

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

“Investigación de los mecanismos de modificación superficial en ionómeros mediante la utilización de tecnologías de plasma atmosférico”

Jose Manuel España Giner



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Investigación de los mecanismos de modificación superficial en ionómeros mediante la utilización de tecnologías de plasma atmosférico”

MEMORIA PRESENTADA POR:

Jose Manuel España Giner

en opción al grado de doctor
por la UPV.

TESIS DIRIGIDA POR:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

y

Dr. Juan López Martínez

Alcoy, Febrero 2013

Als meus pares i les meues germanes.

A la meua familia.

Agradecimientos

Primero, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de este trabajo, el Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno y al Dr. Juan López Martínez, por haberme dado la oportunidad de realizar este maravilloso trabajo, por sus buenos consejos y por toda la paciencia que han demostrado durante el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Lourdes Sánchez Nacher y al Dr. David García Sanoguera, por toda la ayuda que me han brindado y por los consejos dados.

Al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales y al Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia.

Al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por concederme el privilegio de realizar una estancia investigadora en su centro, y al Dr. Miguel Ángel Martínez Casanova por su ayuda, por dirigir el trabajo de mi estancia y por tratarme como si fuera un compañero más del departamento.

Para mis compañeros de laboratorio, sólo tengo palabras de agradecimiento. Vicent, Mado, Marina, Dani, Octavio, Matías, Isabel, David, y todos los que en algún momento han pasado por allí. Tampoco me olvido tampoco de mis compañeros madrileños; Carlos, Noemí, Ana, Teresa, Nacho, Marta, Esteban, Blanca, María Eugenia, Cristina,... a todos, y aunque no es mi intención, seguro que me dejo a alguien, ¡que cabeza la mía!. A todos vosotros os doy las gracias por toda la ayuda prestada, por los consejos, por los momentos divertidos y por los que no lo han sido tanto, gracias por haber soportado todas las idas y venidas cuando dejaba volar la mente.

A mis padres, Jose Vte y M^a Rosa, y a mis hermanas, Verónica y Noelia, por su confianza en mí y por su apoyo continuo, por haber estado siempre a mi lado en los momentos difíciles, de corazón les digo *"Moltes gràcies. Tot aquest esforç no tindria sentit sense vosaltres"*

En general a todos aquellos que de alguna forma me han ayudado.

Por último, debo agradecer al *Vicerrectorado de Investigación* de la Universitat Politècnica de València la concesión de una Beca para realizar dicho estudio dentro su programa de Formación de Personal Investigador (FPI-UPV).

“Investigación de los mecanismos de modificación superficial en ionómeros mediante la utilización de tecnologías de plasma atmosférico”

RESUMEN

La naturaleza química de la superficie de los sustratos sólidos afecta a su comportamiento en sus aplicaciones industriales. Se conocen numerosas técnicas para realizar una modificación de la superficie de estos sustratos, pero en los últimos años se ha estado investigando en procesos que modifiquen la superficie de los sustratos sin que se alteren las propiedades generales de estos (tratamientos térmicos o eléctricos). Uno de los tratamientos más interesantes desde el punto de vista industrial es el que se basa en la tecnología de plasma, ya que modifica las propiedades superficiales de sólidos rápida y limpiamente y sin generar ningún tipo de residuo. Además, este tipo de tecnología es fácilmente adaptable a los procesos de materiales a nivel industrial.

Los materiales de naturaleza polimérica presentan un gran interés desde el punto de vista industrial, ya que constantemente se demandan nuevos materiales para aplicaciones especiales que posean una versatilidad tanto de diseño, densidad, precio y propiedades como facilidad de transformado. En esta familia de materiales se encuentran los ionómeros, copolímeros que contienen en su estructura cargas iónicas (generalmente de litio, sodio o magnesio). Estos ionómeros poseen óptimas propiedades mecánicas con gran flexibilidad y durabilidad. Además, poseen buena procesabilidad, se pueden procesar por los métodos de conformado empleados para los termoplásticos, extrusión e inyección. El mayor inconveniente que presentan frente a las demandas tecnológicas es su baja adherencia, tanto en las uniones con otros materiales o en imprimaciones, ya que presenta valores bajos de energía superficial. Por ello es necesario un tratamiento superficial previo a ser utilizado.

En este estudio se ha utilizado la técnica de plasma atmosférico para modificar las propiedades superficiales de láminas de un ionómero con iones de sodio (Na^+). Los efectos de este tratamiento en su superficie se han cuantificado mediante medidas de ángulo de contacto, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). A su vez, también se han determinado que parámetros del proceso influyen en la uniformidad y la homogeneidad de la superficie tratada. Por otra parte, se ha realizado un estudio sobre la fuerza máxima de pelado en T y pelado en cizalla de uniones adhesivas ionómero-policarbonato.

Los resultados muestran que el tratamiento con plasma a bajas distancias boquilla-sustrato y bajas velocidades de aplicación de plasma (condiciones más agresivas) mejoran de sobremanera la humectabilidad de las láminas de ionómero. Ello es debido al mecanismo principal de actuación del plasma, activación superficial por inserción de especies polares como se aprecia en la caracterización espectroscópica; y al mecanismo físico de micro-abrasión de la superficie, aumentando la rugosidad de las muestras tratadas.

Tras este estudio, podemos concluir que el tratamiento con plasma atmosférico es un método interesante desde el punto de vista industrial y medioambiental, ya que se trata de un proceso de fácil implantación productiva y no genera residuos.

“Investigació dels mecanismes de modificació superficial en ionòmers mitjançant la utilització de tecnologies de plasma atmosfèric”

RESUM

La naturalesa química de la superfície dels substrats sòlids afecta al seu comportament en les seves aplicacions industrials. Es coneixen nombroses tècniques per a realitzar una modificació de la superfície d'aquests substrats, però en els últims anys s'ha estat investigant en processos que modifiquen la superfície dels substrats sense que s'alteren les propietats generals d'aquests (tractaments tèrmics o elèctrics). Un dels tractaments més interessants des del punt de vista industrial és el que es basa en la tecnologia de plasma, ja que modifica les propietats superficials de sòlids ràpidament i netament i sense generar cap tipus de residu. A més, aquest tipus de tecnologia és fàcilment adaptable als processos de materials a nivell industrial.

Els materials de naturalesa polimèrica presenten un gran interès des del punt de vista industrial, ja que constantment es demanen nous materials per a aplicacions especials que tinguen una versatilitat tant de disseny, densitat, preu i propietats com facilitat de transformació. En aquesta família de materials es troben els ionòmers, copolímers que contenen en la seva estructura càrregues iòniques (generalment de liti, sodi o magnesi). Aquests ionòmers posseeixen òptimes propietats mecàniques amb gran flexibilitat i durabilitat. A més a més, tenen bona processabilitat, es poden processar pels mètodes de conformament utilitzats per als termoplàstics, extrusió i injecció. El major inconvenient que presenten enfront de les demandes tecnològiques és la seva baixa adherència, tant en les unions amb altres materials o en imprimacions, ja que presenten valors baixos d'energia superficial. Per això es un tractament superficial previ a ser utilitzat.

En aquest estudi s'ha utilitzat la tècnica de plasma atmosfèric per modificar les propietats superficials de làmines d'un ionòmer amb ions de sodi (Na^+). Els efectes d'aquest tractament en la seva superfície s'han quantificat mitjançant mesures d'angle de contacte, espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier amb reflectància total atenuada (FTIR-ATR), microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microscòpia de força atòmica (AFM). També s'han determinat quins paràmetres del procés influeixen en la uniformitat i l'homogeneïtat de la superfície tractada. D'altra banda, s'ha realitzat un estudi sobre la força màxima de pelat en T i pelat en cisalla d'unions adhesives ionòmer-policarbonat.

Els resultats mostren que el tractament amb plasma a baixes distàncies broquilla-substrat i baixes velocitats d'aplicació de plasma (condicions més agressives), milloren de gran manera la humectabilitat de les làmines de ionòmer. Això és a causa del mecanisme principal d'actuació del plasma, activació superficial per inserció d'espècies polars com es pot apreciar a la caracterització espectroscòpica, i al mecanisme físic de micro-abrasió de la superfície, augmentant la rugositat de les mostres tractades.

Després d'aquest estudi, podem concloure que el tractament amb plasma atmosfèric és un mètode interessant des del punt de vista industrial i mediambiental, ja que es tracta d'un procés de fàcil implantació productiva i no genera residus.

"Investigation of the mechanisms of surface modification in ionomers using atmospheric plasma technology"

SUMMARY

The chemical nature of the surfaces of solid substrates affects their behavior in industrial applications. Numerous techniques are known for performing a surface modification of these substrates, but in recent years research in new processes which modify the surface of the substrates without altering the general properties thereof (electric or thermal treatment) Have been proposed. One of the most interesting treatment from an industrial viewpoint is based on plasma technology, which modifies the surface properties of solids quickly and cleanly without causing any waste. In addition, such technology is easily adaptable to material manufacturing at an industrial level.

Materials of polymeric nature are of great interest from the industrial point of view, as they constantly demand new materials for special applications possessing both design versatility, density, price and ease of manufacturing properties. In this family of materials we detect ionomers, copolymers that contain ionic charges in their structure (usually lithium, sodium or magnesium). These ionomers have excellent mechanical properties with great flexibility and durability. In addition, they have good processability, ionomers can be processed by conventional methods used for thermoplastic materials (injection and extrusion). The biggest disadvantage of them for technological demands is its low adhesion, both in joints with other materials or primers, because ionomers have low surface energy values. Therefore it is necessary a surface treatment prior to being used.

In this study, we have used atmospheric plasma technique to modify the surface properties of sodium (Na^+) ionomer sheets. The effects of this treatment on its surface are quantified by contact angle measurements, Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflexion (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). At the same time, we have also determined which process parameters affect the uniformity and homogeneity of the treated surface. On the other hand, we have carried out a study of the maximum force in T peel and shear peel tests of adhesive bonds ionomer-polycarbonate.

Results show that the plasma treatment at low nozzle-substrate distance and low speed plasma application (more aggressive conditions) improve the wettability of the ionomer sheets. This is because the main plasma-acting mechanism, surface activation by insertion of polar species as seen in the FTIR-ATR assay, and the physical mechanism of micro-etching of the surface, increasing the roughness of the treated samples.

Finally, we conclude that the atmospheric plasma treatment is an interesting method from industrial and environmental point of view, because it is an easy implementation process and it doesn't generate waste.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	9
JUSTIFICACIÓN	19
I. INTRODUCCIÓN	21
I.1 INTRODUCCIÓN A LOS IONÓMEROS	23
I.1.1 IONÓMEROS	25
I.1.2 SÍNTESIS, TIPOS Y ESTRUCTURA MOLECULAR	27
I.1.3 MODELOS DE COMPORTAMIENTO IONOMÉRICO	30
I.1.4 USOS Y APLICACIONES	37
I.2 TECNOLOGÍA DEL PLASMA	42
I.2.1 INTRODUCCIÓN	42
I.2.2 TIPOS DE TECNOLOGÍA DE PLASMA	44
I.2.3 PLASMA ATMOSFÉRICO	47
I.3 TEORÍA DE LA ADHESIÓN	50
I.3.1 INTRODUCCIÓN	50
I.3.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS	52
I.3.3 MODOS DE FALLO	53
I.3.4 FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA	55
I.3.5 SOLICITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS	57
I.4 ESTUDIO BIBLIOMÉTRICO DEL ESTADO DEL ARTE	60
I.4.1 FUENTES DE INFORMACIÓN CONSULTADAS	60
I.4.2 FUNCIONES DE BÚSQUEDA UTILIZADAS	62
I.4.3 ANÁLISIS DE LA DOCUMENTACIÓN	65
I.4.4 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR AÑO DE PUBLICACIÓN	66
I.4.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR TIPO DE PUBLICACIÓN	68
I.4.6 PRINCIPALES GRUPOS DE INVESTIGACIÓN	69

I.4.7	TEMÁTICA REFERIDA.....	71
I.4.8	CONCLUSIONES.....	74
II.	OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....	77
II.1	OBJETIVOS.....	79
II.2	PLANIFICACIÓN.....	80
	FASE 1. INFLUENCIA DE LA DISTANCIA ENTRE TOBERA Y SUSTRATO EN LA HUMECTABILIDAD.....	80
	FASE 2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA HUMECTABILIDAD.....	81
	FASE 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS SUPERFICIALES EN MUESTRAS DE IONÓMERO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	82
	FASE 4. FORMACIÓN DE UNIONES ADHESIVAS.....	83
	FASE 5. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS.....	83
	FASE 6. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA.....	84
III.	EXPERIMENTAL.....	87
III.1	MATERIALES.....	89
III.1.1	POLÍMERO BASE.....	89
III.1.2	POLICARBONATO.....	90
III.1.3	LÍQUIDOS DE CONTACTO.....	91
III.1.4	ADHESIVO.....	91
III.2	PROCEDIMIENTOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	93
III.2.1	PREPARACION DE MUESTRAS.....	93
III.2.2	TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	94
III.2.3	FORMACIÓN DE UNIONES ADHESIVAS.....	94
III.3	TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.....	96
III.3.1	TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	96
III.3.2	GONIÓMETRO ÓPTICO Y CÁLCULO DE ENERGÍAS SUPERFICIALES (SSE).....	99
III.3.3	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR) ...	101
III.3.4	ANÁLISIS ELEMENTAL (CHNS).....	103

III.3.5	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	104
III.3.6	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	105
III.3.7	MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	106
III.3.8	LUPA ESTEREOMICROSCÓPICA	107
III.3.9	ENSAYOS DE DUREZA SUPERFICIAL MEDIANTE “EL MÉTODO DE REBOTE” O MÉTODO ESTÁNDAR PARA PRUEBA DE DUREZA EQUOTIP EN MATERIALES	108
III.3.10	ENSAYOS DE TRACCIÓN.....	109
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	115
IV.1	CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS IONÓMEROS	117
IV.1.1	PROPIEDADES MACROSCÓPICAS	118
IV.1.2	ANÁLISIS ESTRUCTURAL	123
IV.1.3	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	129
IV.1.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	133
IV.2	ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DE LÁMINAS DE IONÓMERO DE SODIO	135
IV.2.1	INTRODUCCIÓN.....	135
IV.2.2	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DE LA SUPERFICIE DE IONÓMEROS	135
IV.2.3	ESTUDIO DE LOS CAMBIOS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.	145
IV.2.4	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE ACTIVADA.	154
IV.2.5	INFLUENCIA DE LA TEMPRATURA SOBRE LA HUMECTABILIDAD DE LA SUPERFICIE DEL IONÓMERO	160
IV.2.6	ESTUDIO DE LOS ÁNGULOS DE AVANCE Y RETROCESO EN FUNCIÓN DE LA INCLINACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL IONÓMERO DE SODIO.....	166
IV.2.7	CONCLUSIONES PARCIALES.....	172
IV.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS POLICARBONATO-IONÓMERO DE SODIO TRATADO CON PLASMA.....	175
IV.3.1	INTRODUCCIÓN.....	175
IV.3.2	OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE NEOPRENO	175

IV.3.3	ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LÁMINAS DE IONÓMEROS DE SODIO MEDIANTE ENSAYOS DE PELADO (PELADO EN T Y PELADO EN CIZALLA).....	179
IV.3.4	ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS.	185
IV.3.5	CONCLUSIONES PARCIALES.....	189
V.	CONCLUSIONES.....	191
	RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y SUPERFICIAL DE LOS IONÓMEROS DE PARTIDA.	193
	RESPECTO A LA MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL IONÓMERO DE SODIO Y LA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	195
	RESPECTO A LAS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE UNIONES ADHESIVAS POLICARBONATO-IONÓMERO PREVIAMENTE MODIFICADO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	197
	CONCLUSIONES GENERALES.....	199
VI.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	201
VII.	REFERENCIAS.....	205
VIII.	ANEXOS.....	219
	ÍNDICE DE TABLAS.....	221
	ÍNDICE DE FIGURAS.....	224

JUSTIFICACIÓN

El consumo de materiales poliméricos ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a las ventajas que presentan en comparación con otro tipo de materiales (ligereza, resistencia a la corrosión, económicos, buenos acabados, resistencia química, fácil procesado, versatilidad, etc., numerosos sectores industriales, entre los que se encuentran los que son altamente altamente tecnológicos: automóvil, transporte, ocio, etc., requieren el desarrollo de materiales con más altas prestaciones y calidad.

Los materiales poliméricos, en general, presentan pobres propiedades de mojabilidad que repercuten de forma negativa en los procesos de unión o adhesión con otros materiales, por lo que limita sus campos de aplicación. La demanda real de los sectores industriales de transformación de materiales poliméricos, es el desarrollo de técnicas que mejoren esta carencia frente a su mojabilidad.

Actualmente existen técnicas de modificación superficial, tanto mediante métodos químicos como físicos, que activan la superficie de los materiales poliméricos favoreciendo su comportamiento frente a la adhesión y, por lo tanto, mejorando sus procesos de conformado. Tratamientos de activación superficial, como la abrasión mecánica (chorreado con arena), imprimación con silanos y tratamientos de plasma, se utilizan a nivel industrial para mejorar esta carencia de los polímeros.

Dentro de los materiales poliméricos, una de las familias que está viendo incrementada su demanda a nivel industrial son los ionómeros, y dentro de éstos, los ionómeros con cargas sódicas son de los plásticos que más se están utilizando por el conjunto de características que presenta. Por ello, en el presente estudio se optimizan las propiedades adhesivas de un ionómero de sodio, mediante la aplicación de la técnica de plasma atmosférico. En este trabajo se estudian los efectos del plasma atmosférico, en concreto, los parámetros de tratamiento para maximizar su efecto superficial en el polímero ionomérico.

Se ha escogido esta técnica, ya que está aportando beneficios muy claros que permiten reproducir las características de la adhesión en grandes cadenas productivas preservando, ante todo, los niveles de calidad diseñados. Es una técnica con alta flexibilidad a la hora de instalarla en procesos de producción industrial. No ralentiza el

proceso de producción, es segura y respetuosa con el medio ambiente, ya que no desprende contaminantes de ningún tipo en el ámbito de trabajo, evita la utilización de productos como puedan ser disolventes típicos en el tintado de piezas, fomentando así, los sistemas base/agua y evitando la emisión de hidrocarburos clorados que dañan potencialmente la capa de ozono.

Este tratamiento por plasma atmosférico se está aplicando cada vez más en sectores tan importantes como el del automóvil, el del juguete, envase, etc., que son sectores altamente tecnológicos en los que el consumo de los polímeros es cada vez más acusado.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 INTRODUCCIÓN A LOS IONÓMEROS

Los ionómeros son polímeros que contienen bajas concentraciones de unidades iónicas a lo largo de sus cadenas. En los últimos 20 años han sido objeto de un interés creciente por parte de la comunidad científica. La presencia de grupos iónicos en la estructura del polímero cambia sus propiedades radicalmente. Se producen incrementos en su módulo elástico y su viscosidad, se observan cambios de alto orden en su temperatura de transición vítrea y los coeficientes de difusión de dichos polímeros aumentan drásticamente. Estos son algunos de los cambios más generales que se producen en el polímero cuando se le somete a la presencia de grupos iónicos enlazados en la cadena polimérica. Debido a la baja constante dieléctrica de muchos polímeros orgánicos, los iones de los dipolos iónicos tienden a agruparse; este proceso de agrupación, sin embargo, es limitado, porque los grupos iónicos se encuentran enlazados covalentemente a la cadena orgánica. Muchas de las investigaciones que se han realizado sobre este tipo de materiales se han centrado en la determinación del grado de asociación, de la estructura de los grupos iónicos, los factores limitantes y la relación entre la estructura molecular y las propiedades resultantes del material ^{1, 2}.

Paralelamente a estas investigaciones, se han realizado otras dedicadas a las aplicaciones que pudieran tener estos ionómeros, y de hecho se han encontrado un amplio abanico de posibilidades para ellos.

En los últimos años los polímeros han alcanzado una posición envidiable como los materiales que mayor volumen de producción poseen, superior al volumen de los materiales metálicos y cerámicos juntos. El asombroso ascenso en la producción y utilización de polímeros se debe a dos avances logrados en su síntesis, que son, la posibilidad de creación de estructuras moleculares específicas para una aplicación en concreto, ya que son bien sabidas las relaciones entre la estructura del polímero y sus propiedades, y una mejor comprensión de cómo usar los procesos de conformado como una herramienta para desarrollar las características morfológicas como resultado de la obtención

de las propiedades deseadas. Sabiendo esto es normal que los polímeros realmente se hayan convertido en los materiales de ingeniería por excelencia.

En el campo de los polímeros, científicos e ingenieros están siempre buscando cómo modificar y cómo mejorar las propiedades de los polímeros sintéticos para usarlos en aplicaciones cada vez más específicas y más altamente tecnológicas. Con este fin se estudia la naturaleza polimérica, para conocer cómo diseñar las moléculas poliméricas para necesidades específicas. Un excelente ejemplo sobre esto, es el uso de enlaces no covalentes (iónicos, puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals) en lípidos, proteínas y ácidos nucleicos, donde los enlaces no covalentes actúan tanto intra como intermolecularmente, y se controla precisamente la estructura y las funciones del sistema completo. La utilización de enlaces iónicos, en particular en materiales poliméricos ha atraído un gran interés en los últimos años, puesto que las interacciones iónicas ejercen una fuerza similar en la estructura y las propiedades de estos polímeros sintéticos¹⁻³.

Las aplicaciones actuales de los ionómeros son muy variadas. Una de las más utilizadas es el uso de ionómeros perfluorados como membranas de células cloro-álcali; los ionómeros han mostrado un espectacular éxito al utilizarlos como sistemas de filtración, la gran potencia generada por estas células se produce gracias a la utilización de este tipo de membrana⁴⁻⁶. Las interacciones iónicas pueden ser usadas para modificar las propiedades de los termoplásticos, cuyo ejemplo más notable es el copolímero de ácido metacrílico y etileno, que puede ser neutralizado según el grado que se desee para afinar sus propiedades⁷⁻¹⁰. La aplicación más común de este tipo de material es la de envase y embalaje, debido a sus altas propiedades de resistencia y permeabilidad. Además, numerosas aplicaciones están siendo estudiadas exhaustivamente; aplicaciones elásticas, como el caucho, usado como termoplástico elastómero con alto grado de elasticidad, aplicaciones de modificación de las propiedades reológicas y fluidizantes, aplicaciones como agente compatibilizante en mezclas de polímeros, y una multitud de aplicaciones más que aún no han sido explotadas³.

En vista del alto nivel de interés que han suscitado los ionómeros, no es una sorpresa encontrar numerosas publicaciones, de todos los tipos, relacionadas con este apasionante tema.

I.1.1 IONÓMEROS

Generalmente, un ionómero es un polímero que contiene iones, es cualquier polímero con grupos iónicos, denominado también polielectrolito. En primer lugar un ionómero es un copolímero formado por unidades repetitivas no iónicas y pequeñas cantidades de unidades repetitivas conteniendo iones. Los grupos iónicos constituyen entre el 5 y el 20% del polímero ^{1, 11, 12}.

Las atracciones iónicas que se manifiestan, ejercen una gran influencia en las propiedades del polímero. En un ionómero, las cadenas no polares se encuentran agrupadas y los grupos iónicos polares se atraen entre sí. Los grupos iónicos tienden a agruparse, pero dado que se encuentran unidos a la cadena polimérica no pueden mantenerse de esa forma (Figura 1). Esto permite que los ionómeros termoplásticos se comporten de modo similar al de los polímeros entrecruzados o a los copolímeros en bloque ¹¹.

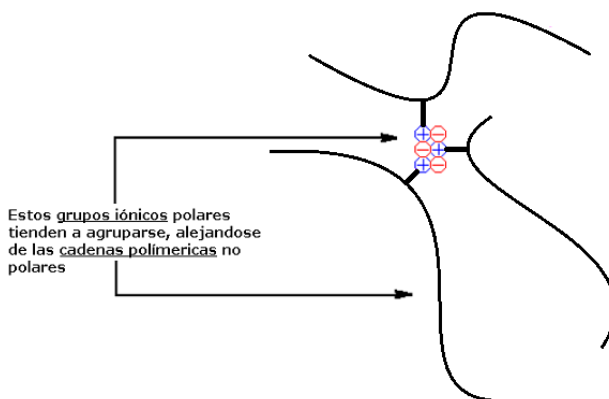


Figura 1. Esquema del establecimiento de interacciones iónicas entre diversas cadenas de ionómeros.

Los ionómeros no son polímeros entrecruzados, sino un tipo de termoplástico llamado de entrecruzamiento reversible. Cuando se calientan, los grupos iónicos dejan de atraerse y las cadenas comienzan a moverse libremente. A medida que la temperatura aumenta, las cadenas se mueven más rápido y los grupos ya no pueden quedarse en sus posiciones iniciales. Esto hace que el polímero adquiera las propiedades de un elastómero y la facilidad de procesado de un termoplástico (Figura 2). Estos ionómeros son conocidos en varias ocasiones como elastómeros termoplásticos^{3, 13}.

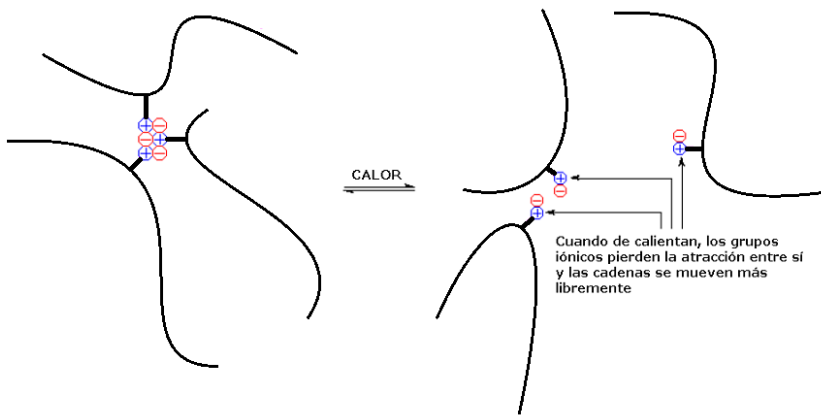


Figura 2. Esquema del proceso de separación-rotura de las interacciones iónicas por efecto de la temperatura.

La distribución de las cargas iónicas en las macromoléculas presenta una variable importante, las partículas iónicas pueden ir distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica, o más o menos posicionadas regularmente en la cadena principal, así como puede presentarse en grupos en segmentos del copolímero; esto dependerá de la naturaleza del grupo iónico.

Los iones más comúnmente utilizados en este tipo de materiales son los iones de sodio (Na), iones de litio (Li) e iones de magnesio (Mg), y los comonómeros más comunes son etileno y estireno¹¹.

En este estudio se ha dispuesto de tres muestras de material ionomérico de etileno copolimerizado con ácido metacrílico que contiene iones de sodio.

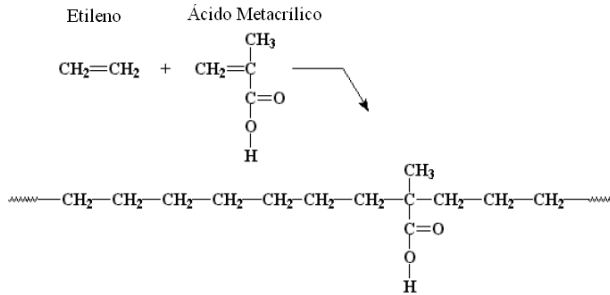


Figura 3. Esquema de la formación de un copolímero de etileno y ácido metacrílico.

Cuando se polimeriza el etileno con trazas de ácido metacrílico, se obtiene un copolímero de ambos monómeros (Figura 3). En su mayor parte es polietileno con una unidad repetitiva de ácido metacrílico. Si se neutraliza el ácido con un hidróxido (IOH), se obtendrá una sal iónica, en este caso una sal sódica (Figura 4), dando lugar al correspondiente ionómero.

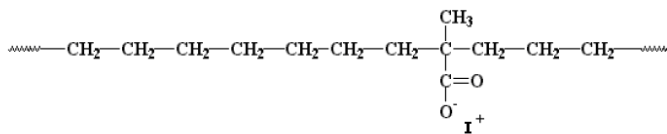


Figura 4. Esquema de la neutralización de los grupos carboxílicos derivados del ácido metacrílico mediante un hidróxido.

I.1.2 SÍNTESIS, TIPOS Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Tal como se ha explicado anteriormente, un ionómero es la mezcla de dos copolímeros, que se neutraliza con una sal iónica. La naturaleza de estos

compuestos se atribuye a las fuerzas iónicas que actúan en las moléculas. Estas fuerzas se pueden modificar de forma que se alteren las propiedades finales del ionómero, dejando un material muy versátil dependiendo del uso que se le quiera dar ^{2, 3, 11}.

Muchos autores ¹⁴⁻¹⁶ consideran que puede ser difícil realizar una clasificación de los ionómeros. Por eso coinciden en que el rol de las uniones iónicas depende de la naturaleza, de la estructura central del polímero y de la distribución de los grupos iónicos.

La geometría de la 'columna vertebral' de los ionómeros siempre suele estar dispuesta en forma de moléculas lineales, de las cuales surgen ramificaciones que suelen tener forma de cadenas injertadas en los 3 planos dimensionales. Entre esas cadenas se encuentran enlazados los grupos iónicos. Normalmente se suele definir que existe un grupo iónico por mol de polímero, generalmente los ionómeros contienen un máximo de un 15-20% de grupos iónicos.

Dependiendo de la naturaleza de los grupos iónicos enlazados a las cadenas poliméricas, los ionómeros normalmente se dividen en cationómeros, anionómeros y anfólitos, que contienen ambas clases de grupos, catiónicos y aniónicos.

La distribución de las cargas iónicas en las macromoléculas es una variable muy importante. De hecho, las cargas iónicas suelen distribuirse al azar a lo largo de las cadenas poliméricas, o a través de la red polimérica, o pueden estar más o menos todos los grupos regularmente posicionados en ellas ^{3, 11, 17}. Esto hace que se escoja un criterio simple a la hora de organizar los ionómeros, que son:

- o Ionómeros con grupos iónicos distribuidos al azar (*random ionomers*).
- o Ionómeros con grupos iónicos distribuidos regularmente.

La subdivisión en estas dos categorías muestra las diferencias en la arquitectura molecular, la naturaleza y el contenido de los grupos iónicos.

En cuanto a los ionómeros con grupos iónicos distribuidos al azar (*random ionomers*), estos se dividen en 3 grupos principales.

Un primer grupo correspondiente a los polímeros que contienen grupos de cargas aniónicas, llamados *anionómeros*, estos polímeros consisten generalmente en estructuras de polivinilo y polidienos^{14-16, 18}.

El segundo grupo corresponde a los polímeros que contienen cargas catiónicas en su estructura, también llamados *cationómeros*. Son considerados la clase de materiales menos importante desde un punto de vista práctico. Esto viene reflejado en la escasez de artículos que se han encontrado respecto a este tipo de material. La versatilidad de los cationómeros destaca en la utilidad del proceso de polimerización, puesto que es sencillo y sin demasiadas complicaciones¹⁵. Generalmente los cationómeros suelen incluir en su composición sales cuaternarias de amonio, sulfonio y fosfonio.

El tercer grupo dentro de los ionómeros distribuidos al azar es el grupo de los poliamfolitos y los zwitterionómeros. Estos contienen restos tanto de cargas positivas como cargas negativas en su estructura. El método típico de síntesis de estos materiales es la copolimerización de radicales libres de varios pares de monómeros ácidos y básicos¹⁹. Un importante grupo de monómeros que contienen cargas opuestas en la misma molécula son los que se preparan mediante la reacción de un monómero de vinilo que contiene un grupo amina con un anillo sulfónico. Un método eficiente para la síntesis de los poliamfolitos consiste en la polimerización de co-monómeros que contienen pares iónicos con monómeros no cargados. Los comonómeros cargados son el resultado de la mutua neutralización entre monómeros ácidos y básicos. El uso de comonómeros cargados con pares iónicos garantiza que haya un contenido equivalente de cargas cuando los comonómeros se polimerizan con los monómeros no cargados^{14, 18, 20}.

En cuanto a los ionómeros con grupos iónicos distribuidos regularmente, poseen un contenido en grupos iónicos del 10-15 mol%. La asociación iónica que se produce en un medio de baja constante dieléctrica es impedida por el enmarañamiento de la cadena polimérica principal y por la colocación de los grupos asociados. Esto da lugar a una red de cadenas poliméricas mal

definidas, que pueden afectar fuertemente a la formación de los agregados iónicos, cuya estructura aún se encuentra en estudio.

I.1.3 MODELOS DE COMPORTAMIENTO IONOMÉRICO

En 1970, se descubrió que los iones dispersos en un medio de baja constante dieléctrica formaban agregados iónicos entre ellos ^{21, 22}. Estos agregados son unas de las principales características en el estudio de los ionómeros, y son la base fundamental en el estudio de su morfología. Los agregados iónicos también llamados '*multiplets*' ²², con frecuencia dan lugar a un pronunciado pico en una pequeña región de su perfil de difracción de rayos X ^{23, 24}. La especie iónica tiene un alto número atómico, lo que les da una dispersión de alta densidad electrónica ^{21, 22}. Desde la aparición del primer artículo, publicado en 1968 ²⁴, donde se comprobó la aparición del "pico ionomérico" de un ionómero de etileno, una amplia gama de estudios han confirmado la existencia de dicho pico en la mayoría de ionómeros, realizados los ensayos en condiciones específicas. Sin embargo, la interpretación de este "pico ionomérico" no es tan sencilla, y ha supuesto un desafío teórico, como consecuencia de los diferentes modelos que se han propuesto. Entre ellos, dos modelos basados en la morfología de los ionómeros, los llamados modelos de Eisenberg-Hird-Moore (EHM), desarrollados a continuación.

En 1973, el modelo de esferas rígidas (*Hard Sphere model*) propuso que el "pico ionomérico" se atribuía a la distancia entre los agregados iónicos, con el contraste proporcionado por la diferencia en la densidad de electrones entre dichos agregados y la cadena de hidrocarburo ²⁵. Los centros de dispersión fueron considerados como puntos de un entramado semicristalino. En 1983, se propuso un modelo más refinado ²⁶; se trataba del modelo de esferas rígidas. En este modelo los *multiplets* tenían un orden como lo podía tener un elemento líquido, y la distancia de máximo acercamiento entre ellos se regía por el grosor de una capa de cadenas poliméricas que había entre cada *multiplet*.

Otra interpretación que surgió en 1974, fue el modelo núcleo-carcasa (*Core-Shell model*). Se observó en un ensayo de difracción de rayos X (SAXS), que el “pico ionomérico” fue expuesto como el resultado de la medida de las distancias entre partículas ²⁷. En este modelo, un núcleo de radio iónico de 1 nm estaba rodeado por una carcasa de material hidrocarbonado (polimérico) que no contenía grupos iónicos, y, a su vez, esta carcasa se encontraba rodeada por otra de material polimérico cuyos contenidos iónicos eran máximos. En contraste con el modelo de esferas rígidas, el modelo núcleo-carcasa sugería que la distancia entre dos regiones ricas en iones, es decir, el núcleo y la cubierta exterior, daban lugar al máximo del “pico ionomérico”. Este modelo fue finalizado en 1980. Se encontró que los perfiles de SAXS de ionómeros de etileno dependían de la elongación de la muestra, y por lo tanto, se postuló que el núcleo iónico no podía ser esférico, sino que debía de ser laminar ²⁸.

Por último, el modelo de Eisenberg-Hird-Moore (Modelo EHM) o modelo *multiplet/cluster*, que incluía tanto las características morfológicas como las mecánicas, está basado también en la existencia de agregados o grupos iónicos en las cadenas poliméricas, es decir *multiplets* ²³. En el modelo EHM se supone que los picos del perfil SAXS son el resultado de la dispersión entre partículas ^{25, 26}.

Los agregados iónicos primarios consisten en varios pares de iones, y su tamaño está limitado por una serie de factores ²¹. El factor más importante es el efecto estérico de los segmentos de la cadena polimérica contigua al par iónico, que no puede salir de la cadena cuando se forman los grupos iónicos. Este efecto, que lleva al límite máximo el tamaño del agregado, surge del hecho de que cada par de iones se une a través de enlaces primarios a una cadena polimérica, y que todos los grupos iónicos deben estar dentro de un *multiplet*, mientras que los segmentos orgánicos del polímero deben permanecer fuera de dicho *multiplet*.

Naturalmente, existen otros factores que también influyen en el tamaño de los *multiplets*, tales como el tamaño de los pares iónicos ²⁹, la constante dieléctrica del polímero ³⁰, la distancia entre un grupo iónico y una cadena

polimérica ³¹ y un ión libre ^{31, 32}. Por ejemplo, los pares de iones pequeños conectados a una red polimérica troncal llevarían a la obtención de *multiplets* pequeños, mientras que los pares de iones unidos a una cadena polimérica flexible se esperaría que formasen *multiplets* grandes. Si la constante dieléctrica del polímero fuera lo suficientemente alta, como es el caso de los polifosfatos, los iones podrían ser sulfatados, y por ende no se podrían formar *multiplets*. En el caso de los ionómeros de poliestireno, en los que se une un grupo iónico, siempre lo hace en la posición para-, con el fin de dejar el anillo bencénico en el lado opuesto al grupo en la cadena. El efecto de la distancia entre el grupo iónico y la cadena polimérica en el tamaño del *multiplet* fue estudiado mediante la técnica SAXS ³¹. Se muestra en la Figura 5, las relaciones entre el radio total de los ionómeros de alquilo que contienen un 7,5 mol% de iones, el número de átomos de carbono en la cadena a la que está unido dicho grupo o agregado, el número de pares de iones por grupo y la distancia de Bragg. Se observa que la distancia de Bragg (distancia entre agregados) es una función lineal del número de átomos de carbono. El número de pares de iones por agregado puede ser calculado para ionómeros que contienen cadenas de 2, 6 y 11 carbonos, siendo 2, 37, y 60 pares de iones, respectivamente. En la Figura 5 también se muestra que el radio de los agregados iónicos aumenta linealmente a medida que se aumenta la longitud de la cadena polimérica, se usa una extrapolación a un valor de unos 0.4 nm para el sistema cesio-metacrilato. En el caso del ionómero que contiene una cadena alquílica de 11 átomos de carbono, el radio del agregado es de 1,1 nm

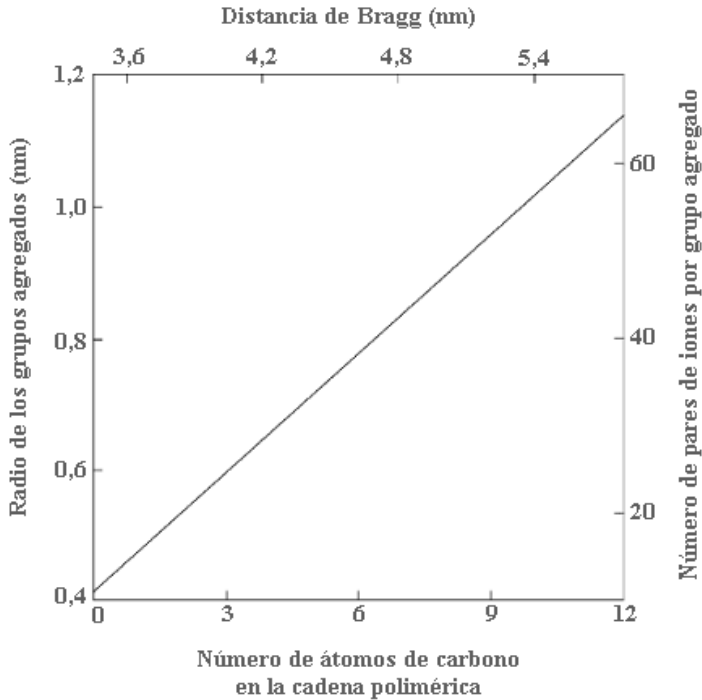


Figura 5. Relación entre el radio de los iones agregados, el número de átomos de carbono en la cadena, el número de pares de iones por grupo agregado y la distancia de Bragg en ionómeros. Adaptado de A. Eisenberg²³.

Otro ejemplo es el caso de los ionómeros de P(S-co-MANa) (copolímero de estireno y metacrilato de sodio) y P(S-co-SSNa) (copolímero de estireno y sulfato sódico), cada par de iones del *multiplet* tienen un par de cadenas que se enlazan con ellos. Así, los *multiplets* esféricos, consistentes en varios grupos iónicos, se entrecruzan físicamente con varias cadenas. Una característica novedosa del modelo EHM es la movilidad reducida de las cadenas poliméricas en las inmediaciones de los *multiplets*²³. Las cadenas procedentes de los *multiplets* verán restringida su movilidad, disminuyendo su movimiento a medida que la distancia entre los segmentos de la cadena polimérica y los *multiplets* aumenta^{33, 34}. Debido a que las cadenas están ancladas firmemente a los *multiplets*, su movilidad alrededor de estos es considerablemente más baja que la de las cadenas de polímeros no iónicos. Existen otros mecanismos

que afectan a la movilidad de las cadenas poliméricas, como pueden ser: la vinculación directa entre *multiplets* vecinos a través de las cadenas, esperando que dichas cadenas actúen bajo tensión, provocando la disminución de la movilidad de esta cadena; el desplazamiento de las cadenas poliméricas también afectaría a su movilidad, pudiendo ocurrir una aglomeración de las cadenas que redujera drásticamente la movilidad ³⁵. Por lo tanto, con las consideraciones de los tres mecanismos mencionados anteriormente, se podría esperar que las cadenas en las proximidades de los *multiplets* no se movieran con la misma facilidad como las cadenas de polímeros no iónicos ^{34, 35}. Las restricciones de movilidad de dichas cadenas poliméricas se ha estudiado utilizando la resonancia magnética nuclear, técnicas mecánico-dinámicas, y otros métodos ³⁶⁻⁴⁰.

