiene prácticamente constante con valores de alrededor de $36,5 \text{ mJ m}^{-2}$ para barridos de velocidad de paso entre 5 y 20 m/min , ya que apenas hay variación de 1 unidad en los valores de la energía superficial (γ_s) para todas las velocidades analizadas. Además, en la Figura IV. 4.4 se observa cómo para las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial se produce el mismo efecto anterior al mantenerse los valores prácticamente sin una variación importante.

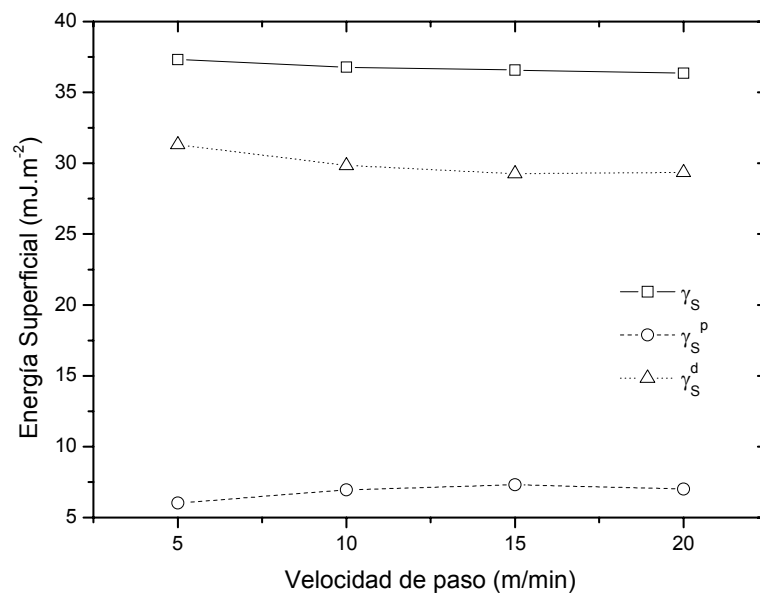


Figura IV. 4.4. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 200 W .

Hay que tener en cuenta que el tratamiento de plasma corona a bajas potencias de trabajo de 200 W , sí que es efectivo al aumentar la humectabilidad del film polimérico, y por lo tanto sus propiedades adhesivas, cuantificadas por las altas energías superficiales del film. La energía superficial del film LDPE sin tratamiento es muy baja,

27,6 mJ m^{-2} , indicativa de la alta hidrofobicidad del polímero, y con el tratamiento superficial de plasma corona a 200 W pasa a valores de alrededor de 36,7 mJ m^{-2} , lo que supone importantes aumentos de la hidrofiliidad del polímero entorno al 33%. Más detalladamente se puede decir que en condiciones de 200 W de potencia de trabajo y baja velocidad de paso del film, 5 m/min, el aumento de la energía superficial (γ_S) es de 35%, y para la misma potencia de trabajo y alta velocidad de paso del film, 20 m/min, el aumento de la energía superficial (γ_S) es del 31,7%. Lo que pone de manifiesto de forma cuantificada que para bajas potencias de trabajo del tratamiento de plasma corona, el factor velocidad de paso no es decisivo respecto a la mejora de la humectabilidad del film de LDPE, y por lo tanto respecto a sus propiedades de adhesión. (Kojima, Yamada et al. 2006)

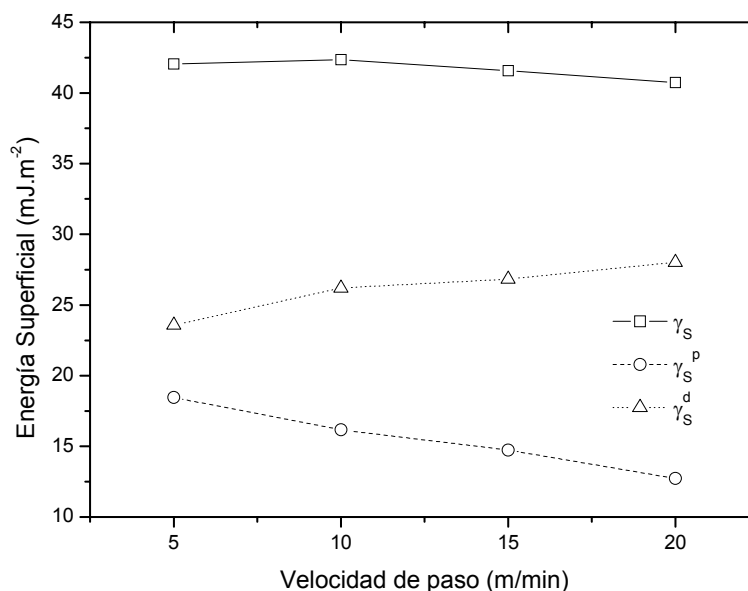


Figura IV. 4.5. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_S^p) y dispersiva (γ_S^d) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 400 W.

Al representar gráficamente los resultados obtenidos tanto en los valores de la energía superficial total, como en sus componentes polar y dispersiva, en función de la velocidad de paso para medias y altas potencias de trabajo de plasma corona, concretamente 400 y 600 W, se observan las mismas particularidades analizadas anteriormente: el factor velocidad de paso presenta muy poca influencia. Del mismo modo que ocurría en el estudio de la valoración de los ángulos de contacto, la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga que aplican el tratamiento de plasma corona al film de LDPE no es un parámetro decisivo para medias y altas potencias de trabajo. A 400 W de potencia, la energía superficial del film de LDPE se mantiene prácticamente invariable con valores de alrededor de

41,6 mJ m⁻² para barridos de velocidad de paso entre 5 y 20 m/min. Para 600 W de potencia, la energía superficial del film también permanece en el mismo rango de valores, 46,8 mJ m⁻² para las mismas velocidades de paso analizadas. Además, en las Figuras IV. 4.5 y IV. 4.6 se observa cómo para las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial se produce el mismo efecto que en el estudio de 200 W de potencia, al mantenerse los valores prácticamente sin variación importante dentro de los mismos rangos.

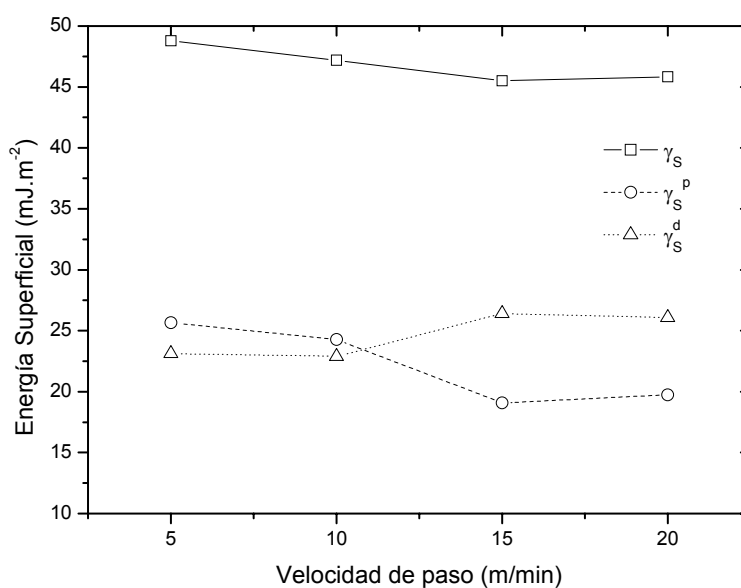


Figura IV. 4.6. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 600 W.

De la misma forma que en el estudio anterior, el tratamiento de plasma corona a medias y altas potencias de trabajo de 400 y 600 W, es muy efectivo al aumentar la humectabilidad del film polimérico, y por lo tanto sus propiedades adhesivas, cuantificadas por las altas energías superficiales del film. La energía superficial del film LDPE con el tratamiento superficial de plasma corona a 400 W adquiere importantes aumentos de la hidrofiliidad del polímero en torno al 50%.^(Massines 2001) Mientras que con 600 W de potencia del tratamiento el aumento de la energía superficial (γ_s) es del 69%. Lo que pone de manifiesto de forma cuantificada que para las potencias de trabajo del tratamiento de plasma corona analizadas, el factor velocidad de paso no es decisivo respecto a la mejora de la humectabilidad del film de LDPE, y por lo tanto respecto a sus propiedades de adhesión.

4.2. Influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.

El estudio de la variación de peso en los films tratados con plasma corona, se muestra como una técnica sencilla que aporta información sobre la deposición o arranque de material en la superficie del film.^(Fanelli, Fracassi et al. 2010) Como se ha visto en estudios previos, el arranque de material “*etching*” es uno de los mecanismos de actuación del plasma corona, que aparece como consecuencia del impacto de las especies generadas sobre la superficie del film. Esto permite incrementar la energía superficial y la rugosidad, y por tanto contribuye a una mejora de la capacidad humectante del material.^(Girard-Lauriault, Mwale et al. 2005)

La medida de la pérdida de peso que supone este arranque de material permite cuantificar la intensidad o agresividad del tratamiento del plasma sobre la superficie del film. Con objeto de medir la pérdida peso y establecer su relación con la velocidad de paso del film a través de los electrodos del tratamiento de plasma corona, se han considerado las variaciones de peso para films de LDPE de tamaño 10 x 10 cm, tratados a diferentes potencias: 200, 400 y 600 W. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV. 4.3, por su parte en la Figura IV. 4.7 se puede observar la representación gráfica de la variación del peso por unidad de superficie en función de la potencia utilizada.

Tabla IV. 4.3. Variación del peso de los films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias en función de la velocidad de paso del film.

Potencia (W)	V paso (m/min)	Pérdida de peso (mg)	Δ peso por área ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
200	5	14,1	114
	10	11,7	117
	15	7,0	70
	20	6,2	62
400	5	41,8	418
	10	31,3	313
	15	13,6	136
	20	12,1	121
600	5	56,2	562
	10	40,2	402
	15	30,1	301
	20	23,7	237

Los datos analizados para potencias de trabajo de 200 W, permiten observar cómo al aumentar la velocidad de paso del film polimérico a través de los rodillos de aplicación del tratamiento de plasma corona, el efecto de la pérdida de peso es menor. Para bajas velocidades de paso, 5 m/min, a esta potencia de trabajo la pérdida de peso es

de $114 \mu\text{g cm}^{-2}$ que pasa a $62 \mu\text{g cm}^{-2}$ para alta velocidad de paso, 20 m/min. Esta cuantificación pone de manifiesto un alto fenómeno de “*etching*” con bajas velocidades de paso que permiten una mayor actuación del tratamiento de plasma, responsable de la pérdida de peso medida.^(Hopfe and Sheel 2007) En condiciones de mayor velocidad de paso, el efecto de arranque de material es menor ya que el tratamiento de plasma no tiene tiempo de actuar sobre la superficie del mismo modo.

Para potencias de trabajo intermedias de 400 W, el efecto del factor velocidad de paso es el mismo que el anterior, aunque en este caso la disminución de los valores cuantificados de pérdida de peso disminuye rápidamente para velocidades de paso superiores a 10 m/min. Los valores de pérdida de peso obtenidos para 5 m/min son de $418 \mu\text{g cm}^{-2}$ que disminuyen hasta $121 \mu\text{g cm}^{-2}$ con alta velocidad de paso, 20 m/min, lo que supone prácticamente una reducción de más de la tercera parte de la pérdida de peso inicial.

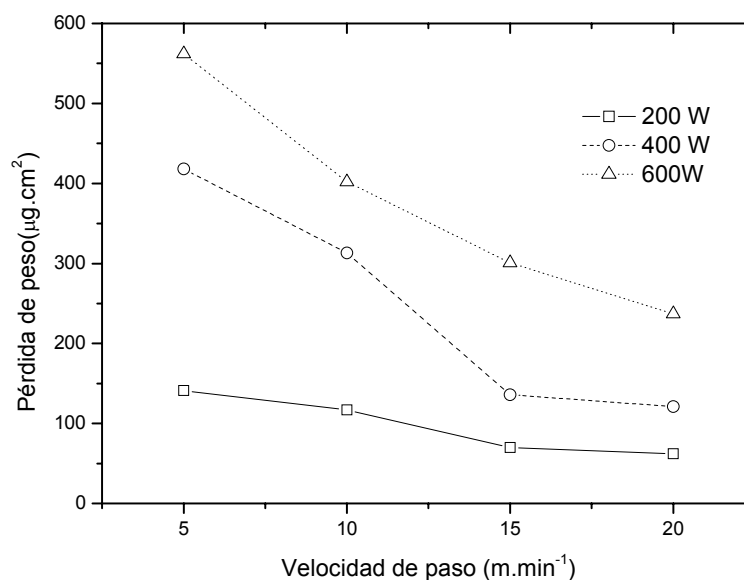


Figura IV. 4.7. Pérdida de peso de las muestras de LDPE en función de la velocidad de paso para distintas potencias de trabajo de 200, 400 y 600 W.

En el caso de altas potencias de trabajo, 600 W, gráficamente se observa que la velocidad de paso también es un factor decisivo en el efecto de arranque de material del tratamiento de plasma corona, observándose importantes disminuciones de este parámetro, concretamente entre $562 \mu\text{g cm}^{-2}$ y $237 \mu\text{g cm}^{-2}$ para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente.

No obstante, es muy interesante analizar de forma comparativa las tres condiciones de potencia de trabajo analizadas: 200, 400 y 600 W. Para potencias medias y altas, la agresividad del tratamiento de plasma corona es muy marcada para bajas velocidades

de paso del film a través de los rodillos de aplicación del mismo e incluso para velocidades superiores a 10 m/min. En órdenes de magnitud, no es comparable el arranque de material provocado por potencias de 200 W, y el arranque en condiciones de 400 y 600 W de potencia, ya que la pérdida de peso para baja velocidad de paso varía desde $114 \mu\text{g cm}^{-2}$ para el primer caso, a $418 \mu\text{g cm}^{-2}$ y $562 \mu\text{g cm}^{-2}$ para las altas potencias, lo que supone cuadruplicar la pérdida de peso de la muestra tratada. Para altas velocidades de paso, 20 m/min, el efecto comparativo en función de las potencias de trabajo es similar, aunque no tan marcado precisamente por la rapidez de paso a través de los rodillos de aplicación del tratamiento de plasma. En este caso varía entre valores bajos de $62 \mu\text{g cm}^{-2}$ para 200 W de potencia; $121 \mu\text{g cm}^{-2}$ para 400 W y $237 \mu\text{g cm}^{-2}$ para 600 W, lo que supone un aumento considerable del efecto de abrasión en función de la potencia del tratamiento y en condiciones de alta velocidad de paso

Gráficamente se observa cómo a medida que aumenta la potencia de tratamiento, se produce un incremento considerable en la pérdida de material; esta pérdida está relacionada con el mecanismo de actuación del plasma por descarga corona en relación a la abrasión superficial provocada por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie. Este fenómeno, conocido como abrasión o “*etching*” es responsable de los cambios en la topografía superficial y de la pérdida de peso. (Guimond and Wertheimer 2004)

4.3. Conclusiones parciales.

4.3.1. Respecto a la humectabilidad y energía superficial durante el tratamiento con plasma corona.

La velocidad de paso del film de LDPE a través de los electrodos de descarga del tratamiento con plasma corona resulta ser uno de los parámetros más importantes a optimizar, ya que de su viabilidad tanto técnica como económica depende su aplicación real en el terreno industrial. Para ello, se han obtenido los valores de ángulos de contacto sobre la superficie del polímero en función de diversas potencias de trabajo (200, 400 y 600 W), a distintas velocidades de paso (5, 10, 15 y 20 m/min) y con cuatro líquidos de medida distintos (agua, glicerol, diiodometano y formamida).

Las medidas de los ángulos de contacto sobre film de LDPE sin tratar son de 93,52°, presentando una fuerte hidrofobicidad. En cambio, utilizando agua, glicerol, diiodometano y formamida como líquidos de medida y tras el tratamiento con plasma corona, varían desde unos valores iniciales alrededor de 77,7° a 76,3°, 66,4° a 66,4°, 46,6° a 48,2° y 56,7° a 58,4° respectivamente para velocidades de paso de 5 y 20 m/min y 200 W de potencia. Para 400 W de potencia y las mismas velocidades de paso, los valores de ángulo de contacto obtenidos van desde 55,0° a 62,0°, 63,1° a 65,1°, 40,4° a 36,4° y 52,7° a 53,3°. Finalmente y con una potencia de 600 W, los resultados obtenidos varían desde 42,7° a 50,2°, 51,9° a 59,4°, 33,9° a 32,1° y 50,5° a 46,9°.

A través de los resultados obtenidos se puede concluir que para todo el rango de velocidades de paso analizadas y para los cuatro líquidos de medida utilizados, los valores de los ángulos de contacto obtenidos a 200 y 400 W de potencia de trabajo son mayores que los conseguidos a 600 W. Por ello, se puede determinar que prácticamente no existe influencia entre la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga del plasma corona y la humectabilidad del film de LDPE, por lo que no repercute en una mejora de sus propiedades de adhesión.

Otro de los parámetros que determinan que el film de LDPE presenta un carácter altamente hidrofóbico es la energía superficial, dado que para las muestras sin tratar presenta un valor muy bajo, concretamente 27,6 mJ m⁻². Por otra parte y una vez realizado el tratamiento de plasma por descarga corona a diferentes potencias de trabajo y para las mismas velocidades de paso analizadas (entre 5 y 20 m/min), éste valor aumenta considerablemente tal y como puede observarse en los resultados siguientes: alrededor de 36,7 mJ m⁻², cerca de 41,6 mJ m⁻² y sobre 46,8 mJ m⁻² para potencias de trabajo de 200, 400 y 600 W respectivamente. Esto se traduce en importantes incrementos de la hidrofiliad del film de LDPE en torno al 33%, al 50% y al 69% respectivamente. Por ello y de igual forma que en el caso de las medidas de los ángulos de contactos, a raíz de los resultados obtenidos queda demostrado que la velocidad de paso no es decisiva frente a la mejora de la humectabilidad del film de LDPE para las potencias de trabajo analizadas.

4.3.2. Respecto a la influencia de la velocidad de paso del film polimérico sobre la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.

Para obtener información sobre la deposición o arranque de material (*etching*) en la superficie del film de LDPE, se realiza un análisis de la variación de peso en los films tratados con plasma por descarga corona.

Para ello, se analizan las variaciones de peso de los films de LDPE tratados a diferentes potencias (200, 400 y 600 W) y velocidades de paso (5, 10, 15 y 20 m/min), determinando al mismo tiempo la agresividad del tratamiento del plasma corona sobre la superficie de los films tratados. Los valores que se obtienen presentan variaciones desde $114 \mu\text{g cm}^{-2}$ a $62 \mu\text{g cm}^{-2}$ para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente y 200 W de potencia de trabajo; de $418 \mu\text{g cm}^{-2}$ a $121 \mu\text{g cm}^{-2}$ para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente y 400 W de potencia de trabajo y de $562 \mu\text{g cm}^{-2}$ a $237 \mu\text{g cm}^{-2}$ para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente y 600 W de potencia de trabajo.

Éstos resultados demuestran que para velocidades de paso bajas la intensidad del tratamiento es mucho mayor, provocando un arranque de material y pérdida de peso superiores que para velocidades de paso mayores. Esto es debido a que a velocidades de paso bajas el tratamiento de plasma corona dispone de más tiempo para poder actuar sobre la superficie del film de LDPE tratado.

Por otra parte, si lo que se tiene en cuenta es la potencia de trabajo del tratamiento de plasma corona, los resultados obtenidos muestran como la abrasión o pérdida de peso es mayor conforme se va aumentando la potencia y en éste caso los mayores valores de pérdida de peso se consiguen para 600 W.

5. Estudio de las uniones adhesivas de los laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.

5.1. Influencia del tiempo de curado del adhesivo.

Previamente a la caracterización mecánica de los laminados obtenidos con el film LDPE - espuma PE reticulado, a partir del film tratado con plasma corona, se estudia el proceso de curado del adhesivo para determinar la influencia del tiempo en el proceso de curado del mismo. Los tiempos ensayados son de 1, 2 y 3 días para poder conocer las características óptimas del adhesivo. Este factor es importante para determinar condiciones de procesamiento que permitan obtener niveles de máxima resistencia mecánica de la unión adhesiva. Para cuantificar esta repuesta del adhesivo se realizan ensayos de pelado en T (*“T-peel test”*) sobre probetas cuyo film ha sido previamente tratado con plasma corona con dos condiciones de trabajo: a 400 W de potencia y 5 m/min de velocidad de paso; y a 600 W y 15 m/min de velocidad de paso, como más representativas de las condiciones industriales optimizadas respecto a productividad. Los resultados de los ensayos *“T-peel test”* para los diferentes laminados LDPE – espuma de polietileno reticulado, en función del tiempo de curado del adhesivo, se observan en la Tabla IV. 5.1.

Tabla IV. 5.1. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma por descarga corona en diferentes condiciones, según el tiempo de curado del adhesivo PUR.

Condiciones tratamiento plasma corona	Carga (N) soportada según tiempo de curado			
	0 días	1 día	2 días	3 días
400 W 5 m/min	3,5	5,1	6,4	6,7
600 W 15 m/min	3,1	4,8	5,8	6,3

A la vista de los resultados obtenidos, las mejores prestaciones del adhesivo corresponden a tiempos altos de curado, en torno a 3 días, para las dos condiciones de trabajo cuantificadas. No obstante se puede observar cómo el comportamiento mecánico del adhesivo es mejor para potencias de trabajo de 400 W a 5 m/min de velocidad de paso del film polimérico, alcanzando valores máximos de 6,7 N tras 3 días de curado, mientras que para 600 W de potencia de trabajo para el mismo tiempo de curado es ligeramente inferior entorno a 6,3 N.^(Zheng, Wang et al. 2006) Estos resultados se observan gráficamente en la Figura IV. 5.1.

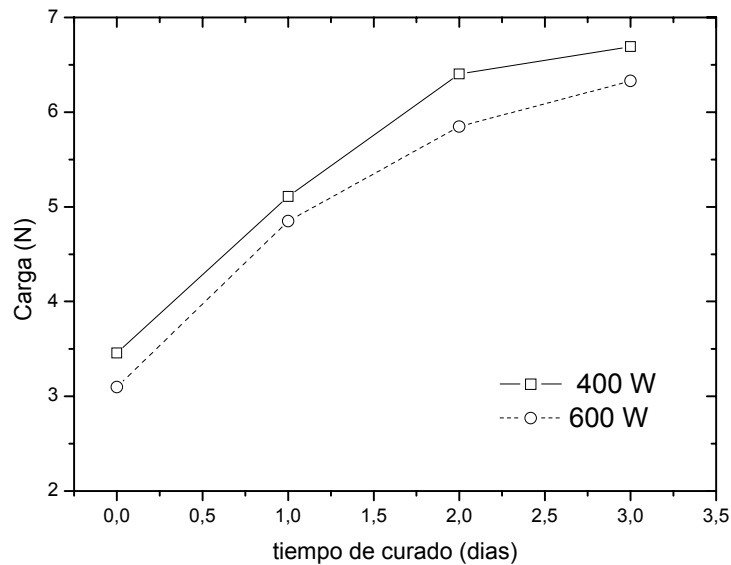


Figura IV. 5.1. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma corona, en función del tiempo de curado del adhesivo, para potencias de trabajo de 400 y 600 W.

Gráficamente se observa cómo el tiempo de curado es un factor decisivo para que el comportamiento mecánico final en servicio del material laminado sea máximo. Tras los resultados obtenidos se concluye que los laminados LDPE – espuma de PE reticulado presentan las más altas respuestas mecánicas tras 3 días de curado del adhesivo, independientemente de las condiciones del tratamiento de plasma corona.

5.2. Caracterización mecánica de los laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado en función de la velocidad de paso del film polimérico durante el tratamiento de plasma corona.

Mediante ensayos mecánicos de delaminación se caracteriza desde el punto de vista resistente, el comportamiento de los distintos materiales compuestos laminados objetos de la presente investigación. Al someter estos materiales a esfuerzos de tracción que delaminan el material, la capa del film polimérico tratado con plasma corona a diferentes condiciones de procesado, se separa de la espuma o *foam* del laminado, por lo que se cuantifica la carga necesaria para producir este “pelado”. Puesto que en el apartado anterior se ha determinado que los tiempos de curado óptimos para el adhesivo PUR utilizado son de 3 días, el ensayo “*T-peel test*” se

realiza tras 3 días del proceso de laminación para asegurar las máximas características de unión del adhesivo.

Los resultados obtenidos para las distintas probetas de laminación ensayadas, se muestran en la Tabla IV. 5.2.

Tabla IV. 5.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma por descarga corona en función de la velocidad de paso, para distintas potencias de trabajo: 200, 400 y 600 W.

Potencia (W)	V paso (m/min)	Carga (N)	Desviación estandar
200	5	5,5	0,2
	10	5,1	0,6
	15	4,9	0,4
	20	4,3	0,6
400	5	6,7	0,6
	10	6,6	0,3
	15	6,4	0,5
	20	6,0	0,4
600	5	6,2	0,3
	10	7,1	0,5
	15	6,3	0,7
	20	6,3	0,5

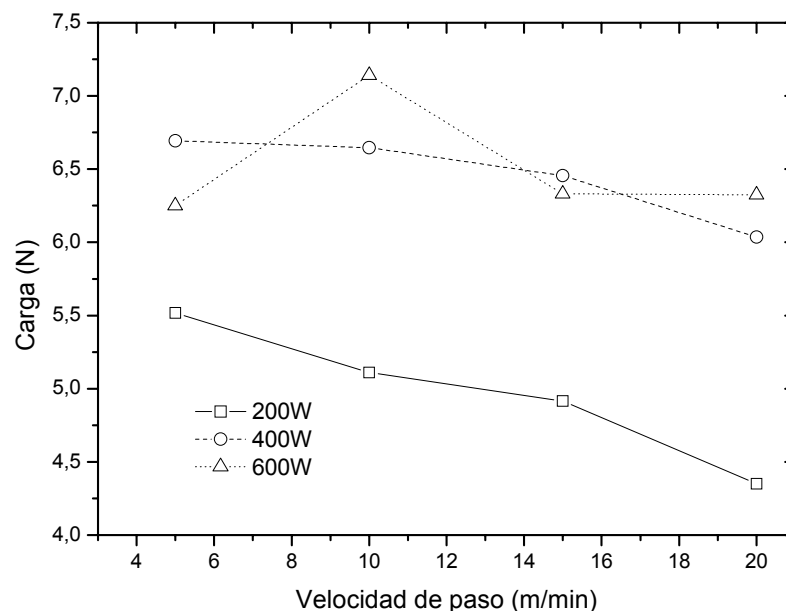


Figura IV. 5.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma corona, en función de la velocidad de paso, para distintas potencias de trabajo: 200, 400 y 600 W.