El modelo EHM postula que el espesor de la capa de movilidad reducida es del orden de la longitud de la cadena polimérica (por ejemplo, aproximadamente 1 nm para el poliestireno). Así, el tamaño de la región de movilidad reducida de un material como el *multiplet* es del orden de 3 nm o menos (Figura 6). Sin embargo, en una cierta área crítica, probablemente de rango entre 5-10 nm, puede exceder en un polímero de su propio valor de transición vítrea, y por lo tanto, el tamaño de la región de movilidad reducida de unos 3 nm será demasiado pequeña para mostrar el resultado de dicha transición vítrea.

A medida que aumenta el contenido de iones, el número de *multiplets* también aumenta, y las regiones de movilidad restringida empiezan a solaparse. Como resultado, los tamaños de estas regiones empiezan a ser lo suficientemente grandes como para superar el valor umbral para un comportamiento de fases independientes. Estas grandes regiones de movilidad reducida se denominan clusters ²³. Este solapamiento de regiones de movilidad reducida da lugar a la aparición de una segunda temperatura de transición vítrea T_g a temperaturas mayores a la T_g normal. A medida que se aumenta el contenido iónico, las regiones de los clusters aumentan y se vuelven continuas por todo el polímero.

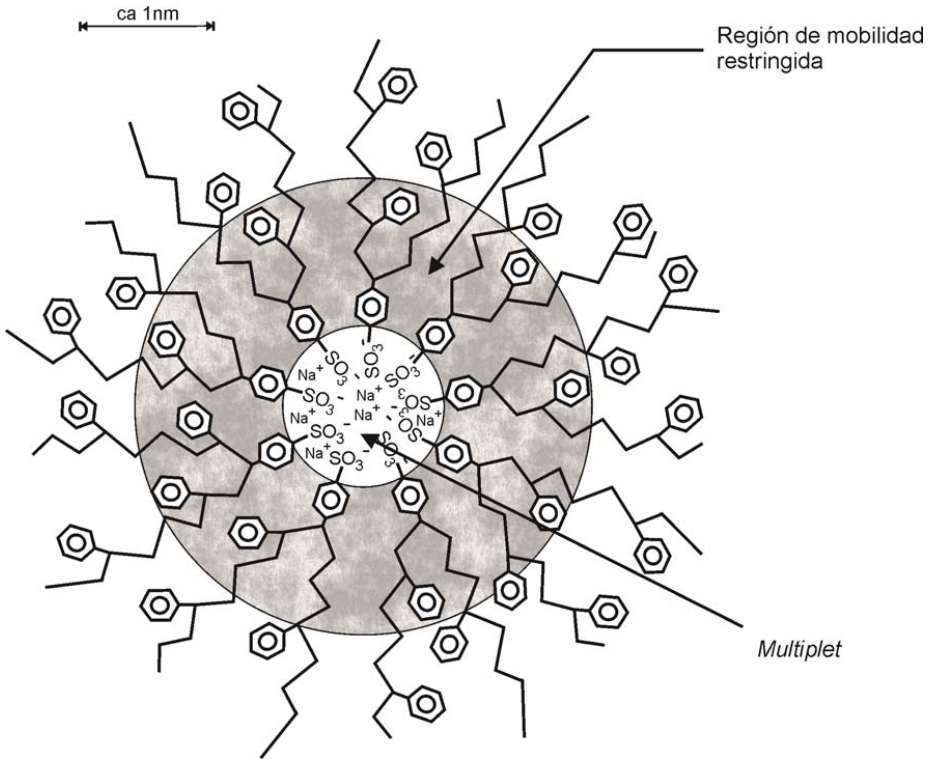


Figura 6. Esquema representativo de un multiplet y su región de movilidad restringida en un ionómero de P(S-co-SSNa). Adaptado de G. Tsagaropoulos³⁹.

Aparte de los tres modelos descritos en esta sección, hay propuestos muchos otros modelos y morfologías menos comentadas en las investigaciones realizadas^{24, 28, 41-46}.

La síntesis de los polímeros que contienen iones (ionómeros) se realiza generalmente mediante dos métodos

- (co)polimerización de monómeros iónicos.
- Modificación química de polímeros ionogénicos.

La polimerización directa o copolimerización de monómeros cargados a menudo resulta poco práctica debido al efecto nocivo de las cargas eléctricas en el proceso de polimerización. Por regla general, las moléculas vecinas a las cargas iónicas pueden ejercer una influencia significativa y considerable en la

composición y la estructura de los polímeros sintetizados por estos dos métodos.

En realidad, los procesos de síntesis de polímeros iónicos, se basan en la distribución de dichas cargas iónicas, de forma que ofrecen la oportunidad de una distribución óptima para poder utilizar estos ionómeros en campos/aplicaciones específicas. El debate que envuelve a estos materiales empieza cuando se piensa que son polímeros 'clásicos', con una distribución aleatoria de las cargas iónicas cuando se sintetizan, pero se observa que los más recientes trabajos de síntesis de este tipo de materiales presentan una estructura y composición precisa, como "hechas a medida". El estudio de la ingeniería de los ionómeros es un prerrequisito para el uso de estos materiales en aplicaciones altamente tecnológicas^{47, 48}. También se ofrecen modelos para averiguar los mecanismos relacionados con las interacciones iónicas en los ionómeros¹⁷, con el objetivo principal de imitar las estructuras más simples de los polímeros. Los ionómeros han sido desarrollados de tal forma que los investigadores han entendido la importancia de la interacción de las fuerzas iónicas, enlaces de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas en los sistemas naturales, de manera que se pueden utilizar estos conceptos a la hora de diseñar nuevas familias de materiales orgánicos⁴⁹⁻⁵¹.

Últimamente está creciendo el interés comercial en este tipo de materiales; esto proporciona un incentivo para estudiar sus interacciones iónicas y la libre asociación en mayor profundidad, lo que permitirá un mejor esfuerzo de comprensión y control de las propiedades de dicho polímero, tanto en aspectos moleculares como en los niveles más altos de organización^{50, 52}.

Hasta aquí, se recogen los métodos más comunes de síntesis y caracterización molecular de los ionómeros, centrándose en los métodos más importantes. Es bien conocido las capacidades que pueden tener en el campo de la ingeniería los polímeros con cargas iónicas, ya que presentan una mejora del material polimérico común, presentan la ventaja de poder crear una estructura molecular deseada eligiendo un tipo de proceso de síntesis específico, obteniendo así un material polimérico con mejores propiedades

mecánicas, eléctricas y químicas, que los materiales poliméricos comúnmente utilizados.

I.1.4 USOS Y APLICACIONES

Hoy en día, los ionómeros se usan en un amplio rango de aplicaciones. A continuación se describen algunas de las aplicaciones más interesantes de estos materiales. Los ejemplos que se han escogido son para fines ilustrativos, simplemente para indicar el alcance de las aplicaciones ^{12, 14, 27}.

Membranas

Una de las aplicaciones más importante que tienen los ionómeros es su uso como membrana superselectiva ^{42, 53-55}. El tipo de ionómero más utilizado en esta categoría de aplicaciones son los ionómeros perfluorados, por ejemplo, Nafion. Se trata de copolímeros de tetrafluoroetileno y un monómero perfluorado que contiene un grupo sulfonato al final de la cadena polimérica. Los ionómeros perfluorados permiten el transporte de agua y la difusión de cationes a altas velocidades. Debido a que el catión se encuentra en un entorno de aniones, los grupos sulfonatos unidos directamente a la espina dorsal del polímero limitan la difusión de aniones a través de la membrana. Desde que se supo que el politetrafluoroetileno poseía una alta estabilidad dimensional y térmica, se utilizó en la creación de ionómeros perfluorados para que estos también poseyeran estas características. Por lo tanto estos ionómeros se utilizan más en las industrias cloro-álcali, formando membranas ionoméricas que separan los compartimentos del cátodo y ánodo para el proceso de electrólisis del NaOH. El uso de estas membranas produce un ahorro en el consumo de la electricidad considerable, y produce NaOH puro.

Los ionómeros perfluorados también pueden usarse en pilas de combustible ^{55, 56}. En las pilas de combustible la energía generada a partir de

reacciones químicas se puede convertir en energía eléctrica, y por tanto las células de combustible pueden utilizarse como fuente de energía eléctrica. Se trata de una célula de combustible H_2/O_2 (combustible/oxidante), donde tiene lugar una reacción entre el cátodo y el ánodo, que se encuentran separados por un electrolito. Las reacciones electroquímicas entre el H_2 y O_2 , que tienen lugar en los electrodos, producen agua y electricidad. El electrolito de las células de combustible no debe contener líquidos corrosivos y ha de tener una alta eficiencia energética. Para tales células, los ionómeros se pueden usar tanto como membranas o como resinas de intercambio catiónico ⁵⁴. Los ionómeros perfluorosulfonados, como el Nafión, son idóneos para membranas celulares debido a su estabilidad térmica y dimensional. Sin embargo, el Nafión es demasiado caro para ser utilizado en pilas de combustible, por lo que se han estudiado formas de intentar producir otro tipo de membranas que emulen su comportamiento pero que sean menos costosas.

Plásticos

Los ionómeros han encontrado un sinfín de aplicaciones como plásticos, los cuales abarcan desde la pelota de golf, pasando por tapas de bolos, parachoques y molduras laterales del chasis de automóviles, partes de zapatos, tapones de botellas, y hasta carcasas de botas de esquiar. Entre ellas, quizá la aplicación más conocida es la de cubiertas de pelotas de golf ^{57, 58}. En general, se requieren dos propiedades para que un ionómero pueda actuar como plástico: resistencia y moldeabilidad. La mezcla de ionómeros de base de etileno neutralizados parcialmente con Zn y con Na cumple estos dos requisitos a la perfección. El moldeo por inyección puede utilizarse para realizar el recubrimiento de la pelota de golf. Además, mediante la mezcla de ambos ionómeros, uno neutralizado con Zn y otro neutralizado con Na, los problemas típicos de los ionómeros que contienen cationes individuales (como por ejemplo la rotura en frío en ionómeros que contienen Na y el problema de la baja elasticidad que poseen los ionómeros de Zn) se pueden resolver con eficacia. Otros ejemplos de aplicaciones de los ionómeros de base de etileno son los

materiales de embalaje, modificadores de impacto, modificadores de reología, modificadores para termoplásticos reforzados con fibra de vidrio y espumas ionoméricas.

Elastómeros

El Zn-EPDM se puede utilizar como un caucho auto-vulcanizado. La agregación de iones en estos ionómeros hace innecesario vulcanizar el polímero químicamente, a diferencia de los elastómeros normales. Estos ionómeros pueden usarse como materiales de revestimiento de techos ^{57, 59}. Dado que el material está reticulado termorreversiblemente, un cierto grado de fluencia es inevitable mientras que el ionómero se está utilizando, sin embargo, el problema de la ruptura puede evitarse. Este tipo de materiales asegura ventajas para el sellado de láminas de caucho a través del tratamiento térmico y para el reprocesado de ionómeros mediante simple calentamiento, para posteriormente ser moldeados.

Soportes para catálisis o catalíticos

Los ionómeros también se suelen utilizar como catalizadores. Los ionómeros perfluorados se han utilizado como catalizadores superácidos en varias reacciones ⁶⁰⁻⁶². Además, los agregados iónicos pueden servir como microrreactores, lo que implica una amplia gama de aplicaciones potenciales en esta área. Así, los iones activos o metálicos en las fases separadas de los ionómeros pueden utilizarse como catalizadores ⁵⁹. Por ejemplo, cuando varios gases se catalizan por los cationes en las aminas, hidruros y carbonilos, los cationes se pueden reducir, y se convierten en partículas metálicas que también pueden actuar como catalizadores ^{58, 59, 63-68}.

Fluidos de perforación

El poliestireno sulfonado y el sulfo-EPDM se han utilizado como fluidos de perforación ⁶⁹. El propósito del ionómero en esta aplicación es mejorar la propiedad de suspensión de varios agentes. Hay que recordar que en la operación de perforación, los fluidos de perforación están expuestos a condiciones de corte a muy altas temperaturas. Por lo tanto, se espera que los ionómeros mantengan en perfectas condiciones los productos y los elementos necesarios para ayudar a la perforación en esas duras condiciones. Además, los ionómeros presentan ventajas para poder aumentar la temperatura de aplicación de los fluidos de perforación a temperaturas mucho más altas que los polímeros no iónicos.

Recubrimientos para fertilizantes

La aplicación de los ionómeros como recubrimiento de fertilizantes agrícolas aumenta su eficacia, por ejemplo, mejorando las propiedades de liberación. Un ejemplo de ello es el ionómero de Zn sulfo-EPDM que se utiliza como material de recubrimiento de liberación lenta de fertilizantes ⁷⁰. Un disolvente polar volátil puede usarse para plastificar fertilizantes, causando una disminución significativa de la viscosidad de la solución, que, a su vez, permite una fácil pulverización de la solución de ionómero en los fertilizantes base urea. Al evaporarse el disolvente polar muy rápidamente, la agregación de los grupos iónicos produce una fina película de espesor uniforme y de alta resistencia a la temperatura. Usando esta idea, se pueden obtener diferentes patrones de liberación, en función del tamaño de las partículas de fertilizantes y el espesor de la película. Cuando los fertilizantes de urea están expuestos al agua, las moléculas de agua difunden a través de la capa de recubrimiento disolviendo las partículas de urea, dando como resultado un fuerte aumento de la presión osmótica del agua dentro de la capa de recubrimiento. A medida que la cantidad de agua aumenta y la presión sobre la capa de recubrimiento

aumenta, se alcanza un punto donde se produce un daño en dicha capa; entonces la solución de urea se libera a través de la grieta de la capa de recubrimiento. Debido a la variación del grosor medio de las capas de recubrimiento, la puesta en libertad de la solución de urea se produce a largos tiempos. Por lo tanto, la técnica de la capa ionomérica sobre las partículas de fertilizante permite que la cantidad apropiada de este último pueda liberarse en el momento en que más se necesite ⁷⁰.

I.2 TECNOLOGÍA DEL PLASMA.

I.2.1 INTRODUCCIÓN

El plasma es un gas ionizado que se caracteriza por su alta energía e inestabilidad y está compuesto de electrones, iones, fotones, átomos y moléculas de gas en cualquier estado de excitación. El nivel energético define el estado físico sólido, líquido o gaseoso. El estado del plasma, también denominado cuarto estado de la materia, constituye más del 99% del universo y presenta una carga eléctrica neta nula. Esto quiere decir que, en el plasma, existen idéntico número de componentes con carga positiva y con carga negativa. Los plasmas se crean por aplicación de energía en el gas constituido por estructuras electrónicas ordenadas y organizadas de las especies (átomos, moléculas), produciéndose así especies e iones excitados. Esta energía puede ser térmica, por corrientes eléctricas o por radiaciones electromagnéticas. Los componentes reactivos que contiene el plasma (iones, neutrones y radicales libres) se forman a partir de procesos de ionización, fragmentación y/o excitación producidos debido a colisiones de los electrones acelerados por el campo eléctrico con otros componentes presentes en el plasma. Durante el estado de plasma tienen lugar una gran variedad de reacciones de disociación y de recombinación, incluso para compuestos químicos sencillos⁷¹.

Dependiendo de la forma de actuar y de la potencia de trabajo, se pueden generar plasmas a bajas o altas temperaturas, correspondiéndose con plasmas fríos o térmicos, respectivamente. El amplio rango de temperaturas hace que la tecnología del plasma tenga muchas aplicaciones como: implantación de capas en superficies, eliminación de impurezas, tratamientos superficiales, síntesis química, etc., y puesto que la finalidad de la tecnología de tratamiento con plasma es actualmente su industrialización, se deben tener en cuenta las normas medioambientales, actualmente tan estrictas. Las técnicas de "plasma térmico" se extienden principalmente en la industria aeroespacial y la tecnología de "plasmas fríos" se aplica en microelectrónica, aunque su implantación es exclusivamente con equipos de vacío.

El tipo de modificación o reacción depende de:

- La naturaleza de los gases del plasma.
- Nivel de energía.
- La naturaleza del sustrato.

Los principales efectos fisicoquímicos que tienen lugar al tratar una superficie sólida ya sea textil, plástica, metálica, etc., mediante el plasma, son el *sputtering* o pulverización, abrasión o arranque de material (*plasma etching*), polimerización física o química y la modificación superficial, como se puede ver en la Figura 7 ⁷².

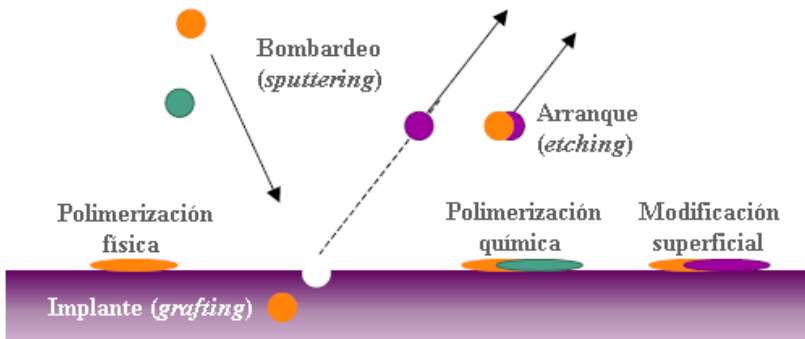


Figura 7. Representación esquemática de los efectos del plasma sobre una superficie.

La pulverización o *sputtering* se basa en el bombardeo intenso de un material o gas, ionizado gracias a las descargas eléctricas producidas entre dos electrodos, donde se pulverizan átomos en cascada que colisionan en la superficie del sustrato y que arrancan átomos del mismo creando una capa con una rugosidad determinada ⁷¹⁻⁷³.

El *plasma etching* se caracteriza por la existencia de un bombardeo menos intenso que en el *sputtering*. Debido al bombardeo se forman cráteres que aumentan la rugosidad y que depende fundamentalmente de la masa de los átomos proyectados y de la energía de proyección, no siendo de fácil obtención el grado de rugosidad del sustrato. En materiales metálicos se eliminan los contaminantes orgánicos de la superficie del sustrato realizando en

la misma una limpieza ⁷⁴. En el caso de polímeros, al ser enlaces más débiles, se produce la ruptura de enlaces covalentes presentes en las cadenas poliméricas de la superficie ⁷⁴⁻⁷⁶.

También mediante la plasma-polimerización, que consiste en introducir gases orgánicos en el plasma; se producen productos semejantes a polímeros sobre los sustratos que se encuentran en la cámara de reacción. En el proceso de plasma-polimerización, se puede hacer uso de cualquier gas monómero o vapor que contenga carbono o sílice. El plasma-polímero se formará a partir de segmentos ensamblados resultantes de la fragmentación del monómero bajo la influencia del plasma ⁷⁷⁻⁷⁹.

En la activación o funcionalización se reemplazan a escala superficial átomos por grupos altamente reactivos, cambiando la estructura de los materiales y su composición elemental en las primeras capas moleculares. La implantación de átomos es el proceso más importante del tratamiento con plasma ^{80, 81}.

Las moléculas de los gases, oxígeno y nitrógeno, interaccionan con los grupos químicos de la superficie del sustrato, creando grupos hidroxilo (-OH), carbonilo (-CO), carboxilo (-COOH), amino (-NH₂) y amido (-NHCO), que modifican las propiedades de su superficie de hidrofóbica a hidrofílica, incrementan la adhesión, la humectación y la biocompatibilidad, fenómenos difícilmente aplicables por métodos convencionales ^{82, 83}.

1.2.2 TIPOS DE TECNOLOGÍA DE PLASMA

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

- Descarga luminiscente "*glow discharge*".

En la tecnología de descarga luminiscente o "*glow discharge*" se trabaja en cámaras de vacío a presiones bajas que varían entre 0,1-1,0 mbar, cuyos resultados son uniformes en la superficie de los sustratos. Proporciona una

flexibilidad y reproducibilidad de todos los sistemas conocidos en la actualidad debido a la abundancia de especies reactivas como el oxígeno o el nitrógeno presentes en el aire. Estas especies reactivas inducen a la formación de radicales en las cadenas poliméricas que actúan como puente a la inserción de ciertos grupos en la superficie del polímero. El sistema utiliza una fuente generadora de corriente directa de baja frecuencia (50 Hz), Radiofrecuencias (40 kHz – 13,56 MHz) o Microondas (GHz). Se aplica sobre un par de electrodos o sobre series de electrodos que ionizan el gas existente, produciendo un estado de inestabilidad característico del tipo de gas aplicado ^{77, 84-87}.

- Descarga corona.

En el caso de la descarga corona se trabaja a presiones iguales o superiores a la atmosférica consiguiendo una alta activación de las superficies, aunque no tan homogénea como el sistema “*glow discharge*”. Se utiliza una fuente generadora de alto voltaje a baja frecuencia en forma de pulsos sobre un par de electrodos, que generan pequeñas descargas luminosas. Uno de los electrodos está en contacto con el sustrato. Su no homogeneidad y sus elevados niveles de energía en zonas puntuales hacen de su empleo una cuestión problemática en la mayoría de los casos, ya que se produce una degradación sobre la superficie tratada. Además, los efectos conseguidos (activación superficial y aumento de la humectabilidad en la superficie), no son tan duraderos como en otros procesos de plasma. Cuando un alto voltaje negativo se aplica a uno de los electrodos, la descarga se convierte en una corona de plasma negativa, haciendo que los iones positivos se aceleren a través del electrodo, y haciendo que los electrones secundarios sean emitidos y acelerados dentro de la corriente de plasma. En este movimiento se producen colisiones inelásticas entre electrones de alta energía y partículas pesadas, induciendo a la creación de especies químicas reactivas ⁸⁸⁻⁹¹.

- Descarga barrera dieléctrica.

Al igual que en el caso anterior para descarga por barrera dieléctrica la presión utilizada también es la atmosférica. La aplicación de este sistema supone un avance en cuanto a uniformidad con respecto a los tratamientos

corona. A diferencia de este último, uno de los dos electrodos está recubierto por un material dieléctrico y el voltaje aplicado es también en forma de pulsos, produciendo descargas de tipo luminosas^{92, 93}.

- Descarga a presión atmosférica.

Y finalmente el de descarga a presión atmosférica trabaja como el de descarga corona, aunque en este caso, los dos electrodos están internos en la boquilla y el plasma se acelera mediante una tobera, hasta llegar a contactar con la pieza. El sistema consiste en dos electrodos concéntricos a través de los cuales fluye el gas portador (aire comprimido). El alto voltaje, 100-150 V, activa el gas, ionizándolo. La baja fuerza del gas produce una descarga estable y un arco de transición. Este método produce una descarga con una superficie de acción de 2 mm de anchura entre los electrodos concéntricos de aluminio^{94, 95}.

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

En el primer caso, se realizan descargas a baja presión, en el que se puede introducir gases como nitrógeno u oxígeno para limpiar o activar las superficies. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que requieren potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción^{96, 97}.

Existen máquinas de plasma de vacío de grandes dimensiones para la aplicación industrial, con el inconveniente de que consiste en un tratamiento en discontinuo en el que la producción se ralentiza.

Por otro lado, el plasma atmosférico, produce descargas eléctricas a presión atmosférica o superior, donde se encuentran gran cantidad de componentes que desarrollan procesos de recombinación proporcionales a las colisiones entre moléculas⁹⁸⁻¹⁰⁰.

En todo caso, solo se han descrito las técnicas más utilizadas a nivel industrial, siendo el sistema de descarga a presión atmosférica objeto de

estudio en este trabajo de investigación, donde más adelante se detallarán los propósitos del mismo. Es por esto por lo que se va a detallar en mayor profundidad la técnica de plasma por descarga a presión atmosférica.

I.2.3 PLASMA ATMOSFÉRICO

Los plasmas atmosféricos, habitualmente, se generan mediante energía eléctrica. El campo eléctrico transmite energía a la nube electrónica creándose un mayor movimiento de las especies cargadas. Esta energía electrónica se transmite a otras especies neutras debido a las colisiones producidas. Estas colisiones siguen una ley de probabilidad y pueden dividirse en colisiones elásticas e inelásticas. En el primer tipo, no existe intercambio de energía interna con las especies neutras, pero aumenta ligeramente la energía cinética. En el segundo tipo, la energía electrónica es suficientemente alta para que las colisiones modifiquen las estructuras electrónicas de las especies neutras y el resultado de la creación de especies o iones excitados, debido a las colisiones, es ligeramente energético ¹⁰¹.

La mayor parte de las especies excitadas tienen un muy corto tiempo de vida, emitiendo fotones hasta llegar al estado fundamental. Las especies “metaestables”, además de estar en estado excitado, tienen un largo tiempo de vida, porque su descomposición en forma de radiación, no permite que salga de este respectivo estado, descomposición que solo puede ocurrir si existe una transferencia de energía debida a las colisiones ^{102, 103}.

El sistema mecánico consiste en hacer pasar el sustrato por la boquilla a una velocidad y distancia determinada. Dentro de la tobera se produce una descarga eléctrica controlada. Mediante un chorro de aire dirigido a la descarga se separan los componentes reactivos del arco voltaico y salen fuera mediante la tobera. La alta tensión necesaria para la generación del plasma permanece en el interior de la tobera ^{82, 104}.

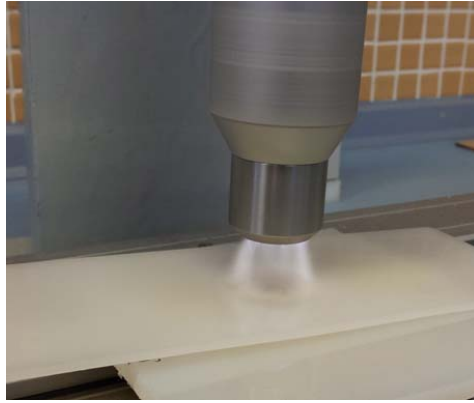


Figura 8. Fotografía del tratamiento superficial mediante una tobera con plasma atmosférico.

El tratamiento de plasma dota a las piezas de una estabilidad química mayor que otros tratamientos de mejora de la humectabilidad. Las piezas tratadas con plasma pueden almacenarse durante una semana o más en desecadores.

El principio en que se basa es producir la activación de la superficie del material con el fin de hacerlo más receptivo a tintas, adhesivos, capas protectoras y otros, y así estos podrán penetrar mejor en la superficie de la capa activada. Es un equipo limpio y fácilmente adaptable a procesos en línea, de coste relativamente elevado, no obstante los beneficios de su uso hacen que sea una técnica rentable, tanto desde el punto de vista técnico como económico ⁷¹.

Para hacer ver la importancia de este tratamiento se va a representar una serie de ejemplos de aplicación en sectores de la industria, que en muchos casos, son de gran importancia.

Esta técnica se utiliza en sectores como el del juguete, donde principalmente las poliolefinas, y otros materiales poliméricos tratados con plasma utilizan sistemas de coloración que son ecológicos, no tóxicos, evitando disolventes y metales pesados, utilizando para ello tintas en base acuosa.

El sector del envase también utiliza este tipo de tratamiento para la impresión en tapones, así como la industria médica lo utiliza para la impresión en materiales transparentes, como pueden ser, jeringuillas, tubos de ensayo, vasos de precipitados y otros utensilios médicos utilizados en laboratorios de investigación.

En el sector de la electrónica encuentra una de sus mayores aplicaciones en planchas, realizando microlimpiezas y activación de circuitos impresos antes de la aplicación del recubrimiento de conformación, así como muchas otras aplicaciones, como el tratamiento de DVD y CD para mejorar la adherencia de la capa ^{105, 106}.

Otras aplicaciones de la técnica son el desengrasado de las láminas de aluminio, producto de las grandes laminadoras de aluminio. La estuchería o cajas plegables de calidad es otra gran aplicación dentro del mundo del tratamiento por plasma, aunque se lleva el número uno el sector del automóvil, donde se tratan desde parachoques, salpicaderos, piezas del habitáculo, pegado de faros, hasta gomas de estanqueidad ^{107, 108}.

Al fin y al cabo, el pretratamiento se aplica a todo aquel proceso de pegado entre materiales de distinta naturaleza como pueda ser polimérico-metálico, polimérico-polimérico, cerámico-polimérico, etc. y limpieza de superficies, del tipo que sean.

Es destacable la aplicación del tratamiento a materiales poliméricos, materiales de elevado consumo industrial, como pueden ser las poliolefinas. Estos materiales se utilizan cada vez más en el sector del automóvil gracias a la mejora que aporta el tratamiento a la adhesión de estos con otros materiales poliméricos utilizados en el sector ¹⁰⁹.

Su objetivo es mejorar la adhesión de estas uniones y ello lo consigue al activar las mismas, insertando grupos funcionales que aumentan la energía superficial, la rugosidad o lo que es lo mismo la humectabilidad de las superficies.

I.3 TEORÍA DE LA ADHESIÓN.

I.3.1 INTRODUCCIÓN.

Un adhesivo se puede definir como una sustancia capaz de sujetar dos cuerpos mediante la unión de sus superficies. La junta de unión formada, parecida a un film o película, puede ser resistente a la tracción mecánica y a la agresión química y ser estable frente a la acción atmosférica, temperatura y tiempos de uso. Se llaman substratos o adherentes a los materiales que se pretende unir por mediación del adhesivo ¹¹⁰.

Se denomina adhesión al conjunto de interacciones físicas o químicas que tienen lugar en la entrecara adhesivo/adherente que dan lugar a la unión. La entrecara es una región de grosor finito (normalmente menor de 0,1 μm) formada entre dos fases diferentes y en la cual tanto la composición como la energía varían continuamente desde el seno de una fase al de la otra ⁸⁸.

La energía libre de superficie o energía superficial de un sólido permite determinar las interacciones físicas entre el mismo y otros sólidos, líquidos o gases. La energía libre de superficie ayuda a interpretar fenómenos como son la mojabilidad y adhesión entre otros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la entrecara entre la superficie del material y el medio que le rodea. Al contrario de lo que sucede con los líquidos, en un sólido no es posible la determinación directa de su energía de superficie debido a la falta de movilidad de sus moléculas, por lo cual se debe recurrir a evaluar las interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial ¹¹¹.

Una descripción termodinámica de los fenómenos de humectabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de medidas de ángulos de contacto. Existe un campo de fuerzas (presión) en la zona de la entrecara no homogéneo, en forma de gradiente perpendicular al plano de la interfase. Por el contrario, en el seno de cada fase, la presión es homogénea e isotrópica. Como consecuencia de ello, no hay

gasto neto de energía en el transporte reversible de materia dentro de una fase, pero sí lo hay cuando se crea una interfase debido al transporte de materia desde el seno de una fase a la zona de la entrecara ^{112, 113}.

Al trabajo reversible necesario para crear una unidad de área en la entrecara se le denomina tensión superficial. Por lo tanto, la entrecara se considera como un sistema termodinámico abierto que puede intercambiar con el medio, tanto materia como energía. En la fuerza de unión en la entrecara de contacto, tienen una especial relevancia las fuerzas físicas de atracción y adsorción (fuerzas de van der Waals). Dichas fuerzas son tanto mayores cuanto más íntimo sea el contacto del adhesivo con las zonas a unir, es decir, cuanto mayor sea la mojabilidad. Por lo tanto, la resistencia de la unión adhesiva depende en gran parte del ángulo de contacto y de la capacidad adhesiva de la superficie ¹¹⁴.

El grado de mojado, por tanto, es un factor determinante a la hora de seleccionar el adhesivo idóneo para una aplicación, ya que determina la tendencia de un sustrato a ser unido a otro. Un adhesivo mojará a un sólido cuando la tensión superficial de éste sea mayor que la de aquél, es decir, cuando el ángulo de contacto (θ) que forma una gota de adhesivo sobre el sólido es menor de 90° reflejado en la Figura 9 ^{110, 115}.

La medida del ángulo de contacto puede ser de tipo estático o dinámico. En la medida de ángulos de contacto estáticos el sistema, formado por un sólido y un líquido, se encuentra en reposo o en estado estacionario. A su vez, un sistema en reposo puede estar en equilibrio estable (en su estado de mínima energía), o en un equilibrio metaestable (separado del estado de equilibrio por barreras energéticas) ¹¹⁶.

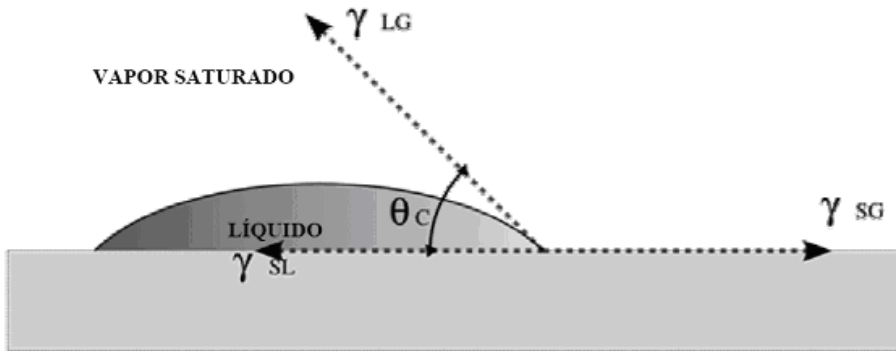


Figura 9. Representación esquemática ángulo de contacto de una gota de adhesivo sobre una superficie sólida.

I.3.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS.

Si se habla de las ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas, uno de los beneficios esenciales de estas es que no se distorsionan los componentes, como sucede al soldar. Otras ventajas de la adhesión estructural son: ^{114, 117}

- La unión adhesiva ofrece uniones de mayor rigidez en comparación con fijaciones mecánicas o soldadura por puntos, porque produce una unión continua en vez de hacerlo en un punto localizado, provocando una distribución tensional más uniforme sobre una superficie mayor.
- Una unión bien diseñada tendrá una gran capacidad de absorción de energía de choque, así como buenas propiedades de amortiguamiento de vibraciones y de ruido. La unión adhesiva se ha considerado como un proceso de bajo coste en términos de equipamiento.
- Los adhesivos actúan muchas veces como selladores, por lo que se utilizan para hacer estancas otras uniones mecánicas.
- Permite la unión de metales de diferentes propiedades electroquímicas, evitando fenómenos como la corrosión galvánica bimetálica. Por efecto

ocupacional, también evitan la entrada de agentes corrosivos como la humedad y el aire.

Sin embargo, estas uniones tampoco están exentas de problemas, existiendo algunas limitaciones del proceso tales como: ^{112, 113, 118}

1. Los actuales adhesivos de altas prestaciones son epoxis o sistemas basados en disolventes. Estos últimos pueden provocar problemas medioambientales ¹¹⁹.
2. Los adhesivos estructurales requieren en muchos casos una preparación superficial para obtener buenos resultados y también tiempos de curado por calor prolongados con el fin de lograr la resistencia a la manipulación y funcional.
3. Si se trata de polímeros, los adhesivos presentan una resistencia mecánica y térmica limitadas.
4. Las uniones adhesivas son difíciles de desmontar.
5. No existen ensayos no destructivos que garanticen la resistencia de la unión adhesiva.

I.3.3 MODOS DE FALLO.

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de:

- La adhesión, que ya ha sido definida con anterioridad como la fuerza de unión en las entrecaras de contacto entre dos materiales.
- La cohesión, que es la fuerza que prevalece entre las moléculas dentro del adhesivo, manteniendo el material unido y que incluye fuerzas de Van der Waals y enlaces entre las propias moléculas del polímero ¹¹³.

La adhesión entre un sustrato y un adhesivo es como la unión de eslabones, donde la unión rompe por el eslabón más débil (Figura 10).

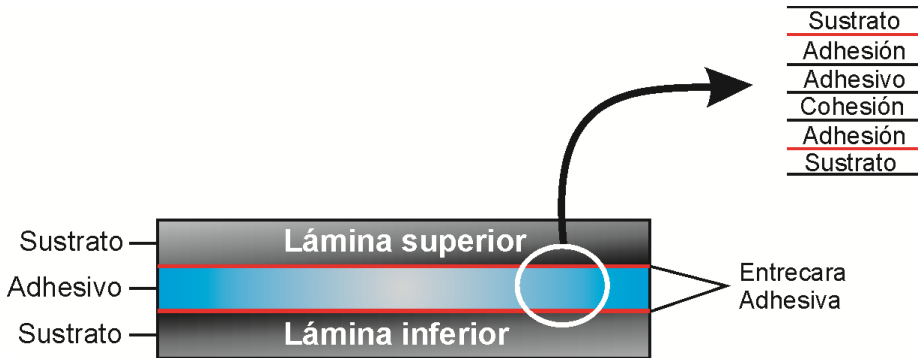


Figura 10. Representación esquemática de las fuerzas de cohesión y adhesión.

La adhesión de dos sustratos puede evaluarse simplemente realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva. Así, el fallo de una unión adhesiva puede ocurrir según tres posibles modos ^{116, 120}:

- **Separación por adhesión:** ocurre cuando la separación se produce en la entrecara sustrato - adhesivo.
- **Separación por cohesión:** la ruptura se produce en el adhesivo.
- **Ruptura de sustrato:** tiene lugar cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la entrecara sustrato – adhesivo.

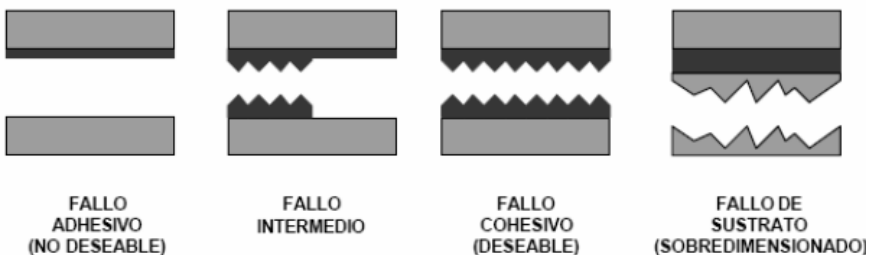


Figura 11. Representación esquemática de los modos de fallo de una unión adhesiva.

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva (Figura 11), es decir, que la separación nunca se produzca en la entrecara sustrato–adhesivo. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión depende de un gran número de factores que rara vez son controlables en su totalidad ^{115, 121}.

Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos.

I.3.4 FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA.

Es importante conocer en detalle el proceso de formación de la unión adhesiva. Básicamente, los adhesivos y selladores químicos deben ser sustancias con propiedades muy específicas antes y después de realizar el ensamblaje. Antes del ensamblaje el adhesivo/sellador debe ser capaz de copiar la superficie de los materiales a unir o sellar entrando en íntimo contacto con ellas, es decir, debe cubrir incluso las microcavidades para mojar toda la superficie sobre la que se aplique. Tras el ensamblaje el adhesivo/sellador debe mantener los sustratos unidos y/o funcionar como barrera químico-física para prevenir la entrada o la salida de líquidos, gases o contaminantes ¹¹⁷. Antes del ensamblaje, es decir, antes de que el adhesivo cure, existen determinados fenómenos que tienen un efecto directo sobre las uniones adhesivas entre los sustratos. La adhesión es un fenómeno superficial que precisa un contacto íntimo entre las fases involucradas. Los factores que entran en juego en esta fase preliminar son dos:

- La relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato.
- Las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar.

En cuanto a las propiedades reológicas, se sabe que dependiendo de la viscosidad o fluidez del adhesivo, tendremos una mayor o menor velocidad de penetración del mismo en las cavidades de la superficie del sólido, como puedan ser, picos y valles, poros o capilaridades e incluso rugosidades uniformes formadas por baños de ácido, chorro de arena, plasmas u otros procesos de modificación superficial ¹¹⁴.

La tensión superficial del sustrato tiene que ser mayor que la del adhesivo para que haya una buena mojabilidad entre las superficies a unir. Hay superficies poco polares como la superficie de un polietileno o polipropileno que se tratan superficialmente para aumentar sus propiedades polares y así mejorar su energía superficial ¹²²⁻¹²⁵.

El proceso de curado de los adhesivos tiene lugar según diferentes mecanismos:

A. Mecanismos Físicos.

Sucede en los denominados adhesivos prepolimerizados no reactivos, que son aquellos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado sobre la unión. Los pasos para el proceso de curado son:

1. Evaporación de un solvente que emulsiona o disuelve la base del adhesivo.
2. Paso desde un estado fluido a temperaturas elevadas a un estado sólido a temperatura ambiente.

B. Mecanismos Químicos.

Ocurre con los adhesivos reactivos o de polimerización durante la unión adhesiva. En éstos, el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc., se halla constituido por monómeros o cadenas oligómeras que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando el adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Este mecanismo afecta

fundamentalmente a las características cohesivas del material adhesivo ^{110, 113, 117, 118}.

I.3.5 SOLICITACIONES DE LAS UNIONES ADHESIVAS.

Los fallos más frecuentes cuando se emplean adhesivos se deben al desconocimiento de los esfuerzos a los que va a estar sometido el ensamblaje. De hecho, dentro de ciertos límites, es viable proceder mediante determinadas reglas empíricas para diseñar y obtener adhesiones correctas. Aun así, cuando los esfuerzos son complejos es indispensable tener en cuenta todos los factores que puedan influir ¹¹⁷.

En la práctica, esto quiere decir que la naturaleza y la magnitud de las tensiones que se esperan durante el servicio del ensamblaje deben conocerse antes de decidir el tipo de adhesivo que se debe emplear.

Los esfuerzos mecánicos actúan sobre los conjuntos ensamblados como esfuerzos de tracción, de compresión, de flexión, de torsión y de cortadura, provocando así las tensiones. Incluso así, las tensiones no aparecen únicamente como consecuencia directa de transmitir fuerzas o energías, sino que también se pueden dar por la aparición de fenómenos secundarios que acompañan a los cambios de temperatura. Esquemáticamente, podemos hablar de los siguientes tipos de solicitaciones sobre las uniones adhesivas ^{110, 120, 126}.

- **Esfuerzos normales.**

De tracción y de compresión: las fuerzas son perpendiculares al plano de la unión adhesiva y están distribuidas uniformemente sobre toda el área (no existe ninguna zona de la unión que esté más cargada que otra).

– **Esfuerzos de cortadura o cizalla.**

Las tensiones son paralelas al plano de unión y también están uniformemente distribuidas sobre la unión adhesiva.

– **Esfuerzos de desgarro.**

La fuerza no está distribuida uniformemente a lo largo de la unión y además no todo el adhesivo está trabajando al mismo tiempo.

– **Esfuerzos de pelado.**

La tensión está localizada en una línea muy fina en el borde de la junta adhesiva. Este tipo de esfuerzos generalmente aparece cuando uno o los dos sustratos son flexibles.

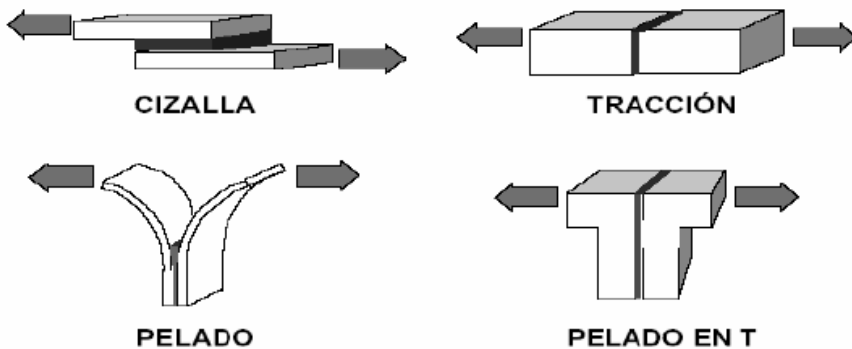


Figura 12. Representación esquemática de las principales sollicitaciones de las uniones adhesivas.

Para conseguir ensamblajes adheridos correctos hay que plantear durante la etapa de diseño un trazado que evite en lo posible esfuerzos que no sean de tracción o de cortadura en las uniones adhesivas ¹²⁶.

Los esfuerzos mecánicos se clasifican según su valor y duración en:

- Esfuerzos transitorios.
- Esfuerzos estáticos o permanentes.
- Esfuerzos dinámicos.
- Esfuerzos combinados.

Los esfuerzos transitorios son consecuencia de un incremento único del esfuerzo hasta una carga máxima. Se emplean por los diseñadores para calcular la resistencia nominal de los adhesivos. Aparecen rara vez en la práctica.

Los esfuerzos estáticos o permanentes son esfuerzos constantes que se prolongan a lo largo del tiempo, que si actúa en una dirección durante un periodo suficientemente largo, pueden provocar fenómenos de fluencia.

En lo referente a los esfuerzos dinámicos, debemos distinguir entre los ciclos de esfuerzos: regulares (vibratorios), en los que el adhesivo tiene que ser capaz de absorber la energía de deformación, lo que puede provocar la fatiga del material o irregulares (por golpes), en los que las consecuencias sobre una determinada unión adhesiva dependen de forma directa de la naturaleza de los substratos ¹¹³.

La mayor parte de los esfuerzos son esfuerzos combinados. Por ejemplo, el esfuerzo mecánico está generalmente unido a una o varias influencias climatológicas, normalmente sin consecuencias, salvo en casos extremos. A largo plazo, tales influencias contribuyen al envejecimiento del ensamblaje, el cual engloba todos los procesos físicos, químicos y mecánicos al margen de las cargas propiamente dichas. El conjunto de estos fenómenos conduce a modificaciones e incluso a la destrucción de la capa de adhesivo ¹¹⁴.

¹¹⁸

Para concluir, podemos decir que los esfuerzos transitorios, los esfuerzos estáticos y los esfuerzos cíclicos permiten cálculos de resistencia simples que pueden solucionarse mediante un buen diseño.

I.4 ESTUDIO BIBLIOMÉTRICO DEL ESTADO DEL ARTE.

A continuación se procede a realizar un análisis de la actividad científica relacionada con los temas sobre ionómeros y tratamiento con plasma, en función de las sentencias de búsqueda consideradas más relevantes.

En primer lugar, se lleva a cabo una extensa revisión bibliográfica centrada en el empleo de la técnica de 'tratamiento con plasma'. Esta revisión bibliográfica inicial aporta las bases para retroalimentar la investigación y además permite identificar las líneas de trabajo más importantes a nivel mundial.

Para ello se emplea la base de datos *Web of Science*. Además también se lleva a cabo un estudio profundo sobre las patentes relacionadas con el tema de la investigación con el *Derwent Innovation Index* accesible a través de la *Web of Knowledge*.

Si bien esta revisión bibliográfica inicial es adecuada para conocer las principales líneas de investigación, grupos de trabajo, transferencia de resultados de investigación a la empresa, etc., a lo largo de todo el trabajo se lleva a cabo la actualización de la bibliografía para retroalimentar la investigación.

I.4.1 FUENTES DE INFORMACIÓN CONSULTADAS.

En la actualidad existen numerosas bases de datos que permiten realizar una búsqueda de forma sencilla. La plataforma utilizada para su localización, es principalmente tanto Internet como diferentes redes internas de diversas instituciones. Este medio facilita el acceso e implementa facilidades en el tratamiento y manejo de la información.

De las diversas bases de datos destacan por su volumen de datos las bases integradas en los *Citation Index*, comprendida en tres series de bases de datos multidisciplinares que abarcan todas las ramas de la ciencia, las ciencias

sociales, las humanidades y las artes. En la actualidad todas las series de los *Citation Index* están integradas dentro de la denominada *Web of Science*. A su vez esta base de datos está englobada en una plataforma denominada *Web of Knowledge*, esta plataforma permite la consulta interrelacionada de las siguientes bases de datos:

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

También existe una base de datos bibliográfica denominada “ICYT”, elaborada por el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología. Analiza revistas, informes, congresos, libros colectivos, etc. publicados desde 1979 hasta la actualidad. En cuanto a patentes, además de la base de datos anteriormente mencionada (*Derwent Innovation Index*), existe una base de datos dedicada a patentes españolas denominada “esp@cenet”. Resalta también una base de datos de tesis doctorales, denominada “Teseo”, gestionada por el Ministerio de Ciencia Educación y Cultura, donde se recoge y permite recuperar información de las tesis doctorales leídas y consideradas aptas en las Universidades españolas desde 1976. Destaca la poca profundidad de búsqueda encontrada en bases de datos en idioma español ¹²⁷.

I.4.2 FUNCIONES DE BÚSQUEDA UTILIZADAS.

Se han realizado diferentes búsquedas para poder abarcar en gran medida la gran mayoría de trabajos. Se han utilizado diferentes palabras claves de búsqueda; posteriormente se han revisado todos los resultados obtenidos para su clasificación y su posterior estudio pormenorizado. Además se ha utilizado el operador *booleano and* que permite acotar la búsqueda con el fin de filtrar los resultados.

Así como ejemplo, en el tema de este estudio se ha buscado información mediante tres funciones de búsqueda diferentes, que son los tres términos principales que englobarían el proceso de tratamientos con plasma. Se ha empezado utilizando las siguientes funciones de búsqueda: *“plasma treatment”* (tratamiento con plasma), *“atmospheric plasma”* (plasma atmosférico) y *“cold plasma”* (plasma frío). Del mismo modo se ha comprobado también las referencias que se podrían encontrar cuando nos centramos en el tipo de material que vamos a utilizar en esta investigación, por lo que se añadió una cuarta sentencia de búsqueda *“ionomers”*. Todas estas búsquedas dieron como resultado un gran número de artículos. A modo de referencia, en la Tabla 1 se puede observar el número de artículos obtenido como resultado de cada una de estas búsquedas. Muchos de estos artículos están duplicados, pues un artículo puede aparecer en dos búsquedas distintas.

Tabla 1. Resultados correspondientes al número de artículos obtenidos para la primera sentencia de búsqueda en la base de datos *Web of Knowledge*.

Palabras clave	Resultado
<i>“Plasma treatment”</i>	299970 artículos
<i>“Atmospheric plasma”</i>	18289 artículos
<i>“Cold plasma”</i>	19853 artículos
<i>“Ionomers”</i>	5794 artículos

Puesto que existe un gran número de publicaciones, se acotó la búsqueda para obtener solamente los resultados para un tratamiento superficial, utilizando la función *and* “*surface modification*”. De la misma manera, para las tres búsquedas del tratamiento con plasma, se acotó nuevamente para obtener solamente aquellos artículos en los que se aplicaba el tratamiento a los polímeros añadiendo al comando anterior *and* “*surface modification and polymers*”. En la Tabla 2 se encuentran los resultados de estas nuevas búsquedas.

Tabla 2. Resultados correspondientes al número de artículos obtenidos para la segunda sentencia de búsqueda, en la base de datos *Web of Knowledge*.

Palabras clave	Resultado
<i>“Plasma treatment” and “surface modification”</i>	5309
<i>“Plasma treatment” and “surface modification” and “polymers”</i>	1800
<i>“Atmospheric plasma” and “surface modification”</i>	1094
<i>“Atmospheric plasma” and “surface modification” and “polymers”</i>	426
<i>“Cold plasma” and “surface modification”</i>	412
<i>“Cold plasma” and “surface modification” and “polymers”</i>	171
<i>“Ionomers” and “surface modification”</i>	66

Como se aprecia, se ha utilizado principalmente la lengua inglesa, dada su estandarización en el mundo científico, para la búsqueda y tratamiento de la información. Como se puede observar comparando las dos tablas anteriores, de los resultados iniciales tan solo alrededor de un 5% de todos los artículos en los que utilizan tratamientos de plasma están relacionados con los polímeros. Es por ello vital para la organización de la información realizar una revisión con más profundidad de los resultados obtenidos.

Por ello, el siguiente paso en la búsqueda fue la realización de una acotación más agresiva de la búsqueda introduciendo sentencias *boleanas*,

sustituyendo parte de la última sentencia, la palabra “*polymers*” por “*ionomers*”. Con ello, tendremos una aproximación cuantitativa del volumen de trabajos encaminados a la utilización del tratamiento de plasma en materiales ionoméricos.

Tabla 3. Resultados correspondientes a los artículos obtenidos para una tercera sentencia de búsqueda, en la base de datos *Web of Knowledge*.

Palabras clave	Resultado
“ <i>Plasma treatment</i> ” and “ <i>ionomers</i> ”	16
“ <i>Atmospheric plasma</i> ” and “ <i>ionomers</i> ”	1
“ <i>Cold plasma</i> ” and “ <i>ionomers</i> ”	1

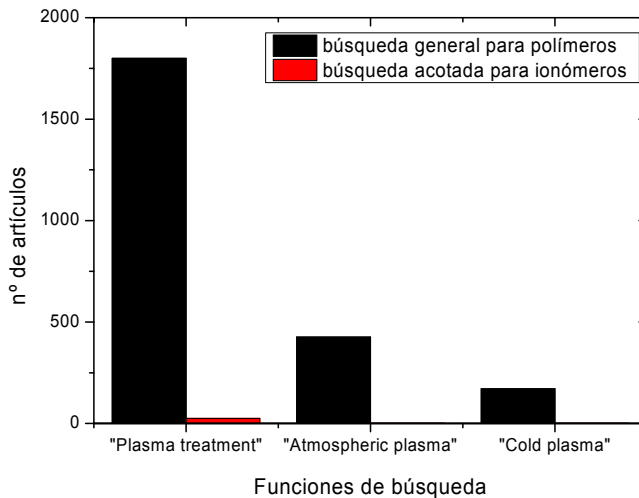


Figura 13. Representación gráfica de los resultados correspondientes al número de artículos publicados según las sentencias de búsqueda acotada.

En la Figura 13 se observa gráficamente los resultados obtenidos en una búsqueda acotada de artículos.

I.4.3 ANÁLISIS DE LA DOCUMENTACIÓN.

Una vez realizada la búsqueda de trabajos sobre los tratamientos de plasma en polímeros, y analizados los resultados obtenidos, se ha encontrado bastante documentación relacionada con este tema. Como se ha visto en el apartado anterior, los resultados son diferentes dependiendo de la función de búsqueda utilizada.

La primera búsqueda se ha realizado mediante sentencias generales del proceso utilizado. En una segunda búsqueda se ha definido para qué tipo de material (polímeros) y el tratamiento que se deseaba. En la tercera sentencia ya se ha estrechado la búsqueda para un tipo específico de material polimérico (ionómeros), obteniendo en esta sentencia muy poca información. Por lo que nos centraremos en los artículos de tratamiento de plasma en materiales poliméricos en general.

Se puede observar que el número de publicaciones varía en gran medida en los tres grupos de proceso buscados, obteniendo 520 artículos para *“plasma treatment” and “polymers”*, 119 artículos para *“atmospheric plasma” and “polymers”* y, este es el único caso en que se han obtenido menos, 56 artículos para *“cold plasma” and “polymers”*, lo que nos demuestra cuál es la técnica de plasma más utilizada en el campo de los polímeros.

No obstante, al realizar la tercera búsqueda para comprobar si se había trabajado de forma similar a lo que se pretende realizar en esta investigación, cercando la búsqueda en los materiales específicos que se van a utilizar, se observa que las publicaciones disminuyen drásticamente. No se superan los 20 artículos en total. Esto nos puede indicar que, si bien este tipo de productos están siendo estudiados y utilizados de manera generalizada, su utilización en tratamientos de plasma no está demasiado difundida, siendo pocos los artículos, respecto a la búsqueda general, que hacen referencia a esta técnica.

I.4.4 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR AÑO DE PUBLICACIÓN.

Un dato significativo que muestra la evolución del interés de trabajar con tratamientos de plasma en materiales poliméricos, es el año de publicación del artículo. Esto nos ayuda a conocer el interés de un tema durante un periodo y prever una tendencia en los próximos años. Referente a este punto, la Figura 14 muestra el número de artículos referentes a la utilización de la técnica de tratamiento de plasma en materiales poliméricos, en los últimos años.

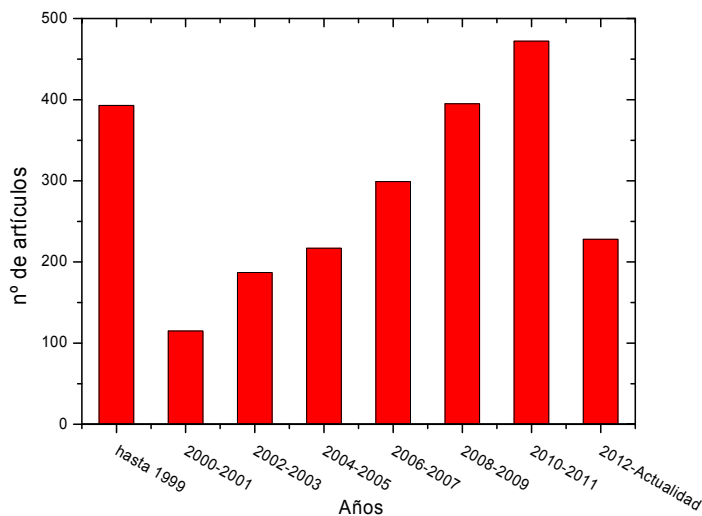


Figura 14. Publicaciones relacionadas con tratamientos con plasma con polímeros

Como se puede observar, en los últimos 6 años ha subido la tendencia a trabajar con estas técnicas, ya que es donde mayor número de artículos se han publicado. Esto demuestra un interés en este tema que ha permanecido en los últimos años, siendo en el periodo de 2010-2011 los años donde el número de artículos ha sido mayor con un total de 472.

En la Figura 14, viendo el número de publicaciones a partir del año 2000 se observa una progresión en el estudio que alcanzó un máximo movimiento en 2010 y 2011, disminuyendo en su interés en 2012.

En la Figura 15 se observa el número de artículos por proceso, en los que se han separado los tres procesos de polimerización para observar la tendencia de cada uno.

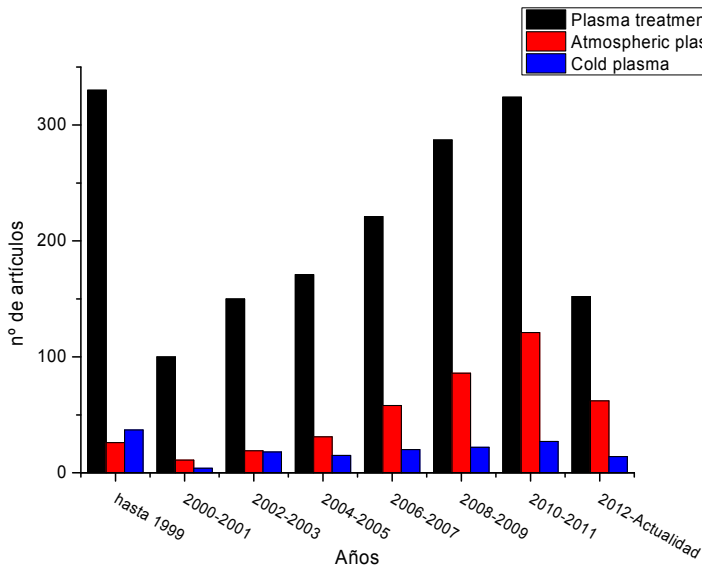


Figura 15. Publicaciones por proceso y año

Se observa que para los años 2010 y 2011, es donde mayor número de artículos se publicaron generalmente para los tres procesos de tratamiento de plasma. Individualmente para el proceso de plasma atmosférico, parece que es el proceso por el que mayor interés se ha estado teniendo por los grupos investigadores, ya que el número de publicaciones ha ido en aumento desde el año 2000. El que menor interés parece que tiene es el tratamiento con plasma frío, que también se ve un aumento de las publicaciones pero en menor medida que el anterior, viendo que en los últimos 10 años apenas supera la treintena de artículos.

1.4.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR TIPO DE PUBLICACIÓN.

Existen diversas publicaciones que tratan el estudio del tratamiento de plasma en polímeros, de entre todas ellas destacan algunas por el número de artículos publicados en ellas. La publicación con mayor número de artículos es *Surface & Coatings Technology* (Ed: Elsevier Science BV), alrededor de un 20% con respecto al total, y es una de las que posee un mayor número de referencias citadas.

La Tabla 4 muestra el factor de impacto de las principales publicaciones con mayor número de artículos en el campo del tratamiento de plasma. Como dato de referencia destacar que el factor de impacto promedio de las revistas dedicadas al campo de los polímeros es de 2,140.

Tabla 4. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del tratamiento con plasma atmosférico.

Publicación	País	Factor de impacto	de N° de artículos encontrados
<i>Langmuir</i>	USA	4,186	39
<i>Applied Surface Science</i>	Holanda	1,616	88
<i>Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry</i>	USA	3,919	19
<i>Plasma Chemistry and Plasma Processing</i>	USA	1,602	17
<i>Journal of Adhesion Science and Technology</i>	Holanda	1,175	103
<i>Surface & Coatings Technology</i>	Suiza	1,739	114
<i>Plasma Processes and Polymers</i>	Reino Unido	4,037	62
<i>Journal of Applied Polymer Science</i>	USA	1,203	100
<i>Surface and Interface Analysis</i>	Reino Unido	0,998	52

Los trabajos relacionados con tratamientos de plasma son publicados principalmente en publicaciones periódicas cuyo tema principal son los materiales poliméricos tales como: *Journal of Applied Polymer Science* (Ed: John Wiley & Sons Ltd); *Plasma Processes and Polymers* (Ed: Wiley-V C H Verlag GMBH); *Journal of Adhesion Science and Technology* (Ed: Brill Academic Publishers); *Applied Surface Science* (Ed: Elsevier Science BV); *Surface and Coating Technology* (Ed: Elsevier Science BV). Estas son revistas dedicadas a todo tipo de temas relacionados con los diferentes tipos de materiales poliméricos existentes, desde resinas termoestables a elastómeros pasando por plásticos técnicos.

I.4.6 PRINCIPALES GRUPOS DE INVESTIGACIÓN.

A partir de los artículos válidos encontrados en la búsqueda, se presentan a continuación los grupos de investigación que se atribuyen varios artículos en la misma, formados por un principal y varios colaboradores. De todos los artículos válidos, los grupos de investigación principales son:

- **Awaja, F. et col.** Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Innovación en Fibras de la Universidad de Deakin en Geelong, Australia. Este grupo centra sus investigaciones en la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros y los mecanismos que actúan sobre este hecho.
- **Gao, S. et col.** Perteneciente al grupo de investigación del Departamento de Física, e Ingeniería Mecánica y Eléctrica de Sanming en la República Popular China. Actualmente, este grupo de trabajo centra sus estudios en el desarrollo de técnicas mediante plasma para incrementar la hidrofiliadad de la goma de silicona. Para ello estudian la abrasión producida sobre la superficie con la utilización de técnicas como la medida del ángulo de contacto o la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

- **Guimond, S. et col.** Grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Física de la Escuela Politécnica del Montreal, Canadá. Actualmente dentro del grupo de investigación de *Couches Minces*, se encuentran investigando sobre la degradación superficial de polímeros orientados biaxialmente, por medio de dos técnicas, el plasma corona y el plasma atmosférico usando nitrógeno como gas portador.
- **Keen, I. et col.** Colaborador del grupo de investigación de la Universidad Tecnológica de Queensland, Brisbane, en Australia, se encuentran investigando sobre los efectos del plasma como tratamiento previo para generar radicales libres y grupos oxigenados para realizar posteriores injertos poliméricos.
- **Martínez, M.A. et col.** Grupo de investigación del departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la universidad Carlos III de Madrid. Este grupo estudia los diversos tratamientos superficiales para mejorar las propiedades superficiales de los materiales.
- **Lee, K. et col.** Pertenecientes a la Universidad de Kangnung, situada en Gangwon, Corea del Sur. Han publicado artículos sobre la frecuencia óptima de trabajo del plasma con oxígeno para tratar poliolefinas. Técnicas como el XPS o FTIR-ATR, son utilizadas para cuantificar la modificación superficial realizada con distintas frecuencias de trabajo.
- **Liu Y. et col.** Investigador integrado dentro del grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Chiavi, en Taiwan. Han publicado varios artículos explicando las mejoras acontecidas en la adhesión en films de PP tratados por medio de plasma acoplado inductivamente.
- **Wang, J. et col.** Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chungnam en Corea del Sur. Este grupo fundamenta sus estudios en el estudio de la inserción de moléculas de monómeros sobre una superficie de film de polietileno tereftalato (PET) previamente tratado con plasma a presión

atmosférica. Estudian los efectos del tiempo de reacción, la concentración del monómero y la temperatura de reacción entre otros.

I.4.7 TEMÁTICA REFERIDA.

Los artículos relacionados con los tratamientos mediante la técnica de plasma, permiten ser recopilados en una clasificación en función de su temática de estudio. Así en la Figura 16, se establece una clasificación de los artículos agrupados en función de las temáticas más importantes.

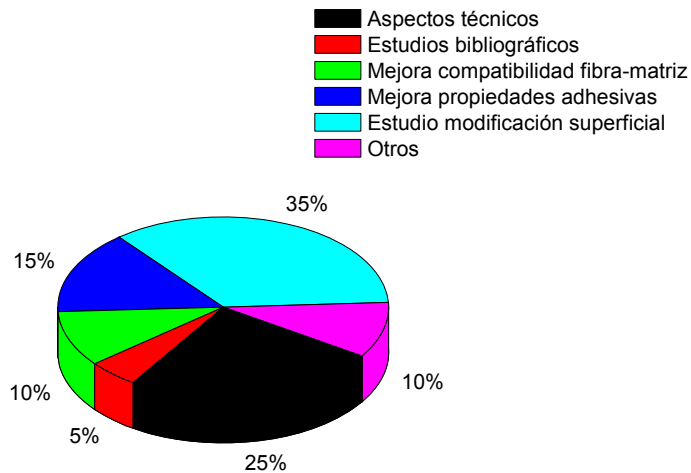


Figura 16. Clasificación de artículos según la temática tratada sobre los tratamientos de plasma.

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

Aspectos técnicos.

Muchos artículos, sobre un 25% del total de los estudiados, hablan sobre los numerosos aspectos técnicos que intervienen en el proceso de tratamiento mediante plasma. Existe abundancia de documentos que plantean nuevas tecnologías para la aplicación del proceso mediante plasma. Se han encontrado documentos que hablan sobre nuevos aspectos técnicos referentes a los electrodos de las toberas, o incluso, otros, proponen nuevos métodos con múltiples electrodos para crear la energía necesaria para activar el gas.

Otros aspectos técnicos estudiados con frecuencia son la utilización de diversas radiofrecuencias (Hz) para estudiar sus efectos sobre los sustratos. No obstante, la gran mayoría de aspectos técnicos de los artículos no se basan en mejoras mecánicas o físicas sino en la utilización de diferentes gases como medio transportador de energía en el plasma y su posterior estudio de sus efectos.

Estudios de la modificación superficial.

Un 35% del total de los artículos analizados centra sus observaciones en el estudio de la modificación superficial producida en el sustrato tras ser sometido a un proceso mediante cualquier variable de técnica de plasma. En este tipo de documentos se analiza la modificación sufrida por infinidad de sustratos, entre los que se encuentran la mayoría de las poliolefinas (LDPE, PP, PTFE, etc.), así como materiales poliméricos o incluso fibras de origen natural como fibras de yute, y otras fibras textiles.

Tras la modificación superficial la mayoría de sustratos son analizados y comparados con materiales sin tratamiento mediante la medida de ángulos de contacto, técnicas como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía electrónica de barrido (SEM). También existen algunos documentos que centran sus estudios en la modificación superficial producida en sustratos poliméricos tras ser injertados en ellos un monómero en forma de gas mediante una técnica de tratamiento de plasma.

Mejora de las propiedades adhesivas.

El principal objetivo de muchos estudios realizados mediante tecnología de plasma, el 15% de los documentos analizados, es la mejora final de las propiedades hidrófobas. Para ello, la metodología de trabajo es similar a la llevada a cabo en la modificación superficial de los sustratos, pero aparte de ello, amplían sus estudios con ensayos realizados para comprobar la mejora de las propiedades adhesivas. Para llevar a cabo este tipo de estudios se emplean multitud de variantes en la tecnología de plasma como puede ser, el plasma corona, o el plasma en frío o utilización de diversos gases.

Compatibilidad entre fibra y matriz.

Las publicaciones sobre la mejora de la compatibilidad entre fibra y matriz mediante la utilización de tecnología de plasma abarcan el 10% de los documentos revisados. Estos documentos buscan mejorar la interacción fibra-matriz que se produce en los materiales compuestos. Se han revisado documentos en el que la tecnología de plasma, se utiliza para modificar fibras de yute, fibras utilizadas en materiales textiles o incluso la utilización de fibras de PP o PET para su posterior aplicación en materiales compuestos. Posteriormente muchos de estos documentos analizan la mejora de los fenómenos en la entrecara con estudios de fotografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Estudios bibliográficos.

Algunos artículos estudiados, un 5% del total, realizan estudios bibliográficos sobre determinadas técnicas o incluso determinados sectores. Se han encontrado documentos que realizan revisiones bibliográficas sobre una técnica en concreto de plasma, como por ejemplo, el plasma en frío. Existen documentos cuyos análisis se debe a un sector industrial, en concreto al sector de la automoción. En este tipo de artículos se realizan estudios sobre posibles aplicaciones futuras de la tecnología del plasma en el sector de la automoción e incluso realiza estudios económicos sobre la posible viabilidad económica de la técnica.

Otros.

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

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

1.4.8 CONCLUSIONES PARCIALES

El campo de los tratamientos superficiales de plasma es un campo en el que hay variedad de procesos, ya que existen numerosas variantes y bastantes parámetros a controlar en cada uno de ellos; de ello la razón de la gran cantidad de publicaciones encontradas sobre este tema.

Es por eso que existen multitud de aplicaciones para estos procesos y, debido a su fácil aplicación, rapidez y economía, los procesos de plasma (principalmente para modificar la superficie de un sustrato) se pueden utilizar

en un amplio campo industrial, tanto de bajo como de alto contenido tecnológico.

En el campo de los ionómeros, podemos encontrar gran cantidad de artículos, pero cuando acotamos a una búsqueda sobre tratamientos superficiales con ionómeros, el número de artículos desciende drásticamente. Pocos son los artículos donde se trabajan los ionómeros con técnicas de plasma; por ello, hace que sea un campo interesante y casi desconocido que estudiar.

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta investigación es la optimización de las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de un ionómero de sodio con el fin de mejorar sus propiedades adhesivas con sustratos poliméricos para aplicaciones industriales.

Para lograr este objetivo principal se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Desarrollar y optimizar la metodología de modificación superficial de sustratos inoméricos mediante la aplicación de plasma atmosférico.
- Optimizar las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico; análisis de velocidades de aplicación del plasma y análisis de la variación de la distancia entre la boquilla del plasma y la superficie del sustrato polimérico.
- Evaluar los efectos del tratamiento con plasma atmosférico en términos de, velocidad de aplicación y distancia sustrato/boquilla, mediante el análisis de la mejora de las propiedades humectantes de sustratos ionoméricos tratados.
- Identificar los cambios químicos y físicos que se producen en la superficie de los sustratos e identificar los mecanismos de actuación del plasma atmosférico.
- Desarrollar y optimizar la metodología de formación de uniones adhesivas con sustratos ionoméricos previamente modificados mediante plasma atmosférico.
- Evaluar la mejora en las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas con sustratos ionoméricos previamente tratados.

II.2 PLANIFICACIÓN

A continuación se describen cada una de las fases en que se ha estructurado esta investigación.

FASE 1. INFLUENCIA DE LA DISTANCIA ENTRE TOBERA Y SUSTRATO EN LA HUMECTABILIDAD.

Tarea 1.1. Tratamiento de plasma atmosférico.

En primer lugar se llevará a cabo un estudio preliminar para establecer el rango adecuado de la distancia entre la tobera generadora de plasma y el sustrato monomérico en forma de plancha inyectada.

Tarea 1.2. Cuantificación humectabilidad.

Para cuantificar la modificación superficial se llevarán a cabo medidas de ángulo de contacto con distintos líquidos inmediatamente después de realizar el tratamiento. Las medidas de ángulos de contacto permiten determinar los cambios de humectabilidad de las superficies de ionómero tratadas con plasma atmosférico a distintas distancias tobera/sustrato. Además, los valores de ángulos de contacto facilitan el cálculo de las energías superficiales correspondientes a cada distancia. Los valores de energía superficial obtenidos permitirán identificar las distancias óptimas de trabajo.

Tarea 1.3. Cálculo energías superficiales.

A partir de los valores de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo, se procederá a estimar las energías superficiales así como sus componentes polar y dispersiva. Esta información aportará una base sólida para conocer los mecanismos de actuación del plasma atmosférico.

FASE 2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA HUMECTABILIDAD.

Tarea 2.1. Tratamiento de plasma atmosférico.

En este apartado se llevará a cabo la evaluación de los cambios de humectabilidad conseguida con el empleo de diferentes velocidades de paso del plasma atmosférico, ya que es otra de las variables a estudiar en el proceso de tratamiento con plasma.

Tarea 2.2 Cuantificación humectabilidad.

Se realizará un estudio sobre la influencia de la velocidad de pasada sobre el ángulo de contacto estático de cada líquido de contacto, evaluando, por tanto, qué velocidades dan una mayor modificación superficial. Una vez obtenida la distancia y la velocidad óptimas se establecerá un rango satisfactorio de trabajo.

Tarea 2.3. Cálculo energías superficiales.

A partir de los valores de los ángulos de contacto con diferentes líquidos de ensayo, se procederá a estimar las energías superficiales así como sus componentes polar y dispersiva. Esta información junto con la que se obtenga del apartado anterior nos aportará una base sólida para conocer los mecanismos de actuación del plasma atmosférico en función de la variación de estos dos parámetros.

FASE 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS SUPERFICIALES EN MUESTRAS DE IONÓMERO TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

Tarea 3.1. Caracterización de los cambios químicos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Posteriormente y para justificar razonadamente los cambios en el comportamiento frente a humectabilidad de los sustratos de ionómero tratados, se realizará un estudio a nivel superficial mediante las técnicas de análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para ver posibles especies que se han anclado o injertado durante el proceso de plasma atmosférico.

Tarea 3.2. Caracterización de los cambios en la topografía superficial.

Teniendo en cuenta que el proceso de plasma atmosférico produce una abrasión de la superficie del sustrato donde se aplica, es posible que se produzcan cambios a nivel de topografía superficial. Para evaluar la extensión de estos cambios se llevará a cabo la caracterización de las superficies de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), que permite observar la superficie del material y poder evaluar la influencia del tratamiento con plasma sobre la misma. Para reforzar esta caracterización se utilizará la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), que aportará datos interesantes sobre la rugosidad superficial del material generada por acción del plasma y permite obtener el perfil topográfico de la superficie del material.

FASE 4. FORMACIÓN DE UNIONES ADHESIVAS.

Tarea 4.1. Preparación de muestras normalizadas para los ensayos de adhesión.

Para realizar los ensayos de adhesión en la máquina de tracción, es necesario tener las probetas normalizadas previamente, por lo que en esta tarea se procederá a preparar probetas iniciales a las probetas normalizadas para cada ensayo de adhesión.

Tarea 4.2. Formación de uniones adhesivas.

Una vez se tengan normalizadas las probetas para los ensayos de adhesión y se conozca el tiempo óptimo de curado del adhesivo, se procederá a la formación de las uniones adhesivas de las probetas.

FASE 5. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS.

Para cada condición de velocidad de pasada y distancia boquilla sustrato establecida anteriormente se tratarán, mediante plasma atmosférico, probetas normalizadas de ionómero para el ensayo de pelado en T y cizalla.

Tarea 5.1. Caracterización mecánica de las uniones adhesivas en ensayos de pelado en T.

En esta tarea se procederá a evaluar las prestaciones mecánicas de las uniones adhesivas en condiciones de pelado en T. Se evaluará la variación de la tensión de pelado en T en función de las condiciones de tratamiento previo con plasma atmosférico.

Tarea 5.2. Caracterización mecánica de las uniones adhesivas en ensayos de cizalla.

En esta tarea se procederá a evaluar las prestaciones mecánicas de las uniones adhesivas en condiciones de cizalla. Se evaluará la variación de la tensión de pelado en cizalla en función de las condiciones de tratamiento previo con plasma atmosférico.

FASE 6. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA.

Tarea 6.1. Análisis microscópico de las superficies de fractura.

El análisis de las superficies de fractura tanto para las uniones sometidas a pelado en T y cizalla, permitirá identificar la naturaleza adhesiva, cohesiva o mixta de las fracturas; aspecto que está íntimamente ligado a la naturaleza e intensidad de las fuerzas de unión entre el sustrato ionomérico y el adhesivo.

Tabla 5. Relación entre las fases que se van a realizar y los objetivos que se cumplirán en cada fase.

OBJETIVOS PARCIALES	ETAPAS DEL ESTUDIO
Desarrollar y optimizar la metodología de modificación superficial de sustratos ionoméricos mediante la aplicación de plasma atmosférico.	
Optimizar las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico; análisis de velocidades de aplicación del plasma y análisis de la variación de la distancia entre la boquilla del plasma y la superficie del sustrato polimérico.	<p>FASE 1. Influencia de la distancia entre tobera y sustrato en la humectabilidad.</p> <p>FASE 2. Influencia de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico en la humectabilidad.</p>
Evaluar los efectos del tratamiento con plasma atmosférico en términos de, velocidad de aplicación y distancia sustrato/boquilla, mediante el análisis de la mejora de las propiedades humectantes de sustratos ionoméricos tratados.	
Identificar los cambios químicos y físicos que se producen en la superficie de los sustratos e identificar los mecanismos de actuación del plasma atmosférico.	<p>FASE 3. Caracterización de los cambios superficiales en muestras de ionómero tratadas con plasma atmosférico..</p>
Desarrollar y optimizar la metodología de formación de uniones adhesivas con sustratos ionoméricos previamente modificados mediante plasma atmosférico.	<p>FASE 4. Formación de uniones adhesivas.</p>
Evaluar la mejora en las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas con sustratos ionoméricos previamente tratados.	<p>FASE 5. Influencia del tratamiento sobre las propiedades adhesivas.</p>

III. EXPERIMENTAL

III.1 MATERIALES

III.1.1 POLÍMERO BASE

Los ionómeros utilizados como sustrato han sido el Surlyn® PC-100, Surlyn® PC-350 y Surlyn® PC-2000, suministrados por DuPont (Barcelona, España). Se trata de copolímeros de etileno y ácido metacrílico que contienen diferentes cantidades de partículas de sodio anidadas en sus cadenas poliméricas. Poseen excelentes propiedades de fluidez, lo que los hacen adecuados para aplicaciones de moldeo por inyección y extrusión que permiten la fabricación de objetos de paredes finas, donde se necesita buena procesabilidad.

Tabla 6. Características físicas y químicas de los ionómeros de sodio.

	Surlyn® PC-100	Surlyn® PC-350	Surlyn® PC-2000
Índice de fluidez (190 °C; 2,16 Kg)	0,9 g/10min	4,5 g/10min	4,5 g/10min
Densidad (23 °C)	0,95 g/cm ³	0,96 g/cm ³	0,97 g/cm ³
Temperatura de reblandecimiento VICAT (10 N)	45 °C	47 °C	40 °C
Dureza Shore D	57	54	60
Temperatura de fusión	88 °C	88 °C	84 °C
Temperatura máxima de trabajo	285 °C	285 °C	285 °C
Resistencia en el punto de rotura	35 MPa	25 MPa	30 MPa
Alargamiento en el punto de rotura	190 %	220 %	200 %

Tras la entrada del material en el laboratorio se ha creído conveniente etiquetar el material nuevamente, para evitar de este modo confusiones con el policarbonato (PC) que se usó en la formación de uniones adhesivas, de modo que los ionómeros se etiquetaron teniendo en cuenta su valor experimental de MFI, de este modo los ionómeros se referenciaron de la siguiente manera, la que a partir de ahora nos dirigiremos a ellos (Tabla 7).

Tabla 7. Cambio de referencia de los ionómeros a la entrada de estos materiales en el laboratorio.

Referencia del fabricante	Referencia del laboratorio
<i>PC-100</i>	IO1.0
<i>PC-2000</i>	IO2.7
<i>PC-350</i>	IO3.0

III.1.2 POLICARBONATO

El policarbonato (PC) utilizado en este trabajo para la formación de uniones adhesivas fue el *PC Lexan Excel *D sheet*, suministrado por Sabic Innovation Plastics España S.COM.P.A. (Murcia, España) en forma de láminas. Estas láminas de PC se cortaron de acuerdo a las dimensiones de los ensayos de pelado que se realizaron en este estudio.

Se realizaron uniones adhesivas ionómero-policarbonato para dotar a las muestras de una rigidez de la que el ionómero carecía. Se utilizó este tipo de policarbonato debido a su extremada transparencia, así en concordancia con el ionómero, transparente también, quedaba una unión adhesiva transparente.

III.1.3 LÍQUIDOS DE CONTACTO

Los líquidos de contacto que se han utilizado para la medida de ángulos de contacto y determinación de la energía superficial fueron elegidos de forma que contenían un amplio rango de constantes dispersivas y polares. De este modo se obtenía una correcta medida de la energía superficial de las muestras. Estos fueron: diiodometano 99% estabilizado. Proporcionado por ACROS ORGANICS (Geel, Bélgica); agua destilada; formamida para análisis, ACS de SCHARLAU CHEMIE S.A. (Barcelona, España) y glicerol 99%, extra puro, de SCHARLAU CHEMIE S.A. (Barcelona, España).

Los líquidos seleccionados, juntamente con sus valores de energía superficial y sus componentes polar y dispersiva se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Energía superficial y componentes polar y dispersiva de los líquidos de contacto.

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	2,3	50,8
formamida	32,3	26,0	58,3

III.1.4 ADHESIVO

El adhesivo utilizado en este estudio en la formación de uniones adhesivas es el “Ceys Montack Transparente”, elegido por su acabado limpio y transparente en concordancia con las piezas de las uniones adhesivas. Es un adhesivo en base neopreno, de alta adherencia inicial y gran resistencia final

de sus uniones, comercializado por Ceys S.A. (Barcelona, España). Las características técnicas del adhesivo se encuentran en la Tabla 9.

Tabla 9. Ficha técnica del adhesivo "Ceys Montack Transparente"

Base	Neopreno
Color	Transparente
Densidad	≈ 1,4 g/cm ³
Tiempo formación de piel	≈ 30 minutos a 20 °C
Velocidad curación	4 mm/24 horas
Aumento volumen	≈ 10%
Elongación	≈ 300%
Dureza Shore A final	≈ 42

III.2 PROCEDIMIENTOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

III.2.1 PREPARACION DE MUESTRAS

El ionómero fue inyectado a una temperatura de 230 °C, en forma de planchas rectangulares de dimensiones (160x60x2,2) mm, en un molde con acabado de “brillo espejo” y mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5 (Figura 17), de (Barcelona, España).

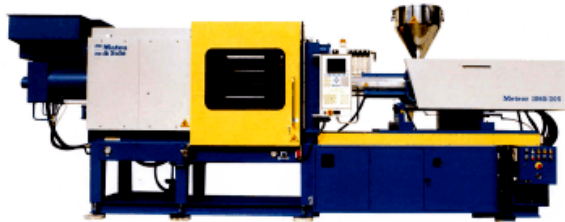


Figura 17. Fotografía de la inyectora de plásticos Meteor mod.270/5.

Una vez inyectadas las planchas de ionómero, según se ha mencionado anteriormente, pero antes de aplicar el tratamiento de plasma, estas se cortaron con una sierra eléctrica para reducir su tamaño en cuatro partes iguales y poderse manipular con mayor facilidad.

Así mismo, para la realización de los ensayos de tracción se tuvo que transformar el material mediante inyección en forma de probetas de tracción según especificaba la norma de plásticos UNE-EN-ISO-527. Esta inyección se realizó mediante una inyectora babyplast 6/6 (Cronoplast s.l., Barcelona, España).



Figura 18. Fotografía de la inyectora de plásticos babyplast 6/6.

Antes de someter las planchas de ionómero a la acción del plasma, se lavaron con abundante agua a temperatura ambiente, con el fin de eliminar posibles contaminantes. Tras este lavado las muestras se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente.