Al analizar de forma detallada los resultados numéricos obtenidos en la cuantificación mecánica resistente de la respuesta a la delaminación de los materiales compuestos, se observa que para bajas potencias de trabajo, 200 W, la resistencia al pelado de los laminados es bastante pobre alcanzando los mayores valores para velocidades de paso lentas. Aunque teniendo en cuenta que la resistencia del mismo laminado sin tratamiento de plasma corona es de 0,6 N, el aumento de la respuesta mecánica resistente del laminado es considerable por el aumento de la adhesividad del film como se ha visto anteriormente en el estudio de la energías superficiales.^(Sanchis, Fenollar et al. 2008 b) En estas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma corona la resistencia al pelado varía de 5,5 N a 4,3 N para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente, valores decrecientes con el aumento de la velocidad de paso como se aprecia gráficamente en la Figura IV. 5.2.

Para potencias de trabajo mayores, 400 W, se alcanzan niveles muy buenos de resistencia de la unión adhesiva, aunque la velocidad de paso sea elevada. La resistencia al pelado de los laminados varía entre 6,7 N y 6,0 N para velocidades de paso de 5 y 20 m/min respectivamente. En estas condiciones de trabajo la disminución de la resistencia mecánica de la unión en función de la velocidad de paso es muy pequeña, mientras que el incremento de la resistencia de la unión adhesiva en comparación con bajas potencias de trabajo, 200 W, es muy notoria. Hay que tener en cuenta que este factor es muy interesante desde el punto de vista industrial al favorecer la productividad, ya que para velocidades de 10 m/min la resistencia a la adhesión aumenta hasta 6,65 N desde los 0,6 N que presentaba el mismo laminado sin el tratamiento previo de plasma corona del film.^(Gorjanc and Gorenssek 2010)

Para potencias de 600 W de tratamiento se consiguen las máximas resistencias al pelado de los laminados para velocidades de paso de 10 m/min, con valores de 7,14 N, que van decreciendo lentamente al aumentar la velocidad de paso, alcanzando resistencias de 6,3 N para alta velocidad de paso de 20 m/min.^(Pascual, Calvo et al. 2009;Samad, Satyanarayana et al. 2010)

Todos estos resultados analizados son coherentes con los analizados en el apartado correspondiente al estudio de la variación de las energías superficiales del film polimérico en las mismas condiciones de procesado. Las variaciones de las energías superficiales se corresponden con la variación de humectabilidad del film, y por lo tanto de sus propiedades de adhesión y que están directamente relacionados con estos resultados de resistencia al pelado de la unión adhesiva de los laminados.^(Gotoh, Nakata et al. 2003;Han, Jegal et al. 2007)

El proceso de tratamiento de plasma por descarga corona de los films de LDPE resulta imprescindible si se tiene en cuenta que la resistencia a la delaminación del mismo laminado sin tratamiento de plasma corona previo del film LDPE es de 0,6 N, para optimizar la respuesta mecánica resistente de las uniones en los laminados film -

espuma. Los valores de resistencia de la unión adhesiva frente a condiciones industriales de procesabilidad son óptimas para potencias de trabajo de 400 y 600 W, y para 10 m/min de velocidad de paso en ambos casos, ya que se consigue un equilibrio entre máximos valores resistentes del laminado junto con velocidades de paso relativamente rápidas que mejoran los resultados de productividad desde el punto de vista de la aplicación real industrial.^(Novak, Steviar et al. 2007)

5.3. Conclusiones parciales.

Para determinar las mejores prestaciones del adhesivo en función del tiempo de curado se realiza un análisis de 1, 2 y 3 días como tiempos ensayados y con dos potencias de trabajo (400 y 600 W) para el tratamiento de plasma corona realizado. Analizando los resultados obtenidos se observa como el adhesivo presenta el mejor comportamiento mecánico para 400 W de potencia de trabajo, 5 m/min de velocidad de paso y 3 días de tiempo de curado, con un valor máximo de 6,7 N. Los siguientes mejores valores serían de 6,4 N y 6,3 N, correspondientes a 400 y 600 W de potencia de trabajo, para velocidades de paso de 5 y 15 m/min, y para tiempos de curado de 2 y 3 días respectivamente. Por lo que puede concluirse que el tiempo de curado es un parámetro fundamental frente al comportamiento mecánico final del material laminado.

Por otra parte, al analizar la variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE – espuma de PE reticulado tratados con plasma corona, se observa que para potencias de trabajo de 200, 400 y 600 W, la resistencia al pelado varía de 5,5 N a 4,3 N, de 6,7 N a 6,0 N y de 7,14 N a 6,3 N respectivamente, para velocidades de paso de 5 y 20 m/min. A la vista de estos resultados, queda claro que existe una tendencia decreciente de los valores obtenidos conforme se aumenta la velocidad de paso.

A la hora de optimizar la respuesta mecánica resistente de las uniones en los laminados film LDPE – espuma de PE reticulado es necesario realizar previamente el tratamiento de plasma corona de los films de LDPE. Esto es debido a que la resistencia mecánica a la delaminación del mismo laminado sin tratamiento de plasma corona previo del film LDPE es de 0,6 N. Finalmente y con el objetivo de mejorar la aplicación real industrial del tratamiento de plasma corona para conseguir una mayor productividad, las condiciones de trabajo óptimas se dan para una velocidad de paso de 10 m/min y para potencias de trabajo de 400 y 600 W.

6. Estudio del proceso de envejecimiento “aging” de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.

Después del análisis de las características mecánicas resistentes de las uniones adhesivas en laminados de film LDPE - espuma de polietileno reticulado, a partir del film tratado previamente con plasma corona para mejorar sus propiedades adhesivas, se han optimizado las condiciones de tratamiento de plasma que permiten obtener las máximas características resistentes de las uniones en las condiciones de productividad más favorables.^(Lin, Chen et al. 2006 b) De las conclusiones parciales obtenidas en el apartado anterior, se desprende que las condiciones de tratamiento superficial óptimas para los materiales objeto del presente estudio son: potencias de trabajo de 400 W y velocidad de paso de 10 m/min; y potencias de trabajo de 600 W y velocidad de paso de 10 m/min.

Hay que tener en cuenta que este tipo de materiales compuestos laminados presentan interesantes aplicaciones en sectores tecnológicos, en los que las condiciones de servicio pueden ser severas, principalmente en lo que se refiere a temperatura y humedad ambiental, que evidentemente pueden repercutir de forma negativa en el comportamiento en servicio del laminado, sobre todo respecto a la durabilidad de la unión adhesiva. Por este motivo resulta imprescindible el estudio del comportamiento de estos materiales en condiciones de envejecimiento acelerado en atmósferas agresivas de humedad y temperatura controladas mediante cámara climática.

Con la finalidad de estudiar el proceso de envejecimiento o “aging” de este tipo de laminados, se ensayan dos condiciones diferentes: 38°C y 95% de humedad relativa (HR) durante 15 días; y 75°C y 50% HR durante 21 días, para abarcar un amplio rango de temperaturas y humedades en este tipo de estudio de los sistemas film LDPE - espuma PE reticulado.

De la misma forma que en el apartado anterior, se cuantifica la respuesta mecánica resistente de las uniones adhesivas tras el proceso de envejecimiento en condiciones controladas mediante el ensayo de pelado en T o “*T-peel test*”, para muestras de laminados obtenidas en las dos condiciones optimizadas del tratamiento de plasma corona, extrayéndose las muestras cada 3 días. Los parámetros de envejecimiento acelerado en cámara climática a los que se someten los laminados, se resumen en la Tabla IV. 6.1.

Tabla IV. 6.1. Condiciones y parámetros de envejecimiento aplicados a laminados film LDPE - espuma PE reticulado.

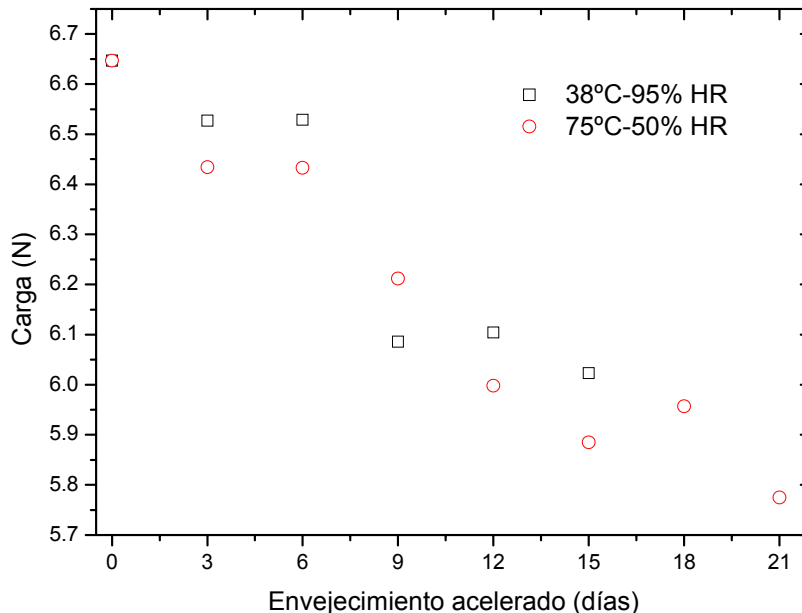
	Temperatura	Humedad	Duración ensayo	Intervalo de extracción
Condición 1	38°C	95% HR	15 días	3 días
Condición 2	75°C	50% HR	21 días	3 días

Los resultados obtenidos en la respuesta resistente de las uniones adhesivas para laminados obtenidos en condiciones de tratamiento superficial por plasma corona de film polimérico a 400 W de potencia de trabajo y 10m/min de velocidad de paso, se observan en la Tabla IV. 6.2.

Tabla IV. 6.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado en condiciones de envejecimiento acelerado, para 400 W y 10 m/min.

Condiciones Envejecimiento	Carga (N) soportada según el tiempo de envejecimiento							
	0	3	6	9	12	15	18	21
38°C/95% HR	6,6	6,6	6,5	6,1	6,1	6,0	--	--
75°C/50% HR	6,6	6,4	6,4	6,2	6,0	5,9	6,0	5,8

La representación gráfica de estos resultados se observa en la Figura IV. 6.1.

**Figura IV. 6.1.** Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 400 W y 10 m/min.

Los resultados muestran cierto descenso en los valores de resistencia mecánica al delaminado para las dos condiciones de envejecimiento analizadas, siendo algo más acusado en el caso de alta temperatura de envejecimiento aunque la humedad relativa sea menor. Al cabo de 15 días de exposición en condiciones de 38°C - 95% HR la disminución de la resistencia de la unión adhesiva está en torno al 7% del valor inicial, mientras que en condiciones más severas de temperatura, 75°C - 50% HR, alcanza un 13% tras 21 día de envejecimiento.

Los resultados obtenidos en la respuesta resistente de las uniones adhesivas para laminados obtenidos en condiciones de tratamiento superficial por plasma corona de film polimérico a 600 W de potencia de trabajo y 10m/min de velocidad de paso, se observan en la Tabla IV. 6.3.

Tabla IV. 6.3. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 600 W y 10 m/min.

Condiciones Envejecimiento	Carga (N) soportada según el tiempo de envejecimiento							
	0	3	6	9	12	15	18	21
38°C/95% HR	7,1	6,9	6,9	6,6	6,6	6,5	--	--
75°C/50% HR	7,1	6,8	6,5	6,5	6,3	6,3	6,2	6,2

La representación gráfica de estos resultados se observa en la Figura IV. 6.2.

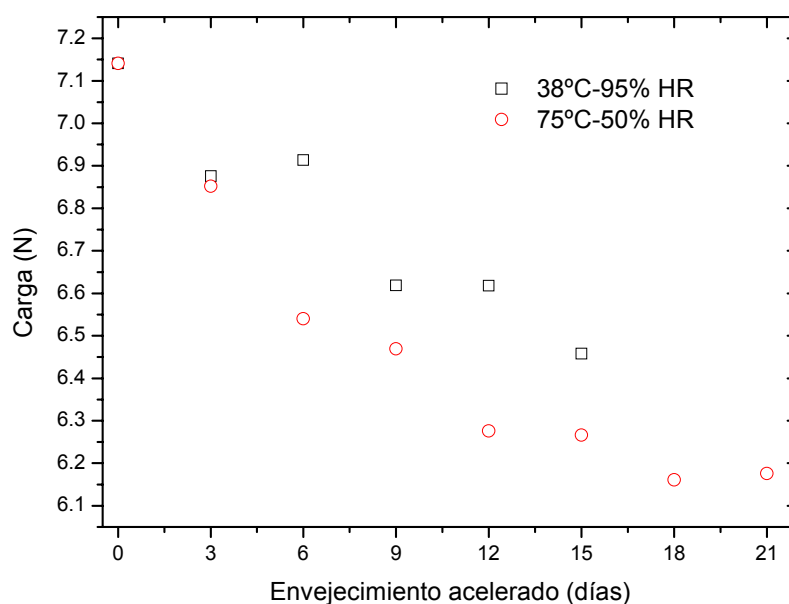


Figura IV. 6.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 600 W y 10 m/min.

Los resultados obtenidos en estas condiciones también muestran cierto descenso en los valores de resistencia mecánica al delaminado para las dos condiciones “aging” propuestas, siendo algo más acusado en el caso de alta temperatura de envejecimiento aunque la humedad relativa sea menor. Al cabo de 15 días de exposición en condiciones de 38°C - 95% HR la disminución de la resistencia de la unión adhesiva está en torno al 9,5% del valor inicial, mientras que en condiciones más severas de temperatura, 75°C - 50% HR, alcanza un 13,5% tras 21 día de envejecimiento.

Como conclusión, se puede afirmar que el proceso de envejecimiento de las uniones adhesivas es poco pronunciado en este tipo de materiales laminados, lo cual pone de manifiesto un buen comportamiento frente a durabilidad de dichas uniones, incluso en condiciones de servicio agresivas: temperaturas moderadas - altas y humedades relativas considerables. Además para ciclos largos de envejecimiento acelerado se mantienen los valores de resistencia de la unión en rangos muy aceptables para las aplicaciones en servicio previstas. No se aprecian diferencias significativas en función de las condiciones de aplicación del tratamiento superficial de plasma corona empleadas.

6.1. Conclusiones parciales.

Se realiza un análisis de la variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma de PE reticulado a partir de las condiciones de trabajo óptimas que se han determinado en el capítulo anterior y que son una velocidad de paso de 10 m/min y potencias de trabajo de 400 y 600 W. Los otros parámetros a tener en cuenta ala hora de realizar éste análisis son que deben de transcurrir 15 días de exposición en condiciones de 38°C - 95% HR, obteniendo una reducción de la resistencia de la unión adhesiva en torno al 7% y al 9,5% del valor inicial respectivamente. Del mismo modo, pero a partir de 21 días de exposición y en condiciones de temperatura más severas (75°C - 50% HR), se obtienen unos valores de 13% y 13,5% respectivamente.

Una vez analizados los resultados obtenidos se puede afirmar que existe un buen comportamiento de las uniones adhesivas frente a durabilidad en el proceso de envejecimiento, incluso para ciclos largos y condiciones de servicio agresivas (temperaturas que varían de moderadas a altas).

V. Conclusiones

1. Influencia de la potencia de trabajo sobre tratamiento con plasma corona.

Respecto a la modificación de la humectabilidad y la energía superficial del film de LDPE con el tratamiento con plasma corona.

- La humectabilidad del film de LDPE mejora de forma notable a medida que aumenta la potencia de la descarga de corona. Este hecho es evidente a través de la considerable reducción de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de ensayo. Así, el ángulo de contacto inicial de la superficie de LDPE con agua pasa de valores en torno a $93,5^\circ$ hasta $51,4^\circ$ para una potencia de 600 W. Similar evolución se aprecia con otros líquidos de ensayo. Para mayores valores de potencia, 700 W, se observa una cierta tendencia a aumentar el valor del ángulo de contacto medido experimentalmente, y aunque todavía se mantenga en valores muy inferiores a los de la muestra sin tratar para los cuatro líquidos de ensayo utilizados, se observa visualmente sobre la muestra importantes signos de degradación de las mismas.
- A través del estudio de los ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, se ha podido determinar el cálculo de las energías superficiales de las distintas muestras utilizadas. El valor de la energía superficial correspondiente a la muestra de film de LDPE sin tratar es de $27,6 \text{ mJ m}^{-2}$, que pasa a alcanzar un valor máximo tras el tratamiento de $45,5 \text{ mJ m}^{-2}$, correspondiendo este valor a potencias de tratamiento de 600 W y representado alrededor del 40% de incremento.

Respecto a la activación superficial sobre film de LDPE.

- El tratamiento con plasma de descarga corona a diferentes potencias, provoca una funcionalización de la superficie del film de LDPE. El análisis superficial mediante espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) demuestra, de forma cualitativa la presencia de especies o grupos funcionales basados en oxígeno (hidroxilo, carbonilos, etc.); no obstante, debido a la sensibilidad del FTIR, la información que aporta es, fundamentalmente, de tipo cualitativo.
- El análisis superficial mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) pone de manifiesto que a medida que aumenta la potencia de trabajo, se aprecia claramente un incremento en el porcentaje de oxígeno en la superficie, mientras que la cantidad de nitrógeno se mantiene prácticamente constante. En este sentido, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que induce el tratamiento con plasma por descarga corona se basa en la inserción de diferentes especies que contienen oxígeno.

- El estado real de oxidación de la superficie se obtiene a partir del ratio O/C ya que al mismo tiempo que aumenta el % atómico de oxígeno en superficie se produce una reducción de la de carbono debido a la funcionalización y pérdida de especies de bajo peso molecular provocadas por la rotura de cadenas poliméricas (LMWOM). En relación a la superficie de LDPE, el ratio de oxidación superficial pasa de valores en torno a 0,04 hasta valores en torno a 0,12 para potencias de trabajo en el rango de 400 – 600 W.

Respecto a los cambios en la topografía de la superficie de film de LDPE.

- A medida que aumenta la potencia de tratamiento (de 100 a 700 W), se produce un incremento en la pérdida de material (de 50 a 394 $\mu\text{g cm}^{-2}$). Esta pérdida está relacionada con el mecanismo de actuación del plasma por descarga corona en relación a la abrasión superficial provocada por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie.
- El perfil topográfico para la muestra sin tratar analizado a través de las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) presenta un perfil de rugosidad y una altura de pico bajos con unos valores de 25,65 y 384,28 nm respectivamente. El tratamiento con plasma corona provoca un aumento de la rugosidad por el efecto de abrasión y de arranque de material. Este hecho se constata a través de los resultados obtenidos, ya que para potencias de 600 W los valores de rugosidad media y la altura del pico aumentan hasta 42,13 y 392,23 nm respectivamente. Por ello, el análisis superficial mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), pone de manifiesto que a medida que se incrementa la potencia de trabajo se observa un incremento del efecto de abrasión, que genera cada vez mayor número de picos, lo cual contribuye a un incremento de la rugosidad, así como un incremento del arranque de material evidenciado por un incremento en la altura de los picos.

2. Homogeneidad en el tratamiento con plasma por descarga corona.

Respecto a la homogeneidad en la amplitud sobre film de LDPE.

- La homogeneidad del tratamiento con plasma por descarga de corona en la amplitud de la superficie tratada, es elevada, tal y como demuestra la escasa variabilidad de los ángulos de contacto tomados en diferentes puntos de referencia a lo largo de la amplitud del film de LDPE.
- Del mismo modo, los valores de las energías superficiales obtenidas para distintos puntos de la superficie de la muestra tratada van de 45,1 mJ m^{-2} de valor mínimo a 45,5 mJ m^{-2} de máximo, es decir, presenta variaciones insignificantes, indicativo de la alta homogeneidad de tratamiento conseguida en la superficie del film de LDPE.

Respecto a la homogeneidad en el tiempo sobre film de LDPE.

- A partir de los datos obtenidos, relativos a la variación de ángulos de contacto a lo largo de diferentes momentos temporales dentro de un ciclo diario, se deduce que la dispersión de las medidas de ángulo de contacto para distintos horarios de realización del tratamiento sobre las muestras de film polimérico no llega a 1° para el caso del agua como medio líquido de medida, de alrededor de 3° para el glicerol, alrededor de 1° para el diiodometano y para la formamida, lo que permite concluir que la superficie tratada presenta un comportamiento marcadamente uniforme respecto a su humectabilidad en distintas condiciones ambientales de realización del tratamiento de plasma corona
- Los valores de las energías superficiales obtenidas para muestras de film de polietileno de baja densidad tratadas en diferentes momentos del día, o lo que es lo mismo, bajo diferentes condiciones de temperatura y humedad ambiental, presentan variaciones insignificantes del orden de décimas: de 44,8 mJ m⁻² de valor mínimo a 45,5 mJ m⁻², indicativo de la alta homogeneidad de tratamiento conseguida en la superficie del film polimérico, prácticamente independiente de las ligeras variaciones en las condiciones ambientales a lo largo de un ciclo diario.

3. Estudio del proceso de envejecimiento en diferentes condiciones.

Respecto al envejecimiento en aire, en cámara de acondicionamiento y en cámara climática del film de LDPE.

- Se puede concluir que para los cuatro líquidos ensayados y para los distintos ciclos de envejecimiento se distingue claramente un aumento progresivo de los valores de ángulos de contacto conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma corona y en consecuencia se produce una reducción de la humectabilidad de la muestra tratada.
- Por otra parte y en cuanto a la energía superficial (γ_s) para los cuatro líquidos ensayados y para los distintos ciclos de envejecimiento, se distingue claramente una disminución en los valores de la energía superficial conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma corona, lo que se traduce en una pérdida de comportamiento hidrofílico también conocido como recuperación hidrofóbica.
- El estudio de las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) de la energía superficial total, presenta el mismo comportamiento anterior en los tres tipos de envejecimiento realizados. La componente polar de la energía superficial muestra disminuciones considerables en condiciones ambientales o al aire, en cámara de

acondicionamiento y en cámara climática respectivamente, debido al efecto de pérdida de especies polares en la superficie tratada con respecto al tiempo transcurrido desde el tratamiento. Mientras que la componente dispersiva tiende a estabilizarse en los tres casos de envejecimiento.

- Los resultados obtenidos demuestran que el envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento se producen de forma similar y básicamente se aprecia una reducción de la componente polar mientras que la reducción en la componente dispersiva no es de tanta magnitud. El envejecimiento en cámara climática se produce de forma más rápida en tanto en cuanto, los procesos asociados al envejecimiento se basan en la migración de especies de bajo peso molecular y esta está directamente relacionada con la movilidad. En este sentido, el envejecimiento en cámara climática con temperaturas del orden de 50°C, incrementa la movilidad de las especies de bajo peso molecular y ello repercute de forma negativa en la durabilidad del tratamiento.
- Al final del ciclo de envejecimiento en aire y en cámara de acondicionamiento se mantiene un buen equilibrio de especies oxidadas en la superficie, en torno a 0,10. En cambio, en el envejecimiento en cámara climática, la reducción de especies oxidadas es algo superior (0,08) que son valores interesantes después de un proceso de envejecimiento acelerado.
- De los análisis anteriores se deduce que tanto en condiciones ambientales de envejecimiento como en cámara de acondicionamiento, la disminución del comportamiento hidrofílico de las muestras es muy similar. Mientras que en condiciones severas de temperatura en cámara climática esta disminución hidrofílica es mucho más grande. La temperatura actúa como un factor acelerante de la recuperación hidrofóbica de las muestras de film poliméricas tratadas.

4. Influencia de la velocidad de paso para las potencias de trabajo optimizadas.

- Las altas velocidades de paso del film en condiciones de alta potencia del tratamiento de plasma dificultan la actuación del mismo sobre la superficie polimérica del film a tratar, por lo que produce una disminución de la humectabilidad del mismo respecto a la que presenta para bajas velocidades de paso.

De forma general y en función de los resultados obtenidos se puede afirmar que la velocidad de paso del film a través de los electrodos de descarga del plasma tiene muy poca influencia sobre la humectabilidad del film polimérico.

- Por otra parte, al analizar la energía superficial a bajas potencias de trabajo (200 W), la componente polar de la energía superficial presenta pequeños aumentos al incrementar la velocidad de paso del film, mientras que la componente dispersiva sufre pequeñas variaciones hasta que prácticamente se mantiene constante sin afectarle prácticamente las velocidades de paso del film.

Del mismo modo, los resultados obtenidos tanto en los valores de la energía superficial total, como en sus componentes polar y dispersiva, en función de la velocidad de paso para medias y altas potencias de trabajo de plasma corona, concretamente 400 y 600 W, se observan las mismas consecuencias analizadas anteriormente: es decir, el factor velocidad de paso presenta muy poca influencia.

- A través de los resultados obtenidos, se puede afirmar de forma cuantificada que para las potencias de trabajo del tratamiento de plasma corona analizadas, el factor velocidad de paso no es decisivo respecto a la mejora de la humectabilidad del film de LDPE, y por lo tanto respecto a sus propiedades de adhesión.

Respecto a la pérdida de peso con el tratamiento de plasma corona.

- Para potencias medias y altas, la agresividad del tratamiento de plasma corona es muy marcada para bajas velocidades de paso del film a través de los rodillos de aplicación del mismo e incluso para velocidades superiores a 10 m/min. En órdenes de magnitud, no es comparable el arranque de material provocado por potencias de 200 W, y el arranque en condiciones de 400 y 600 W de potencia, ya que la pérdida de peso para baja velocidad de paso supone cuadruplicar la pérdida de peso de la muestra tratada. Para altas velocidades de paso, 20 m/min, el efecto comparativo en función de las potencias de trabajo es similar.
- A medida que aumenta la potencia de tratamiento, se produce un incremento considerable en la pérdida de material, esta pérdida está relacionada con el mecanismo de actuación del plasma por descarga corona en relación a la abrasión superficial provocada por las especies que impactan sobre la superficie del film produciendo roturas de cadenas poliméricas y, formando especies de bajo peso molecular que son arrancadas de la superficie. Este fenómeno, conocido como abrasión o “*etching*” es responsable de los cambios en la topografía superficial y de la pérdida de peso.

5. Estudio de las uniones adhesivas de los laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.

- Las mejores prestaciones del adhesivo corresponden a tiempos altos de curado, en torno a 3 días, para las dos condiciones de trabajo cuantificadas (400 y 600 W de potencia de trabajo y para 5 y 15 m/min de velocidad de paso respectivamente), ya que ofrecen los valores más elevados de fuerza de pelado.