III.2.2 TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Una vez preparadas las muestras de ionómero y cortadas en las dimensiones requeridas para cada ensayo de caracterización, se les aplicó el tratamiento de plasma a 4 distancias entre la boquilla y el sustrato diferentes (6, 10, 14 y 20 mm), y para cada altura se practicaron 5 velocidades de aplicación de plasma diferentes (10, 300, 500, 700 y 1000 mm/s).

III.2.3 FORMACIÓN DE UNIONES ADHESIVAS

Una vez se tuvieron las muestras preparadas de ionómero y policarbonato con las dimensiones correspondientes a cada ensayo de pelado (200x25 mm para pelado en T y 25x25 mm para pelado en cizalla) se realizaron las uniones

adhesivas ionómero-policarbonato con ayuda del adhesivo transparente de base neopreno. Transcurrido el tiempo óptimo de curado del adhesivo para obtener una unión perfecta entre ambos materiales se ensayaron las probetas.

III.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

III.3.1 TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

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

En este proyecto es necesario trabajar con condiciones similares a las utilizadas en la industria con el fin de realizar una transferencia de resultados válida y reproducible de una forma sencilla.

En este sentido se utilizará una tobera circular (Figura 19) con una velocidad de sustrato útil de hasta 40 mm/min y una distancia de tobera a sustrato en el rango entre 3 y 20 mm. Si bien existen otros tipos de tobera se ha utilizado este tipo por su versatilidad y su mayor utilización en la industria. Además se ha utilizado un equipo con regulador de la potencia de tratamiento con el objeto de analizar el efecto de la potencia sobre las propiedades del sustrato. Para la utilización del equipo tan solo se requiere enchufe a la red (230V/400V), así como un compresor que suministre el aire seco y un equipo de aspiración de aire. Generalmente, la potencia máxima de estos equipos es de 1 kW.

Para garantizar la homogeneidad del tratamiento con plasma en toda la superficie de la muestras (20 x 20 cm) se ha dispuesto de un bastidor donde se emplaza la tobera de forma que se controle la velocidad de avance del sustrato mediante un actuador lineal (Figura 20).

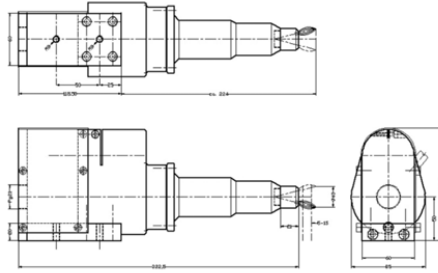


Figura 19. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

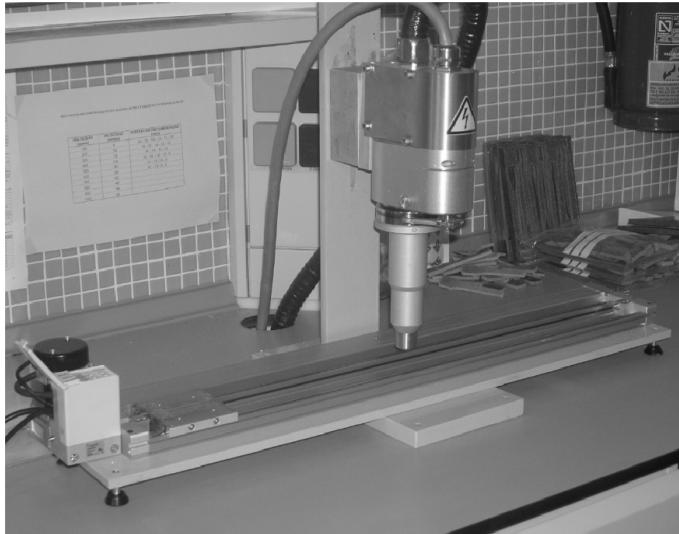


Figura 20. Fotografía con el montaje del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

La instalación de plasma se compone de un generador, un transformador de alta tensión, una tobera de plasma y un generador de aire comprimido. El generador de aire comprimido (Figura 21) lleva incorporado un grupo de regulación de presión para poder trabajar a la presión requerida.

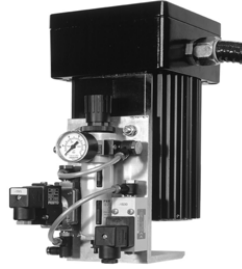


Figura 21. Fotografía del generador y grupo regulador de aire comprimido.

El transformador de alta tensión (Figura 22) se encarga de suministrar entre 5 y 10 kV de tensión.



Figura 22. Fotografía del transformador de alta tensión.

Y por último destacar el generador (Figura 23) que se encarga de controlar todo el proceso, generar el flujo de corriente a la frecuencia y tensión que se determine, así como de detectar posibles fallos del sistema.



Figura 23. Fotografía del generador de frecuencia y controlador de parámetros.

En la Tabla 10 se puede ver la ficha técnica del equipo.

Tabla 10. Ficha técnica del equipo de plasma.

Frecuencia de trabajo	16 to 20 kHz
Voltaje del electrodo	5 to 10 kV
Generador de plasma, unidades de alto voltaje	mínimo FG1001 con 1 kW
Cable de conexión Plasma Jet	EMV-tubo protegido: D= Ø 28 mm; L _{max} = 2,5 m
Cable de conexión del motor	Tubo protegido: D= Ø17mm; L _{max} = 2,5 m
Rotación	> 2.000 rpm
Anchura de tratamiento	Superior a 50 mm
Velocidad relativa a la superficie	≈. 22 m/min (tratamiento anchura de 40 mm)
Distancia eficiente a la superficie	4 a 15 mm
Peso	4,2 kg
Gas de trabajo	Aire comprimido libre de agua y aceites (2 m ³ /h)

III.3.2 GONIÓMETRO ÓPTICO Y CÁLCULO DE ENERGÍAS SUPERFICIALES (SSE)

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

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de las diferentes muestras de ionómero ha sido un goniómetro óptico EASYDROP STANDARD (Figura 24) de la marca KRÜSS, modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. La cámara consta de un zoom de 6x y viene con un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 (DSA1).

El procedimiento a seguir es el de dejar caer mediante una aguja especial, el líquido de contacto correspondiente; focalizar la gota mediante el focalizador de la cámara y guardar 10 medidas por gota analizada. Se miden 5 gotas por líquido utilizado para el estudio y se obtienen unos valores, de los cuales se calcula una media aritmética con una desviación estándar no superior a 3 grados. Lo mismo se realiza para los cuatro líquidos para finalmente poder calcular las energías superficiales específicas de cada caso.

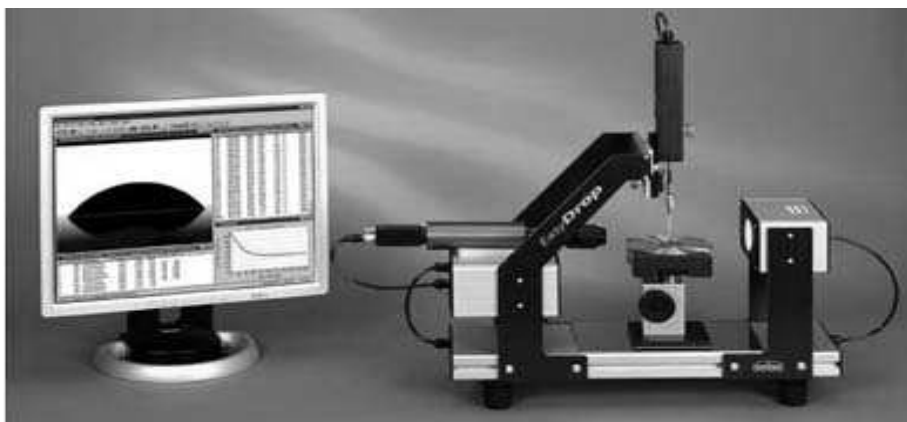


Figura 24. Fotografía del goniómetro óptico utilizado en la caracterización de la humectabilidad de las muestras de ionómero de sodio.

El método escogido para el cálculo de las energías superficiales ha sido el de Owens-Wendt, ya que es el más adecuado para calcular las expresiones de las energías superficiales, porque tiene en cuenta las componentes dispersivas y polares de los compuestos y porque en las medidas de ángulos

de contacto realizadas se han utilizado cuatro líquidos de diferente polaridad¹²⁸.

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

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

En esta ecuación “ θ ” es el ángulo de contacto, “ γ_l ” la tensión superficial del líquido y “ γ_s ” la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Los términos con los superíndices “d” y “p” se refieren a las componentes dispersiva y polar de cada fase. Así puede constituirse la forma de la ecuación matemática, tipo “ $y = a + bx$ ”, representando “ $(\gamma_l^p)^{1/2}/(\gamma_l^d)^{1/2}$ ” frente a “ $\gamma_l (1 + \cos(\theta))/2(\gamma_l^d)^{1/2}$ ”. Así, la pendiente de la recta obtenida será “ $(\gamma_s^p)^{1/2}$ ” mientras que el punto del eje “y” que corte a dicha recta será “ $(\gamma_s^d)^{1/2}$ ”. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes¹²⁸.

III.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la estructura de un material polimérico. Cada material posee un espectro infrarrojo (IR) característico, debido a que absorbe en determinadas bandas, con lo que el espectro infrarrojo puede considerarse como una huella dactilar del material. Cabe comentar que la identificación de picos relevantes y su asignación no es sencilla, se requiere de la utilización de material suplementario u otras técnicas que confirmen los resultados.

En este estudio, la utilización de la espectroscopía infrarroja se debe a que el espectro IR de un material está ligado a la estructura del material, de tal manera que además de permitir identificar y conocer la estructura de éste,

permite identificar procesos relacionados con los cambios estructurales. Por lo que, mediante esta técnica podremos conocer si el tratamiento con plasma atmosférico produce algún cambio en las superficies de las muestras tratadas.

La energía infrarroja se puede expresar en función de la absorbancia o en función de la transmitancia. La absorbancia (% A) se define como el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz transmitida, mientras que la transmitancia (% T) es la relación inversa.

Para caracterizar los cambios químicos que se han producido en la superficie del sustrato, se han llevado a cabo caracterizaciones superficiales mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Dado que las muestras a ensayar son opacas, se ha utilizado un accesorio para la reflectancia total atenuada (ATR). Para ello se ha utilizado un espectrómetro de la marca Perkin Elmer, modelo FTIR Spectrum BX (Figura 25) y un accesorio para el análisis ATR modelo MIRacle de la marca Pike Technologies.

Las muestras se colocaron directamente sobre el accesorio ATR y sometidas a barridos IR. Se realizaron 10 barridos y se obtuvo una media. El rango de los números de onda empleado varió entre 4000 cm^{-1} y los 800 cm^{-1} con una resolución del equipo de 2 cm^{-1} .



Figura 25. Fotografía del equipo FTIR con el accesorio ATR para la caracterización química de los cambios superficiales.

III.3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (CHNS)

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una amplia gama de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica se basa en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , se transportan mediante el gas portador (generalmente He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Para averiguar los contenidos de los compuestos y elementos que forman la estructura de los ionómeros se ha realizado un análisis elemental de los mismos. Esta caracterización se realizó mediante un analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestrador (Figura 26).



Figura 26. Fotografía del analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestrador

III.3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos. Esta técnica además de permitir la identificación de plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico. El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada. El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello; dicha potencia en función del tiempo representa la cantidad de energía suministrada o cedida, y corresponderá a una variación de energía en la muestra.

Mediante DSC se ha determinado la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la variación de entalpía durante el proceso de fusión de los materiales ionoméricos.



Figura 27. Fotografía del calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC821e.

Para el cálculo de los parámetros del material ionomérico mencionados anteriormente se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido METLER-TOLEDO DSC821e (Figura 27). Este equipo posee una temperatura de trabajo desde los -50°C hasta los 700°C . La muestra, de aproximadamente unos 7-8

mg, se introduce en un crisol de aluminio. Se elimina la historia térmica del material calentándolo previamente entre 25 y 140 °C a 10 °C/min y enfriándolo posteriormente a 0 °C a 2 °C/min y volviéndolo a calentar hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min. Todo este ciclo se realizó en atmósfera abierta de aire.

Para determinar la temperatura de transición vítrea se ha realizado un barrido en el intervalo de temperaturas de -50 °C a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

III.3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales. Esta técnica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra.

La morfología de la superficie de las láminas de ionómero tratadas mediante plasma atmosférico se evaluó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), suministrado por FEI, modelo PHENOM (Figura 28) (FEI Company, Eindhoven, Holanda), con un voltaje de aceleración de 5 kV y una frecuencia de trabajo de 50/60 Hz y 3000 W. A las muestras se les aplica mediante un metalizador EMITECH modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., Sussex, Reino Unido) (Figura 29), un *sputtering* de oro/paladio con un espesor del orden de nanómetros.



Figura 28. Fotografía del microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado.



Figura 29. Fotografía del equipo empleado para la metalización de las muestras mediante *sputtering*.

III.3.7 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica muy sensible que permite visualizar muchas de las propiedades superficiales de los materiales 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 examinar, que nos

permite cuantificar los cambios morfológicos y topográficos producidos sobre la superficie.

El análisis AFM se llevó a cabo con un equipo Multimode AFM (Figura 30) equipado con un nanoscopio IIIa ADCS controller (Veeco Metrology Group, Cambridge, Reino Unido) y un barra en voladizo de silicio (NanoWorld Pointprobe® NCH) con una fuerza constante de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 320 kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad según el valor cuadrático medio (roughness root mean square [Rrms]) en una dimensión de 20 μ m x 20 μ m.



Figura 30. Fotografía del microscopio de fuerza atómica Multimode AFM.

III.3.8 LUPA ESTEREOMICROSCÓPICA

El análisis macroscópico se ha hecho con una lupa estereomicroscópica Olympus SZX7 (Figura 31), donde se han tomado una serie de imágenes para poder explicar las distintas morfologías de las fracturas correspondientes a uniones adhesivas con ionómeros sometidos a diferentes condiciones de tratamiento con plasma.

Está compuesto por unos oculares con aumentos 1x y unos objetivos con un rango regulable de aumentos de 8x-56x.



Figura 31. Fotografía de la lupa estereomicroscópica Olympus SZX7 utilizada.

III.3.9 ENSAYOS DE DUREZA SUPERFICIAL MEDIANTE “EL MÉTODO DE REBOTE” O MÉTODO ESTÁNDAR PARA PRUEBA DE DUREZA EQUOTIP EN MATERIALES

La dureza Equotip consiste en impulsar un cuerpo de impacto mediante la fuerza de un resorte hacía la superficie cuya dureza se quiera medir, y sobre la que rebota. Se miden las velocidades de impacto y de retroceso a través de un imán permanente integrado en el cuerpo de impacto, que atraviesa una bobina. Ésta induce una tensión eléctrica proporcional a las dos velocidades. Los valores medidos son transformados en la unidad de control en valores de dureza L.

Esta medida de dureza fue introducida en la tecnología de medición por Dietmar Leeb y Proceq en 1978 a raíz de la aparición de este tipo de equipos (equotip), equivale al cociente de las velocidades de retroceso y de incidencia del cuerpo de impacto. Cuanto mayor es la dureza del material medido, mayor es la velocidad de rebote. Los resultados obtenidos son indicativos de la resistencia.

Esta prueba de dureza es únicamente una determinación superficial que mide la condición de la superficie de contacto. Los resultados generados en esa posición no son representativos de ningún otro lugar en la superficie y no proporciona información del material en la masa de la pieza.

Para la realización de este ensayo se utilizó un durómetro portátil TH110 (Figura 32) suministrado por INNOVATEST. Advanced Materials Testing Solutions, Maastricht, Holanda. Para las medidas se utilizó un instrumento clase C, que poseía un cuerpo de rebote de 20 mm de diámetro y de 3 g de peso, con una energía de rebote de 2,7 mJ.



Figura 32. Fotografía del durómetro portátil TH110 de INNOVATest.

III.3.10 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) (Figura 33) con la célula de carga de 5 kN, aplicando los criterios según la normativa de cada tipo de ensayo.

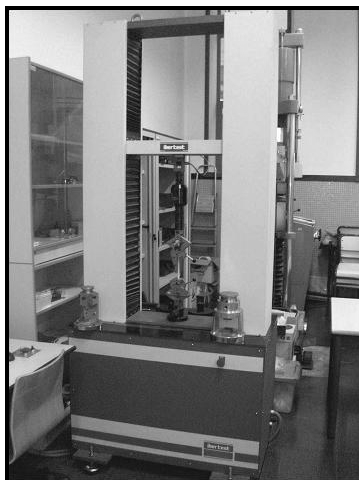


Figura 33. Fotografía de la máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30.

Los ensayos que se realizaron en la máquina de tracción fueron los siguientes:

- **Ensayo de tracción.**

En el ensayo de tracción se evalúan las propiedades mecánicas de los materiales. Se determina la resistencia que soportarán dichos materiales frente a esfuerzos externos. Estos ensayos se realizaron siguiendo la normativa **UNE-EN ISO 527**, “*Determinación de las propiedades de tracción en plásticos*”¹²⁹. En la Figura 34 se puede ver la forma y dimensiones que deben de tener las probetas de ionómero que se vayan a utilizar en dicho ensayo (probeta tipo 57).

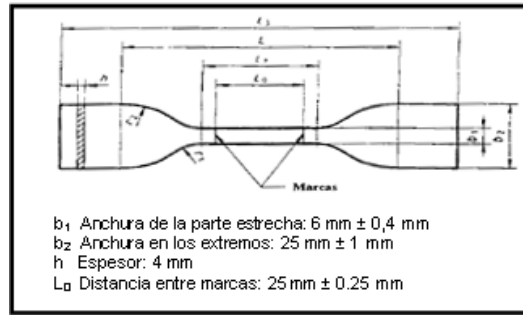


Figura 34. Representación esquemática de las medidas de la probeta de tracción tipo 57. Tomado de la norma UNE-EN ISO 527.

- Ensayo de pelado en T 180°.

El ensayo de pelado se utiliza para valorar las cualidades técnicas adhesivas de sustratos. Se determina la resistencia al pelado de uniones encoladas entre dos adherentes flexibles. Estos ensayos se realizaron siguiendo la normativa **UNE-EN 1895**, “Adhesivos para papel y cartón, envases y embalajes y productos sanitarios desechables. Ensayos de Pelado en T a 180° para unión encolada de adherente flexible sobre flexible”¹³⁰. En la Figura 35 se puede ver la forma y dimensiones que deben de tener las muestras de ionómero que se vayan a utilizar en dicho ensayo.

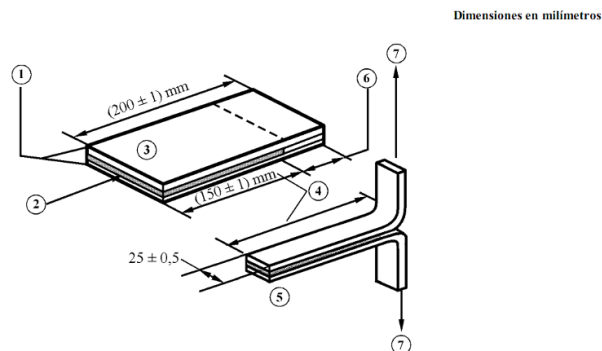


Figura 35. Representación esquemática de las dimensiones para las muestras de ionómero utilizadas en los ensayos de pelado en T. Tomado de la norma UNE-EN 1895.

Tanto las muestras de ionómero como las de policarbonato tienen unas dimensiones de 200x25 mm, siendo la parte pegada de 150x25 mm, mientras que la parte que se ancla en las mordazas de la máquina de tracción, en concreto para el ensayo de pelado en T a 180°, es de 50x25 mm, según muestra la anterior figura. La velocidad de separación de las mordazas en el ensayo de tracción, es la establecida por la normativa, 300 mm/min.

- Ensayo de resistencia a cizalla.

En este ensayo se determinó la resistencia a la cizalla de uniones encoladas. Este ensayo se realizó siguiendo las pautas de la normativa **UNE-EN ISO 13445**, “Determinación de la resistencia a la cizalla de uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque”¹³¹. En la Figura 36 se puede ver la forma y dimensiones que deben de tener las muestras de ionómero que se vayan a utilizar en dicho ensayo.

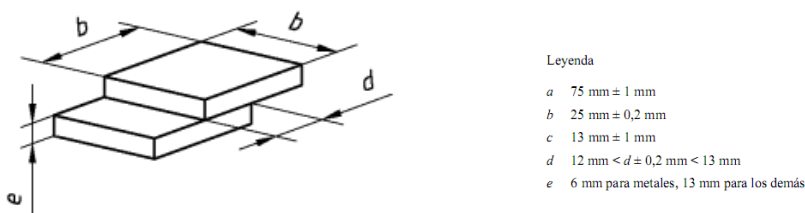


Figura 36. Representación esquemática de las dimensiones de las muestras para realización ensayos de cizalla. Tomado de la norma UNE-EN ISO 13445.

En este apartado, las muestras de polímero tienen unas dimensiones de 25x25 mm, siendo la parte pegada de 25x12 mm, mientras que la parte que se ancla en las mordazas de la máquina de tracción, para este ensayo, es de 25x13 mm, según muestra la anterior figura. La velocidad de separación de las

mordazas en el ensayo de tracción, es la establecida por la normativa, 1,5 mm/min.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran los resultados a una caracterización exhaustiva de los ionómeros elegidos en este estudio. Como estos ionómeros tienen una base poliolefínica, en algunos casos se ha creído conveniente comparar el comportamiento que tendrán ellos con el polímero básico que lo forman, polietileno, ya que nos puede dar una ligera idea de cómo afectarían las cargas ionoméricas a dicho polímero ¹³².

Como el objetivo de este estudio es la mejora de las propiedades superficiales de estos materiales este apartado aporta la información básica para seleccionar uno de ellos para continuar con la investigación (aquel que presente unas propiedades superficiales más desfavorables, ya que a través de un tratamiento superficial se pretende que estas mejoren).

IV.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS IONÓMEROS

Se han estudiado tres ionómeros en este apartado, los tres corresponden a copolímeros de etileno y ácido metacrílico que contienen diferentes cantidades de iones de sodio (Na) entrecruzando las cadenas poliméricas. Estos materiales han sido suministrados por *DuPont packaging and industrial polymers*. En la Tabla 6 se muestra la información que la empresa suministradora facilita (vía web ¹³³), ya que en la recepción del material no se añadió ninguna especificación técnica.

Debido a la información incompleta que se suministra de los materiales ionoméricos, se procedió a validar la información suministrada y ampliarla mediante la realización de diversas caracterizaciones, por lo que se realizaron los siguientes ensayos:

- PROPIEDADES MACROSCÓPICAS
 - o MFI (Melt Flow Index)
 - o VICAT
 - o Dureza Shore D
 - o Ensayos de tracción
- ANÁLISIS ESTRUCTURAL
 - o Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
 - o Análisis elemental (CHNS)
 - o Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL
 - o Medidas de ángulos de contacto y cálculo de la energía superficial (SSE)
 - o Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - o Microscopía de fuerza atómica (AFM)

IV.1.1 PROPIEDADES MACROSCÓPICAS

En relación al índice de fluencia (MFI), se ha realizado siguiendo los criterios de la norma UNE-EN ISO 1133 ¹³⁴, y se ha determinado un valor promedio (Tabla 11).

Generalmente se observan variaciones en los valores del MFI. El ionómero PC-100 no sufre una gran variación, pero en los otros dos ionómeros (PC-2000 y PC-350) sí que se observa una variación de un 40 y un 33% respectivamente de su valor original. Esto puede deberse a que los valores de la ficha técnica se hayan obtenido durante el proceso de producción del

material haciendo que la velocidad de cizallamiento sea más rápida, por lo tanto el material fluye más y se obtiene un mayor MFI.

Tabla 11. Valores experimentales del MFI de los ionómeros.

VALOR MEDIO	
MFI (g/10min)	
IO1.0	1,0 ± 0,1
IO2.7	2,7 ± 0,1
IO3.0	3,0 ± 0,1

Para la determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT, se ha realizado el ensayo siguiendo los criterios de la norma UNE-EN ISO 306¹³⁵. En la Tabla 12, se muestra el valor experimental promedio de las muestras analizadas.

Tabla 12. Tabla comparativa de los valores experimentales de la determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT con los valores facilitados por el fabricante.

	VICAT	VICAT
	Valor medido (°C)	Valor del fabricante (°C)
IO1.0	45,2 ± 0,3	45,0
IO2.7	42,8 ± 0,2	40,0
IO3.0	43,6 ± 0,3	47,0

Si se comparan los valores de la temperatura de reblandecimiento VICAT experimentales con los facilitados por el proveedor en la ficha técnica (Tabla 12), se observa que la variación no es demasiado acusada, desde el IO1.0 que varía unas décimas, pasando por el IO2.7 que varía casi 3 °C hasta el IO3.0 donde su variación es la máxima siendo de casi 4 °C.

El ensayo de dureza para estos materiales ionoméricos se ha realizado según la norma para plásticos UNE-EN ISO 868, y se determinó su valor medio. En el caso de estos ionómeros al tratarse de un material plástico

flexible, pero bastante duro, se ha utilizado un durómetro Shore con penetrador tipo D ¹³⁶. En la Tabla 13 se recoge el valor medio de dureza Shore D para cada ionómero.

Tabla 13. Valores dureza Shore D de los ionómeros estudiados en este trabajo.

VALOR MEDIO DUREZA SHORE D	
IO1.0	57,0 ± 0,7
IO2.7	60,2 ± 1,5
IO3.0	54,4 ± 1,5

Para los 3 ionómeros los valores de dureza son prácticamente similares.

Tras el ensayo de dureza se realizó un ensayo de dureza superficial o dureza Equotip, mediante el método de rebote según la norma ASTM A956. Para la realización de este tipo de ensayos se utilizó un durómetro portátil TH110 de Innovatest, escogiendo instrumento tipo C debido a la naturaleza polimérica de estos materiales. En la Tabla 14 se recogen los resultados del ensayo.

Tabla 14. Valores de la dureza superficial de los ionómeros de sodio medidos con un durómetro portátil y un instrumento tipo C.

VALOR MEDIO DE LA DUREZA SUPERFICIAL O DUREZA EQUOTIP (HL)	
IO1.0	844,4 ± 4,1
IO2.7	872,0 ± 7,3
IO3.0	838,3 ± 3,6

Se observa en la tabla Tabla 14 como el ionómero IO2.7 es el que mayor dureza presenta (tanto superficial como dureza intrínseca) con ello nos está diciendo que de los tres ionómeros este el más resistente y el menos elástico,

ya que como se ha comentado anteriormente la dureza Equotip nos define la elasticidad de la superficie de las muestras, y es inversamente proporcional al resultado obtenido. El material que menor dureza presenta es el IO3.0, su dureza y su dureza superficial son las menores de los tres ionómeros, por lo que este será el de menor resistencia pero a su vez será el de mayor elasticidad. Por último el IO1.0 se encontraría entre las propiedades de estos dos ionómeros mencionados, sus propiedades elásticas y resistentes estarían entre los valores de estos dos.

Para evaluar las propiedades mecánicas que tienen estos ionómeros, se han sometido a un ensayo de tracción, estos ensayos se han realizado siguiendo los parámetros fijados según la norma UNE-EN ISO 527.

Para cada tipo de ionómero se utilizó un rango de temperaturas diferentes en el proceso de inyección teniendo en cuenta que dichas temperaturas estuvieran siempre por debajo de la temperatura máxima de procesado facilitado en la ficha técnica de los ionómeros (Tabla 6).

- IO1.0 → 205 °C
- IO2.7 → 190 °C
- IO3.0 → 185 °C

La presión de inyección fue de 125 bar, con un tiempo de inyección de 10 segundos y un tiempo de enfriamiento de 20 a 25 segundos.

Tras el proceso de inyección, cuando disminuye la temperatura de las probetas se produce una contracción del material respecto a las medidas del molde de la probeta. Se observa que se produce una mayor contracción longitudinal, mientras que las probetas apenas sufren contracción transversal.

Tras la realización de los ensayos de tracción, de los resultados obtenidos se ha sacado el valor promedio de las magnitudes físicas que soportan los ionómeros ante los esfuerzos a los que los sometemos en este tipo de ensayo. En la Tabla 16 se recogen los valores de las propiedades mecánicas obtenidos en el ensayo de tracción.

Tabla 15. Contracciones longitudinales del material tras el proceso de moldeo por inyección.

Material	Contracción Longitudinal (%)
IO1.0	0,67 ± 0,3
IO2.7	1,62 ± 0,3
IO3.0	1,62 ± 0,2

Tabla 16. Propiedades mecánicas de los ionómeros obtenidas experimentalmente tras el ensayo de tracción.

	Resistencia máxima (MPa)	Limite elástico (MPa)	Modulo elástico E (MPa)	Alargamiento a la rotura (%A)
IO1.0	32,4 ± 1,3	15,8 ± 0,1	317,6 ± 12,9	181,7 ± 6,5
IO2.7	30,2 ± 0,6	16,4 ± 2,3	299,5 ± 8,8	238,2 ± 10,1
IO3.0	26,3 ± 1,4	13,0 ± 2,9	185,4 ± 8,2	212,9 ± 7,7

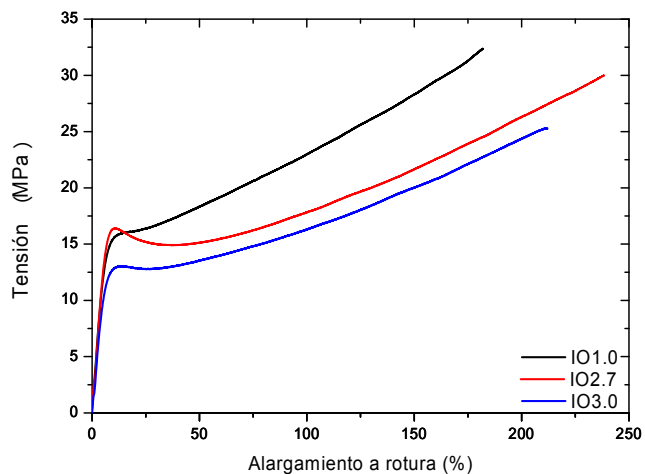


Figura 37. Gráfica obtenida del promedio de los valores de las curvas tensión-deformación de los ionómeros de sodio.

Como se puede observar en las curvas tensión-deformación de la Figura 37 y los datos de la Tabla 16, el IO1.0 es el ionómero que mayor resistencia máxima presenta con 32,1 MPa. El ionómero IO2.7 será el menos duro y más elástico ya que posee un límite elástico mayor, siendo este de 16,4 MPa, y presenta mayor alargamiento a la rotura siendo esta de un 238,2%. El IO1.0 es el más duro y rígido, ya que posee el menor valor de alargamiento a la rotura (181,7%).

IV.1.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

El análisis estructural se ha realizado con la ayuda de las bandas de los espectros mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR). En la Figura 38, se incluyen los espectros FTIR-ATR de los distintos ionómeros entre las longitudes de onda 1800 y 1000 cm^{-1} , donde aparecían las bandas características de este material.

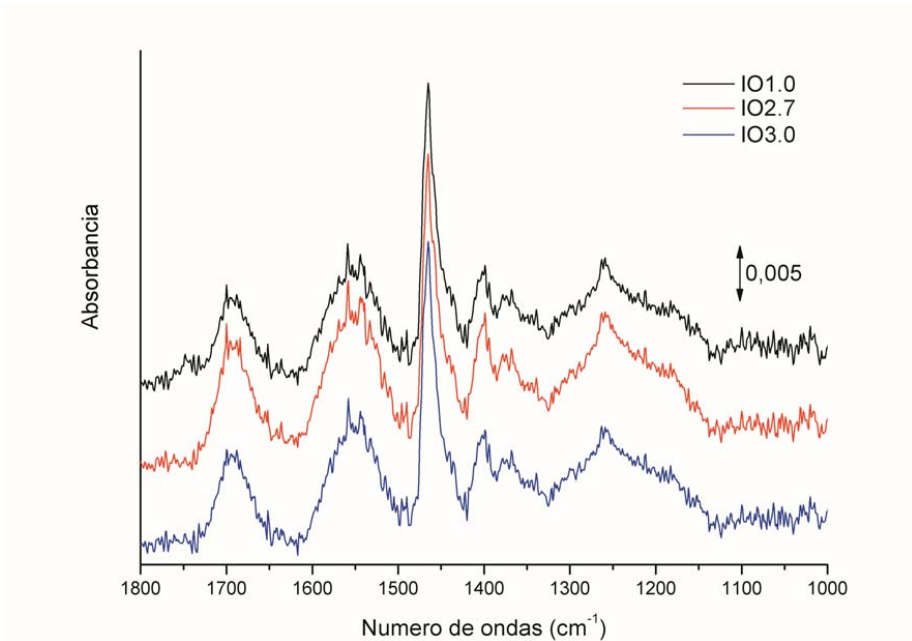


Figura 38. Espectros FTIR-ATR centrados entre los números de onda, 1800 y 1000 cm^{-1} , de los tres tipos de ionómeros de sodio disponibles.

Todas las bandas del espectro que los ionómeros presentan se encuentran en la siguiente tabla (Tabla 17).

Tabla 17. Bandas características de los ionómeros de sodio obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR.)

Rango	Asignación
2916 - 2847 cm^{-1}	Vibración de tensión simétrica y asimétrica C-H de los grupos metilo y metileno. (-CH ₃ , -CH ₂ en compuestos alifáticos)
1700 - 1686 cm^{-1}	Vibración de tensión simétrica y asimétrica C=O del grupo carbonilo presente en los ácidos carboxílicos
1560 - 1542 cm^{-1}	Vibración antisimétrica COO ⁻ de grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos.
1465 cm^{-1}	Vibración de flexión simétrica y asimétrica del grupo metilo, solapada con la deformación de tijera del grupo metileno.
1401 cm^{-1}	Banda de enlace plano OH ⁻ presente en ácidos carboxílicos.
1370 cm^{-1}	Vibración de flexión simétrica y asimétrica del grupo metilo, solapada con la deformación de tijera del grupo metileno.
1259 cm^{-1}	Vibración de la tensión simétrica y asimétrica del C-O-C de acetatos.

Los espectros FTIR-ATR muestran cómo varían levemente las intensidades relativas de las bandas correspondientes a los grupos que contienen oxígeno (OH, COO, C=O, C-O-C,...), siendo máximo para un contenido de oxígeno mayor.

Los contenidos de los elementos que forman los ionómeros se han obtenido mediante la realización de un análisis elemental de los mismos. Los resultados obtenidos tras este análisis se recogen en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultados de los porcentajes de los componentes de los ionómeros del análisis elemental.

	%Carbono	%Hidrogeno	%Resto
IO1.0	79,8	13,1	6,8
IO2.7	77,3	12,8	9,9
IO3.0	79,4	13,2	7,4

A través del valor del porcentaje de resto que tiene cada ionómero se puede calcular la cantidad de ácido metacrílico que tienen las muestras, y a partir de este la cantidad de oxígeno y de iones de sodio. Todo esto se ha calculado con la ayuda de las siguientes expresiones matemáticas.

$$\%Ac = \frac{m \cdot PMAc}{PMpolímero} \longrightarrow \frac{m \cdot PMAc}{\frac{m \cdot PMNaO_2}{\%NaO_2}} \longrightarrow \%NaO_2 \cdot \frac{PMAc}{PMNaO_2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\%NaO_2 = \frac{m \cdot PMNaO_2}{PMpolímero} \longrightarrow \frac{m}{PMpolímero} \cdot PMNaO_2 \longrightarrow PMpolímero = \frac{m \cdot PMNaO_2}{\%NaO_2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

m es un coeficiente estequiométrico de la fórmula química del ionómero.

Mediante la estequiometría de la fórmula del ionómero obtenemos la cantidad de oxígeno y de sodio presente en las muestras.

$$\begin{aligned} \%O_2 &= \frac{2}{3} \cdot \%R \\ \%Na &= \frac{1}{3} \cdot \%R \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Las cantidades de ácido metacrílico, oxígeno y sodio presentes en las muestras son las que se observan en la Tabla 19.

En la Tabla 18 y la Tabla 19, se observa que el que posee mayor cantidad de ácido metacrílico es el ionómero IO2.7, teniendo a su vez también mayores cantidades de oxígeno y sodio. Sabiendo esto y sabiendo la formulación de los ionómeros podemos obtener la relación existente entre las moléculas de etileno y ácido metacrílico de las cadenas de ionómero, por lo que dicha relación será la siguiente (Tabla 20).

Tabla 19. Porcentajes de ácido metacrílico, oxígeno e iones de sodio presentes en las muestras de ionómeros.

	%Acido metacrílico	%Oxígeno	%Sodio
IO1.0	13,4	4,6	2,3
IO2.7	19,4	6,6	3,3
IO3.0	14,5	4,9	2,5

Tabla 20. Relación etileno/ácido metacrílico de las cadenas poliméricas de los ionómeros.

	Relación n/m (etileno/ácido metacrílico)
IO1.0	25
IO2.7	16
IO3.0	23

Así pues, la relación de las moléculas de las cadenas poliméricas de los ionómeros será la expuesta en la anterior tabla, donde en las cadenas del IO1.0 de cada 25 moléculas de etileno habrá una molécula de ácido metacrílico, en las cadenas del IO2.7 habrá una molécula de ácido metacrílico de cada 16 moléculas de etileno y para el IO3.0, 1 de cada 23.

Por lo que, con todos estos datos, podemos pensar que el IO1.0 es el ionómero que mayor longitud de cadenas tiene, debido a su bajo valor de MFI, que nos indica que posee baja fluencia en comparación con los otros dos y que sus cadenas poliméricas poseen mayor longitud que los demás ionómeros, y

que tiene un mayor esparcimiento de las voluminosas moléculas de ácido metacrílico, de ahí que sea el ionómero más rígido. Los otros dos ionómeros, IO2.7 y IO3.0, debido a su parecido MFI se podría decir que ambos poseen similares longitudes de cadenas poliméricas, aunque en el IO3.0 han de ser ligeramente mayores, ambos poseen prácticamente la misma rigidez, menor que el ionómero IO1.0, pero el IO3.0 posee un mayor esparcimiento de moléculas de ácido metacrílico; esto se debería corresponder a que el IO3.0 tuviera una mayor resistencia mecánica que el IO2.7, pero eso no se cumple, así que es posible pensar que al ser ambos prácticamente similares esta diferencia en el comportamiento de debe deber a la presencia del ión sodio, el IO2.7 al poseer mayor cantidad de ión sodio en su estructura que el IO3.0 su resistencia mecánica se verá favorecida por los enlaces iónicos que se producen entre las cadenas poliméricas del ionómero, ya que al poseer mayor cantidad habrá mayor número de dichos enlaces en la estructura del ionómero.

A continuación, en la Figura 39 y Figura 40, se incluyen los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales ionoméricos ¹³⁷. La Figura 40 presenta la temperatura de transición vítrea de los ionómeros, Tg. Se observa cómo la Tg de estos polímeros ocurre a temperaturas por debajo de los 0 °C; -12,9 °C para el ionómero IO1.0, -12,2 °C para el IO2.7 y -8,3 °C para el IO3.0. En la Figura 39 se observa que a partir de 70 °C se observan dos picos de fusión del material. Esto puede deberse a la fusión del etileno y del ácido metacrílico por separado, ambos copolímeros que forman parte del ionómero. Cuando se realiza el proceso de calentamiento, enfriamiento y posterior calentamiento (para eliminar la historia térmica del material) este doble pico de fusión desaparece.

La entalpía de fusión de los materiales ionoméricos, relacionada con la cristalinidad de los polímeros, se ha obtenido a partir del proceso calentamiento-enfriamiento-calentamiento realizado mediante DSC, con objeto de eliminar la historia térmica del polímero tras la inyección, y poder evaluar únicamente la fusión de fracción cristalina de los ionómeros de forma más precisa. Se distingue un pico de fusión endotérmico a 86 °C, que corresponde a la fusión de la fracción cristalina del etileno ¹³⁸. Integrando los picos de fusión

que se encuentran en la curva calorimétrica se han obtenido unas variaciones de entalpías que vienen recogidas en la Tabla 21 ¹³⁹.

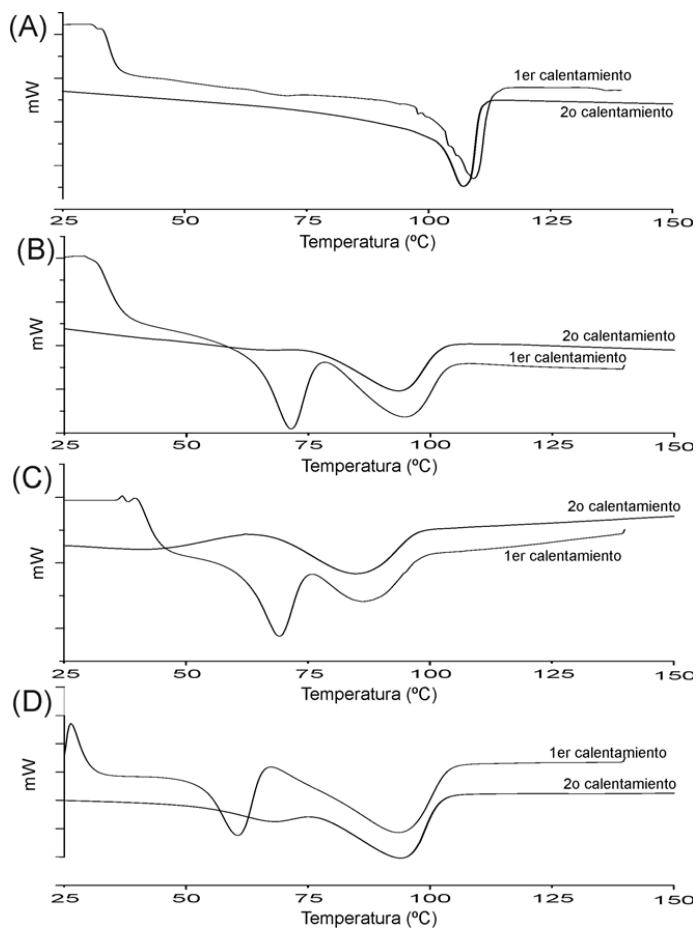


Figura 39. Análisis DSC 1^{er} calentamiento-enfriamiento-2^o calentamiento de los materiales ionoméricos comparados con un material base de polietileno. (A) Muestra de polietileno; (B) Muestra de ionómero IO1.0; (C) Muestra de ionómero IO2.7; (D) Muestra de ionómero IO3.0.

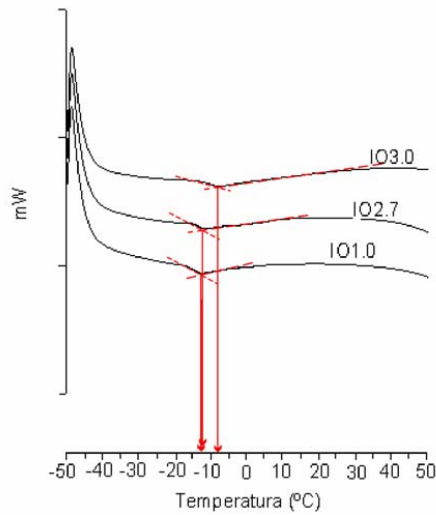


Figura 40. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento de los ionómeros de sodio.
Determinación de la Tg.

Tabla 21. Valores de las entalpías de fusión de los ionómeros.

Material	Entalpía de fusión (J/g)
IO1.0	-24,0
IO2.7	-14,1
IO3.0	-33,3

IV.1.3 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

En la Tabla 22, se incluyen los valores de las medidas de ángulos de contacto de los 3 diferentes ionómeros de sodio. Se ha medido el ángulo de contacto de 4 líquidos de diferente polaridad sobre la superficie de unas planchas de ionómero inyectado (inyectado del mismo modo que en el apartado de preparación de muestras).

Tabla 22. Valores de los ángulos de contacto de los 4 líquidos de diferente polaridad sobre la superficie de las muestras de ionómeros.

	Agua (°)	Glicerol (°)	Diodometano (°)	Formamida (°)
IO1.0	77,6	69,4	56,5	59,4
IO2.7	74,9	64,3	53,8	61,3
IO3.0	72,9	63,9	55,4	56,1

Con los datos de los ángulos de contacto de las diferentes muestras de ionómero con respecto a los cuatro líquidos de contacto, se ha calculado la energía superficial, con sus correspondientes componentes polar y dispersiva, con la ecuación de Owens-Wendt expuesta anteriormente¹²⁸. En la Tabla 23 se muestran los resultados de dichas energías superficiales.

Tabla 23. Energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de las superficies de las distintas muestras de ionómeros.

	Energía Superficial (γ_s)	Componente dispersiva de la energía (γ_s^d)	Componente polar de la energía (γ_s^p)
IO1.0	33,3	25,5	7,8
IO2.7	35,8	25,5	10,4
IO3.0	35,5	26,7	8,8

Estos resultados nos muestran que el ionómero con una energía superficial ligeramente inferior es el IO1.0. Esto es indicativo de la poca cantidad de grupos metacrílicos que poseen sus cadenas poliméricas. El IO2.7 es el que presenta una mayor energía superficial, siendo su componente polar la más alta, como se ha dicho anteriormente, el IO2.7 es el ionómero que mayor cantidad de grupos metacrílicos tiene, por lo que tendrá una mayor polaridad que los otros dos ionómeros, tal y como muestran los resultados de la tabla. Por su parte el IO3.0 posee un energía superficial que se aproxima a la del IO2.7, pero posee menor componente polar, tal y como se esperaba tras los análisis anteriores.

Continuando con la caracterización superficial de los ionómeros se ha optado por realizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) un estudio de la morfología superficial de los ionómeros.

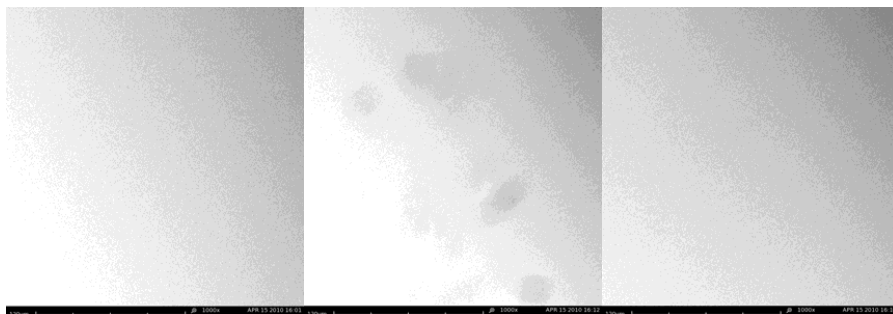


Figura 41. Imágenes SEM tomadas a 1000 aumentos. De izquierda a derecha, IO1.0, IO2.7 y IO3.0.

Como en las microfotografías SEM de la Figura 41 no se observa con claridad el estado de la superficie de las muestras de ionómero y no podemos sacar ninguna información de ellas, se ha realizado un análisis de la morfología superficial, a través de una caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) ¹⁴⁰⁻¹⁴². Con este análisis se obtiene la rugosidad superficial de las muestras (rugosidad *root mean squared* y rugosidad máxima), así como un perfil topográfico de las mismas. En los análisis se escaneó una superficie de la muestra de 20x20 μm .

En la Figura 42 se puede observar los perfiles topográficos de las muestras de ionómero obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En los 3 perfiles topográficos podemos observar la diferencia de alturas existentes entre la serie de picos y valles. Según se puede observar en los perfiles, la muestra IO1.0, es la muestra que menor número de valles profundos tiene, presenta un par de valles pronunciados donde la diferencia de altura con los picos que lo rodean es superior a la diferencia del resto de picos y valles, pero generalmente presenta una superficie uniformemente suave, por lo que la rugosidad media de la muestra es baja. En cuanto a la muestra IO2.7, se

puede observar que la diferencia de altura entre los picos y los valles es más pronunciada que en el caso anterior. Se observa un mayor número de picos elevados y valles. En esta muestra al tener un perfil más desigual, se estima que la rugosidad media sea superior a la muestra anterior. Pasando a analizar el perfil C de la Figura 42, correspondiente al perfil del ionómero IO3.0, se observa una mayor claridad entre los picos y valles de la topografía. Esta muestra presenta un menor número de picos y valles, pero la diferencia de altura entre ellos es ligeramente mayor. Esta muestra presentará una rugosidad media similar o levemente superior. En este caso, la rugosidad máxima se encontrará por debajo de la muestra anterior, ya que como se ha comentado anteriormente, aparece una gran cantidad de picos elevados que aparecen en el perfil B, correspondiente al ionómero IO2.7.

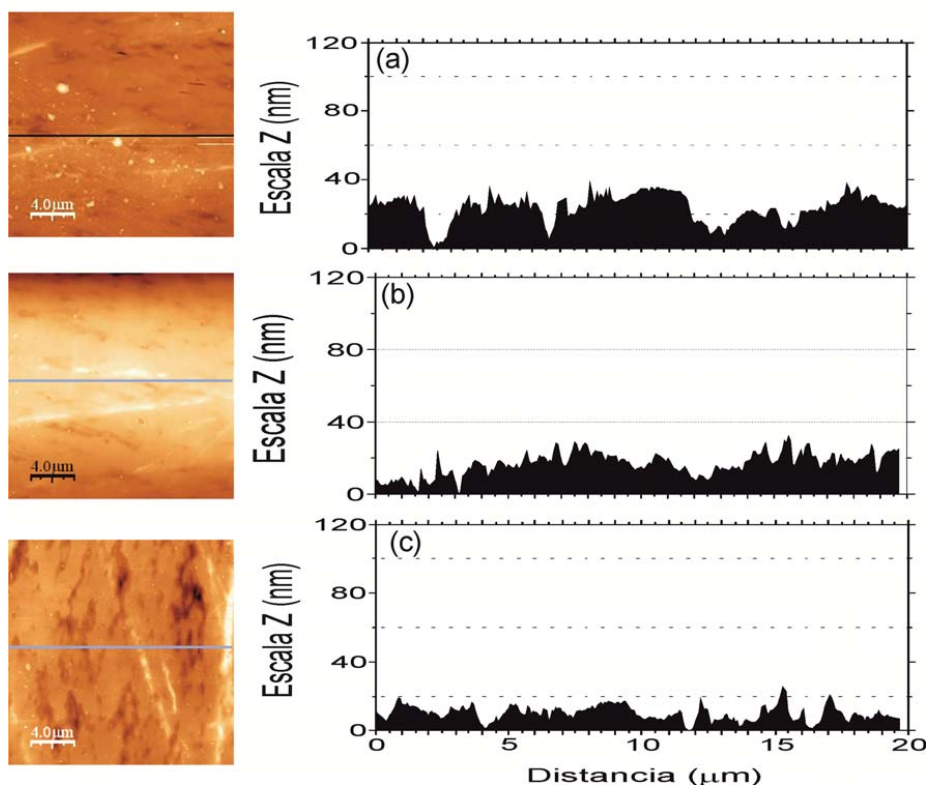


Figura 42. Perfiles AFM de las superficies de las muestras de ionómeros de sodio. (a) IO1.0; (b) IO2.7; (c) IO3.0.

Tabla 24. Rugosidad *root mean squared* (*Rrms*) y rugosidad máxima (*Rmax*) de las muestras de ionómeros de sodio.

	<i>Rrms</i> (20 μ m x 20mm) (nm)	<i>Rmax</i> (nm)
IO1,0	18,5	281,7
IO2,7	49,4	358,6
IO3,0	51,6	325,4

A través de la Tabla 24, viendo los resultados obtenidos tras el análisis AFM, podemos contrastar las ideas que se han concebido tras la observación de los perfiles topográficos de las muestras de los ionómeros. Tal y como se ha comentado anteriormente, el ionómero IO1.0 es el que presenta una menor rugosidad superficial *Rrms*, siendo el IO3.0 el que posee una mayor rugosidad. En cuanto a la rugosidad máxima, la muestra IO2.7 muestra un mayor valor.

IV.1.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Una vez realizada la caracterización inicial de los ionómeros, a partir de los ensayos de propiedades macroscópicas, se ha comprobado que los ionómeros de sodio presentan un índice de fluidez entre 1 y 3 g/10min, siendo el valor mínimo de 1 g/10min para el IO1.0 y el máximo de 3 g/10min para el IO3.0. El ensayo de dureza Shore D nos revela ligeros cambios de dureza entre los ionómeros, siendo el más blando el IO3.0 con un valor de 54,4 y el más duro el IO2.7 con 60,2. Los resultados del ensayo de tracción proporcionan los siguientes valores: módulos de Young entre 180 y 317 MPa, entre 100 y 240 % de alargamiento a la rotura, de 26 a 32 MPa para la resistencia a la rotura y un límite elástico entre 13 y 16 MPa.

En cuanto al análisis estructural, el análisis FTIR-ATR de las superficies de los ionómeros, no muestran grandes diferencias entre ellos, se observa intensidad entre las bandas 1700 y 800 cm^{-1} que se deben a los grupos oxigenados que contiene la estructura de estos polímeros. El análisis elemental muestra las cantidades de ácido metacrílico. Oxígeno y sodio que contienen las

cadena de los ionómeros, el ionómero que mayor cantidad contiene es el IO2.7 con 19,4 %Ac, 6,6 %O y 3,3%Na; el IO1.0 es el que menores cantidades presenta, 13,4 %Ac, 4,6 %O y 2,3%Na.

A partir de los ensayos de análisis térmico se ha comprobado que los ionómeros de sodio presentan una temperatura de transición vítrea, T_g , a baja temperatura, entre -12 y -8 °C. Presentan un punto de fusión sobre los 86 °C y la variación de la entalpía de fusión está entre los 15 y 30 J/g. A partir de los 42 °C empieza a reblandecerse el IO2.7 (45 °C el IO1.0) y su descomposición térmica se produce a partir de los 250 °C.

Los datos obtenidos de los ensayos de caracterización superficial muestran una ligera diferencia entre los valores de energía superficial de los 3 ionómeros. El que menor energía presenta es el IO1.0 con $33,3$ mJ/m². Los perfiles obtenidos mediante AFM revelan una gran diferencia entre las rugosidades de los ionómeros, los ionómeros IO2.7 y IO3.0 presentan una rugosidad parecida, en torno a los 50 nm, mientras que el IO1.0 muestra una rugosidad muy inferior a estos dos, $18,5$ nm.

Por lo tanto, como el objetivo de esta investigación es la mejora de las propiedades adhesivas de sustratos poliméricos, teniendo en cuenta, que en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas, los 3 materiales son prácticamente parecidos, se escogió el ionómero que menores propiedades adhesivas presentase, para mejorar dichas propiedades cuando se le aplicase el tratamiento superficial mediante plasma atmosférico. Por todos estos motivos, el ionómero que se escogió para continuar con la investigación de mejora de las propiedades adhesivas fue el ionómero IO1.0.

IV.2 ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DE LÁMINAS DE IONÓMERO DE SODIO

IV.2.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales de naturaleza polimérica presentan un gran interés desde el punto de vista industrial, ya que constantemente se demandan nuevos materiales para aplicaciones especiales que posean una versatilidad tanto de diseño, densidad, precio y propiedades como facilidad de transformado. Los ionómeros poseen óptimas propiedades mecánicas con gran flexibilidad y durabilidad^{52, 143}. Y poseen buena procesabilidad, se pueden procesar por los métodos de conformado empleados para los termoplásticos, extrusión e inyección. El mayor inconveniente que presenta estos ionómeros frente a las demandas tecnológicas es su baja adherencia que presenta en las uniones con otros materiales o en imprimaciones, debido al etileno que posee en su estructura, por ello que sea necesario un tratamiento superficial previo a ser utilizado.

Uno de los tratamientos superficiales más interesantes desde el punto de vista industrial es el que se basa en la tecnología de plasma, ya que modifica las propiedades superficiales de sólidos rápida y limpiamente y sin generar ningún tipo de residuo. Además este tipo de tecnología es fácilmente adaptable a los procesados de materiales a nivel industrial^{125, 144-151}.

IV.2.2 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DE LA SUPERFICIE DE IONÓMEROS

La acción del plasma atmosférico sobre las láminas de ionómero estudiadas provoca la funcionalización de la superficie del ionómero por la interacción de las especies ionizadas del aire que genera el plasma,

aumentando la humectabilidad de dichas muestras de ionómero, pero el aumento depende de las condiciones de aplicación del tratamiento de modificación superficial. Debido a esto, se necesita la optimización de los parámetros de procesado con el plasma atmosférico (velocidad de pasada y distancia entre la tobera y el sustrato), a través del análisis de la variación de los ángulos de contacto como principal indicador de la hidrofiliadad o hidrofobidad de la superficie de los sólidos ¹⁵²⁻¹⁵⁸.

Las Tabla 25, Tabla 26, Tabla 27 y Tabla 28 recogen los valores de los ángulos de contacto sobre las muestras de láminas de ionómero tratado con plasma atmosférico a diferentes distancias entre la tobera y la superficie de la muestra, y para distintas velocidades de pasada, utilizando diferentes líquidos de contacto que permiten el estudio de los cambios de humectabilidad de las láminas de ionomero en función de las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma.

Tabla 25. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 6 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.

Velocidades (mm/s)	AGUA θ	FORMAMIDA θ	DIODOMETANO θ	GLICEROL θ
100	24,6 ± 1,8	15,1 ± 1,2	24,2 ± 1,9	30,9 ± 0,6
300	47,7 ± 1,4	25,3 ± 0,6	37,1 ± 0,7	48,0 ± 0,6
500	53,5 ± 1,4	36,5 ± 1,0	42,4 ± 0,7	58,1 ± 1,2
700	58,6 ± 1,2	46,5 ± 1,5	48,0 ± 1,5	63,1 ± 1,1
1000	63,8 ± 1,2	52,2 ± 1,0	50,3 ± 1,8	66,6 ± 0,2

Tabla 26. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 10 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.

Velocidades	AGUA	FORMAMIDA	DIODOMETANO	GLICEROL
(mm/s)	θ	θ	θ	θ
100	43,1 ± 1,5	33,1 ± 0,3	38,9 ± 0,7	40,8 ± 0,7
300	52,0 ± 0,9	41,0 ± 0,6	41,4 ± 0,3	47,8 ± 0,6
500	59,6 ± 1,1	46,2 ± 0,7	45,9 ± 1,0	53,3 ± 0,4
700	63,7 ± 1,0	49,8 ± 0,5	49,1 ± 0,9	61,5 ± 0,5
1000	67,8 ± 0,5	55,4 ± 0,3	52,8 ± 0,8	65,0 ± 0,7

Tabla 27. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 14 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.

Velocidades	AGUA	FORMAMIDA	DIODOMETANO	GLICEROL
(mm/s)	θ	θ	θ	θ
100	59,1 ± 0,6	37,4 ± 0,4	39,4 ± 0,9	46,3 ± 0,3
300	62,3 ± 0,6	42,8 ± 0,7	42,6 ± 1,3	55,7 ± 0,9
500	64,7 ± 0,5	45,5 ± 0,3	49,9 ± 0,5	62,6 ± 0,1
700	68,1 ± 0,6	52,3 ± 1,3	54,1 ± 0,6	64,4 ± 0,4
1000	70,8 ± 0,5	55,1 ± 0,1	55,9 ± 0,5	66,0 ± 0,3

Tabla 28. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 20 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.

Velocidades (mm/s)	ÁGUA θ	FORMAMIDA θ	DIODOMETANO θ	GLICEROL θ
100	60,1 ± 0,8	43,9 ± 1,4	35,8 ± 0,3	56,1 ± 0,4
300	65,5 ± 0,9	52,8 ± 1,0	40,2 ± 0,9	62,3 ± 0,1
500	68,3 ± 1,1	58,4 ± 0,4	46,1 ± 0,5	64,6 ± 0,2
700	71,6 ± 1,0	58,7 ± 0,1	51,6 ± 0,3	66,7 ± 0,1
1000	75,6 ± 0,6	59,0 ± 0,3	54,3 ± 0,3	68,6 ± 0,2

Hay que tener en cuenta que la lámina de ionómero sin tratamiento posee un carácter hidrofóbico presentando altos valores de ángulos de contacto obtenidos con los cuatro líquidos de contacto utilizados; con agua 77,6 °, con formamida 69,4 °, 56,5 ° con diiodometano y con glicerol 59,4 °.

Analizando los datos presentados en las anteriores tablas, nos permite observar de forma general, para cualquier distancia boquilla/sustrato, cómo los ángulos de contacto disminuyen su valor a medida que aumenta la velocidad de tratamiento, alcanzando su valor mínimo a baja velocidad. Del mismo modo ocurre al comparar los resultados de cada distancia boquilla/sustrato. Tomando como ejemplo un valor fijo de velocidad se observa cómo a medida que aumenta la distancia boquilla/sustrato aumenta el valor del ángulo de contacto, por lo que perderá humectabilidad ¹⁵⁹. Esto se comprueba al comparar la variación de ángulo de contacto del agua para cada distancia boquilla/sustrato con la medida del ángulo para la muestra sin tratar a velocidad mínima. Obtenemos que para una distancia de 6 mm se produce una disminución del ángulo de contacto de un 68,3%, para una distancia de 10 mm se produce una disminución de un 44,5%, para una distancia de 14 mm el ángulo sufre una disminución de un 23,8% y para una distancia de 20 mm un 22,5%.

Aplicando el método de Owens-Wendt a los valores de los ángulos de contacto, se calculan los valores de energía superficial de las diferentes muestras tratadas anteriormente^{128, 160}. En las siguientes figuras se muestra la variación de las energías superficiales (γ_s), la variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^P) y la variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d), en función de la velocidad del tratamiento para cada distancia boquilla/sustrato.

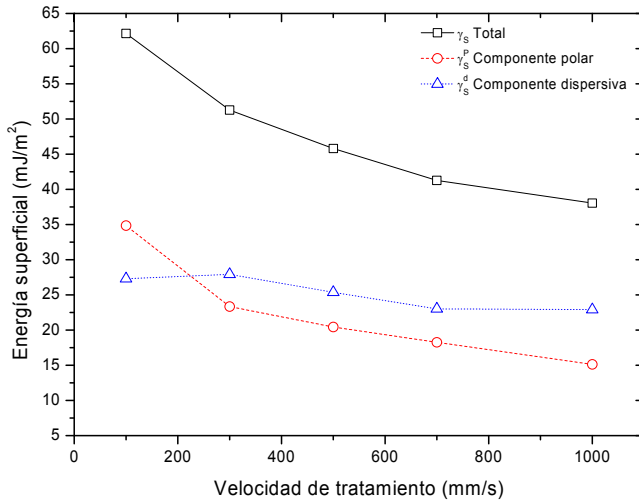


Figura 43. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 6 mm.

En la Figura 43, se observa la variación de la energía superficial en función de la velocidad de tratamiento de plasma para una distancia entre la boquilla y el sustrato de 6 mm. Para estas condiciones de proceso, el ionómero presenta un aumento de un 180% respecto a la muestra sin tratamiento de la energía superficial para el rango de bajas velocidades de aplicación de plasma (100 y 300 mm/s), ya que la muestra pasa de tener una energía superficial de 33,2 mJ/m² a valores de 62,2 mJ/m². Gráficamente se observa cómo el

aumento de velocidad de tratamiento influye en el tratamiento de plasma, sufriendo una disminución de un 61,2% entre la muestra tratada a 100 mm/s y la muestra tratada a 1000 mm/s, ya que pasa de tener una energía superficial de 62,2 mJ/m² a una energía superficial de 38,1 mJ/m².

Respecto a la variación de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial, su comportamiento es idéntico al de la energía superficial total (γ_s). La muestra sin tratamiento presenta valores bajos, del orden de 8,1 mJ/m², y pasa a tener unos valores aceptables a bajas velocidades de tratamiento, alcanzando un valor de 34,9 mJ/m² a 100 mm/s, mientras que vuelve a disminuir su valor a medida que se aumenta dicha velocidad obteniendo valores de 15,1 mJ/m² a 1000 mm/s. Por otro lado, la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) varía levemente, aumenta un 11% respecto a su valor inicial alcanzando el valor máximo para un tratamiento de 300 mm/s, mientras que al continuar aumentando la velocidad disminuye un 18% respecto con el valor máximo al ser tratado a 1000 mm/s¹⁵⁹.

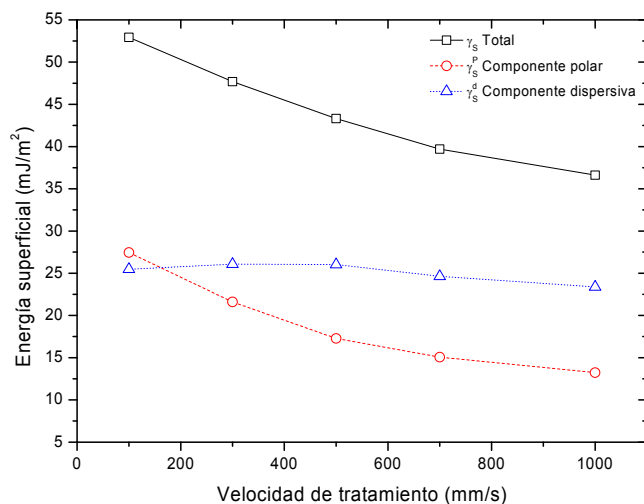


Figura 44. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm.

En la Figura 44, se observa la variación de la energía superficial (γ_s), así como sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d), en función de la velocidad de tratamiento de plasma atmosférico para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm. Gráficamente se observa un comportamiento similar a las muestras tratadas a una distancia de 6 mm. Aunque la distancia entre la boquilla y el sustrato ha aumentado el efecto producido por el plasma en la superficie de la lámina del ionómero es similar que el caso anterior, donde la energía superficial (γ_s) aumenta su valor a bajas velocidades de tratamiento, obteniéndose un incremento de un 159%, mientras que a medida que aumentamos dicha velocidad disminuye la energía superficial, alrededor de una disminución de un 30% de su valor máximo, para máxima velocidad de tratamiento. La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial, sufre un comportamiento idéntico a la energía superficial, aumenta su valor a velocidades de tratamiento bajas y lo disminuye a medida que aumentamos la velocidad de tratamiento, mientras que la componente dispersiva (γ_s^d) se mantiene casi constante, apenas sufre un aumento de un 4%, a velocidades bajas de tratamiento, frente al valor de la muestra sin tratamiento, y disminuye un 12% respecto al valor máximo a altas velocidades de tratamiento de plasma.

La variación de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) para una distancia de tratamiento boquilla/sustrato de 14 mm, se observa en la Figura 45. En ella, el comportamiento de la energía superficial y de sus componentes es similar, todas alcanzan su valor máximo a baja velocidad de tratamiento (100 mm/s), alcanzando incrementos de un 142% para la energía superficial, de un 199% para su componente polar y de un 123% para su componente dispersiva, y a medida que se va aumentando la velocidad de aplicación de tratamiento de plasma va disminuyendo el valor de la energía superficial y de sus componentes.

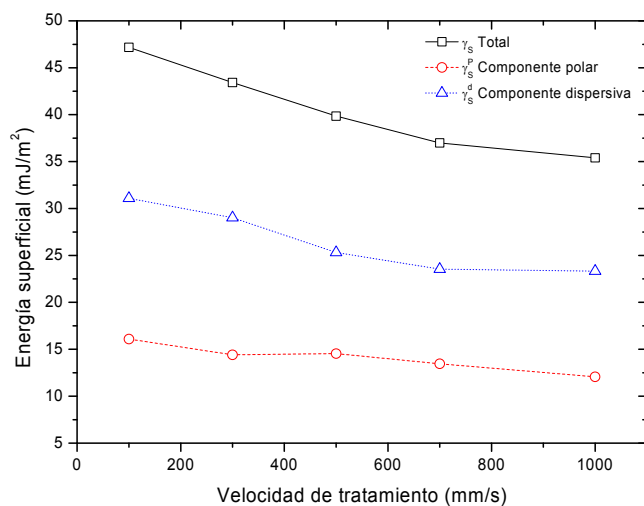


Figura 45. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 14 mm.

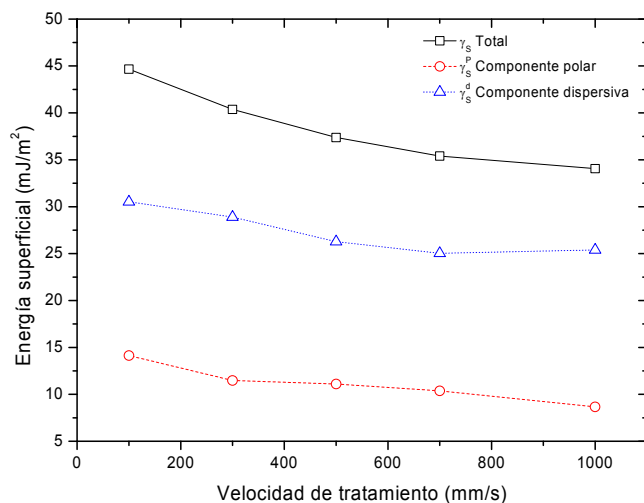


Figura 46. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 20 mm.

En la Figura 46, se observan los valores de la energía superficial y de sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm. Estas condiciones de tratamiento son las más desfavorables para la modificación superficial, ya que se producen las menores variaciones de energía. Como en los casos anteriores se alcanza el máximo valor de la energía a bajas velocidades de tratamiento de plasma (100 mm/s), produciéndose aumentos de un 134% en la energía superficial, de un 175% para la componente polar de la energía y de un 121% en su componente dispersiva. Como ocurre en los anteriores tratamientos a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento de plasma, la eficiencia del tratamiento disminuye haciendo disminuir la energía superficial de las muestras.

En las Figura 47, Figura 48 y Figura 49, podemos observar la relación de manera tridimensional entre la energía superficial, la velocidad de tratamiento del plasma y la distancia boquilla sustrato, así como la tendencia que sigue a lo largo de las diferentes muestras comentadas anteriormente.

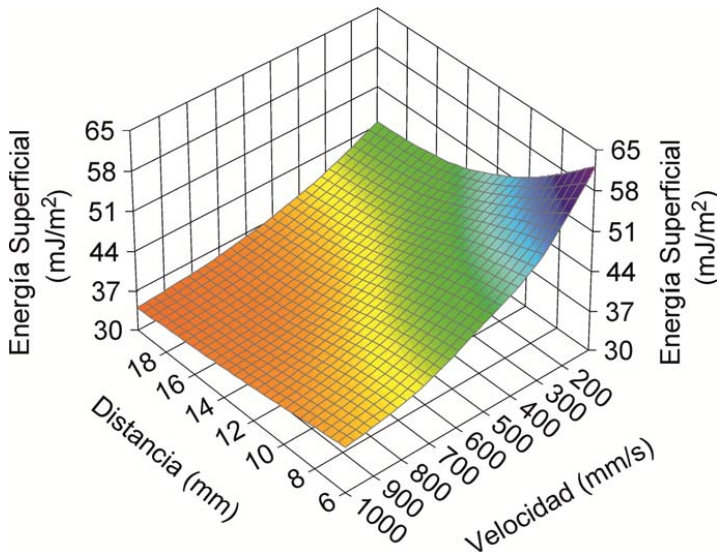


Figura 47. Variación de la energía superficial (γ_s) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.

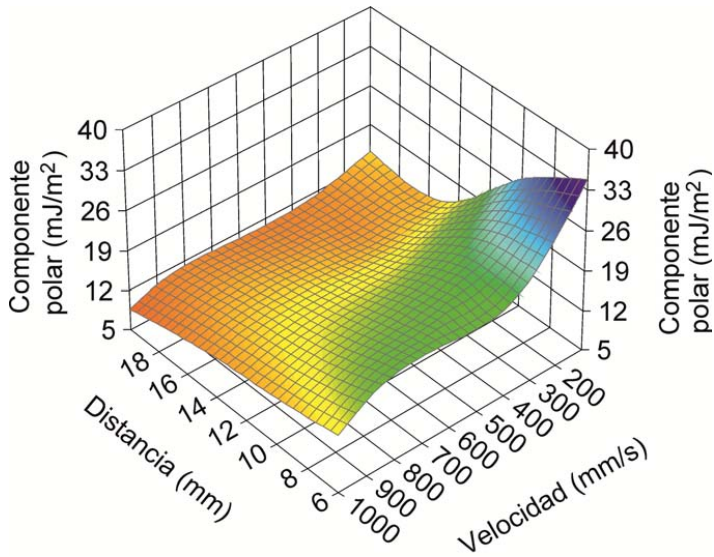


Figura 48. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.

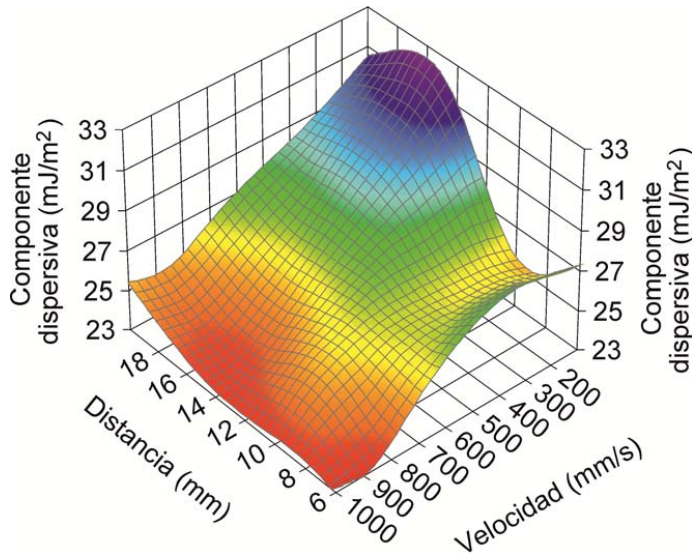


Figura 49. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.

IV.2.3 ESTUDIO DE LOS CAMBIOS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.

La modificación superficial de las láminas de ionómero de sodio tratadas con plasma atmosférico a distintas condiciones fue analizada mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) que reveló la rugosidad superficial de las muestras de ionómero ^{109, 161-164}.

La muestra original sin tratamiento muestra una morfología bastante regular y homogénea, mientras que en la muestra tratada con plasma a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm se observa cómo la rugosidad ha aumentado presentando unos surcos mucho más profundos que la muestra inicial. Esta rugosidad nos revela la existencia del fenómeno de *microetching*. El fenómeno de arranque de material (*etching*) es uno de los mecanismos de actuación del plasma como consecuencia del efecto de bombardeo de plasma sobre la superficie del material. Este fenómeno permite incrementar los valores de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d), por lo que realiza un efecto hidrofílico sobre la superficie del ionómero ^{75, 76, 123, 142, 165}.

A medida que se aumenta la distancia boquilla/sustrato, disminuye el efecto de *microetching* como se puede observar en la Figura 50.

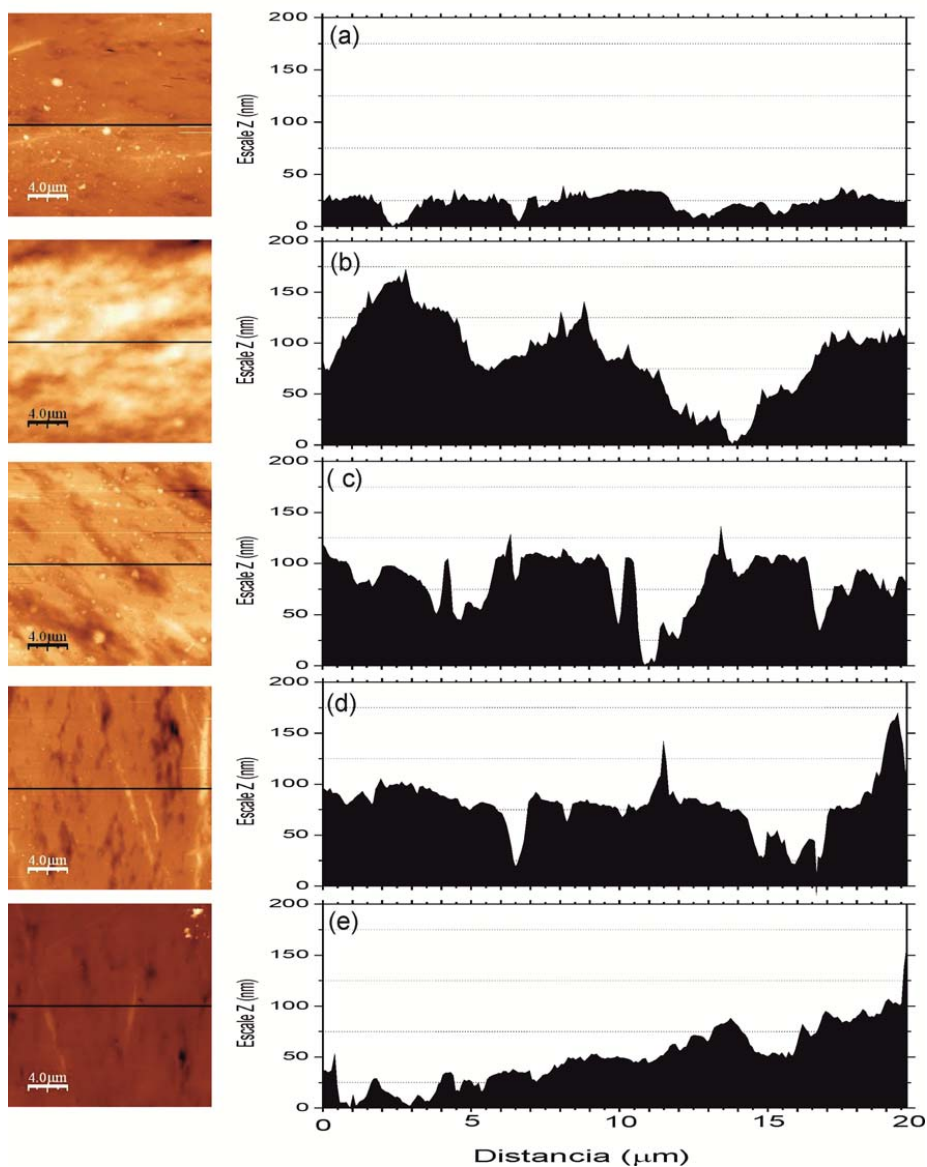


Figura 50. Perfiles AFM de las muestras de ionómero de sodio, tratadas con plasma a una velocidad de pasada de 100 mm/s para cada distancia boquilla/sustrato. (a) muestra sin tratamiento; (b) 6 mm de distancia de tratamiento; (c) 10 mm de distancia de tratamiento; (d) 14 mm de distancia de tratamiento; (e) 20 mm de distancia de tratamiento.

En la Figura 50, se observa que a medida que aumentamos la distancia boquilla/sustrato, las muestras presentan menor densidad de abrasión o *microetching*, por que la agresividad del plasma atmosférico es menor, por lo que la rugosidad de las muestras disminuirá. Para un distancia de 20 mm se observa cómo la rugosidad es la más baja de todas, ya que a esta distancia ha sido más difícil la incidencia del plasma sobre la superficie del ionómero, ya que a esta distancia la fuerza del plasma es menor a que a distancias cortas.

Ocurre un efecto similar a medida que se va aumentando la velocidad de pasada de la muestras por el haz de plasma; el efecto de abrasión superficial va disminuyendo, perdiendo agresividad sobre la superficie ionomérica, por lo que este efecto de abrasión se acentuará más a bajas velocidades de pasada, mientras que a altas velocidades ocurren pocos cambios en la morfología superficial de las muestras.

En la Figura 51 se muestra la evolución de la rugosidad de los perfiles para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm con distintas velocidades de pasada.

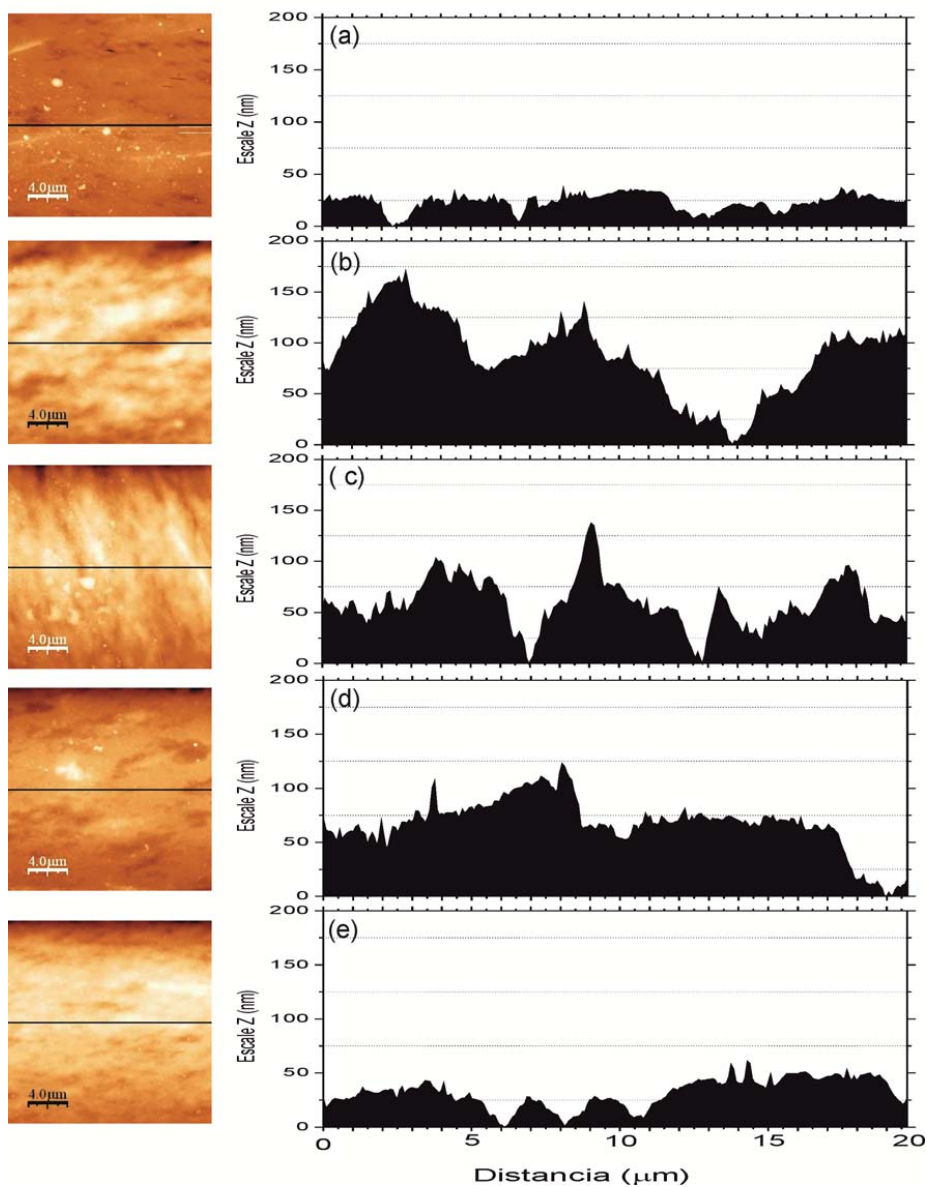


Figura 51. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s.