- En función de los resultados obtenidos se considera ineludible realizar un tratamiento de plasma por descarga corona previo sobre los films de LDPE para mejorar la respuesta mecánica resistente de las uniones en los laminados film de LDPE – espuma de PE reticulado.
- Finalmente, se puede concluir que los valores de resistencia de las uniones adhesivas frente a las condiciones industriales de procesabilidad son óptimas para potencias de trabajo de 400 y 600 W, y para una velocidad de paso de 10 m/min en ambos casos.

6. Estudio del proceso de envejecimiento “aging” de laminados film LDPE – espuma de polietileno reticulado.

- Los resultados obtenidos en condiciones de tratamiento superficial por plasma corona de film polimérico a 400 y 600 W de potencia de trabajo, 10 m/min de velocidad de paso, tras 15 y 21 días de exposición y con determinadas condiciones de envejecimiento (38°C - 95% HR y 75°C - 50% HR) permiten afirmar que el proceso de envejecimiento de las uniones adhesivas es poco pronunciado en éste tipo de materiales laminados, lo cual pone de manifiesto un buen comportamiento frente a la durabilidad de dichas uniones, incluso en condiciones de servicio agresivas: temperaturas de moderadas a altas y humedades considerables. Además para ciclos largos de envejecimiento acelerado se mantienen los valores de resistencia de la unión en rangos muy aceptables para las aplicaciones en servicio previstas. No se aprecian diferencias significativas en función de las condiciones de aplicación del tratamiento superficial de plasma corona empleadas.

VI. Referencias

- Aizawa, H., M. Matsunaga, et al. (2004). "Effect of RF power and annealing time on plasma-polymerized allyl alcohol and propargyl alcohol films and their extractable testing for solvents by QCM-technique." *J. Photopolym Sci. Technol.* **17**(2): 171-172.
- Akishev, Y., M. Grushin, et al. (2002). "Novel AC and DC non-thermal plasma sources for cold surface treatment of polymer films and fabrics at atmospheric pressure." *Plasmas And Polymers.* **7**(3): 261-289.
- Akishev, Y. S., M. E. Grushin, et al. (2003). "One-atmosphere argon dielectric-barrier corona discharge as an effective source of cold plasma for the treatment of polymer films and fabrics." *High Energy Chemistry.* **37**(5): 286-290.
- Allen, N. L. and D. C. Faircloth (2003). "Corona propagation and charge deposition on a PTFE surface." *Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation.* **10**(2): 295-304.
- Aragon, C., V. Madurga, et al. (2002). "Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of the composition of thin films produced by pulsed laser deposition." *Applied Surface Science.* **197-198**: 217-223.
- Ataeefard, M., S. Moradian, et al. (2008). "Surface properties of Low Density Polyethylene upon low-temperature plasma treatment with various gases " *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* **28**: 377-390.
- Balart, R., J. López, et al. (2001). "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros."
- Bandopadhyay, D., A. B. Panda, et al. (2001). *Journal Applied Polymer Science.* **82**: 406.
- Barni, R., S. Zanini, et al. (2007). "Experimental study of hydrophobic/hydrophilic transition in SF6 plasma interaction with polymer surfaces." *Eur. Phys. J.-Appl. Phys* **38**(3): 263-268.
- Belmonte, T., C. D. Pintassilgo, et al. (2005). "Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines." *Surface & Coatings Technology.* **200**(1-4): 26-30.
- Borcia, C., G. Borcia, et al. (2008 a). "Plasma induced surface modification in relation to polymer characteristics." *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10**(3): 675-679.
- Borcia, C., G. Borcia, et al. (2008 b). "Relating plasma surface modification to polymer characteristics." *Applied Physics A-Materials Science & Processing.* **90**(3): 507-515.
- Borcia, G., C. A. Anderson, et al. (2003). "Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form." *Plasma Sources Science & Technology.* **12**(3): 335-344.
- Borcia, G., C. A. Anderson, et al. (2004 a). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II." *Applied Surface Science.* **225**(1-4): 186-197.
- Borcia, G., C. A. Anderson, et al. (2004 b). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I." *Applied Surface Science.* **221**(1-4): 203-214.
- Borcia, G., C. A. Anderson, et al. (2005). "Using a nitrogen dielectric barrier discharge for surface treatment." *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**(2): 259-267.
- Bronco, S., M. Bertoldo, et al. (2003). *Macromolecular Symp.* **71**: 218.

Brzezinski, S., A. Tracz, et al. (2010). "Effect of Corona Discharge on the Morphology of Polyester Fiber Top Layer." **116**(6): 3659-3667.

CEP (2009). "El sector de los plásticos 2009."

Ceria, A., G. Rovero, et al. (2010). "Atmospheric continuous cold plasma treatment: Thermal and hydrodynamical diagnostics of a plasma jet pilot unit." **49**(1): 65-69.

Chen, Q. (2003). "Investigation of corona charge stability mechanisms in polytetrafluoroethylene (PTFE) Teflon films after plasma treatment." *Journal Of Electrostatics*. **59**(1): 3-13.

Chen, Q. (2004). "Negative corona charge stability in plasma treated polytetrafluoroethylene teflon films." *J. Phys. D-Appl. Phys.* **37**(5): 715-720.

Chen, Q., Y. F. Zhang, et al. (2005). "Atmospheric pressure DBD gun and its application in ink printability." *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**(4): 670-675.

Dadbin, S. (2002). *European Polymer Journal*. **38**: 2489.

De Geyter, N., R. Morent, et al. (2010). "Plasma modification of polylactic acid in a medium pressure DBD." **204**(20): 3272-3279.

De Geyter, N., R. Morent, et al. (2008). "Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy." *Surf. Interface Anal.* **40**(3-4): 608-611.

Demir, A. (2010). "Atmospheric Plasma Advantages for Mohair Fibers in Textile Applications." **11**(4): 580-585.

Denes, F. S. and S. Manolache (2004). "Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science." *Progress In Polymer Science*. **29**(8): 815-885.

Dhayal, M., M. R. Alexander, et al. (2006). "The surface chemistry resulting from low-pressure plasma treatment of polystyrene: The effect of residual vessel bound oxygen." *Applied Surface Science*. **252**(22): 7957-7963.

Dorai, R. and M. J. Kushner (2003). "A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges." *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**(6): 666-685.

Esen, P., C. Riccardi, et al. (2005). "Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure." *Surface & Coatings Technology*. **200**(1-4): 664-667.

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

Everaert, E. P., H. C. Vandermei, et al. (1995). *Journal Of Adhesion Science And Technology*. **9**: 1263.

Fanelli, F., F. Fracassi, et al. (2010). "Deposition and etching of fluorocarbon thin films in atmospheric pressure DBDs fed with Ar-CF₄-H₂ and Ar-CF₄-O₂ mixtures." **204**(11): 1779-1784.

Fang, Z., Y. Qiu, et al. (2003). "Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air." *Journal Of Physics D-Applied Physics*. **36**: 2980-2985.

- Fang, Z., Y. C. Qiu, et al. (2004). "Surface treatment of polyethylene terephthalate film using atmospheric pressure glow discharge in air." *Plasma Sci. Technol.* **6**(6): 2576-2580.
- Fang, Z., Y. C. Qiu, et al. (2007). "Improving hydrophobicity of glass surface using dielectric barrier discharge treatment in atmospheric air." *Plasma Sci. Technol.* **9**(5): 582-586.
- Fernandez-Gutierrez, S. A., P. D. Pedrow, et al. (2010). "Cold Atmospheric-Pressure Plasmas Applied to Active Packaging of Apples." **38**(4): 957-965.
- Ferrero, F. and R. Bongiovanni (2006). "Improving the surface properties of cellophane by air plasma treatment." *Surface & Coatings Technology.* **200**(16-17): 4770-4776.
- Foest, R., F. Adler, et al. (2003). "Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition." *Surface & Coatings Technology.* **163**: 323-330.
- Foldes, E., A. Toth, et al. (2000). "Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films." *J. Appl. Polym. Sci.* **76**(10): 1529-1541.
- Fowkes, F. M. (1968). *Ind. Eng. Chem.* **60**: 8.
- Fowkes, F. M., D. C. McCarthy, et al. (1980). *Journal of Colloid and Interface Science.* **78**: 200.
- Friedrich, J., R. Mix, et al. (2010). "Ultra-Thin Polymer Layer Deposition by Aerosol-Dielectric Barrier Discharge (DBD) and Electrospray Ionization (ESI) at Atmospheric Pressure." **24**(7): 1329-1350.
- Fritz, J. L. and M. J. Owen (1995). *Journal Of Adhesion Science And Technology.* **54**: 33.
- Gao, J., J. X. Lei, et al. (2004). *Journal Of Adhesion Science And Technology.* **18**: 195.
- Ghosh, R. N. and B. C. Ray (2004). *Journal Polym. Mater.* **21**: 425.
- Girard-Lauriault, P. L., F. Mwale, et al. (2005). "Atmospheric pressure deposition of micropatterned nitrogen-rich plasma-polymer films for tissue engineering." *Plasma Processes Polymers* **2**(3): 263-270.
- Goossens, O., T. Callebaut, et al. (2002). "The DC glow discharge at atmospheric pressure." *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**(1): 176-177.
- Gorensek, M., M. Gorjanc, et al. (2010). "Functionalization of PET Fabrics by Corona and Nano Silver." **80**(3): 253-262.
- Gorjanc, M. and M. Gorensek (2010). "Cotton functionalization with plasma." **59**(1-2): 11-19.
- Gotoh, K. and S. Kikuchi (2005). "Improvement of wettability and detergency of polymeric materials by excimer UV treatment." *Colloid Polym. Sci.* **283**(12): 1356-1360.
- Gotoh, K., Y. Nakata, et al. (2003). "Wettability of ultraviolet excimer-exposed PE, PI and PTFE films determined by the contact angle measurements." *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **224**(1-3): 165-173.
- Grace, J. M. and L. J. Gerenser (2003). "Plasma treatment of polymers." *J. Dispersion Sci. Technol.* **24**(3-4): 305-341.

- Guimond, S. and M. R. Wertheimer (2004). "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge." *Journal of Applied Polymer Science*. **94**(3): 1291-1303.
- Han, M. H., J. P. Jegal, et al. (2007). "Surface modification for adhesion enhancement of PET-laminated steel using atmospheric pressure plasma." *Surface & Coatings Technology*. **201**(9-11): 4948-4952.
- Hopfe, V. and D. W. Sheel (2007). "Atmospheric-pressure thin-film plasmas for wide-area deposition and etching." *Plasma Processes And Polymers*. **4**(3): 253-265.
- Hwang, Y. J., S. Matthews, et al. (2004). "Surface modification of organic polymer films treated in atmospheric plasmas." *Journal of The Electrochemical Society*. **151**(7): C495-C501.
- Ishikawa, S., K. Yukimura, et al. (2000). "The surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film using dielectric barrier discharge of intermittent pulse voltage." *Surface and Coatings Technology* **130**(1): 52-56.
- Iwasaki, Y. and K. Akiyoshi (2006). *Journal Applied Polymer Science*. **102**: 2868.
- Jia, C. X., P. Chen, et al. (2010). "Effects of Twaron fiber surface treatment by air dielectric barrier discharge plasma on the interfacial adhesion in fiber reinforced composites." **204**(21-22): 3668-3675.
- Jones, V., M. Strobel, et al. (2005). "Development of poly(propylene) surface topography during corona treatment." *Plasma Process. Polym.* **2**(7): 547-553.
- Kaba, M., A. Essamri, et al. (2006). "Fluorinated-plasma modification of polyetherimide films." *Journal Of Applied Polymer Science*. **100**(5): 3579-3588.
- Takei, R., A. Ogino, et al. (2010). "Production of ultrafine atmospheric pressure plasma jet with nano-capillary." **518**(13): 3457-3460.
- Kang, E. T., K. G. Neoh, et al. (1998). *Journal Polymer*. **39**: 2429.
- Kang, J. Y. and M. Sarmadi (2004). "Textile plasma treatment review - Natural polymer-based textiles." *AATCC Review* **4**(10): 28-32.
- Kavc, T., W. Kern, et al. (2000). "Surface modification of polyethylene by photochemical introduction of sulfonic acid groups." *Chem. Mat.* **12**(4): 1053-1059.
- Kim, D. B., J. K. Rhee, et al. (2006). "Study of geometrical and operational parameters controlling the low frequency microjet atmospheric pressure plasma characteristics." *Applied Physics Letters*. **89**.
- Kim, S. H., H. J. Ha, et al. (2007). *Journal Biomater Science Polym.* **18**: 609.
- Kim, S. H., J. H. Kim, et al. (2005). "Superhydrophobic CF_x coating via in-line atmospheric RF plasma of He-CF₄-H₂." *Langmuir*. **21**(26): 12213-12217.
- Kim, Y. H., Y. H. Choi, et al. (2003). "Characterisations of atmospheric pressure ejected plasma sources." *Surf. Coat. Technol.* **174**: 535-540.
- Klages, C. P., A. Hinze, et al. (2010). "Atmospheric-Pressure Plasma Amination of Polymer Surfaces." **24**(6): 1167-1180.

- Kojima, A., K. Yamada, et al. (2006). "Improvement in adhesive-free adhesion by the use of electrostatic interactions between polymer chains grafted onto polyethylene plates." *J. Appl. Polym. Sci.* **101**(4): 2632-2638.
- Kropke, S., Y. S. Akishev, et al. (2001). "Atmospheric pressure DC glow discharge for polymer surface treatment." *Surface and Coatings Technology.* **142-144**: 512-516.
- Krump, H., I. Hudec, et al. (2006). "Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix." *Appl. Surf. Sci.* **252**(12): 4264-4278.
- Krump, H., I. Hudec, et al. (2005). "Influence of plasmas on the structural characterization of polyester fibres determined by Hg-porosimetry." *International Journal Of Adhesion And Adhesives.* **25**: 269-273.
- Kucherenko, O. B., C. Kohlert, et al. (2006 a). "Synthesis and properties of polyvinyl chloride films with modified surface." *Russian Journal Of Applied Chemistry.* **79**(8): 1316-1320.
- Kucherenko, O. B., C. Kohlert, et al. (2006 b). "Influence of the physicochemical treatment procedure on the morphology and properties of the polyvinyl chloride film surface." *Russ. J. Appl. Chem.* **79**(11): 1857-1861.
- Kurosawa, S., H. Harigae, et al. (2006). "Gas recognition films fabricated by microplasma technology." *J. Photopolym Sci. Technol.* **19**(2): 253-257.
- Kusano, Y., H. Mortensen, et al. (2007). "Atmospheric pressure plasma treatment of glassy carbon for adhesion improvement." *International Journal Of Adhesion And Adhesives.* **27**(5): 402-408.
- Kwon, O., S. Tang, et al. (2005). "Surface Characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma." *Surface & Coatings Technology.* **192**: 1-10.
- Kwon, O. J., S. W. Myung, et al. (2006). "Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma." *J. Colloid Interface Sci.* **295**(2): 409-416.
- Lawton, R. A., C. R. Price, et al. (2005). *Colloid Surface A Physicochem Eng. Asp.* **253**: 213.
- Lee, H. U., S. Y. Park, et al. (2010). "Surface modification of and selective protein attachment to a flexible microarray pattern using atmospheric plasma with a reactive gas." **6**(2): 519-525.
- Lee, S. J., G. Khang, et al. (2003). "The effect of surface wettability on induction and growth of neurites from the PC-12 cell on a polymer surface." *Journal of Colloid and Interface Science.* **259**(2): 228-235.
- Lei, J. X., G. J. He, et al. (2001 a). "Surface structure and adhesive properties of biaxially oriented polypropylene film grafted with poly(acrylic amide) using corona discharge." *Polimery Engineering and Science.* **41**(5): 782-785.
- Lei, J. X. and X. Liao (2001 b). "Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge." *European Polymer Journal.* **37**(4): 771-779.
- Lei, J. X. and X. Liao (2001 c). "Surface graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto low-density polyethylene film through corona discharge in air." *Journal Of Applied Polymer Science.* **81**(12): 2881-2887.

- Lei, J. X., X. Liao, et al. (2001 d). "Surface structure of low density polyethylene films grafted with acrylic acid using corona discharge." *J. Adhes. Sci. Technol.* **15**(8): 993-999.
- Lei, J. X., X. Liao, et al. (2001 e). "Surface structure and blood-compatibility of LDPE film grafted with 2-hydroxyethyl methacrylate using corona discharge." *Acta Chim. Sin.* **59**(5): 685-689.
- Li, W. T., R. B. Charters, et al. (2004). *Applied Surface Science.* **233**: 227.
- Lin, Y. C., X. Chen, et al. (2006 a). *Journal key Eng. Mater.* **353**: 2936.
- Lin, Y. C., X. Chen, et al. (2006 b). *Matter Lett.* **60**: 2958.
- Liu, C. Z., N. M. D. Brown, et al. (2006). "Uniformity analysis of dielectric barrier discharge (DBD) processed polyethylene terephthalate (PET) surface." *Applied Surface Science.* **252**(6): 2297-2310.
- Liu, M., Y. M. Zuo, et al. (2007). *Journal Polymer Mater.* **24**: 395.
- Llovera, P. and P. Molinie (2004). "New methodology for surface potential decay measurements: Application to study charge injection dynamics on polypropylene films." *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation.* **11**(6): 1049-1056.
- Marcinauskas, L., A. Grigonis, et al. (2010). "Deposition of carbon structures at atmospheric pressure by plasma jet." **12**(4): 829-833.
- Martinez-Garcia, A., A. Sanchez-Reche, et al. (2008). "Durability of corona discharge and low-pressure air plasma-treated ethylene-vinyl acetate copolymers (EVAs)." *International Journal Of Adhesion And Adhesives.* **28**(1-2): 38-46.
- Massines, F. (2001). "Dielectric barrier discharge for film treatment." *Vide-Sci. Techn. Appl.* **56**(299): 55-65.
- Massines, F., N. Gherardi, et al. (2005). "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge." *Surface & Coatings Technology.* **200**(5-6): 1855-1861.
- Matsunaga, M. and P. J. Whitney (2000). "Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation." *Polymer Degradation and Stability.* **70**(3): 325-332.
- Mesic, B., M. Lestelius, et al. (2006). "Influence of corona treatment decay on print quality in water-borne flexographic printing of low-density polyethylene-coated paperboard." *Packaging Technology and Science.* **19**: 61-70.
- Mittal, K. L. (2004). "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion." **3**: VSP/Brill.
- Mittal, K. L. (2007). "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion." **4**: VSP/Brill.
- Molina, R., J. Esquena, et al. (2010). "Interfacial Processes in Textile Materials: Relevance to Adhesion." **24**(1): 7-33.
- Morent, R., N. De Geyter, et al. (2007). "Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure." *Surf. Coat. Technol.* **201**(18): 7847-7854.

- Morent, R., N. De Geyter, et al. (2008). "Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces." *Surf. Interface Anal.* **40**(3-4): 597-600.
- Muguruma, H. (2010). "Plasma-Polymerized Films for Biochip Design." **7**(2): 151-162.
- Nersisyan, G. and W. G. Graham (2005). "Fast imaging of an atmospheric pressure glow discharge in he with a polymer film." *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33**(2): 286-287.
- Netravali, A. N. and T. Bahners (2010). "Adhesion Promotion in Fibers and Textiles Using Photonic Surface Modifications." **24**(1): 45-75.
- Ning, W., J. P. Deng, et al. (2005). *Adv. Mater Res.* **11**: 437.
- Noma, Y., K. Higashi, et al. (2007). "Local surface modification of polymer material using low-temperature microplasma." *Journal Of Photopolymer Science And Technology.* **20**(6): 785-792.
- Novak, I. and S. Florian (2004). "Influence of processing additives on adhesive properties of surface-modified low-density polyethylene." *Macromolecular Materials and Engineering.* **289**(3): 269-274.
- Novak, I., V. Pollak, et al. (2006 a). "Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma." *Plasma Processes and Polymers.* **3**(4-5): 355-364.
- Novak, I., M. Steviar, et al. (2006 b). "Surface energy and adhesive properties of polyamide 12 modified by barrier and radio-frequency discharge plasma." *Monatshefte Fur Chemie.* **137**(7): 943-952.
- Novak, I., M. Steviar, et al. (2007). "Study of adhesion and surface properties of low-density poly(ethylene) pre-treated by cold discharge plasma." *Polymers for Advanced Technologies.* **18**(2): 97-105.
- O'Hare, L. A., S. Leadley, et al. (2002 a). "Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film." *Surface And Interface Analysis.* **33**(4): 335-342.
- O'Hare, L. A., S. Leadley, et al. (2002 b). "Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film." *Surface And Interface Analysis.* **33**(4): 617-625.
- O'Hare, L. A., J. A. Smith, et al. (2002 c). "Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated poly(ethylene terephthalate) film." *Surf. Interface Anal.* **33**(7): 617-625.
- Occhiello, E., M. Morra, et al. (1992). *Polimer (Guildf).* **33**: 3007.
- Occhiello, E., M. Morra, et al. (1991). *Applied Surface Science.* **47**: 235.
- Oliveira, F. R., A. P. Souto, et al. (2010). "Surface Modification on Polyamide 6.6 with Double Barrier Discharge (DBD) Plasma to Optimise Dyeing Process by Direct Dyes." **636-637**: 846-852.
- Oosterom, R., T. J. Ahmed, et al. (2006). "Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques." *Medical Engineering & Physics.* **28**(4): 323-330.
- Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). *Journal Of Applied Polymer Science.* **13**: 1741.
- Park, J. K., W. T. Ju, et al. (2003). "Pre-treatments of polymers by atmospheric pressure ejected plasma for adhesion improvement." *Surf. Coat. Technol.* **174**: 547-552.

- Park, S. J. and J. S. Jin (2001). "Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film." *Journal of Colloid and Interface Science*. **236**: 155-160.
- Park, S. J. and H. Y. Lee (2005). "Effect of atmospheric-pressure plasma on adhesion characteristics of polyimide film." *J. Colloid Interface Sci.* **285**(1): 267-272.
- Pascual, M., R. Balart, et al. (2008 a). "Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface." *Journal Mater Science*. **43**: 4901-4909.
- Pascual, M., O. Calvo, et al. (2009). "Optimization of adhesive joints of low density polyethylene (LDPE) composite laminates with polyolefin foam using corona discharge plasma." *Journal Of Applied Polymer Science*. **114**: 2971-2977.
- Pascual, M., M. R. Sanchis, et al. (2008 b). "Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film using corona discharge plasma for technological applications." *Journal Of Adhesion Science And Technology*. **22**: 1425-1442.
- Prat, R., Y. J. Koh, et al. (2000). "Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge." *Polymer*. **41**(20): 7355-7360.
- Ragoubi, M., D. Bienaime, et al. (2010). "Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof." **31**(2): 344-349.
- Rath, S. K., U. G. Suryawansi, et al. (2007). *Journal Polymer Mater.* **24**: 91.
- Raymond, B. S. and C. E. Carraher (1998). "Introducción a la química de los polímeros."
- Raymond, B. S. and T. Cheng (1986). "History of polyolefins. The world's most widely used polymers."
- Ristic, N., P. Jovancic, et al. (2010). "Influence of Corona Discharge and Chitosan Surface Treatment on Dyeing Properties of Wool." **117**(5): 2487-2496.
- Rogojanu, A., E. Rusu, et al. (2010). "Characterization of Structural Modifications Induced on Poly(Vinyl Alcohol) Surface by Atmospheric Pressure Plasma." **15**(4): 210-221.
- Romero-Sanchez, M. D. and J. M. Martin-Martinez (2008). "UV-ozono surface treatment of SBS rubbers containing fillers: Influence of the filler nature on the extent of surface modification and adhesion." *Journal Of Adhesion Science And Technology*. **22**: 147-168.
- Ruddy, A. C., G. M. McNally, et al. (2006). "The effect of atmospheric glow discharge (APGD) treatment on polyetherimide, polybutyleneterephthalate, and polyamides." *Journal Of Plastic Film & Sheeting*. **22**(2): 103-119.
- Sadova, S. F. (2006). "The use of low-temperature plasmas in wool finishing." *High Energy Chemistry*. **40**(2): 57-69.
- Samad, M. A., N. Satyanarayana, et al. (2010). "Tribology of UHMWPE film on air-plasma treated tool steel and the effect of PFPE overcoat." **204**(9-10): 1330-1338.
- Samanta, K. K., M. Jassal, et al. (2010). "Antistatic Effect of Atmospheric Pressure Glow Discharge Cold Plasma Treatment on Textile Substrates." **11**(3): 431-437.
- Sanchis M.R., Blanes V., et al. (2006). "Surface Modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment". *European Polymer Journal*. **42**: 1558-1568.

- Sanchis, M. R., O. Calvo, et al. (2007 a). "Surface modification of a polyurethane film by low pressure nitrogen plasma for improved adhesion to polyethylene foam for automotive industry laminates." *Plasma Processes And Polymers*. **4**: 1091-1097.
- Sanchis, M. R., O. Calvo, et al. (2008 a). "Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film." **27**: 75-83.
- Sanchis, M. R., O. Calvo, et al. (2007 b). "Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment." **105**: 1077-1085.
- Sanchis, M. R., O. Calvo, et al. (2007 c). "Enhancement of wettability in low density polyethylene films using low pressure glow discharge N₂ plasma." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. **45**: 2390-2399.
- Sanchis, M. R., O. Fenollar, et al. (2008 b). "Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma." *International Journal Of Adhesion And Adhesives*. **28**: 445-451.
- Sarra-Bournet, C., S. Turgeon, et al. (2006 a). "Comparison of atmospheric-pressure plasma versus low-pressure RF plasma for surface functionalization of PTFE for biomedical applications." *Plasma Processes And Polymers* **3**: 506-515.
- Sarra-Bournet, C., S. Turgeon, et al. (2006 b). "A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications." *Journal Of Physics D-Applied Physics*. **39**(16): 3461-3469.
- Schneemilch, M. and N. Quirke (2007). "Effect of oxidation on the wettability of poly(dimethylsiloxane) surfaces." *Journal of Chemical Physics*. **127**(11): 7.
- Selli, E., G. Mazzone, et al. (2001 a). "Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment." *Journal Of Materials Chemistry*. **11**(8): 1985-1991.
- Selli, E., C. Riccardi, et al. (2001 b). "Surface modifications of silk by cold SF₆ plasma treatment." *Macromolecular Chemistry And Physics*. **202**(9): 1672-1678.
- Sentek, J., Z. Rzanek-Boroch, et al. (2010). "Organo-silicon coating deposition on polyethylene films by pulsed dielectric-barrier discharges." **55**(2): 127-134.
- Shenton, M. J., M. C. Lovell-Hoare, et al. (2001 a). "Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment." *J. Phys. D-Appl. Phys.* **34**(18): 2754-2760.
- Shenton, M. J. and G. C. Stevens (2001 b). "Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments." *Journal of Physics D: Applied Physics*. **34**(18): 2761-2768.
- Shenton, M. J. and G. C. Stevens (2002 a). "Optical emission from atmospheric pressure nonequilibrium plasma." *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**(1): 184-185.
- Shenton, M. J., G. C. Stevens, et al. (2002 b). "Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas." *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*. **40**(1): 95-109.
- Shi, W., Y. J. Ding, et al. (2003). "Investigation of charge effects on poling and stability for corona-poled polymer films." *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **77**(3-4): 567-570.