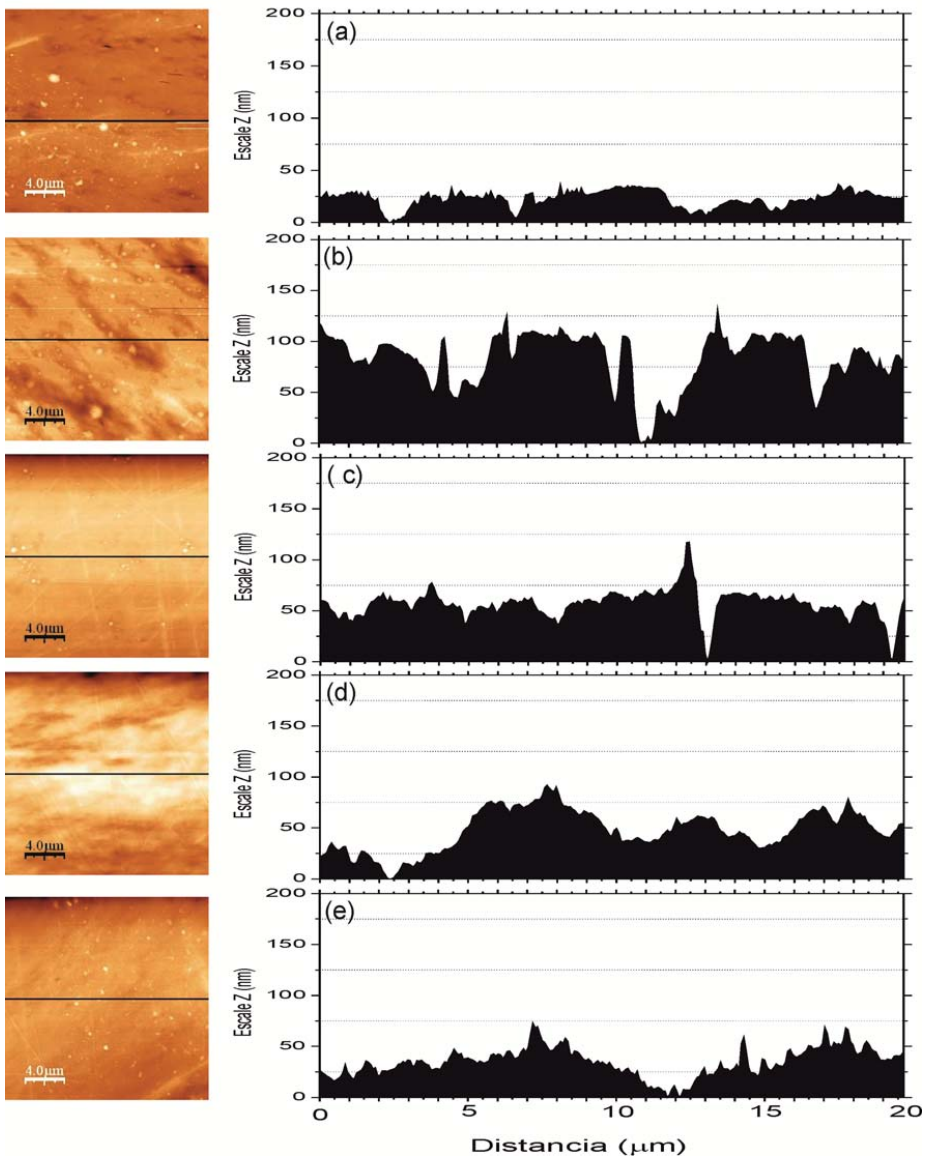


Figura 52. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s.

En la Figura 51 se observa que la muestra sin tratamiento presenta un perfil bastante homogéneo y regular sin una rugosidad demasiado pronunciada. Como se ha comentado anteriormente en el efecto de la velocidad de pasada de la muestra, a medida que se va aumentando la velocidad de pasada de plasma la rugosidad disminuye. Esto se comprueba en la evolución de los perfiles de las muestras de la figura, se observa para una velocidad baja (100 mm/s) la muestra presenta picos marcados e irregularidades (en forma de cambios de nivel y surcos), son claros indicadores que el efecto del plasma ha tenido una acción abrasiva mayor. A medida que se va aumentando la velocidad de pasada del plasma se observa que los picos se van suavizando y la profundidad de los surcos creados por la acción abrasiva del plasma disminuye.

El mismo efecto ocurre cuando la distancia de aplicación del plasma es de 10 mm. El perfil de máxima rugosidad superficial corresponde a baja velocidad de pasada (100 mm/s), y como en el caso anterior, a mayores velocidades disminuye la agresividad del tratamiento y con ello la rugosidad superficial. De la misma forma se repite el efecto con las distancias boquilla/sustrato de 14 y 20 mm, (Figura 53 y Figura 54, respectivamente). En estos casos como se ha visto y comentado en la Figura 50, el valor de la rugosidad va disminuyendo a partir de la muestra tratada a una velocidad de 100 mm/s en cada serie de muestras, ya que para esta baja velocidad es donde la muestra presenta mayor rugosidad superficial en el tratamiento de plasma.

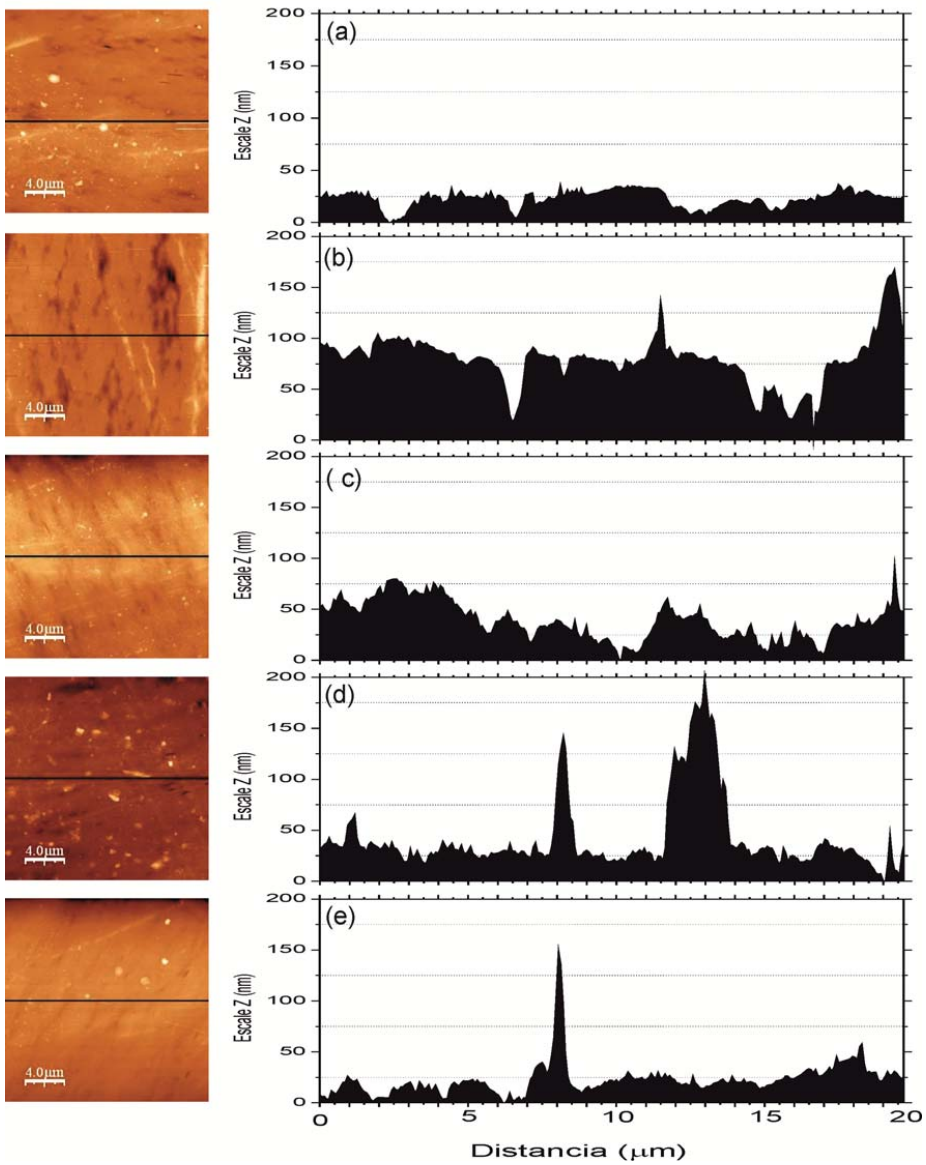


Figura 53. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s.

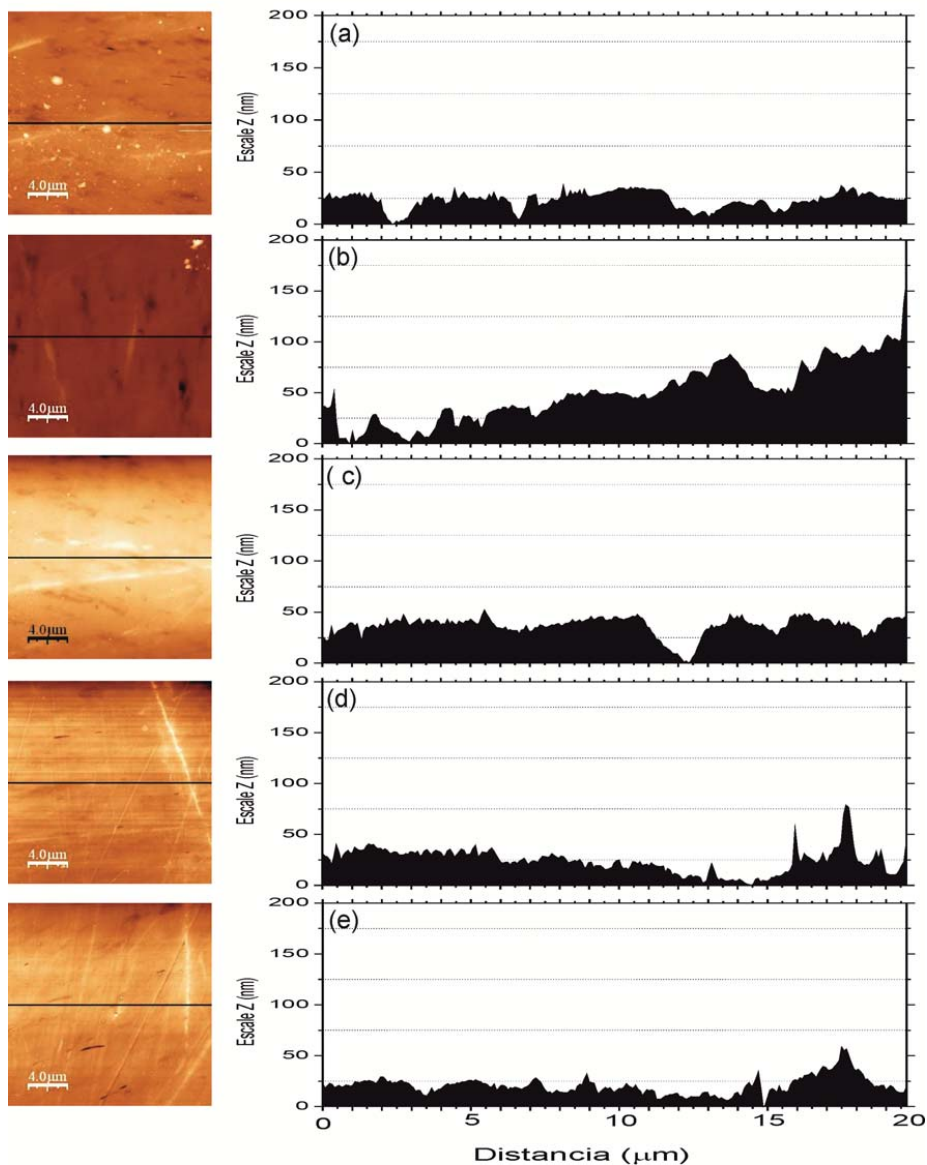


Figura 54. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s.

Tabla 29. Parámetros morfológicos del ionómero de sodio determinados mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). Rugosidad *root mean squared* (Rrms) y rugosidad máxima (Rmax).

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (nm)	Rmax (nm)
0	0	18,5	281,7
	100	67,4	411
6	300	67	396,6
	700	51,9	485,2
	1000	42,9	418,6
	100	61,7	395,3
10	300	52,2	310,6
	700	32,5	282,6
	1000	24,4	233,3
	100	58,6	436,5
14	300	50,2	473,8
	700	28,7	455,1
	1000	19,6	469,8
	100	56,2	385,7
20	300	39	341,1
	700	22,9	218,4
	1000	18,9	533,3

En la Tabla 29, se muestran los parámetros de rugosidad *root mean squared* (Rrms) y rugosidad máxima (Rmax) obtenido tras el análisis AFM. La muestra sin tratamiento muestra una baja rugosidad mientras que las muestras tratadas con plasma han incrementado su rugosidad considerablemente. Esto es efecto del *microetching* que genera el plasma sobre la superficie de las muestras. Como este efecto de *microetching* disminuye al aumentar la velocidad y la distancia, la rugosidad disminuirá también al aumentar estas. El incremento de la rugosidad superficial contribuye significativamente a un

incremento en la humectabilidad del material. Los resultados obtenidos mediante el análisis AFM se contrastan con los resultados obtenidos en el estudio de la humectabilidad y cálculo de la energía superficial realizado anteriormente.

IV.2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE ACTIVADA.

La caracterización de la superficie activada para ver los cambios químicos que se producen en el proceso de tratamiento de plasma atmosférico se ha realizado mediante un análisis FTIR-ATR. Puesto que la acción del plasma hace que se oxiden las especies superficiales de la muestra, aumentando su polaridad, en este caso como la muestra de ionómero ya contiene una cantidad de oxígeno no se verá la creación de nuevas especies químicas, sino que se aumentará la cantidad de los compuestos que contienen oxígeno, y se observará un aumento de altura en los picos correspondientes a dichas especies, como se puede observar en la Figura 55^{97, 151, 166}.

Los picos más relevantes que aparecen en las muestras, tanto en la muestra base como las muestras tratadas mediante plasma, son los siguientes. De izquierda a derecha, entre 2916 y 2847 cm^{-1} aparecen estos picos característicos de la presencia de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ de las poliolefinas. El pico de 1698 cm^{-1} es característico del grupo $\text{C}=\text{O}$ que aparece en los ácidos carboxílicos y tiene su origen en el ácido metacrílico del ionómero. Entre 1560 y 1542 cm^{-1} aparecen un conjunto de picos propios del grupo COO^- de los ácidos carboxílicos. En este caso, como el anterior, esta especie tiene su origen en el ácido metacrílico. Los picos de 1465 y 1370 cm^{-1} se corresponden a las vibraciones del grupo CH_3 característico de la estructura de las poliolefinas, similar al primer grupo de picos mencionado. Y los picos restantes de 1401 cm^{-1} , grupo $-\text{OH}$, 1259 cm^{-1} , grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, y 717 cm^{-1} , grupo $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, tienen su origen en los diferentes enlaces que pueden tener las moléculas de ácidos carboxílicos^{73, 97, 153, 167, 168}.

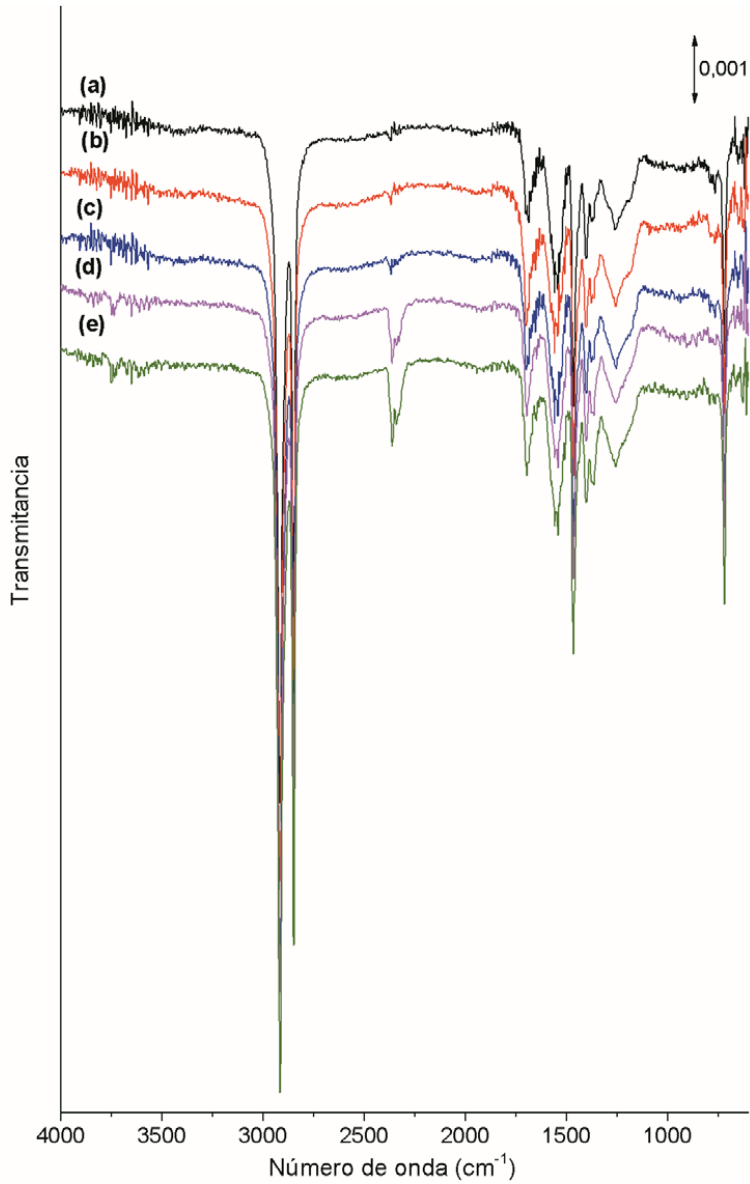


Figura 55. Gráfico FTIR-ATR de ionómeros de sodio tratados mediante plasma atmosférico a velocidad de tratamiento de 100 mm/s en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato. (a) ionómero base, (b) ionómero tratado a 6 mm, (c) ionómero tratado a 10 mm, (d) ionómero tratado a 14 mm, (e) ionómero tratado a 20 mm.

Tras el tratamiento de plasma, los picos en los que se aprecia una ligera variación son aquellos que tienen oxígeno en su grupo funcional, debido al efecto oxidativo del plasma. De entre todos ellos, el que experimenta una mayor variación de pico en función de la velocidad de tratamiento y de la distancia de aplicación de plasma es el pico localizado a 1698 cm^{-1} (Figura 56).

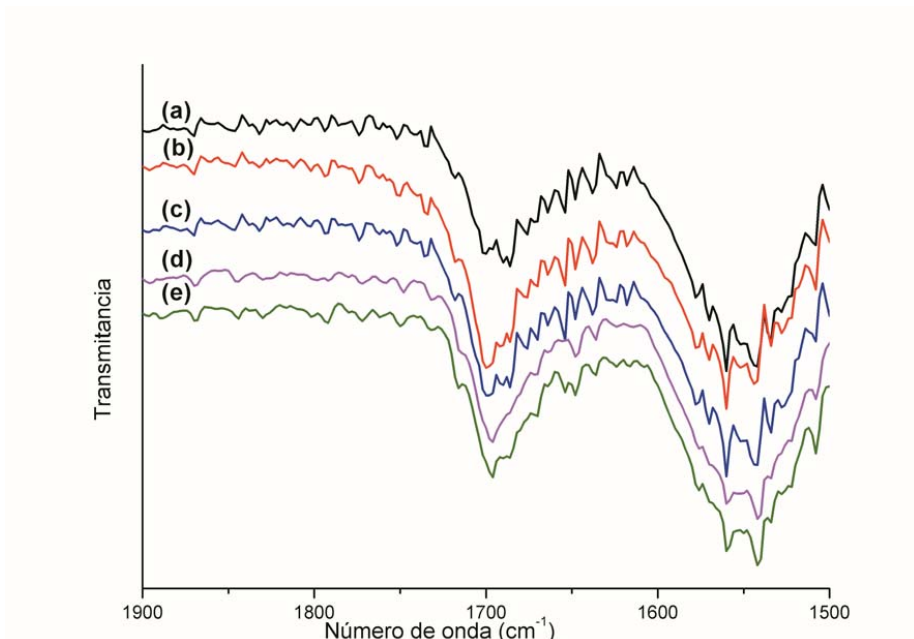


Figura 56. FTIR-ATR, centrado en el pico 1698 cm^{-1} , de muestras de ionómeros de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a velocidad de tratamiento de 100 mm/s en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato. (a) ionómero base, (b) ionómero tratado a 6 mm , (c) ionómero tratado a 10 mm , (d) ionómero tratado a 14 mm , (e) ionómero tratado a 20 mm .

En la Tabla 30 se muestran los valores del área que se encuentra bajo el pico 1698 cm^{-1} , para las diferentes alturas de tratamiento de plasma. Aunque los valores tienen variaciones pequeñas, este pico ha sido el único en el que se aprecia un cambio significativo en los valores de unidades de área. Se observa que el valor mínimo de área corresponde a la muestra de ionómero sin tratamiento, mientras que el valor máximo corresponde a la distancia

boquilla/sustrato mínima, de 6 mm, y a medida que se va aumentado la distancia boquilla sustrato el valor de área disminuye. Esto se debe a que la acción oxidativa del plasma pierde eficacia a medida que la muestra se va alejando de la boquilla.

Tabla 30. Valores de la medida del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en muestras de ionómeros de sodio tratados a una velocidad de 100 mm/s de aplicación del plasma en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato.

Línea Figura 56	Muestra	Área del pico 1698 cm^{-1}
(a)	Ionómero base	242,4 ua
(b)	6-100	343,1 ua
(c)	10-100	255,3 ua
(d)	14-100	253,8 ua
(e)	20-100	251,2 ua

Para ver la acción oxidativa del plasma en función de la velocidad de pasada, así que para cada altura boquilla/sustrato y se ha variado la velocidad de aplicación de plasma, observando como en el caso anterior que únicamente el pico de 1698 cm^{-1} variaba ligeramente.

En las siguientes tablas se encuentran los resultados del valor del área del pico 1698 cm^{-1} para cada altura de tratamiento de plasma.

Tabla 31. Valores del área del pico 1698 cm⁻¹, correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm.

Muestra	Velocidad de pasada (mm/s)	Área del pico 1698 cm⁻¹ (ua)
Ionómero base	-	242,4
6-100	100	343,1
6-300	300	318,3
6-700	700	242,5
6-1000	1000	240,9

Tabla 32. Valores del área del pico 1698 cm⁻¹, correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm.

Muestra	Velocidad de pasada (mm/s)	Área del pico 1698 cm⁻¹ (ua)
Ionómero base	-	242,4
10-100	100	255,3
10-300	300	249,2
10-700	700	247,9
10-1000	1000	245,9

Tabla 33. Valores del área del pico 1698cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm.

Muestra	Velocidad de pasada (mm/s)	Área del pico 1698 cm^{-1} (ua)
Ionómero base	-	242,4
14-100	100	253,8
14-300	300	248,0
14-700	700	246,8
14-1000	1000	244,7

Tabla 34. Valores del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm.

Muestra	Velocidad de pasada (mm/s)	Área del pico 1698 cm^{-1} (ua)
Ionómero base	-	242,4
20-100	100	251,2
20-300	300	249,0
20-700	700	246,6
20-1000	1000	243,8

Observando los valores de las tablas anteriores, se repite el mismo patrón en todos los grupos de resultados, donde el valor máximo del área se da para la velocidad más baja experimentada (100 mm/s), mientras que a medida que se va aumentando la velocidad de tratamiento de plasma el valor del área disminuye. Esto se debe a que a velocidades bajas el tratamiento de plasma es

más agresivo, ya que al pasar la muestra más lentamente se posee mayor tiempo para que el plasma actúe sobre la superficie de la muestra, mientras que a velocidades altas, como la muestra pasa bajo el plasma tan rápidamente este casi no tiene tiempo de efectuar una acción oxidativa tan efectiva como a bajas velocidades.

En la Figura 57 se puede observar la relación de manera tridimensional entre el área del pico 1698 cm^{-1} , la distancia boquilla/sustrato y la velocidad de tratamiento de plasma.

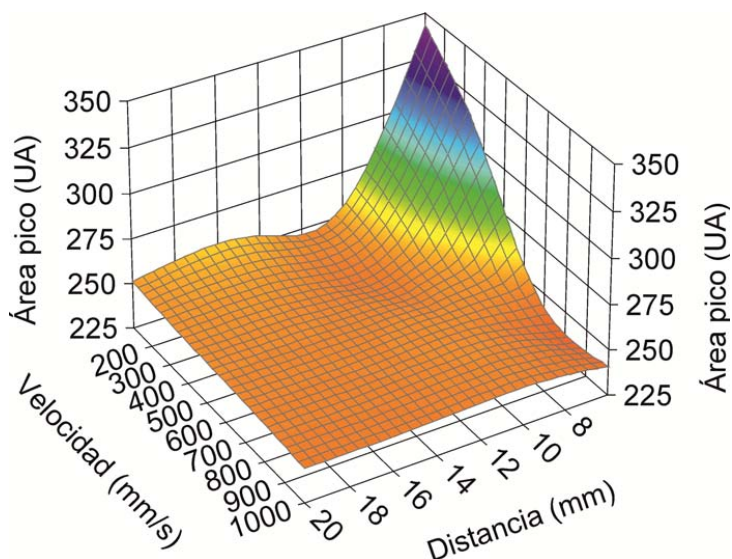


Figura 57. Representación tridimensional de los valores de área del pico 1698 cm^{-1} en función de la distancia boquilla-sustrato y la velocidad de pasada de plasma.

IV.2.5 INFLUENCIA DE LA TEMPRATURA SOBRE LA HUMECTABILIDAD DE LA SUPERFICIE DEL IONÓMERO

En esta sección se va a estudiar como varía la humectabilidad del ionómero de sodio (IO1.0) frente a la temperatura. Para ello, se realizaron medidas de ángulos de contacto a diferentes muestras de IO1.0, sometidas a varias temperaturas. Para la realización de este estudio elevamos la temperatura de la cámara de un goniómetro óptico donde se encuentra la

muestra, tras alcanzar la temperatura deseada y encontrarse saturada la cámara con el valor del líquido que íbamos a utilizar, se depositó una gota de líquido de contacto, se esperó unos 10 segundos para que esta se estabilizara y se tomó la medida.

En este apartado se utilizaron como líquidos de contacto: agua, glicerol y diiodometano, se prescindió utilizar la formamida ya que la realización de las medidas de sus ángulos de contacto resultaba dificultosa a medida que aumentaba la temperatura. Por ello, se tuvo en cuenta utilizar un líquido que fuese muy polar (agua) otro que fuese no polar (diiodometano) y otro tuviera un comportamiento mixto entre polar y apolar (glicerol), de esta forma se obtuvieron unos resultados bastante fiables, ya que las medidas de energía superficial apenas variaron de valor.

En la Figura 58 se muestran los valores de los ángulos de contacto obtenidos en la realización de este ensayo.

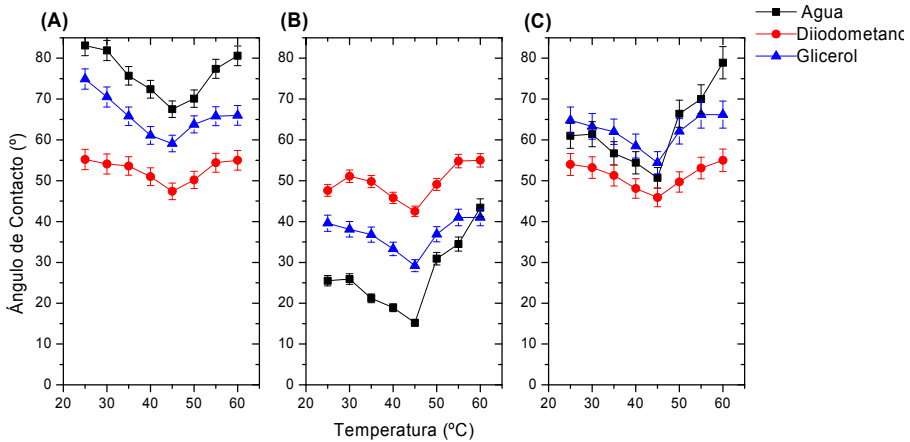


Figura 58. Valores de los ángulos de contacto en función de la temperatura del sustrato ionomérico. Para muestras tratadas superficialmente con plasma atmosférico (A) sin tratamiento; (B) a una velocidad de aplicación de plasma de $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una distancia boquilla sustrato de 6 mm; (C) a una velocidad de aplicación de plasma de $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una distancia boquilla sustrato de 20 mm.

Tal y como se observa en las gráficas de la Figura 58, la acción del plasma hace que la superficie de las muestras sea más hidrofílica que la superficie de la muestra sin tratamiento. Como se ha comentado en apartados anteriores, el efecto del plasma hace que se añadan grupos que contienen oxígeno en la superficie de la muestra y al mismo tiempo crea una pequeña erosión o abrasión en la superficie conocida como *micro-etching*, de ahí que tras el tratamiento con plasma atmosférico disminuya el ángulo de contacto de los líquidos.

Al observar la evolución de este ángulo de contacto con la temperatura, se aprecia que las tres muestras presentan la misma tendencia, los ángulos de contacto disminuyen a medida que aumenta la temperatura hasta los 45 °C. Una vez superada esta temperatura los ángulos de contacto vuelven a aumentar. Ello es debido a que en este punto se encuentra la temperatura de reblandecimiento del ionómero, y a partir de esta temperatura, el material, al emperezar a fluir posee una mayor libertad de movimiento de cadenas, por lo que reordena su estructura polimérica cambiando la naturaleza sólida del ionómero¹⁶⁹⁻¹⁷¹.

Con los valores de los ángulos de contacto, obtenemos la energía superficial de las muestras para cada temperatura mediante la ecuación de Owens-Wendt.

En la Figura 59 podemos observar la evolución de la energía superficial en función de la temperatura a la que se ha sometido la muestra para cada distancia de tratamiento de plasma. Como hemos comentado en apartados anteriores, tras el tratamiento superficial de plasma atmosférico la energía superficial aumenta respecto a una muestra sin tratamiento alguno. Todas las muestras de ionómero IO1.0 presentan la misma tendencia, aumentan su valor de energía superficial a medida que se aumenta la temperatura de la pieza, llegando a un valor máximo de energía superficial cuando se alcanza un valor de temperatura de 45 °C. A partir de este valor de temperatura la energía superficial disminuye a medida que se aumenta la temperatura de la pieza. Ello es debido a que esta temperatura corresponde con la temperatura de reblandecimiento vicat del ionómero, y al alcanzar y sobrepasar esta

temperatura el material empieza a reblandecerse y las cadenas inómericas comienzan a moverse, reorganizándose en la estructura del ionómero y perdiendo el efecto de polaridad que le proporcionó la acción del plasma.

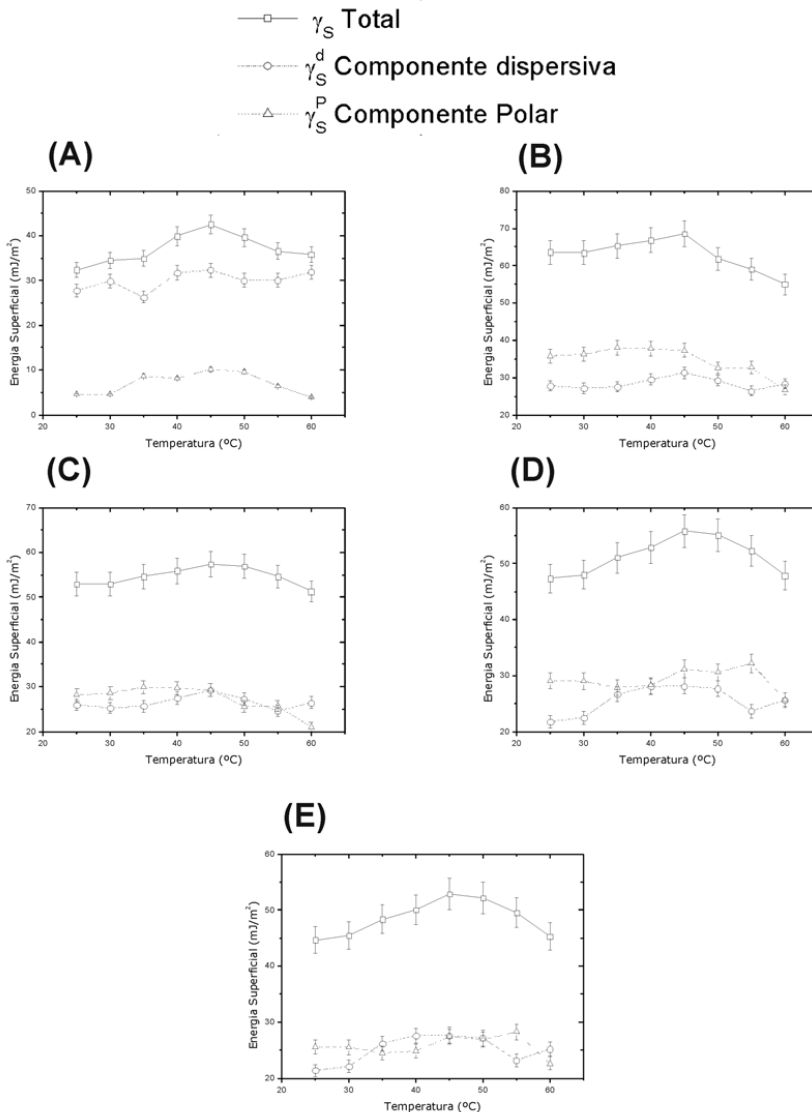


Figura 59. Evolución de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^{p}) y dispersiva (γ_s^{d}) del ionómero de sodio en función de la temperatura. Velocidad de tratamiento 100 mm/s. Muestras correspondientes a una distancia de (A) sin tratamiento; (B) 6 mm; (C) 10 mm; (D) 14 mm; (E) 20 mm.

Centrándonos en cada muestra de la Figura 59, se observa que para una muestra sin tratamiento el valor de la energía superficial aumenta un 31,1% a los 45 °C respecto al valor a temperatura ambiente (primer valor de las gráficas, 25 °C), para una muestra tratada con plasma una distancia de 6 mm la energía superficial aumenta un 7,7%, para 10 mm un 8,5%, para 14 mm un 17,8% y para 20 mm un 18.3%. Se ve la tendencia que a medida que se aumenta la distancia entre la boquilla y el sustrato el incremento de la energía superficial a dicha temperatura es menor, ya que la acción y efectividad del plasma disminuye también con la distancia a la muestra a tratar.

Entonces, teniendo en cuenta este efecto, para unas condiciones agresivas de tratamiento de plasma (velocidad de 100 mm/s; distancia: 6 mm), a 45 °C se ha alcanzado un valor de 68,5 mJ/m², siendo el valor de la muestra original para esta temperatura de 42.5 mJ/m², lo que supone un aumento de un 61%. A medida que ha ido aumentando la distancia entre la boquilla y el plasma, el aumento entre las muestras ha sido menor, ya que para una distancia de 10 mm la energía superficial ha aumentado un 35%, para 14 mm un 31% y para 20 mm ha aumentado un 24%.

En las siguientes figuras observan los gráficos 3D de la energía superficial del IO1.0, y la componente polar y dispersiva de la energía superficial, en función de la temperatura de la muestra, y de la distancia entre la boquilla y sustrato. En estas figuras se observan claramente las tendencias que sigue la energía superficial comentadas anteriormente.

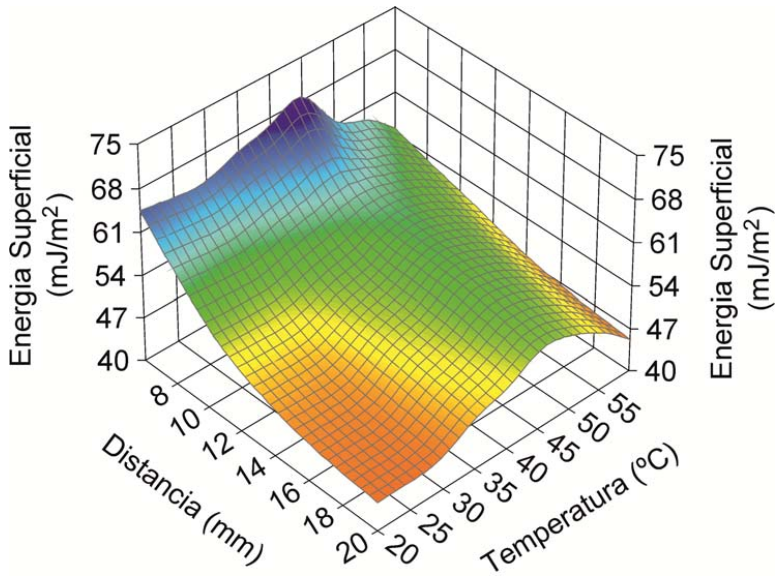


Figura 60. Variación de la energía superficial (γ_s) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento.

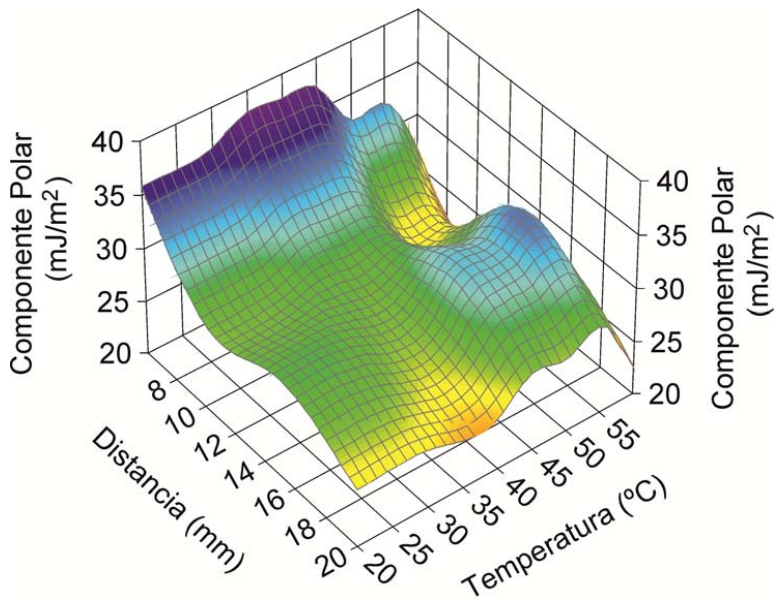


Figura 61. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^p) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento.

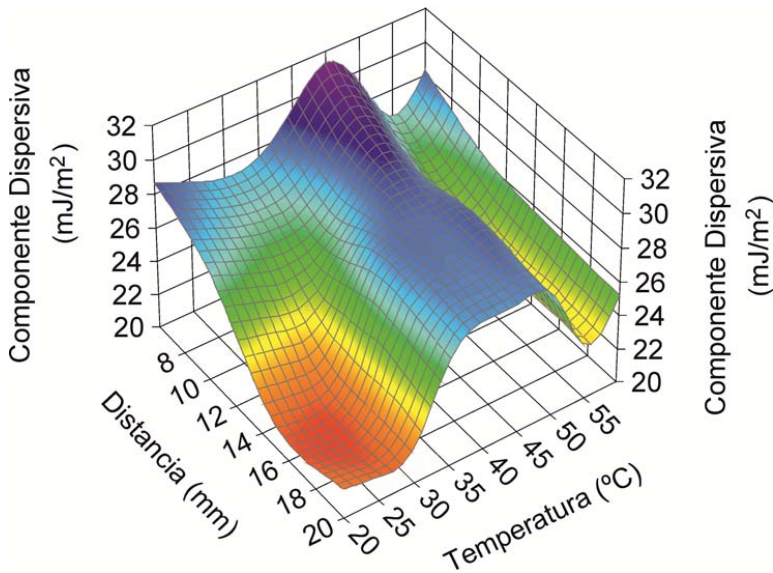


Figura 62. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento.

IV.2.6 ESTUDIO DE LOS ÁNGULOS DE AVANCE Y RETROCESO EN FUNCIÓN DE LA INCLINACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL IONÓMERO DE SODIO

En esta sección se ha comprobado cómo puede afectar la inclinación de la superficie de un sustrato ionomérico a la energía superficial de dicho polímero. Para ello se han realizado medidas de ángulo de contacto, con diferentes líquidos, de la superficie de las muestras de ionómero inclinándolas una serie de ángulos respecto a la posición horizontal, de esta forma se han podido obtener sus ángulos de avance y retroceso, con los que poder calcular los valores de energía superficial para cada inclinación. De este mismo modo se ha realizado la misma operación de medida de ángulos de contacto para el mismo ionómero tratado superficialmente con plasma atmosférico, para comprobar si el tratamiento con plasma provocaba un comportamiento superficial diferente ante la inclinación del sustrato ionomérico.

El método de trabajo elegido para este tipo de ensayo ha sido el colocar una muestra de ionómero totalmente plano encima de unas 'cuñas' de diferente graduación que hacen que el sustrato se encuentre inclinado respecto a la horizontal. Una vez el sustrato se encuentra inclinado se deposita una gota del líquido de contacto y se tomaba las medidas del ángulo de avance y el ángulo de retroceso (Figura 63). Los ángulos de inclinación ensayados han sido, desde la posición de la muestra totalmente en horizontal (0°), se ha aumentado dicha inclinación cada 5° , hasta llegar un ángulo de 30° , a partir de este ángulo de inclinación el líquido de contacto diiodometano se resbalaba inmediatamente después de haber sido depositado sobre el sustrato inclinado, sin dar oportunidad de realizar ningún tipo de medida.

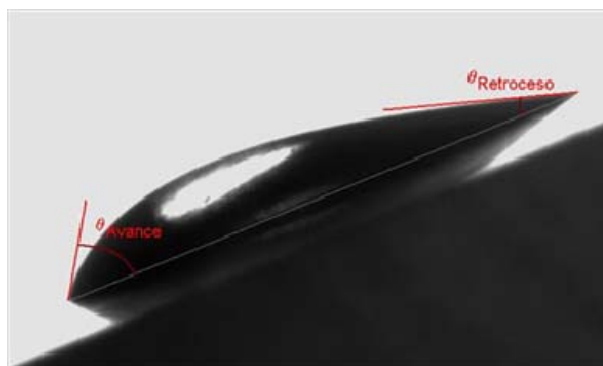


Figura 63. Ángulos de contacto dinámicos de una gota de agua depositada sobre la superficie inclinada del sustrato ionomérico.