- Shi, W., C. S. Fang, et al. (2000). "Poling and characterization of nonlinear polymer DCNP/PEK-c thin films." *Solid State Communications*. **113**(9): 483-487.
- Simon, D., J. Liesegang, et al. (2000). *Surface Interface Anal.* **32**: 148.
- Sosa, R., G. Artana, et al. (2007). "Discharge characteristics of plasma sheet actuators." *J. Phys. D-Appl. Phys.* **40**(3): 663-673.
- St'ahel, P., V. Bursikova, et al. (2006). "Modification of polymer surfaces using atmospheric pressure barrier discharges." *J. Adv. Oxid. Technol.* **9**(2): 228-231.
- Stewart, R., V. Goodship, et al. (2005). "Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers." *International Journal Of Adhesion And Adhesives*. **25**(2): 93-99.
- Sun, J., L. Yao, et al. (2010). "Surface modification of PET films by atmospheric pressure plasma-induced acrylic acid inverse emulsion graft polymerization." **204**(24): 4101-4106.
- Tabaliov, N. A. and D. M. Svirachev (2007). "Plasma-chemical model, describing the surface treatment of polymers in RF-discharge." *Applied Surface Science*. **253**(9): 4242-4248.
- Takahashi, N., A. Goldman, et al. (2000). "Surface modification of LDPE by a DC corona discharge generated in a point-to-grid system: the influence of geometric parameters of the system on modification power." *Journal of Electrostatics*. **50**(1): 49-63.
- Tan, L., J. P. Deng, et al. (2004). *Polimery Adv. Technology*. **15**: 523.
- Tanaka, K., T. Inomata, et al. (2001). "Improvement in adhesive strength of fluorinated polymer films by atmospheric pressure glow plasma." *Thin Solid Films*. **386**: 217-221.
- Tanaka, K., M. Kogoma, et al. (2006). "Fluorinated polymer coatings on PLGA microcapsules for drug delivery system using atmospheric pressure glow plasma." *Thin Solid Films* **506**: 159-162.
- Temmerman, E., Y. Akishev, et al. (2005 a). "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime." *J. Phys. D-Appl. Phys.* **38**(4): 505-509.
- Temmerman, E. and C. Leys (2004). "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma." *Czech. J. Phys.* **54**: C984-C989.
- Temmerman, E. and C. Leys (2005 b). "Surface modification of cotton yam with a DC glow discharge in ambient air." *Surface & Coatings Technology*. **200**(1-4): 686-689.
- Tendero, C., C. Tixier, et al. (2006). "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part B* **61**(1): 2-30.
- Thurston, R. M., J. D. Clay, et al. (2007). "Effect of atmospheric plasma treatment on polymer surface energy and adhesion." *Journal Of Plastic Film & Sheeting*. **23**(1): 63-78.
- Truca-Marasescu, F., S. Guimond, et al. (2005). "Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen." *Nuclear Instruments Methods in Physics Research Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*. **236**: 117-122.

- Tuominen, M., J. Lahti, et al. (2010). "The Influence of Flame, Corona and Atmospheric Plasma Treatments on Surface Properties and Digital Print Quality of Extrusion Coated Paper." **24**(3): 471-492.
- Turney, K. and W. W. Harrison (2006). "Corona discharge secondary ionization of laser desorbed neutral molecules from a liquid matrix at atmospheric pressure." *Spectrochimica Acta Part B* **61**(6): 634-641.
- Verpoort, S., A. Draude, et al. (2006). "Electrostatic field induced patterning: A method for controlling the anisotropy of thin films of polar organic molecules." *Journal Of Applied Physics*. **100**(2).
- Vesel, A., M. Mozetic, et al. (2008). "XPS characterization of PTFE after treatment with RF oxygen and nitrogen plasma." *Surf. Interface Anal.* **40**(3-4): 661-663.
- Vinogradov, I. P. and A. Lunk (2005). "Structure and chemical composition of polymer films deposited in a dielectric barrier discharge (DBD) in Ar/fluorocarbon mixtures." *Surface & Coatings Technology*. **200**(1-4): 660-663.
- Walther, F., P. Davydovskaya, et al. (2007). "Stability of the hydrophilic behavior of oxygen plasma activated SU-8 " *Journal Of Micromechanics and Microengineering*. **17**: 524.
- Wang, C. X., Y. Ren, et al. (2007). "Penetration depth of atmospheric pressure plasma surface modification into multiple layers of polyester fabrics." *Surface & Coatings Technology*. **202**(1): 77-83.
- Wang, K. L., W. C. Wang, et al. (2010 a). "Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma." **256**(22): 6859-6864.
- Wang, T., C. Wang, et al. (2008). "Surface modification of ultra high modulus polyethylene fibers by an atmospheric pressure plasma jet." *Journal Of Applied Polymer Science*. < **108**(1): 25-33.
- Wang, Y., C. Li, et al. (2010 b). "Sio(x)-like coating on cotton fabric by atmospheric pressure plasma." 378-381.
- Wielen, L. C. V., T. Elder, et al. (2005). "Analysis of the topochemical effects of dielectric-barrier discharge on cellulosic fibers." *Cellulose*. **12**: 185-196.
- Wolf, R. A. (2007). "Unique atmospheric plasma surface pretreatment approach for improving adhesion." *J. Vinyl Addit. Technol.* **13**(2): 87-90.
- Wu, J. Z., E. T. Kang, et al. (2001). *Journal Applied Polymer Science*. **80**: 1526.
- Xu, W. L. and X. Liu (2003). "Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation." *European Polymer Journal* **39**(1): 199-202.
- Yang, P., J. Y. Deng, et al. (2004 a). *Macromolecular Chemistry And Physics*. **205**: 1096.
- Yang, S. and M. C. Gupta (2004 b). "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source." *Surface & Coatings Technology* **187**(2-3): 172-176.
- Yang, S. J. and H. Yin (2007). "Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification." *Plasma Chem. Plasma Process.* **27**(1): 23-33.

- Yari, H., M. Mohseni, et al. (2009). "Comparisons of weathering performance of two automotive refinish coatings: A case study " *Journal Applied Polymer Science*. **111**: 2946-2956.
- Yoon, H., M. W. King, et al. (2010). "Influence of surface modification on the adhesion between Nitinol wire and fluoropolymer films." **8**(1): 7-13.
- Yousefi, H. R., M. Ghoranneviss, et al. (2003). "Investigation of glow discharge plasma for surface modification of polypropylene." *Surface and Interface Analysis* **35**(12): 1015-1017.
- Zenkiewicz, M. (2004). "Influence of electron radiation on adhesion of some polymer films to acrylic adhesives." *International Journal Of Adhesion And Adhesives*. **24**(3): 259-262.
- Zenkiewicz, M. (2005). "Influence of corona treatment specific energy on wettability of polyolefine filled film." *Polimery* **50**(6): 429-435.
- Zenkiewicz, M. (2006 a). "New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods." *Polimery*. **51**(7-8): 584-587.
- Zenkiewicz, M. (2007). "Analysis of the most important methods of investigations of polymeric materials surface free energy." *Polimery*. **52**(10): 760-767.
- Zenkiewicz, M. (2008). "Corona discharge in an air as a method of modification of polymeric materials' surface layers." *Polimery*. **53**(1): 3-13.
- Zenkiewicz, M. and S. Lutomirski (2006 b). "Effect of heat on some properties of surface layer of polymeric films used for vacuum forming." *Polimery*. **51**(6): 442-448.
- Zhang, Y., C. Ren, et al. (2006). "RC - Coupled Atmospheric Glow Discharge in Air." *Plasma Science & Technology*. **8**: 438-442.
- Zhang, Y., K. L. Tan, et al. (2001). "Electroless plating of copper and nickel via a Sn-free process on polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-vinylimidazole." *J. Electrochem. Soc.* **148**(9): C574-C582.
- Zheng, Z., X. Z. Tang, et al. (2004). "Surface modification of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. **42**(3): 463-472.
- Zheng, Z., X. L. Wang, et al. (2006). "Chemical modification combined with corona treatment of UHMWPE fibers and their adhesion to vinylester resin." *J. Adhes. Sci. Technol.* **20**(10): 1047-1059.
- Zhu, Y., K. Haji, et al. (2006 a). "Surface degradation of silicone rubber exposed to corona discharge." *Ieee Transactions On Plasma Science*. **34**(4): 1094-1098.
- Zhu, Y., M. Otsubo, et al. (2006 b). "Degradation of polymeric materials exposed to corona discharges." *Polymer Testing*. **25**(3): 313-317.
- Zhu, Y., M. Otsubo, et al. (2006 c). "Loss and recovery in hydrophobicity of silicone rubber exposed to corona discharge." *Polymer Degradation And Stability*. **91**(7): 1448-1454.

VII. Apéndices

Índice de tablas.

I. Introducción.

Tabla I. 1.1. Consumo mundial de textiles de uso técnico según CITYC (Centro de Información Textil y de la Confección) y Tecnitex Ingenieros. (*) Estimación.	9
Tabla I. 1.2. Evolución del consumo mundial de textiles técnicos por áreas de aplicación según CITYC (Centro de Información Textil y de la Confección) y Tecnitex Ingenieros.	10
Tabla I. 1.3. Consumo textiles técnicos para automoción según “Textiles Técnicos aplicados en Automoción” realizado por Kurt Salmon Associates para el Consejo Intertextil Español... ..	12
Tabla I. 1.4. Aplicaciones textiles técnicos en el sector automoción.....	13
Tabla I. 1.5. Funcionalidades de los elementos de automoción.....	14
Tabla I. 1.6. Propiedades textiles técnicos para automoción.	15
Tabla I. 1.7. Fibras más utilizadas para automoción.	16
Tabla I. 2.1. Principales ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas.	23
Tabla I. 2.2. Clasificación de adhesivos según la naturaleza del mecanismo de formación de la unión adhesiva.	26
Tabla I. 2.3. Ventajas e inconvenientes de los poliuretanos.	28
Tabla I. 3.1. Ventajas e inconvenientes del laminado a la llama.....	38
Tabla I. 3.2. Adhesivos utilizados para el laminado.....	40
Tabla I. 3.3. Objetivos reutilización y valorización que establece el Real Decreto 1383/2002. ..	41
Tabla I. 3.4. Ventajas e inconvenientes del <i>Hot-Melt</i>	43
Tabla I. 3.5. Adhesivos “ <i>Hot-Melt</i> ” más habituales.	43
Tabla I. 4.1. Principales técnicas de tratamiento superficial empleadas sobre textiles y polímeros.....	49
Tabla I. 4.2. Tratamientos de plasma en función de los gases utilizados.	55
Tabla I. 5.1. Ramificación de la cadena y cristalinidad.....	74
Tabla I. 5.2. Usos y aplicaciones de los principales PE: LDPE y HDPE.	81
Tabla I. 5.3. Consumo del LDPE para mercados consumidores según ANAIP (Asociación Española de Industriales del Plástico) 2009.	85
Tabla I. 5.4. Aplicaciones y propiedades de las espumas poliolefínicas.....	87

III. Experimental.

Tabla III. 1.1. Datos técnicos de la espuma poliolefínica Trocellen PE Grado comercial utilizada.	110
Tabla III. 1.2. Datos técnicos del adhesivo de poliuretano empleado, Supergrip 9238	110
Tabla III. 2.1. Parámetros de laminación utilizados.	115
Tabla III. 2.2. Características técnicas del equipo “Contact Angle” KSV, modelo CAM 200 utilizado.	120
Tabla III. 2.3. Características de los diferentes líquidos empleados en la medición de ángulos de contacto para la determinación de la energía superficial de film de LDPE.	120
Tabla III. 3.1. Principales características del microscopio electrónico JEOL JSM - 6300.....	129

IV. Resultados y discusión.

Tabla IV. 1.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie de polietileno de baja densidad con diferentes líquidos de ensayo y diferentes potencias de trabajo.	139
Tabla IV. 1.2. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE para diferentes potencias de trabajo.	142
Tabla IV. 1.3. Composición de la superficie del film de LDPE (% atómico) obtenido mediante análisis XPS en función de la potencia de trabajo de tratamiento con plasma corona. ...	153
Tabla IV. 1.4. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.	154
Tabla IV. 1.5. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico O 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.	158
Tabla IV. 1.6. Asignación de energías de ligadura en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al pico C 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.	161
Tabla IV. 1.7. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función de la potencia de trabajo en el tratamiento con plasma por descarga corona.	161
Tabla IV. 1.8. Variación del peso de los films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias.	166
Tabla IV. 1.9. Parámetros de la morfología superficial de los films de LDPE tratados con plasma corona a diferentes potencias, obtenidos mediante análisis AFM de la superficie (escala: $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$).	174
Tabla IV. 2.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie del film de LDPE con diferentes líquidos de ensayo, en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.	179
Tabla IV. 2.2. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de polietileno de baja densidad en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.	180
Tabla IV. 2.3. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.	181
Tabla IV. 2.4. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.	183
Tabla IV. 3.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona ($P=600\text{ W}$) y envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.	186
Tabla IV. 3.2. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras con plasma por descarga corona ($P=600\text{ W}$) y envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.	188
Tabla IV. 3.3. Variación de la composición superficial del film de polietileno de baja densidad tratado con plasma por descarga corona ($P=600\text{ W}$) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en aire.	192
Tabla IV. 3.4. Resumen de la composición de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona ($P=600\text{ W}$) y envejecidas en aire.	197