Los resultados de los ángulos de contacto de los 3 líquidos elegidos (por su diferente polaridad) se muestran en la Figura 64.

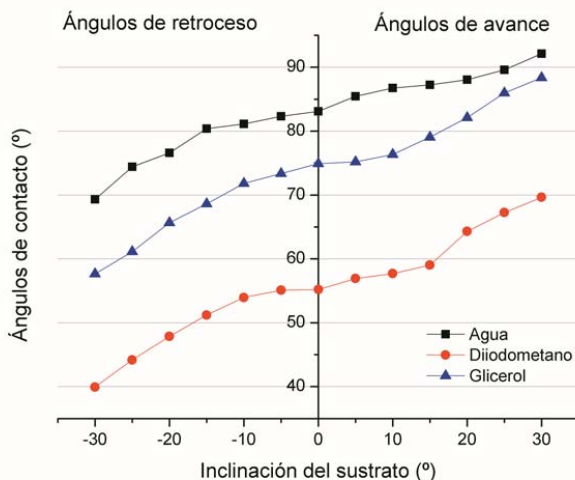


Figura 64. Valores de los ángulos de contacto de avance y retroceso de una muestra de ionómero sin tratamiento.

Aunque en la inclinación de los ángulos de contacto de retroceso de la Figura 2 esté marcada con números negativos corresponden a la inclinación de esos ángulos en valor absoluto, puesto que se quería comprobar que tendencia seguían los ángulos de retroceso con los ángulos de avance esta fue la mejor forma de poder juntarlos ambos rangos de ángulos en la misma gráfica sin que se solapasen entre ellos.

Como podemos observar en la Figura 64, a medida que se aumenta el grado de inclinación los ángulos de avance aumentan también, mientras que los de retroceso disminuyen. Para ángulos de inclinación bajos (5 y 10°) los ángulos de contacto no presentan demasiada diferencia, pero cuanto mayor es la inclinación del sustrato, los ángulos de avance aumentan, respecto a una inclinación de 0° (ángulo de equilibrio), y los de retroceso disminuyen respecto al mismo. Así pues para una inclinación máxima de 30°, los ángulos de avance aumentan alrededor de un 10% del valor de la muestra en equilibrio a 0°, mientras que los ángulos de retroceso disminuyen alrededor de un 20 %.

La diferencia entre estos ángulos de una misma gota se debe al fenómeno denominado *stick-slip*. Cuando una gota estática en un sustrato se le

hace avanzar y retroceder la línea de contacto, se desliza en diferentes regiones de la superficie, el ángulo de contacto vendrá dado por la capacidad de anclaje que tendrá la gota en la superficie del sustrato, mientras que el ángulo de retroceso vendrá dado por la capacidad del líquido de deslizarse sobre la superficie mojada que va dejando la misma gota.

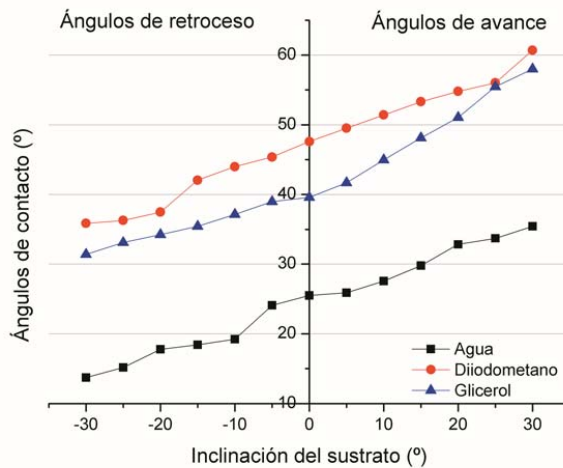


Figura 65. Valores de los ángulos de contacto de avance y retroceso de una muestra de ionómero tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de plasma de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 6 mm.

En la Figura 65 se observa que los valores de ángulo de contacto siguen la misma tendencia que en la Figura 64. A medida que se va inclinando la superficie de la muestra los ángulos de avance van aumentando su valor mientras que los ángulos de retroceso disminuyen. Así pues, para una inclinación máxima de 30°, los ángulos de avance aumentan alrededor de un 30 % respecto al valor de la muestra en equilibrio (0°), mientras que los ángulos de retroceso disminuyen alrededor de un 40 %.

Una vez obtenidos los ángulos de contacto para cada inclinación de la superficie del sustrato, a través de la ecuación de Owens-Wendt, se

determinaron los valores de la energía superficial. Dichos valores se recogen en la Tabla 35.

Tabla 35. Valores de la energía superficial en función del ángulo de inclinación de la superficie de una muestra de ionomero IO1.0.

IO1.0 sin tratamiento			
Inclinación (°)	Energía superficial (mJ/m ²)	Componente Dispersiva (mJ/m ²)	Componente Polar (mJ/m ²)
0	32,4 ± 1,0	27,8 ± 2,1	4,6 ± 1,8
5	32,7 ± 3,1	27,1 ± 2,0	5,5 ± 0,3
10	32,8 ± 2,5	28,0 ± 2,2	4,8 ± 1,4
15	32,6 ± 2,6	27,9 ± 1,5	4,6 ± 0,9
20	33,7 ± 1,9	28,5 ± 1,1	5,2 ± 0,2
25	33,9 ± 4,0	27,9 ± 1,7	5,9 ± 2,0
30	33,7 ± 3,7	30,0 ± 2,4	3,7 ± 1,0
IO1.0 tratado con plasma atmosférico			
Inclinación (°)	Energía superficial (mJ/m ²)	Componente Dispersiva (mJ/m ²)	Componente Polar (mJ/m ²)
0	63,6 ± 2,5	27,8 ± 1,9	35,8 ± 2,0
5	64,3 ± 2,1	27,7 ± 2,2	36,5 ± 1,6
10	63,7 ± 3,0	26,8 ± 1,6	36,8 ± 1,4
15	63,3 ± 2,4	27,2 ± 1,6	36,1 ± 2,1
20	64,2 ± 1,9	28,4 ± 1,7	35,8 ± 2,8
25	63,7 ± 3,4	27,2 ± 2,1	36,5 ± 1,9
30	63,6 ± 3,1	26,4 ± 1,9	37,2 ± 1,5

En la Tabla 35 observamos los valores de la energía superficial con sus componentes polares y dispersivas, para un ionómero con y sin tratamiento de plasma, a cada inclinación de la superficie de la muestra. Se puede observar como para cada muestra los valores de la energía superficial se mantienen constantes en mayor o menor grado, ya que para una muestra sin tratamiento la energía superficial se encuentra en torno a los 33 mJ/m², con la componente dispersiva entre los 28-30 mJ/m² y la polar alrededor de los 5 mJ/m². Para una muestra tratada con plasma, la energía superficial está alrededor de los 63 mJ/m², su componente dispersiva sobre los 27 mJ/m² y la polar sobre los 36 mJ/m². En la Figura 66 se puede observar gráficamente dichos resultados, apreciándose mejor que sea cual sea la inclinación de la superficie de la muestra de ionómero no supone un cambio en la energía superficial, ni en sus componentes.

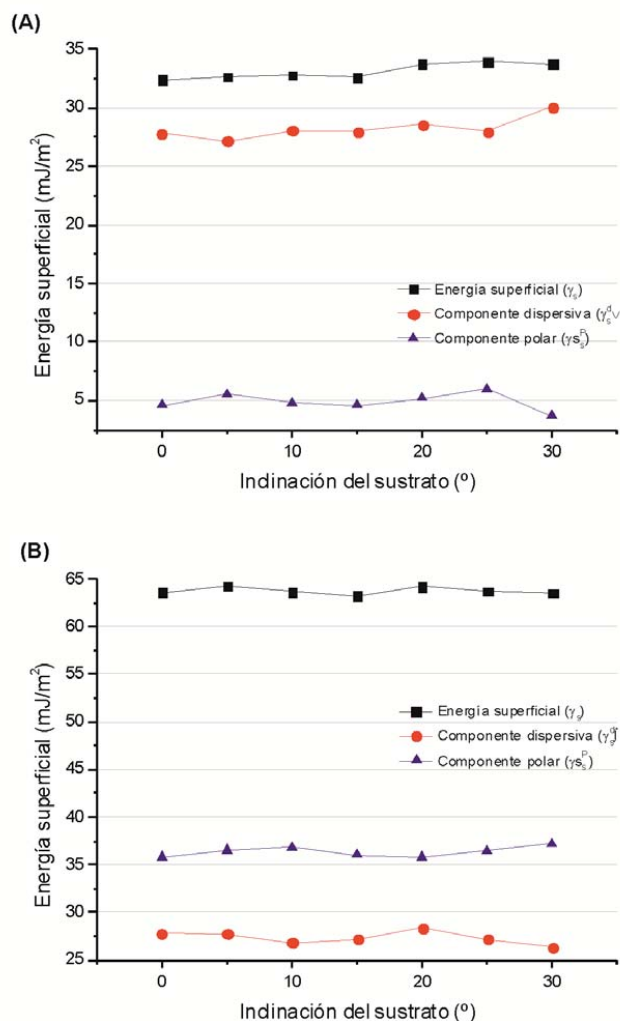


Figura 66. Evolución de la energía superficial y sus componentes polar y dispersiva, de una muestra de ionómero IO1.0 en función de la inclinación de la superficie de la muestra. (A) IO1.0 sin tratamiento; (B) IO1.0 tratado con plasma atmosférico.

En la Figura 67 se representa la curva de energía libre en función del ángulo de contacto del agua. En esta figura se identifican los ángulos de Avance, Retroceso y equilibrio del sistema, siendo este último el estado observable de mínima energía. Los ángulos de avance y retroceso se

encuentran a ambos lados del ángulo de equilibrio, y corresponden a los comportamientos hidrófobo e hidrófilo respectivamente, que pueden encontrarse en el ionómero.

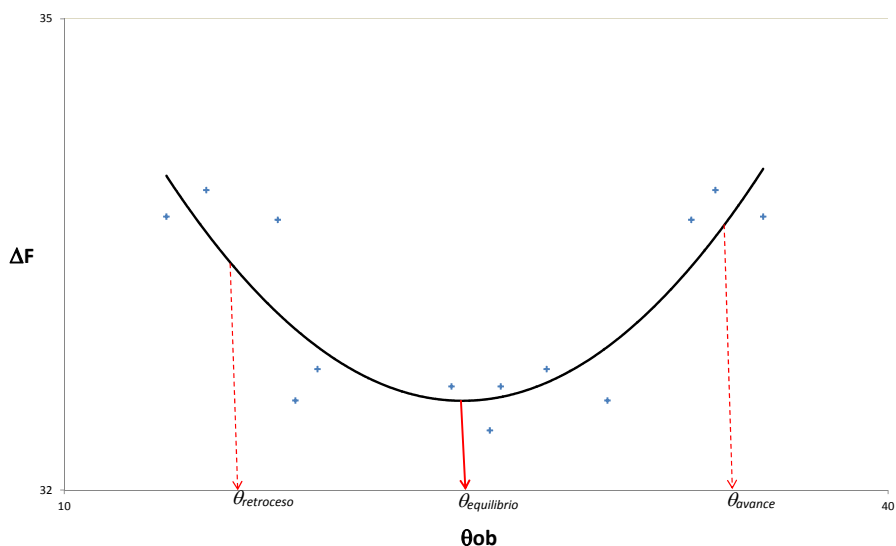


Figura 67. Energía libre adimensional en función del ángulo aparente para gotas sésiles de agua. Las líneas corresponden a cada uno de los metaestados del sistema y se identifican en la figura los ángulos de Avance, Retroceso y Equilibrio con flechas verticales.

IV.2.7 CONCLUSIONES PARCIALES

Con respecto a la influencia de las condiciones del tratamiento del plasma atmosférico sobre la humectabilidad de la superficie, el efecto del plasma, tanto la acción oxidativa de la superficie como el fenómeno de *microetching*, se observa que cuanto menor es la distancia boquilla/sustrato mayor es el cambio superficial que realiza el plasma en las muestras de ionómero de sodio observándose una mayor humectabilidad de la superficie y una mayor energía superficial. Así mismo para las condiciones de velocidad de aplicación de plasma, se observa que a menores velocidades de aplicación del

plasma, el efecto de cambio superficial es mayor que a altas velocidades; a bajas velocidades se observa una humectabilidad y energía superficial mayor que va disminuyendo a medida que aumenta la velocidad de pasada de plasma.

Con respecto a la morfología superficial de las muestras, como en el caso anterior, las muestras analizadas mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) presentan una mayor rugosidad superficial a menor distancia boquilla/sustrato, y esta rugosidad va disminuyendo a medida que aumenta dicha distancia. También presentan a bajas velocidades de aplicación de plasma los valores más altos de rugosidad superficial, mientras que al aumentar dicha velocidad de pasada del plasma la rugosidad superficial se ve disminuida.

Con respecto a la caracterización de la superficie activada, los análisis FTIR-ATR, muestran que se ha aumentado la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, en particular el grupo -C=O de pico 1698 cm^{-1} perteneciente a los ácidos carboxílicos, ello es debido a la acción oxidativa del plasma. Para una velocidad de pasada de plasma fija y variando la distancia boquilla/sustrato, a menor distancia (6 mm) se observa cómo el área correspondiente a este pico es máxima, correspondiente a la cantidad del grupo C=O que existe en la muestra, mientras que a medida que aumenta la distancia boquilla/sustrato el área va disminuyendo, por lo que disminuye la intensidad de dicho grupo. Para una distancia boquilla/sustrato fija y variando la velocidad de aplicación del plasma, se observa que el área bajo dicho pico del grupo funcional C=O , es máxima a velocidades bajas (100 mm/s), mientras que al aumentar esta velocidad de pasada del plasma el área va disminuyendo, por lo que a menores velocidades habrá mayor cantidad del grupo C=O del ácido carboxílico, mientras que a medida que se aumenta la velocidad disminuirá su cantidad. Ello se debe a que al aumentar la velocidad de pasada disminuye el tiempo de tratamiento de plasma sobre la superficie de la muestra, por lo que a medida que disminuye el tiempo de tratamiento disminuye su efectividad.

Respecto al estudio de la influencia de la temperatura sobre la humectabilidad superficial del ionómero de sodio, hay que destacar el aumento

de la energía superficial a medida que aumenta la temperatura. Alcanza un valor máximo de energía superficial a los 45 °C, y a partir de este valor la energía superficial disminuye. Esta temperatura corresponde a la temperatura de reblandecimiento del ionómero, por lo que al alcanzar esta temperatura y sobrepasarla, el ionómero empieza reorganizar sus cadenas poliméricas y cambiar su estructura, disminuyendo su polaridad.

Tras el estudio del ángulo de contacto dinámico, se corrobora que la energía superficial de un sustrato de ionómero no varía independientemente de la inclinación a la que se someta el sustrato, ya que se ha comprobado que dicha energía ha permanecido estable durante todas las medidas realizadas. De la misma forma, las componentes polar y dispersiva de la energía se han mantenido constantes durante todo el estudio, por lo que la inclinación de sustrato es independiente de que pueda afectar a la polaridad y a la topografía de la muestra.

Se observa que a medida que la inclinación del sustrato aumentaba los ángulos de avance aumentaban de valor mientras que los de retroceso disminuían, debido al efecto *stick-slip* por el cual durante el movimiento de la gota sobre la superficie inclinada, el ángulo de avance venía determinado por la capacidad de anclaje que tenía el líquido sobre el sustrato, mientras que el ángulo de retroceso venía dado por la capacidad su capacidad de deslizamiento.

Con los datos de la energía libre superficial y los valores de los ángulos de contacto se obtuvo la gráfica de histéresis del material, donde se podía observar que para una superficie totalmente plana, cuando se encontraba totalmente horizontal representaba un sistema de mínima energía, $\theta_{\text{equilibrio}}$, y alrededor de este ángulo, cuando empezaba a inclinarse la muestra se observaban los comportamientos hidrofóbico e hidrofílico del material, determinados por el ángulo de Avance y el ángulo de Retroceso respectivamente.

IV.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS POLICARBONATO-IONÓMERO DE SODIO TRATADO CON PLASMA

IV.3.1 INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de este apartado es el uso de la tecnología de plasma atmosférico para mejorar la humectabilidad superficial de láminas de ionómero, con el fin de mejorar las características mecánicas de las uniones adhesivas. Este capítulo se ha centrado en optimizar los parámetros de los cuales depende el tratamiento de plasma atmosférico, distancia boquilla/sustrato y velocidad de tratamiento, para mejorar la humectabilidad de la superficie y por consiguiente mejorar la resistencia mecánica de las uniones adhesivas entre el ionómero y el policarbonato. El efecto de estas variables del proceso se ha evaluado mediante ensayos de pelado en T y pelado en cizalla. Posteriormente se han validado los resultados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies de fractura de las uniones adhesivas.

IV.3.2 OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO DE NEOPRENO

Antes de empezar con el análisis de la fuerza de adhesión de las probetas IO1.0-PC, se ha estudiado el proceso de curado del adhesivo de base neopreno utilizado para unir las piezas de ionómero con las de policarbonato. Se ha determinado la influencia del tiempo de curado del adhesivo en las propiedades mecánicas finales de las probetas unidas. Aunque el fabricante asegura y recomienda un tiempo de reposo del adhesivo superior a las 24 horas, hemos querido comprobar si se podría optimizar el tiempo de curado en caso de querer acelerar el proceso de unión. Se han evaluado las propiedades mecánicas a las 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 16, 24 y 48 horas de curado, a una temperatura ambiente de 23°C.

Es importante destacar que, cuando se emplea un adhesivo en forma de pasta, como es el caso de nuestro adhesivo de neopreno, debe dejarse un tiempo de curado para que la resistencia mecánica de la unión adhesiva llegue a sus óptimas propiedades mecánicas. Para ello, se realizaron ensayos de 'pelado en T' para probetas que constaban de un sustrato de ionómero y un sustrato de policarbonato adheridos según la normativa. El resultado de la fuerza máxima obtenida para cada ensayo, es una media realizada sobre cinco ensayos diferentes en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos en el ensayo de pelado en T se recogen en la Tabla 36.

Tabla 36. Evolución de la resistencia mecánica de los ensayos de pelado en T en función del tiempo de curado del adhesivo.

Tiempo de curado (h)	Fuerza máxima de pelado en T (N)
1	0,2 ± 0,1
2	0,6 ± 0,1
3	0,9 ± 0,1
4	1,4 ± 0,3
5	1,9 ± 0,1
10	4,8 ± 0,2
12	6,5 ± 0,3
16	8,1 ± 0,5
24	8 ± 0,4
48	7,5 ± 0,4

Según los valores obtenidos en este ensayo, deducimos que las mejores prestaciones del adhesivo se consiguen para un tiempo de curado de 16 horas,

transcurrido este tiempo la fuerza máxima disminuye ligeramente. Estos resultados se representan en la Figura 68.

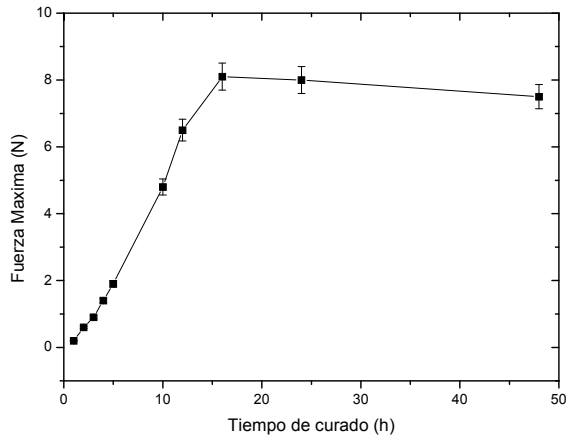


Figura 68. Evolución de la fuerza máxima de los ensayos de ‘pelado en T’ en función del tiempo de curado del adhesivo.

Sabiendo que el tiempo de curado del adhesivo tendrá un papel importante en el comportamiento mecánico final de la unión adhesiva, deberá dejarse transcurrir un tiempo mínimo de 16 horas.

Continuamos con el análisis de la influencia del tiempo de curado sobre las propiedades mecánicas de la unión adhesiva, observando las imágenes macroscópicas de las superficies de las muestras ensayadas. De esta forma se podrán observar los mecanismos de adhesión en la entrecara sustrato-adhesivo y poder así comprender mejor la variación de resistencias obtenidas. Se puede ver, como los diferentes tiempos de curado del adhesivo de neopreno, influyen en los cambios de la morfología superficial del adhesivo.

En la Figura 69 se muestran las morfologías de las muestras curadas 1, 5, 10, 16, 24 y 48 horas, como las muestras de 1 a 4 horas de curado

presentaban el mismo aspecto, se ha optado por poner solamente una imagen representativa de todas ellas.

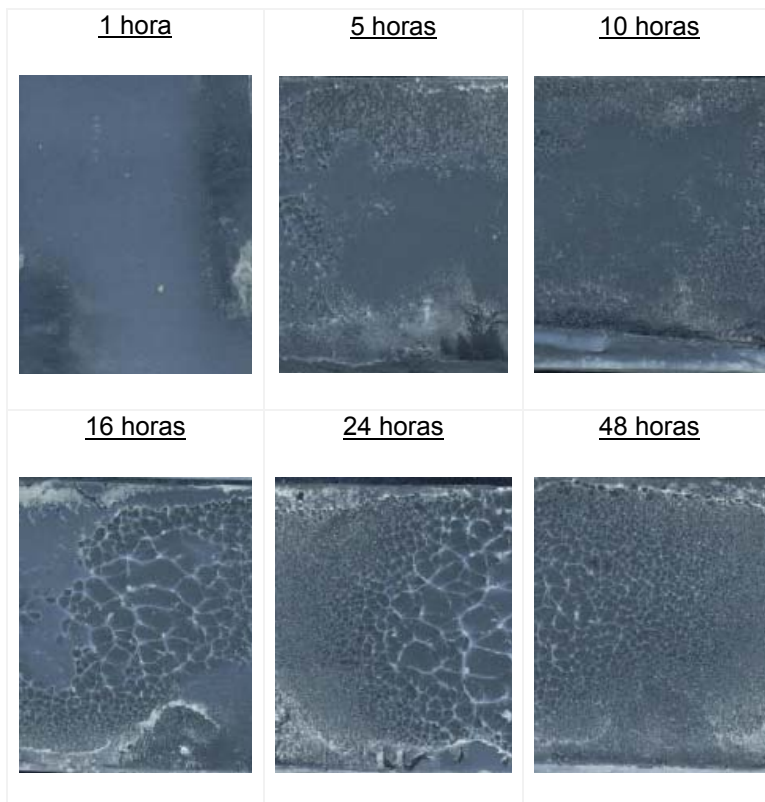


Figura 69. Imágenes macroscópicas de la morfología de las uniones adhesivas de las muestras ensayadas a diferentes tiempos de curado del adhesivo de neopreno.

Se observa cómo en las primeras horas de curado la superficie es prácticamente lisa, característica de que el adhesivo aún no ha endurecido suficiente como para interactuar con la superficie de los polímeros. A partir de las 5 horas de curado, empiezan a observarse zonas más “semi-rugosas”, la parte más exterior del adhesivo empieza a endurecerse sin llegar a curar por completo, así, a las 10 horas, se observa la aparición de mayor cantidad de superficie semi-rugosa, aunque no se considera que el adhesivo esté curado completamente. La superficie con mayor rugosidad es la de la muestra con 16

horas de curado. Tras la realización del ensayo de tracción, se revela una superficie muy rugosa, indicativo que se ha producido un fallo cohesivo en la unión, obteniendo así una mayor capacidad para soportar esfuerzos externos. Por último, tras 24 y 48 horas de curado, se observa como la rugosidad del adhesivo va disminuyendo, apareciendo zonas de menor carácter rugoso, aunque muestren casi en su totalidad una homogeneidad en la superficie rugosa y una correcta adhesión, este tipo de estructura forma hace que la unión se debilite levemente ante los esfuerzos externos, pero aún así proporciona una buena resistencia mecánica.

Con este análisis macroscópico de las muestras, queda demostrada una correlación entre la morfología de la superficie del adhesivo y su óptimo tiempo de curado.

IV.3.3 ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LÁMINAS DE IONÓMEROS DE SODIO MEDIANTE ENSAYOS DE PELADO (PELADO EN T Y PELADO EN CIZALLA)

Para ver reflejada la efectividad del tratamiento de modificación superficial mediante plasma atmosférico sobre láminas de ionómero de sodio en aplicaciones tecnológicas, que requieren buenas características de adhesión, se realizaron ensayos de pelado en T, de las muestras tratadas a diferentes condiciones de tratamiento ^{159, 172, 173}. En dicho ensayo se va a cuantificar la respuesta mecánica de las uniones adhesivas para diferentes condiciones de velocidad de tratamiento de plasma y distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato ionomérico.

Las muestras han sido ensayadas después la aplicación del tratamiento superficial y tras la adhesión de las dos probetas en forma de T (ionómero y policarbonato), una vez superadas las 16 horas de curado del adhesivo.

Tabla 37. Valores de la resistencia máxima de las uniones adhesivas para ensayos de pelado en T de muestras IO1.0-PC según las diferentes condiciones de tratamiento de plasma (distancia boquilla-sustrato y velocidad de aplicación del plasma).

Distancia (mm)	Velocidad de tratamiento (mm/s)	Fuerza máxima (N)
0	0	8,1 ± 0,5
	100	57,3 ± 1,8
6	300	45,2 ± 2,0
	700	39,9 ± 1,7
	1000	31,1 ± 1,1
	100	41,3 ± 2,1
10	300	32,9 ± 2,0
	700	23,3 ± 1,7
	1000	22,6 ± 1,7
	100	31,4 ± 1,9
14	300	29,8 ± 2,2
	700	25,5 ± 3,4
	1000	22,9 ± 1,5
	100	25,1 ± 1,5
20	300	21,4 ± 1,2
	700	20,2 ± 1,8
	1000	16,2 ± 2,6

En la Tabla 37 se pueden observar los valores de fuerza necesarios para separar ambas partes de la pieza de la probeta de pelado en T (IO1.0-PC), para diferentes condiciones de tratamiento respecto a la velocidad de aplicación de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a

tratar. En las Figura 70 y Figura 71, se pueden comprobar gráficamente la tendencia que estos valores generan tras el ensayo de pelado en T. Comparando los valores obtenidos con el valor inicial de las muestras sin tratamiento alguno, 8,5 N, encontramos la máxima fuerza de pelado en T, 57,2 N. Este valor se alcanza en la muestra con una velocidad de tratamiento de 100 mm/s y una distancia de 6 mm. Supone un aumento de más de un 650%. A medida que aumenta la distancia boquilla/sustrato y la velocidad de tratamiento de plasma dicho valor de fuerza de pelado en T va disminuyendo alcanzando un valor mínimo para muestras tratadas de 16,2 N, para una distancia boquilla/sustrato de 20 mm y una velocidad de tratamiento de 1000 mm/s, lo que supone una mejora de un 190 % con respecto a la muestra sin tratamiento. Con estos resultados se corrobora que las propiedades adhesivas de las superficies de las muestras mejoran con el efecto del tratamiento del plasma^{109, 159, 174, 175}, incluso en las condiciones menos agresivas.

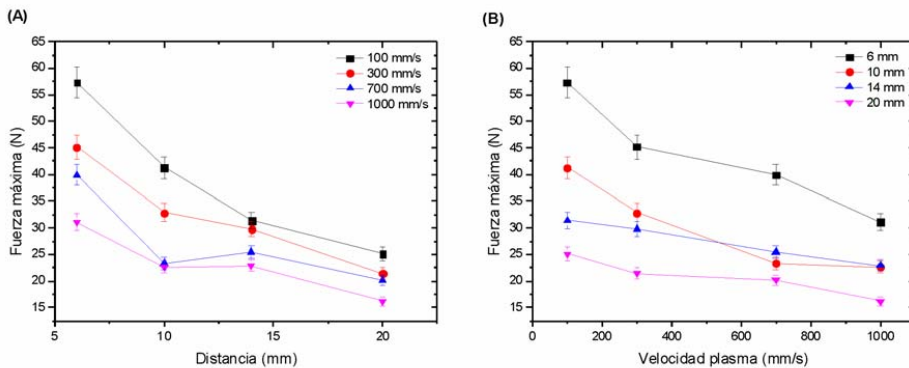


Figura 70. Variación de la fuerza máxima de pelado en T de las uniones adhesivas ionómero-policarbonato. (A) velocidad de tratamiento de plasma constante; (B) distancia boquilla-sustrato constante.

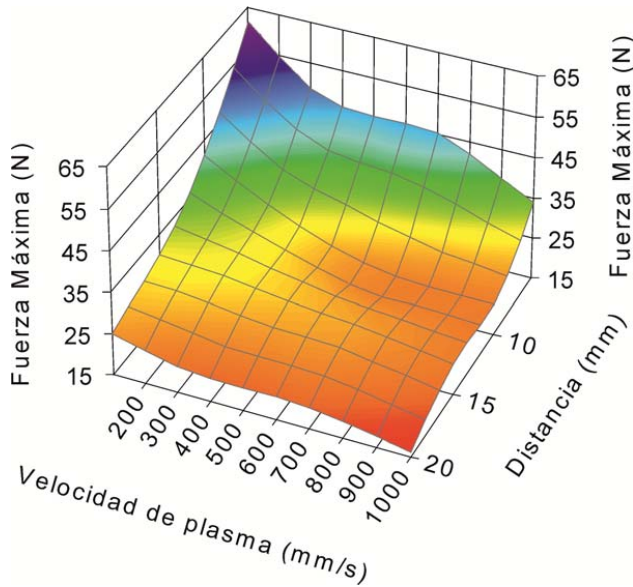


Figura 71. Variación de la fuerza de pelado en T en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia boquilla/sustrato. Uniones adhesivas ionómero-policarbonato.

Otro ensayo llevado a cabo, ha sido el de resistencia a la cizalla. En este ensayo también se ha estudiado cómo influyen los parámetros del ensayo, velocidad de tratamiento y distancia boquilla/sustrato, evaluando la fuerza máxima de cizalla necesaria para separar los dos sustratos IO1.0-PC.

En la Tabla 38 podemos observar los resultados de fuerza máxima obtenidos en este ensayo. Gráficamente se pueden observar dichos resultados en las Figura 72 y Figura 73. Este ensayo muestra una tendencia similar a la del ensayo de pelado en T. Se observa que el máximo valor de fuerza, 307,9 N, se obtiene para unas condiciones de tratamiento de 6 mm de distancia boquilla/sustrato y una velocidad de 100 mm/s. Con respecto a la fuerza máxima que soportaban las muestras sin tratamiento, 27,6 N, se produce un aumento de la fuerza de más de un 1000%. El valor mínimo de fuerza para muestras tratadas con plasma se encuentra para unas condiciones de tratamiento de 20 mm de distancia y una velocidad de 1000 mm/s, 95,7 N, esto supone también un incremento en la fuerza inicial de más de un 300%. Nuevamente, con el tratamiento de plasma menos agresivo aplicado a las

muestras se consigue mejorar bastante las propiedades adhesivas de los sustratos ionoméricos¹⁷⁶⁻¹⁷⁸.

Tabla 38. Valores de la resistencia máxima de las uniones adhesivas sometidas a ensayos de cizalla. Uniones adhesivas de IO1.0-PC según las diferentes condiciones de tratamiento de plasma (distancia boquilla-sustrato y velocidad de aplicación del plasma).

Distancia (mm)	Velocidad de tratamiento (mm/s)	Fuerza máxima de cizalla (N)
0	0	27,8 ± 1,2
	100	307,9 ± 3,1
6	300	237,8 ± 3,3
	700	198,7 ± 2,8
	1000	156,1 ± 3,0
	100	208,2 ± 2,9
10	300	174,4 ± 2,2
	700	115,7 ± 2,4
	1000	99,0 ± 2,1
	100	168,0 ± 2,0
14	300	140,8 ± 3,1
	700	116,8 ± 1,7
	1000	100,1 ± 1,9
	100	156,2 ± 2,4
20	300	135,5 ± 2,8
	700	114,9 ± 2,0
	1000	95,7 ± 2,0

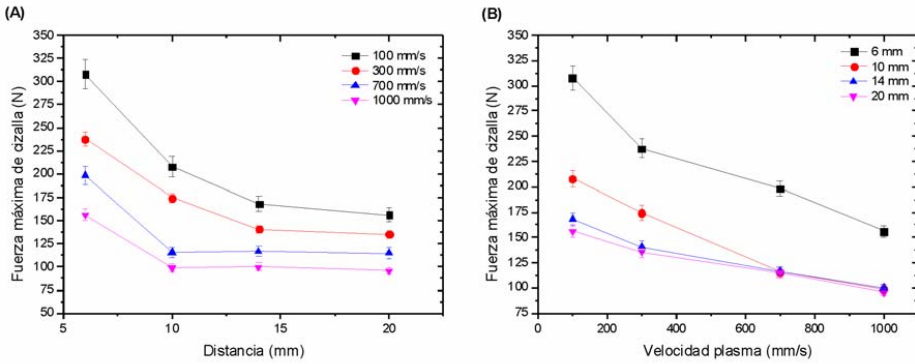


Figura 72. Variación de la fuerza máxima de pelado en cizalla de las uniones adhesivas ionómero-policarbonato. (A) velocidad de tratamiento de plasma constante; (B) distancia boquilla-sustrato constante.

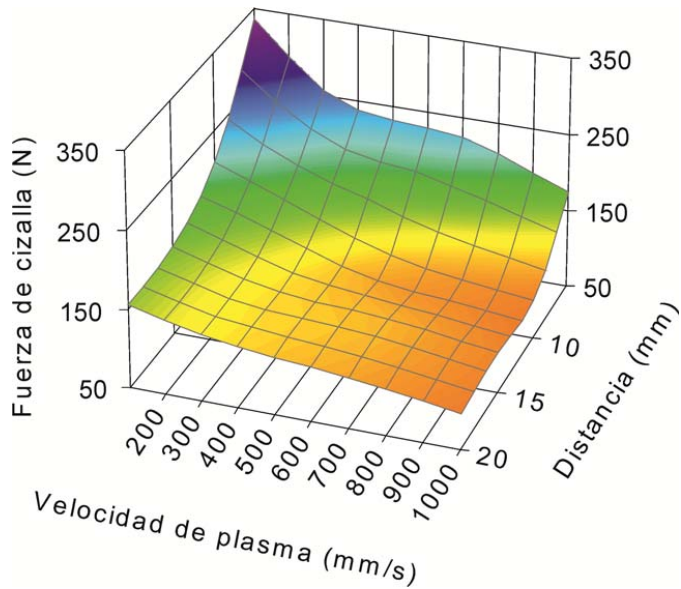


Figura 73. Variación de la fuerza de pelado en cizalla en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia boquilla/sustrato. Uniones adhesivas ionómero-policarbonato.

IV.3.4 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS

La interacción de los dos sustratos en las uniones adhesivas puede evaluarse simplemente realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva. Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que si ha de haber rotura, esta ocurra siempre a través del adhesivo, aunque esto siempre dependerá de las características adhesivas del mismo.

El comportamiento adhesivo en las uniones, tanto en ensayos de pelado en T, como los de cizalla, ha sido analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); los resultados observados se exponen a continuación.

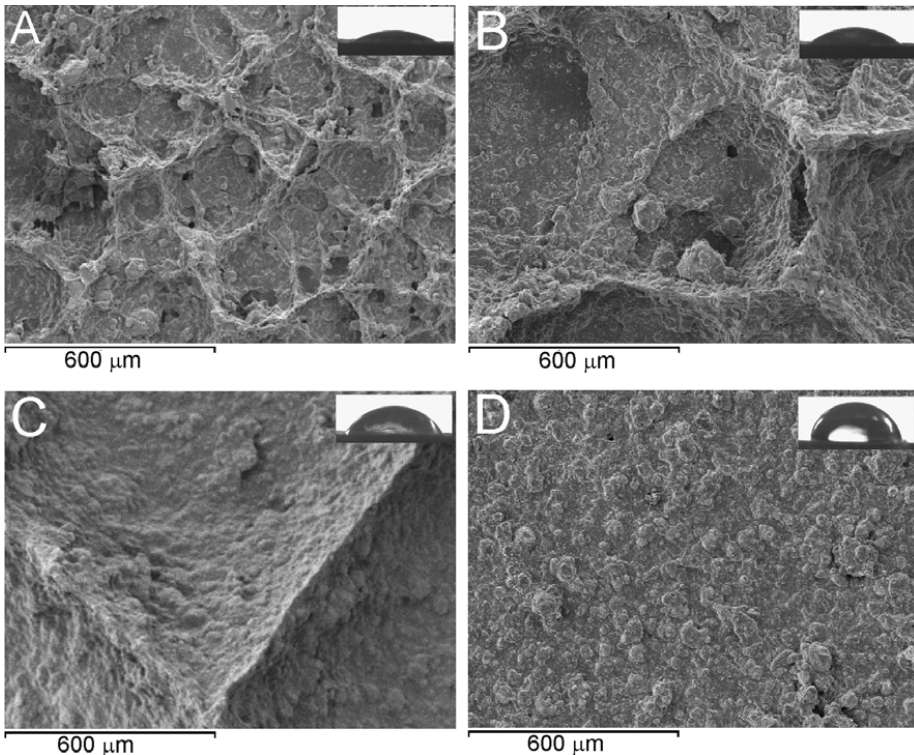


Figura 74. Imágenes de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en T. Velocidad de tratamiento de plasma de $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Fotografías realizadas mediante SEM a 100 aumentos para muestras correspondientes a una distancia de (a) 6 mm; (b) 10 mm; (c) 14 mm; (d) 20 mm.

En las fotografías de la Figura 74, podemos observar la evolución de la superficie de rotura de las uniones de los ensayos de pelado en T para diferentes distancias boquilla/sustrato, tratadas a la velocidad de tratamiento más agresiva posible, 100 mm/s. En la imagen A podemos observar la superficie con mayor rugosidad, esto nos indica que ha habido agarre entre el adhesivo y el sustrato, y el fallo se ha producido por la rotura del adhesivo. En las imágenes de la figura se distingue la aparición de huecos o burbujas rotas que disminuyen de tamaño, imagen B y C, a medida que aumenta la distancia boquilla/sustrato. Esto se debe a que a medida que aumenta dicha distancia la modificación superficial que realiza la acción del plasma es menor, por lo que tendrá menor humectabilidad, y el adhesivo tendrá menos agarre sobre la superficie del ionómero, por lo que al ensayar la unión, pasan de presentar un “fallo cohesivo”, donde la unión rompe por el mismo adhesivo a tener un “fallo adhesivo”, rompiendo la unión entre el adhesivo y la superficie del ionómero. Todo ello confirma que para distancias boquilla/sustrato menores, más favorecida será la adherencia.

Comparando la velocidad de tratamiento del plasma. En la Figura 74, podemos observar para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm, cómo varía el aspecto de las fracturas dependiendo de la velocidad de tratamiento de plasma. Se observa que a bajas velocidades, imagen A, se produce una rotura cohesiva en la unión adhesiva, apareciendo en la superficie de rotura, grandes burbujas características de la estructura del adhesivo. Mientras que a altas velocidades, imagen B, la rotura del adhesivo se produce por combinación, rotura cohesiva y fallo adhesivo en la cara del ionómero. Para altas velocidades de tratamiento de plasma, el efecto del tratamiento no logra producir los anclajes necesarios para que el adhesivo quede fuertemente agarrado a la superficie del ionómero, por lo que la humectabilidad de la superficie en estas condiciones será menor que a bajas velocidades ¹⁰⁹.

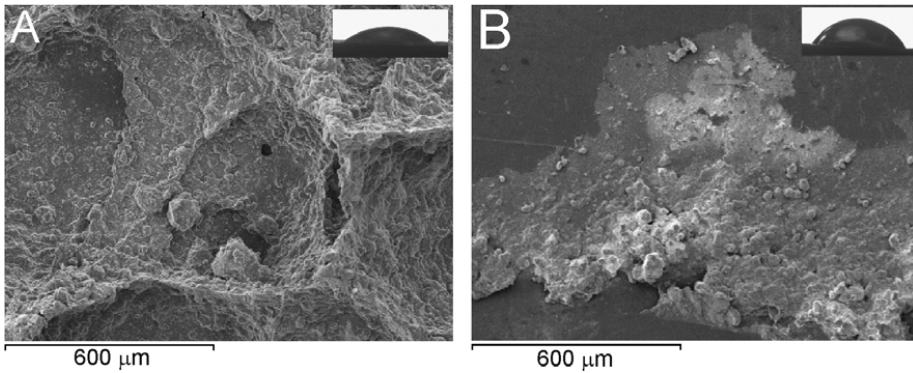


Figura 75. Imágenes de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en T. Fotografías realizadas mediante SEM a 100 aumentos. Distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades correspondientes a (a) 100 mm/s; (b) 1000 mm/s.

El mismo comportamiento de las uniones adhesivas que se ha observado en el ensayo de pelado en T, se produce en el ensayo de pelado en cizalla (Figura 75). Para bajas distancias boquilla/sustrato y bajas velocidades, presenta un mayor anclaje del adhesivo sobre la superficie del ionómero. Ha habido un deslizamiento de la unión al intentar romperla, por lo que revela una estructura de celdillas esféricas correspondiente a la rotura del adhesivo durante su deformación (imagen A). Esta morfología de alta rugosidad, corresponde con uniones más resistentes, ya que la fuerza necesaria para separar la unión es la máxima. La rotura de esta unión se produce por fallo cohesivo. A medida que se va aumentando la distancia boquilla/sustrato la rugosidad del adhesivo disminuye, imágenes B y C, en estos casos la fuerza necesaria para separar estas uniones disminuye respecto a la imagen anterior. En la imagen D, correspondiente a la máxima distancia boquilla/sustrato (20 mm) se observa una superficie menos rugosa que las imágenes anteriores. El adhesivo no ha unido bien las dos caras de la muestra, y tras someterla al ensayo de cizalla se ha despegado de una de las caras dejando prácticamente uniforme en su totalidad, produciéndose un fallo adhesivo en esta muestra.