Tabla IV. 3.5. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.....	198
Tabla IV. 3.6. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.....	200
Tabla IV. 3.7. Variación de la composición superficial del film de LDPE tratado con plasma corona (P= 600 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara de acondicionamiento.	204
Tabla IV. 3.8. Resumen de la deconvolución de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y envejecidas en cámara de acondicionamiento.	209
Tabla IV. 3.9. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.....	210
Tabla IV. 3.10. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en muestras tratadas con plasma por descarga corona envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.....	212
Tabla IV. 3.11. Variación de la composición superficial del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P= 600 W) según resultados del análisis XPS en función del tiempo de envejecimiento en cámara climática.	216
Tabla IV. 3.12. Resumen de la deconvolución de los picos C 1s, O 1s y N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y envejecidas en cámara climática.....	220
Tabla IV. 4.1. Ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo, para distintas velocidades de paso y diferentes potencias de trabajo.	234
Tabla IV. 4.2. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE para diferentes potencias de trabajo y distintas velocidades de paso del film.	239
Tabla IV. 4.3. Variación del peso de los films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias en función de la velocidad de paso del film.....	243
Tabla IV. 5.1. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma por descarga corona en diferentes condiciones, según el tiempo de curado del adhesivo PUR.....	248
Tabla IV. 5.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma por descarga corona en función de la velocidad de paso, para distintas potencias de trabajo: 200, 400 y 600 W.....	250
Tabla IV. 6.1. Condiciones y parámetros de envejecimiento aplicados a laminados film LDPE - espuma PE reticulado.	254
Tabla IV. 6.2. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado en condiciones de envejecimiento acelerado, para 400 W y 10 m/min.....	254
Tabla IV. 6.3. Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 600 W y 10 m/min.	255

Índice de figuras.

I. Introducción.

Figura I. 1.1. Laminación a la llama.	18
Figura I. 1.2. Laminación “Hot Melt”.....	18
Figura I. 1.3. Participación de los mercados en el consumo de plásticos durante 2008 según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.	20
Figura I. 1.4. Participación de las materias plásticas en el sector automoción según ANAIP (Asociación Española de Industriales del Plástico).....	21
Figura I. 2.1. Esquema básico de una unión adhesiva.	22
Figura I. 2.2. Diferenciación entre fenómenos de adhesión y cohesión.	23
Figura I. 2.3. Modos de fallo de las uniones adhesivas.	24
Figura I. 2.4. Representación esquemática de la teoría de adhesión mecánica.	30
Figura I. 2.5. Representación esquemática teoría de difusión como modelo de adhesión.	31
Figura I. 2.6. Representación esquemática de la teoría eléctrica de adhesión.	32
Figura I. 3.1. Esquema de una máquina de laminación a la llama.	38
Figura I. 3.2. Máquina de laboratorio para laminación por Hot-Melt.	42
Figura I. 4.1. Efecto visual del plasma según “Science Education Center”.	52
Figura I. 4.2. El plasma como cuarto estado de la materia.....	53
Figura I. 4.3. Tratamiento corona mediante electrodo dentado y luz efecto descarga corona. .	59
Figura I. 4.4. Equipo de tratamiento mediante plasma corona.	60
Figura I. 4.5. Electrodo cilíndrico dieléctrico y paso del no tejido por la estación de tratamiento (izda) y electrodo superior e inferior, con el no tejido entre ellos, listo para ser tratado.....	61
Figura I. 4.6. Representación del tratamiento de activación superficial.....	64
Figura I. 4.7. Representación del tratamiento de limpieza.....	64
Figura I. 4.8. Representación del tratamiento de microetching.....	65
Figura I. 4.9. Representación del tratamiento de crosslinking.	65
Figura I. 4.10. Representación del tratamiento de plasmapolimerización.	66
Figura I. 4.11. Representación esquemática general del mecanismo de actuación del plasma sobre sustratos, tanto con gases inorgánicos como orgánicos.	67
Figura I. 5.1. Representación esquemática de la estructura de polietileno (fórmula y 3D).	72
Figura I. 5.2. Obtención de polietileno a partir de etileno. Polimerización por adición.	73
Figura I. 5.3. Evolución del consumo aparente del LDPE según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.....	82
Figura I. 5.4. Principales sectores de consumo del PE según el CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.....	83
Figura I. 5.5. Principales aplicaciones LDPE según CEP (Centro Español de Plásticos) 2009.....	83
Figura II. 2.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.....	105
Figura III. 2.1. Equipo de tratamiento Corona adquirido por AITEX. Modelo NCB-300-ME, de FABRILEC, S.L.....	111
Figura III. 2.2. Detalle de los rodillos del equipo de tratamiento corona.	113
Figura III. 2.3. Detalle de los electrodos del equipo de plasma por descarga corona.	114
Figura III. 2.4. Laminadora Hot-Melt empleada para elaboración de laminados espuma film.	116
Figura III. 2.5. Cámara climática empleada para el envejecimiento de los laminados espuma/film.	117
Figura III. 2.6. Representación ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida... ..	118
Figura III. 2.7. Cálculo del ángulo de contacto de una gota de agua sobre un tejido con un acabado hidrófobo. $\theta = 104.8^\circ$	118

Figura III. 2.8. Equipo "Contact Angle" KSV, modelo CAM 200, empleado para la medición de ángulos de contacto.	119
Figura III. 3.1. Representación esquemática de algunos tipos de vibraciones de tensión y flexión.	126
Figura III. 3.2. Representación esquemática funcionamiento detector del equipo de AFM. ...	131
Figura III. 3.3. Representación esquemática de los distintos tipos de uniones.	134
Figura III. 3.4. Dinamómetro Instron modelo 4501, empleado para ensayos de delaminado.	134

IV. Resultados y discusión.

Figura IV. 1.1. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de polietileno de baja densidad para diferentes líquidos de ensayo en función de la potencia del tratamiento.	140
Figura IV. 1.2. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en función de la potencia del tratamiento de plasma corona.	144
Figura IV. 1.3. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias. No tratado; P=100 W; P=200 W; P=300 W.	146
Figura IV. 1.4. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona a diferentes potencias: P=400 W; P=500 W; P=600 W; P=700 W.	147
Figura IV. 1.5. Esquema formación especies activas en el plasma corona en aire húmedo. .	151
Figura IV. 1.6. Espectros XPS de baja resolución de films de LDPE tratados con diferentes potencias de plasma por descarga corona.	152
Figura IV. 1.7. Esquema de funcionalización de la superficie de polietileno en un proceso de tratamiento con plasma por descarga corona.	153
Figura IV. 1.8. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma corona.	155
Figura IV. 1.9. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.	156
Figura IV. 1.10. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.	156
Figura IV. 1.11. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.	157
Figura IV. 1.12. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma por descarga corona.	159
Figura IV. 1.13. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.	159
Figura IV. 1.14. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.	160
Figura IV. 1.15. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.	160
Figura IV. 1.16. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE sin tratamiento con plasma por descarga corona.	163

Figura IV. 1.17. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 200 W.	163
Figura IV. 1.18. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 400 W.	164
Figura IV. 1.19. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para una muestra de LDPE con tratamiento con plasma por descarga corona con una potencia de 600 W.	164
Figura IV. 1.20. Variación del peso del film de LDPE en función de la potencia de trabajo con plasma por descarga corona.	166
Figura IV. 1.21. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE no tratado (escala: 20 μ m x 20 μ m).	168
Figura IV. 1.22. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 100 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	168
Figura IV. 1.23. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 200 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	169
Figura IV. 1.24. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 300 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	169
Figura IV. 1.25. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 400 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	170
Figura IV. 1.26. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 500 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	170
Figura IV. 1.27. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 600 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	171
Figura IV. 1.28. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona a 700 W (escala: 20 μ m x 20 μ m).	171
Figura IV. 1.29. Perfil de rugosidades de la superficie del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona para diferentes potencias (escala: 20 μ m x 20 μ m). La línea horizontal sobre la imagen indica el perfil seleccionado.	173
Figura IV. 2.1. División de la muestra de film de LDPE.	178
Figura IV. 2.2. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre la superficie del film de LDPE para diferentes líquidos de ensayo, en diferentes puntos a lo ancho del material tratado.	179
Figura IV. 2.3. Variación de la energía superficial total (γ S) y las contribuciones polar (γ Sp) y dispersiva (γ Sd) de la superficie de polietileno de baja densidad en diferentes puntos a lo ancho del material tratado con plasma por descarga corona.	180
Figura IV. 2.4. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo, en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.	182
Figura IV. 2.5. Variación de la energía superficial total (γ S) y las contribuciones polar (γ Sp) y dispersiva (γ Sd) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras tratadas en diferentes momentos a lo largo del día.	183
Figura IV. 3.1. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficies de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma corona (P=600 W), envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.	187
Figura IV. 3.2. Variación de la energía superficial total (γ S) y las contribuciones polar (γ Sp) y dispersiva (γ Sd) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en aire en función del tiempo de envejecimiento.	189

Figura IV. 3.3. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en aire a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.	191
Figura IV. 3.4. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en aire.	193
Figura IV. 3.5. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en aire.	194
Figura IV. 3.6. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en aire.	195
Figura IV. 3.7. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondiente al pico N 1s de muestras de polietileno de baja densidad tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en aire.	196
Figura IV. 3.8. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona, y envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.	199
Figura IV. 3.9. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de polietileno de baja densidad en muestras envejecidas en cámara de acondicionamiento en función del tiempo de envejecimiento.....	201
Figura IV. 3.10. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en cámara de acondicionamiento (T=25°C; Hr=50%) a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.....	203
Figura IV. 3.11. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.	205
Figura IV. 3.12. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	206
Figura IV. 3.13. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	207
Figura IV. 3.14. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W) sometidas a envejecimiento en cámara de acondicionamiento.....	208
Figura IV. 3.15. Variación de los ángulos de contacto obtenidos sobre superficie de LDPE con diferentes líquidos de ensayo en muestras tratadas con plasma por descarga corona envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.....	211
Figura IV. 3.16. Valores de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en muestras tratadas con plasma por descarga corona (P=600 W), envejecidas en cámara climática en función del tiempo de envejecimiento.....	214
Figura IV. 3.17. Espectros FTIR-ATR de films de LDPE tratados con plasma por descarga corona con una potencia de trabajo de 600 W y envejecidos en cámara climática (T=50°C, Hr=40%) a diferentes tiempos: a) 0 días; b) 21 días.	215
Figura IV. 3.18. Espectros XPS de baja resolución de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática. ...	216

Figura IV. 3.19. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico C 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.....	217
Figura IV. 3.20. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico O 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma corona (P= 600 W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.	218
Figura IV. 3.21. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al pico N 1s de muestras de LDPE tratadas con plasma por descarga corona (P= 600 W) y sometidas a envejecimiento en cámara climática.....	219
Figura IV. 3.22. Variación de los ángulos de contacto con agua como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	222
Figura IV. 3.23. Variación de los ángulos de contacto con glicerol como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	224
Figura IV. 3.24. Variación los ángulos de contacto con diiodometano como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	225
Figura IV. 3.25. Variación de los ángulos de contacto con formamida como líquido de ensayo en función del tiempo de envejecimiento para diferentes condiciones de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	226
Figura IV. 3.26. Variación de la energía superficial total (γ_S) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	228
Figura IV. 3.27. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_{Sp}) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento de film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).	229
Figura IV. 3.28. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_{Sd}) en función del tiempo de envejecimiento para diferentes medios de almacenamiento del film de LDPE tratado con plasma por descarga corona (P=600 W).....	230
Figura IV. 4.1. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 200 W.	235
Figura IV. 4.2. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 400 W.	237
Figura IV. 4.3. Variación de los ángulos de contacto de la superficie de LDPE para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 600 W.	238
Figura IV. 4.4. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 200 W.	240
Figura IV. 4.5. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 400 W.	241
Figura IV. 4.6. Variación de la energía superficial total (γ_S) y las contribuciones polar (γ_{Sp}) y dispersiva (γ_{Sd}) de la superficie de LDPE en función de la velocidad de paso para una potencia de trabajo de 600 W.	242
Figura IV. 4.7. Pérdida de peso de las muestras de LDPE en función de la velocidad de paso para distintas potencias de trabajo de 200, 400 y 600 W.	244

- Figura IV. 5.1.** Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma corona, en función del tiempo de curado del adhesivo, para potencias de trabajo de 400 y 600 W. 249
- Figura IV. 5.2.** Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE reticulado tratados con plasma corona, en función de la velocidad de paso, para distintas potencias de trabajo: 200, 400 y 600 W. 250
- Figura IV. 6.1.** Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 400 W y 10 m/min. 254
- Figura IV. 6.2.** Variación de la resistencia mecánica al pelado de los laminados film LDPE - espuma PE en condiciones de envejecimiento acelerado, para 600 W y 10 m/min. 255