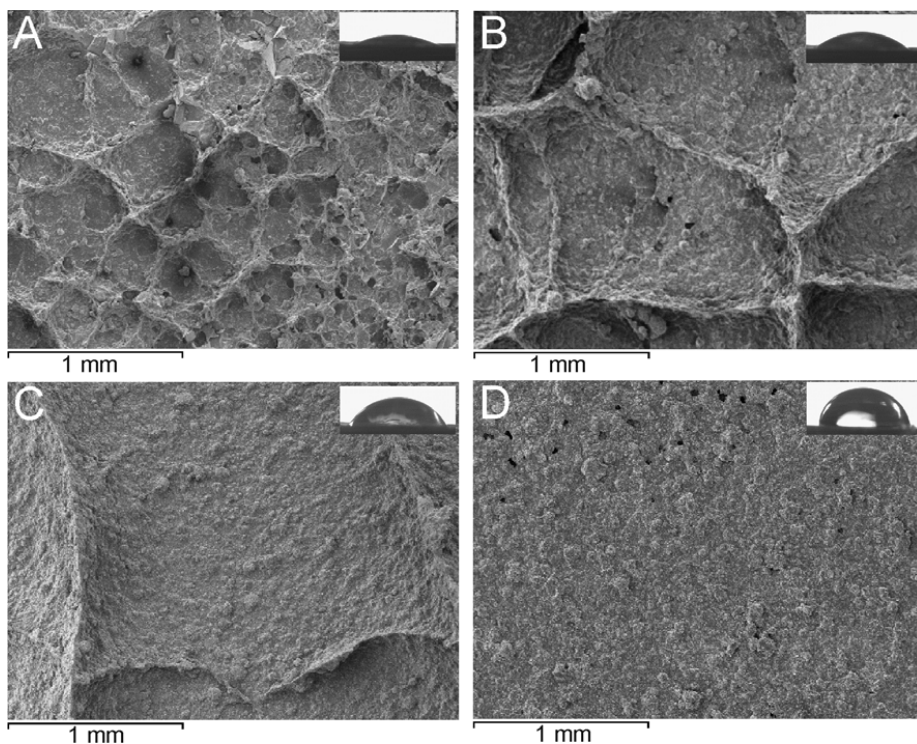


Figura 76. Microfotografías de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en cizalla. Fotografías realizadas mediante SEM a 50 aumentos. Velocidad de tratamiento de plasma de $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y distancias boquilla/sustrato correspondientes a (a) 6 mm; (b) 10 mm; (c) 14 mm; (d) 20 mm.

De la misma forma que se observaba en los ensayos de pelado en T, la velocidad de tratamiento de plasma actúa de forma idéntica en los ensayos de cizalla (Figura 76). Se produce un mayor agarre del adhesivo a velocidades bajas, por lo que la fuerza necesaria para separar esta unión será mayor como indican los valores de la Figura 77, y disminuyendo este a medida que se aumenta la velocidad de tratamiento.

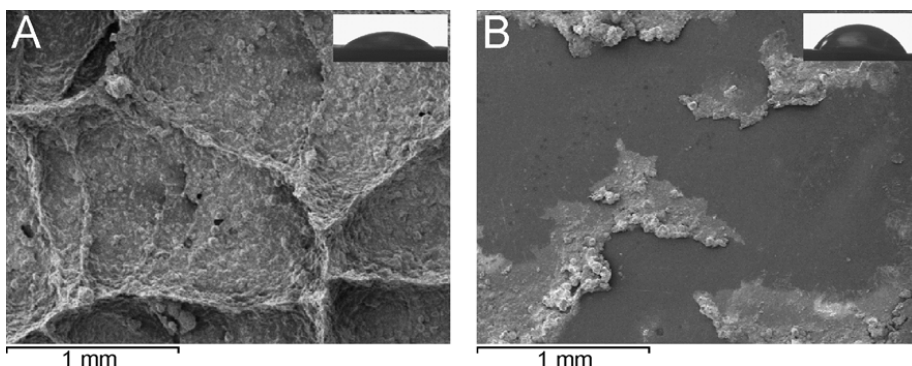


Figura 77. Microfotografías de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de cizalla. Fotografías realizadas mediante SEM a 50 aumentos. Distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades de (a) 100 mm/s. (b) 1000 mm/s.

IV.3.5 CONCLUSIONES PARCIALES

Las propiedades mecánicas de adhesión entre el ionómero y el policarbonato, son prácticamente similares cuando se realizan ensayos de pelado en T y de cizalla. El efecto de *microetching* de la superficie de las muestras permite el anclaje del adhesivo en la superficie, obteniendo unas mejores propiedades adhesivas con respecto al ionómero sin tratar.

Se ha observado que para bajas distancias boquilla/sustrato (6 mm), las interacciones adhesivo-superficie son fuertes, necesitando una mayor fuerza para separar la unión de las muestras, mientras que para grandes distancias (20 mm), las interacciones son más débiles, haciendo que la unión adhesiva se despegue fácilmente. En cuanto a la velocidad de tratamiento del plasma, se han obtenido unos mejores resultados, en cuanto a humectabilidad superficial, a bajas velocidades (100 mm/s), las interacciones adhesivo-superficie se ven fortalecidas, mientras que a medida que aumentamos la velocidad de aplicación del plasma, estas interacciones se debilitan, haciendo falta una menor fuerza para despegar la unión adhesiva de las muestras. El efecto de estas variables se ha podido corroborar mediante el estudio microscópico de las superficies de fractura del adhesivo.

V. CONCLUSIONES

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y SUPERFICIAL DE LOS IONÓMEROS DE PARTIDA

En cuanto a la caracterización de los ionómeros de partida se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Se ha observado cómo los datos técnicos facilitados por el fabricante son ligeramente diferentes a los resultados que se han obtenido en el laboratorio al realizar los mismos ensayos según la normativa apropiada.
2. Hay que destacar la variabilidad que existe en los valores del MFI respecto a los facilitados por el fabricante. En los ionómeros IO2.7 y IO3.0, el MFI variaba respecto a su valor de fábrica, siendo 4,5 g/10min el valor del fabricante y 2,7 y 3,0 g/10min, respectivamente, los valores experimentales obtenidos. Mientras, el IO1.0 no muestra grandes diferencias en su MFI.
3. Dado que el fabricante no nos facilitaba ninguna información sobre el contenido iónico de los ionómeros, a través de un análisis elemental, se obtuvo los porcentajes de oxígeno, carbono y restos. Se determinó la cantidad de sodio que contenían los ionómeros; 2,27 % para el IO1.0, 2,46 % para el IO3.0 y 3,29 % para el IO2.7.
4. Los ionómeros de sodio presentan una Tg alrededor de los -10 °C, la cual varía ligeramente para cada ionómero. El punto de fusión se encuentra sobre los 86 °C. La entalpía de fusión presenta grandes diferencias para cada ionómeros, 24 J/g (IO1.0), 14 J/g (IO2.7) y 33 J/g (IO3.0). La descomposición térmica de los ionómeros se produce a partir de los 250 °C.
5. A través de los datos de ensayo de tracción, se determinó que el material más resistente era el IO1.0, con una resistencia máxima de 32,1

MPa y el mayor módulo elástico de todos (371 MPa), su límite elástico se encontraba entre los valores de los otros 2 ionómeros, 15 MPa, y era el que poseía menor alargamiento a la rotura, 181 %. El ionómero menos resistente fue el IO3.0 con una resistencia máxima de 26,3 MPa, límite elástico de 16 MPa y módulo elástico de 185 MPa.

6. En cuanto las propiedades superficiales, destacar los bajos valores de energía superficial de los ionómeros de sodio, tal y cómo ha revelado el análisis mediante goniometría. Estos valores de energía superficial se sitúan en torno a 35 mJ/m² para IO2.7 e IO3.0 con valores más bajos, en torno a los 33 mJ/m² para el ionómero IO1.0. Destacar que la contribución de la componente polar de la energía superficial es relativamente baja (en torno a los 10 mJ/m²) en comparación con la contribución dispersiva (con valores en torno a los 25 mJ/m²).
7. Por último, tras un análisis AFM se obtuvo unos perfiles topográficos bastante regulares. Los valores de rugosidad *root mean squared* presentaban la menor rugosidad superficial (≈ 18.5 nm) para el IO1.0 mientras que el valor de los otros dos ionómeros se encontraba alrededor de los 50 nm.
8. Tras analizar todos los datos obtenidos en los ensayos de caracterización inicial de los ionómeros, debido a poseer unas propiedades mecánicas ligeramente superiores a los demás ionómeros, además de poseer unas propiedades superficiales inferiores, el ionómero que se escogió para continuar con la investigación de mejora de las propiedades adhesivas fue el ionómero IO1.0.

RESPECTO A LA MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL IONÓMERO DE SODIO Y LA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

1. El tratamiento con plasma atmosférico mejora la humectabilidad de la superficie de las muestras de ionómero de sodio. Se produce una variación en los ángulos de contacto, inicialmente de alrededor de 77° , en el caso del agua, hasta un valor de $24,6^\circ$ tras el tratamiento más agresivo de plasma, lo que supone una disminución de un 68%. En el caso de los demás líquidos de contacto observamos que, para estas mismas condiciones, los ángulos de contacto varían de $69,4^\circ$ a $15,1^\circ$ (disminución del 78,3%) para el caso de la formamida; de $56,5^\circ$ a $24,2^\circ$ (disminución del 57,2%) para el dilodometano y de $59,4^\circ$ a $30,9^\circ$ (disminución del 48%) para el glicerol.

Se ha demostrado mediante el análisis de los ángulos de contacto en función de la distancia y de la velocidad de tratamiento de plasma como los procesos que mayor efectividad tienen sobre la superficie del ionómero son los que se producen a bajas velocidades de aplicación del plasma, 100 y 300 mm/s, y a bajas distancias entre la boquilla de la tobera y el sustrato, 6 y 10 mm.

2. El valor inicial de la energía superficial del ionómero sin tratamiento alguno se encuentra en torno a $33,2 \text{ mJ/m}^2$. Tras el tratamiento con plasma dicho valor se incrementa hasta valores próximos a $62,2 \text{ mJ/m}^2$, para condiciones de 6 mm de distancia y 100 mm/s. Tal y como ocurre con los ángulos de contacto, los óptimos valores de energía superficial se consiguen para bajas distancias boquilla-sustrato y bajas velocidades de aplicación de plasma.
3. En relación a las componentes que forman parte de la energía superficial, hay que hacer hincapié en el incremento que sufre la componente polar de la energía (γ_s^P). Este incremento es indicativo de la

acción de uno de los principales mecanismos de actuación del plasma, la activación de la superficie mediante inserción de grupos polares (inserción de grupos oxígeno, principalmente). Se observan incrementos desde $8,1 \text{ mJ/m}^2$, para una muestra sin tratamiento alguno, hasta $34,9 \text{ mJ/m}^2$, para una muestra tratada en las condiciones más agresivas de plasma.

4. En relación a los cambios en la topografía superficial, destacar que a bajas velocidades y bajas distancias de tratamiento se obtiene un valor de rugosidad superficial (R_{rms}) máximo, $67,4 \text{ nm}$, siendo de $18,5 \text{ nm}$ para la muestra de ionómero sin tratamiento. A medida que aumenta la distancia boquilla-sustrato y la velocidad de aplicación de plasma, dicho valor de rugosidad disminuye, hasta alcanzar un valor similar al de la muestra sin tratamiento, para una muestra de ionómero tratada a máxima velocidad de aplicación 1000 mm/s y máxima distancia boquilla-sustrato, 20 mm .

Globalmente, el análisis superficial mediante AFM, revela que a medida que disminuyen las variables de tratamiento de distancia y velocidad, se produce un incremento de la rugosidad superficial, ya que se produce un incremento del arranque de material en la superficie de las muestras.

5. La funcionalización superficial se produce por inserción de grupos con átomos de oxígeno, tal y como revela el análisis mediante espectroscopía FTIR.

Para las condiciones más agresivas del tratamiento de plasmase observa que el área que encuentra bajo el pico 1698 cm^{-1} pasa de tener $242,4$ unidades de área a $343,1$ unidades. A medida que aumenta la distancia y la velocidad, el área debajo de dicho pico disminuye, pero aun así significa un incremento del grupo funcional, por lo que se confirma el efecto de funcionalización de los grupos químicos de la superficie del ionómero.

En este sentido, se puede afirmar que el proceso de funcionalización superficial que produce el tratamiento de plasma atmosférico se basa en la inserción de especies que contienen oxígeno.

6. Respecto al estudio de la influencia de la temperatura sobre la humectabilidad superficial; se consigue un aumento de la energía superficial a medida que se aumenta la temperatura, hasta que se alcanzan los 45 °C. Esta temperatura es la correspondiente a la temperatura de reblandecimiento del ionómero, por lo que al reblandecerse el ionómero, empieza a reorganizar sus cadenas poliméricas y cambiar su estructura, disminuyendo su polaridad.

RESPECTO A LAS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE UNIONES ADHESIVAS POLICARBONATO-IONÓMERO PREVIAMENTE MODIFICADO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

1. Las mejores prestaciones del adhesivo de neopreno sobre la unión PC-IO1.0 se consiguen para tiempos de curado del adhesivo de 24 horas, por lo que este es el tiempo mínimo para optimizar las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas.
2. A través del tratamiento de plasma atmosférico realizado en las condiciones más agresivas, 6 mm de distancia y 100 mm/s, se consigue un aumento de la fuerza de adhesión de 8,1 N, para una unión sin tratamiento previo, hasta 57,3 N, para ensayos de pelado en T. En cuanto a los ensayos de cizalla, con las mismas condiciones de tratamiento, se consigue que la fuerza necesaria para separar ambas piezas de la unión pase de 27,8 N a 307,9 N.

Todas las condiciones de tratamiento de plasma atmosférico mejoran las propiedades adhesivas respecto las uniones sin tratamiento, no obstante a medida que aumenta la distancia y la velocidad de aplicación del plasma, la fuerza máxima necesaria para separar los dos sustratos adherentes de la unión disminuye.

3. En cuanto a la naturaleza de las interacciones entre el adhesivo y el sustrato, destacar que a bajas velocidades de aplicación de plasma y distancias boquilla-sustrato, la superficie de rotura de las uniones adhesivas se caracteriza por ser rugosa, y presenta pequeñas formaciones “esféricas” debida a la rotura de las celdillas características de la estructura del adhesivo. Esta superficie revela que la rotura de la unión adhesiva se ha producido por cohesión. A medida que la distancia y la velocidad aumentan, la superficie de fractura se hace más lisa, las formaciones “esféricas” son de menor tamaño y empiezan a aparecer zonas donde el adhesivo se ha desprendido por completo tras el ensayo, revelando una baja adhesión entre el sustrato y el adhesivo. Este tipo de rotura se la conoce como tipo adhesiva, y es característica en las uniones de las muestras sin tratamiento.
4. En función de los resultados obtenidos se relaciona el aumento de la humectabilidad con el aumento de las propiedades adhesivas. Este fenómeno se debe, por un lado, al injerto de especies polares en la superficie del ionómero tratado con plasma, y por otro lado, al aumento de la rugosidad por el efecto de *microetching* o micro-abrasión que produce el tratamiento de plasma atmosférico. Ambos efectos crean puntos de anclaje entre el sustrato y el adhesivo.

Además, queda demostrado que los parámetros óptimos del tratamiento de plasma son: una distancia boquilla de la tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de aplicación del plasma de 100 mm/s, ya que son las condiciones que mejores propiedades mecánicas aportan a las uniones adhesivas entre el policarbonato y el ionómero de sodio.

CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. A través del presente estudio se ha cuantificado el efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de sustratos de ionómero de sodio.
2. Se ha comprobado que a bajas distancias entre la boquilla y el sustrato, distancias de 6 y 10 mm, y bajas velocidades de aplicación de plasma, 100 mm/s, se obtiene una mayor eficiencia en cuanto a la funcionalización lograda por la superficie del sustrato.
3. La funcionalización de la superficie del ionómero de sodio produce un aumento de su humectabilidad, como consecuencia del aumento de la rugosidad superficial y por el injerto de especies polares en la superficie del ionómero.
4. La modificación superficial mediante el tratamiento de plasma atmosférico provoca un aumento de las propiedades adhesivas de las muestras de ionómero, como se ha demostrado mediante los ensayos de pelado en T y pelado en cizalla.
5. El tratamiento de superficies mediante plasma atmosférico ha confirmado ser un método eficaz desde el punto de vista técnico y medioambiental, ya que no se producen residuos durante el proceso, para la funcionalización y activación de las superficies del ionómero. Estos mecanismos favorecen posteriores procesos requeridos por la industria como la industria de pinturas, impregnación de tintes o mejora de las propiedades adhesivas en uniones entre el ionómero y cualquier otro material.

VI. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

El desarrollo del presente estudio ha permitido validar la hipótesis de mejora de las propiedades mecánicas superficiales de uniones adhesivas con un ionómero de sodio tratado mediante plasma atmosférico y un adhesivo transparente de neopreno. A continuación se enumeran diversas líneas de futura investigación que pueden ser de gran interés técnico, y que surgen del presente trabajo:

1. Tratamiento con plasma atmosférico utilizando otros gases de conducción.

Puesto que la funcionalización de la superficie del polímero tratado con plasma depende completamente de las especies que porta el gas de conducción, sería interesante analizar las propiedades superficiales de este mismo sustrato aplicándole un tratamiento de plasma con otro tipo de gas (nitrógeno, helio, mezcla de ambos,...) ya que en función de la naturaleza química del gas, las especies injertadas en la superficie del sustrato serán diferentes, pudiendo así dotar al sustrato de unas propiedades superficiales que no posea intrínsecamente. Así, optimizando la formulación de los gases portadores se podrían obtener determinadas propiedades sobre los sustratos.

2. Estudiar tras el tratamiento de plasma, cómo afecta el paso del tiempo a las propiedades mecánicas superficiales de los ionómeros de sodio (envejecimiento).

Sería de gran interés saber si el tratamiento con plasma aporta unos cambios permanentes o bien sólo tienen una duración limitada. La durabilidad del tratamiento es un factor primordial a la hora de incorporar esta tecnología a un proceso industrial, ya que afecta al tiempo de almacenaje posible de las muestras tras ser tratadas.

3. Estudio de las condiciones ambientales en los efectos del tratamiento de plasma.

Un punto de vista interesante sería realizar un estudio de la influencia de las condiciones del entorno del tratamiento a los efectos que el plasma atmosférico realiza en la superficie de los sustratos. De esta forma se

podría evaluar en qué condiciones atmosféricas el tratamiento de plasma produce una óptima modificación superficial sobre el sustrato tratado.

4. Tratamiento con plasma atmosférico sobre diversos sustratos de interés.

Existen otros polímeros como el polipropileno (PP), polietilenos (PE y HDPE), polietilén tereftalato (PTFE) o el policloruro de vinilo (PVC), que también pueden requerir en ciertas aplicaciones de una mejora de las propiedades superficiales para procesos industriales donde se requiera una buena adhesión o pigmentación (pinturas o tintas). Se podría realizar un estudio donde se identifiquen los diferentes mecanismos de actuación y se cuantifique la posible mejora de la humectabilidad de los diferentes sustratos poliméricos.

Así también se podría obtener información sobre cómo influye la distinta naturaleza química de los sustratos poliméricos en los efectos y resultados generados por el tratamiento de plasma atmosférico.

5. Estudio del comportamiento de los materiales tratados con plasma atmosférico en procesos posteriores a dicho tratamiento

Las propiedades adhesivas no son las únicas propiedades que se pueden mejorar en los polímeros al ser tratados mediante plasma atmosférico. Existen otros procesos industriales que precisan de una mejora en la humectabilidad del sustrato. Por ejemplo, en materiales donde se busca un buen acabado superficial, o un aspecto más atractivo, materiales donde es necesario realizar un proceso de recubrimiento o pigmentación. Un aumento de la humectabilidad superficial influirá en la mejora de las interacciones entre el sustrato y el recubrimiento, por lo que se podría estudiar la mejora de la interacción entre un polímero tratado con plasma atmosférico y el recubrimiento/imprimación que se le quiera dar.

VII. REFERENCIAS

1. Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers*. New York; 1998.
2. Schilk S. *Ionomers: Characterization, theory, and applications*. Boca Raton; 1996.
3. Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*. New York; 1996.
4. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*. 2000;41:5829-5838
5. Gebel G, Lambard J. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes. *Macromolecules*. 1997;30:7914-7920
6. Gebel G, Moore RB. Small-angle scattering study of short pendant chain perfluorosulfonated ionomer membranes. *Macromolecules*. 2000;33:4850-4855
7. Chovino C, Frere Y, Guillon D, Gramain P. Effect of smectogenicity of the ionic groups on the thermotropic liquid crystalline behavior of pyridinium and poly(4-vinylpyridinium) salts quaternized with mesogenic groups. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 1997;35:2569-2577
8. Grady BP. Effect of coneutralization on internal aggregate structure in ethylene-based ionomers. *Macromolecules*. 1999;32:2983-2988
9. Loveday D, Wilkes GL, Lee Y, Storey RF. Investigation of the structure and properties of polyisobutylene-based telechelic ionomers of narrow molecular weight distribution .2. Mechanical. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997;63:507-519
10. Winey KI, Laurer JH, Kirkmeyer BP. Ionic aggregates in partially zn-neutralized poly(ethylene-ran-methacrylic acid) ionomers: Shape, size, and size distribution. *Macromolecules*. 2000;33:507-513
11. Jerome R, Mazurek M, Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*. London: Blackie Academic and Professional; 1997.
12. Lundberg RD, Agarwal PK. Ionomers ion containing polymers. *Indian Journal of Technology*. 1993;31:400-418
13. Matsuura H, Eisenberg A. Glass transitions of ethyl acrylate-based ionomers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 1976;14:1201-1209
14. Longworth R. The structure and properties of ionomers. In developments in ionic polymers-1. In: Prosser ADWaHJ, ed. London and New York: Applied Science Publishers; 1983:53-172.
15. Thomson RAM. Preparation of ionic polymers. In developments in ionic polymers-2. In: Prosser ADWaHJ, ed. London and New York: Applied Science Publishers; 1986:53-172.
16. Wilson AD, Prosser HJ. Polyelectrolite cements. In developments in ionic polymers-1. . In: Prosser ADWaHJ, ed. London and New York: Applied Science Publishers; 1983:217-267.
17. Han K, Williams HL. Ionomers: Two formation mechanisms and models. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991;42:1845-1859
18. Fitzgerald JJ, Weiss RA. Synthesis, properties, and structure of sulfonate ionomers. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. 1988;C28:99-185

19. Kathmann EE, Salazar LC, McCormick CL. Copolymers of sodium 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonate with (2-acrylamido-2-methyl-propyl)trimethylammonium chloride. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1991;201:33-POLY
20. Eisenberg A. Structure and viscoelastic properties of ion-containing polymers in solid-state. *Pure and Applied Chemistry*. 1976;46:171-175
21. Eisenberg A. Glass transitions in ionic polymers - orpl. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1970:15-&
22. Eisenberg A, Matsuura H, Yokoyama T. Glass transitions in ionic polymers .2. Neutralized poly(acrylic acid). *Bulletin of the American Physical Society*. 1970;15:308-&
23. Eisenberg A, Hird B, Moore RB. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers. *Macromolecules*. 1990;23:4098-4107
24. Longworth R, Vaughan DJ. Physical structure of ionomers. *Nature*. 1968;218:85-&
25. Marx CL, Caulfield DF, Cooper SL. Morphology of ionomers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1973:36-36
26. Yarusso DJ, Cooper SL. Microstructure of ionomers - interpretation of small-angle x-ray-scattering data. *Macromolecules*. 1983;16:1871-1880
27. Macknight WJ, Taggart WP, McKenna L. Crystallization of poly-(ethylene coacrylic acids) and poly(ethylene comethacrylic acids) and their salts. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*. 1974:83-96
28. Graiver D, Litt M, Baer E. Polysiloxane dizwitterionomers .2. Morphology. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 1979;17:3573-3587
29. Wollmann D, Williams CE, Eisenberg A. Aggregate modification via plasticization of ionomers dynamic mechanical and morphological-studies. *Macromolecules*. 1992;25:6775-6783
30. Eisenberg A, Farb H, Cool LG. Glass transitions in ionic polymers. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*. 1966;4:855-&
31. Mouden A, Levelut AM. X-ray study on telechelic copolymers of butadiene and methacrylic-acid. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 1977;15:1707-1719
32. Tomita H, Register RA. Morphology of lightly carboxylated polystyrene ionomers. *Macromolecules*. 1993;26:2791-2795
33. Gao ZS, Zhong XF, Eisenberg A. Chain dynamics in coronas of ionomer aggregates. *Macromolecules*. 1994;27:794-802
34. Vanhoorne P, Jerome R, Teyssie P, Laupretre F. Direct nmr evidence for a local restriction in the segmental chain mobility of a model ionomer. *Macromolecules*. 1994;27:2548-2552
35. Nyrkova IA, Khokhlov AR, Doi M. Microdomains in block-copolymers and multiplets in ionomers - parallels in behavior. *Macromolecules*. 1993;26:3601-3610
36. Grassl B, Meurer B, Scheer M, Galin JC. Segmented poly(tetramethylene oxide) zwitterionomers and their homologous ionenes .2. Phase separation through dsc and solid state h-1-nmr spectroscopy. *Macromolecules*. 1997;30:236-245
37. Kutsumizu S, Schlick S. Self-assembling of ethylene-methacrylic acid ionomers in aqueous solutions and as swollen membranes from esr spectra of

- amphiphilic spin probes .2. Dynamics in aggregates and correlation with thermal transitions. *Macromolecules*. 1997;30:2329-2336
38. Tsagaropoulos G, Eisenberg A. Dynamic-mechanical study of the factors affecting the 2 glass-transition behavior of filled polymers - similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*. 1995;28:6067-6077
 39. Tsagaropoulos G, Kim JS, Eisenberg A. Chain mobility restrictions in random ionomers studied by electron spin resonance spectroscopy. *Macromolecules*. 1996;29:2222-2228
 40. Yano S, Tadano K, Jerome R. Dielectric-properties of a model cationic ionomer. *Macromolecules*. 1991;24:6439-6442
 41. Binsberg.FI, Kroon GF. Domain size in ionomers. *Macromolecules*. 1973;6:145-145
 42. Mauritz KA, Rogers CE. A water sorption isotherm model for ionomer membranes with cluster morphologies. *Macromolecules*. 1985;18:483-491
 43. Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S. Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers. *Macromolecules*. 1989;22:226-233
 44. Ward TC, Tobolsky AV. Viscoelastic study of ionomers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1967;11:2403-&
 45. Vuillaume PY, Bazuin CG, Galin JC. Synthesis and solid-state characterization of amphiphilic tail-end pyridinium polymethacrylates. *Macromolecules*. 2000;33:781-790
 46. Vuillaume PY, Galin JC, Bazuin CG. Ionomer and mesomorphic behavior in a tail-end, ionic mesogen-containing, comblike copolymer series. *Macromolecules*. 2001;34:859-867
 47. Gouin JP, Bosse F, Nguyen D, Williams CE, Eisenberg A. Microphase structure of block ionomers .3. A saxs study of the effects of architecture and chemical-structure. *Macromolecules*. 1993;26:7250-7255
 48. Allcock HR. Rational design and síntesis of new polymeric materials. *Science*. 1992;255:1106-1112
 49. Hashimoto T, Sakurai S, Morimato M, Nomura S, Kohjiya S, Kodaira T. Structure and properties of poly(tetrahydrofuran) viologen ionene - effects of halide counter-anions. *Polymer*. 1994;35:2672-2678
 50. Sobry R, Fontaine F, Ledent J, Foucart M, Jerome R. Morphology of ionic aggregates in carboxylato- and sulfonato-telechelic polyisoprenes as investigated by small-angle x-ray scattering. *Macromolecules*. 1998;31:4240-4252
 51. Storey RF, Baugh DW. Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymers and ionomers therefrom: Morphology as determined by small-angle x-ray scattering and transmission electron microscopy. *Polymer*. 2000;41:3205-3211
 52. Gohil RM. Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing isosorbide. *Polymer Engineering and Science*. 2009;49:544-553
 53. Gronowski AA, Jiang M, Yeager HL, Wu G, Eisenberg A. Structure and properties of hydrocarbon ionomer membranes .1. Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid). *Journal of Membrane Science*. 1993;82:83-97
 54. Kyu T, Eisenberg A. Mechanical relaxations in perfluorosulfonate-ionomer membranes. *Acs Symposium Series*. 1982;180:79-110

55. Pineri M, Roche E, Rodmaco B. Analysis of the microstructure of nafion membranes by small angle-x and neutron-scattering and by mossbauer experiments. *Journal of the Electrochemical Society*. 1980;127:C404-C404
56. Yeager HL, Eisenberg A. Perfluorinated ionomer membranes - introduction. *Acs Symposium Series*. 1982;180:1-6
57. Paeglis AU, Oshea FX. Thermoplastic elastomer compounds from sulfonated epdm ionomers. *Rubber Chemistry and Technology*. 1988;61:223-237
58. Spatz JP, Roescher A, Moller M. Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films-size and interparticle distance control in monoparticulate films. *Advanced Materials*. 1996;8:337-340
59. Statz RJ. Commercial uses of ionomers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1988;196:216-POLY
60. Olah GA, Kaspi J, Bukala J. Heterogeneous catalysis by solid superacids .3. Alkylation of benzene and transalkylation of alkylbenzenes over graphite-intercalated lewis acid halide and perfluorinated resin-sulfonic acid (nafion-h) catalysts. *Journal of Organic Chemistry*. 1977;42:4187-4191
61. Olah GA, Laali K, Mehrotra AK. Catalysis by solid superacids .18. Nafion-h perfluorinated resin sulfonic-acid promoted deacetylation and decarboxylation of aromatics. *Journal of Organic Chemistry*. 1983;48:3360-3362
62. Olah GA, Meidar D. Heterogeneous catalysis by solid superacids .9. Convenient new procedure for pinacolone rearrangements. *Synthesis-Stuttgart*. 1978:358-358
63. Antonietti M, Wenz E, Bronstein L, Seregina M. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Advanced Materials*. 1995;7:1000-&
64. Chan YNC, Schrock RR, Cohen RE. Synthesis of single silver nanoclusters within spherical microdomains in block copolymer films. *Journal of the American Chemical Society*. 1992;114:7295-7296
65. Cummins CC, Schrock RR, Cohen RE. Synthesis of zns and cds within romp block copolymer microdomains. *Chemistry of Materials*. 1992;4:27-30
66. Moffitt M, Eisenberg A. Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites .1. Control via multiplet aggregation numbers in styrene-based random ionomers. *Chemistry of Materials*. 1995;7:1178-1184
67. Moffitt M, McMahon L, Pessel V, Eisenberg A. Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites .2. Control via sizes of spherical ionic microdomains in styrene-based diblock ionomers. *Chemistry of Materials*. 1995;7:1185-1192
68. Moller M, Kunstle H, Kunz M. Inorganic nanoclusters in organic glasses - novel materials for electrooptical applications. *Synthetic Metals*. 1991;41:1159-1162
69. Portnoy RC, Lundberg RD, Welein ER. *IADC/SPE Drilling Conference*. 1986
70. Drake EN. Controlled-release polymer encapsulation of agricultural fertilizers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1994;208:9-PMSE
71. Inagaki N. Surface modification technologies by plasma treatment. *Journal of Japanese Society of Tribologists*. 1996;41:911-916
72. Chung YM, Jung MJ, Han JG, Lee MW, Kim YM. Atmospheric rf plasma effects on the film adhesion property. *Thin Solid Films*. 2004;447:354-358

73. Bozaci E, Sever K, Demir A, Seki Y, Sarikanat M, Ozdogan E. Effect of the atmospheric plasma treatment parameters on surface and mechanical properties of jute fabric. *Fibers and Polymers*. 2009;10:781-786
74. Ogata K, Terashima K. Development of a transformable plasma device for materials processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009;37:1203-1207
75. Gao S-H, Zhou K-S, Lei M-K, Wen L-S. Comparative study of the superhydrophobic-modification of silicone rubber surfaces by cf4 icp and ccp. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:530-536
76. Gao Z, Peng S, Sun J, Yao L, Qiu Y. Influence of processing parameters on atmospheric pressure plasma etching of polyamide 6 films. *Applied Surface Science*. 2009;255:7683-7688
77. Ma ZH, Han HS, Tan KL, Kang ET, Neoh KG. Surface graft copolymerization induced adhesion of polyaniline film to polytetrafluoroethylene film and copper foil. *European Polymer Journal*. 1999;35:1279-1288
78. Osada Y, Johnson DR, Bell AT, Shen M. Polymerization of methyl-methacrylate through plasma initiation. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1979:177-177
79. Tran ND, Dutta NK, Choudhury NR. Plasma-polymerized perfluoro(methylcyclohexane) coating on ethylene propylene diene elastomer surface: Effect of plasma processing condition on the deposition kinetics, morphology and surface energy of the film. *Thin Solid Films*. 2005;491:123-132
80. Liu ZM, Xu ZK, Wang JQ, Yang Q, Wu J, Seta P. Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly(gamma-stearyl-L-glutamate). *European Polymer Journal*. 2003;39:2291-2299
81. Thomas M, Borris J, Dohse A, Eichler M, Hinze A, Lachmann K, Nagel K, Klages C-P. Plasma printing and related techniques - patterning of surfaces using microplasmas at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*. 2012;9:1086-1103
82. Gancarz I, Bryjak J, Pozniak G, Tylus W. Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization - ii. Amines plasma. *European Polymer Journal*. 2003;39:2217-2224
83. Hollaender A, Kroepke S. Surface modification with pressure pulse plasmas. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:451-459
84. Hossain MM, Herrmann AS, Hegemann D. Plasma hydrophilization effect on different textile structures. *Plasma Processes and Polymers*. 2006;3:299-307
85. Pandiyaraj KN, Selvarajan V, Deshmukh RR, Bousmina M. The effect of glow discharge plasma on the surface properties of poly (ethylene terephthalate) (pet) film. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202:4218-4226
86. Reichen P, Sonnenfeld A, von Rohr PR. Remote plasma device for surface modification at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:S382-S386
87. Wang A, Gao J, Yuan L, Yang W. Synthesis and characterization of polymethylmethacrylate by using glow discharge electrolysis plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009;29:387-398
88. Lynch JB, Spence PD, Baker DE, Postlethwaite TA. Atmospheric pressure plasma treatment of polyethylene via a pulse dielectric barrier discharge: Comparison using various gas compositions versus corona discharge in air. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999;71:319-331

89. Sapieha S, Cerny J, Klembergsapieha JE, Martinu L. Corona versus low-pressure plasma treatment - effect on surface-properties and adhesion of polymers. *Journal of Adhesion*. 1993;42:91-102
90. Yang S, Gupta MC. Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source. *Surface & Coatings Technology*. 2004;187:172-176
91. Zenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K. Some effects of corona plasma treatment of polylactide/montmorillonite nanocomposite films. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:S387-S391
92. Stoehr U, Dohse A, Hoppe P, Gehringer A, Thomas M, Klages C-P, Reinecke H. Porous photoresist stamps for selective plasma treatment. *Plasma Processes and Polymers*. 2010;7:9-15
93. Teodoru S, Kusano Y, Rozlosnik N, Michelsen PK. Continuous plasma treatment of ultra-high-molecular-weight polyethylene (uhmwpe) fibres for adhesion improvement. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:S375-S381
94. Lachmann K, Michel B, Klages C-P. Density and aging behavior of primary amino groups on afterglow plasma-treated low-density polyethylene (ldpe). *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:S401-S405
95. Urushihara Y, Nishino T. Surface properties of o-2-plasma-treated thermoplastic fluoroelastomers under mechanical stretching. *Polymer*. 2009;50:3245-3249
96. Ko TM, Cooper SL. Surface-properties and platelet-adhesion characteristics of acrylic-acid and allylamine plasma-treated polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993;47:1601-1619
97. Saxena N, Prabhavathy C, De S, DasGupta S. Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes. *Separation and Purification Technology*. 2009;70:160-165
98. Chen T-H, Liu C-H, Teng J-t, Su C-H, Huang C, Sheu H-L, Lin S. Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology. *Surface and Interface Analysis*. 2009;41:886-892
99. Keidar M, Beilis II. Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*. 2009;106
100. Tang S, Lu N, Myung SW, Choi HS. Enhancement of adhesion strength between two aisi 316 l stainless steel plates through atmospheric pressure plasma treatment. *Surface & Coatings Technology*. 2006;200:5220-5228
101. Gonzalez E, II, Hicks RF. Surface analysis of polymers treated by remote atmospheric pressure plasma. *Langmuir*. 2010;26:3710-3719
102. Huang C, Chang Y-C, Wu S-Y. Contact angle analysis of low-temperature cyclonic atmospheric pressure plasma modified polyethylene terephthalate. *Thin Solid Films*. 2010;518:3575-3580
103. Yamada K, Kimura J, Hirata M. Autohesive properties of polyolefins photografted with hydrophilic monomers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;87:2244-2252
104. Duan Y, Huang C, Yu QS. Cold plasma brush generated at atmospheric pressure. *Review of Scientific Instruments*. 2007;78
105. Bonizzoni G, Vassallo E. Plasma physics and technology; industrial applications. *Vacuum*. 2002;64:327-336

106. Ionita ER, Ionita MD, Stancu EC, Teodorescu M, Dinescu G. Small size plasma tools for material processing at atmospheric pressure. *Applied Surface Science*. 2009;255:5448-5452
107. Bewilogua K, Braeuer G, Dietz A, Gaebler J, Goch G, Karpuschewski B, Szyzka B. Surface technology for automotive engineering. *Cirp Annals-Manufacturing Technology*. 2009;58:608-627
108. Kan CW, Yuen CWM. A comparative study of wool fibre surface modified by physical and chemical methods. *Fibers and Polymers*. 2009;10:681-686
109. Fombuena V. Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico. *Dpto. Ingeniería Mecánica y de Materiales*. 2012
110. Martín Martínez JM, Orgilés Barceló AC. *Adhesión. Tecnología y fundamentos*. 2005.
111. O'Connell C, Sherlock R, Ball MD, Aszalos-Kiss B, Prendergast U, Glynn TJ. Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after 172 nm uv treatment using contact angle, surface free energy and xps measurements. *Applied Surface Science*. 2009;255:4405-4413
112. Albella JM, Sánchez JM, Jiménez O. *Láminas delgadas y recubrimientos*. 2003.
113. Allen KW. Joining of plastics. In: Dolbey R, ed. Shawbury: Rapra Technology Limited; 1992.
114. Dunn DJ. *Adhesives and sealants - technology, applications and markets*.: ChemTec Publishing; 2003.
115. Martínez JMM. *II Jornadas sobre Adhesivos*. 2001
116. Bilurbina FL, Bilurbina TL. *Adhesivos industriales*.: Marcombo; 2006.
117. Ebnesajjad S. *Handbook of adhesives and surface. Preparation, technology, applications and manufacturing*.: Elsevier; 2011.
118. Dostal CA. *Engineered materials handbook. Adhesives and sealants*. Ohio: Metals Park; 1999.
119. Goodship V. *The instant expert: Plastics, processing and properties*.: Plastics Information Direct; 2010.
120. Troughton MJ. *Handbook of plastic joining*. Norwich, NY, USA: William Andrew; 2008.
121. Mark JE. *Polymer data handbook*. Oxford University Press; 2009.
122. Alves P, Pinto S, de Sousa HC, Gil MH. Surface modification of a thermoplastic polyurethane by low-pressure plasma treatment to improve hydrophilicity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;122:2302-2308
123. Gao Z. Modification of surface properties of polyamide 6 films with atmospheric pressure plasma. *Applied Surface Science*. 2011;257:6068-6072
124. Gotoh K, Yasukawa A, Kobayashi Y. Wettability characteristics of poly(ethylene terephthalate) films treated by atmospheric pressure plasma and ultraviolet excimer light. *Polymer Journal*. 2011;43:545-551
125. Jia C, Chen P, Wang Q, Li B, Chen M. Wetting and adhesion behavior of armos fibers after dielectric barrier discharge plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;125:433-438

126. Bin Lee S, Kim Y-K. Adhesion improvement of polyimide/metal interface by he/o-2/nf₃ atmospheric pressure plasma. *Plasma Processes and Polymers*. 2009;6:S525-S529
127. Gracia-Sanoguera D. Investigación de los mecanismos de compatibilización de materiales reciclados de policloruro de vinilo procedentes de láminas flexibles con materiales estirénicos, para aplicaciones en conducciones hidrosanitarias. *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales*. 2004
128. Owens DK, Wendt RC. Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969;13:1741-&
129. Surface modification of plastic substrate|by plasma polymerisation of polymerisable gas to give surface film. 1986
130. Une-en 1895. Ensayo de pelado en "t" a 180° para una unión encolada de adherente flexible sobre flexible. 2002
131. Une-en iso 13445. Determinación de la resistencia a la cizalla de uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque. 2007
132. García AM. Tratamiento de copolímeros eva mediante descarga corona: Influencia de la naturaleza y contenido de diferentes cargas. 1999
133. Dupont tm. 2012
134. Une-en iso 1133. Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (ifm) y en volumen (ifv). 2006
135. Une-en iso 306. Determinación de la temperatura de reblandecimiento vicat (vst). 2005
136. Une-en iso 868. Determinación de la dureza de penetración mediante un durómetro (dureza shore). 1998
137. Une-en iso 11357-1. Calorimetría diferencial de barrido (dsc). 1997
138. Hirasawa E, Yamamoto Y, Tadano K, Yano S. Formation of ionic crystallites and its effect on the modulus of ethylene ionomers. *Macromolecules*. 1989;22:2776-2780
139. Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano K, Yano S. Dynamic mechanical relaxations of ethylene ionomers. *Macromolecules*. 1993;26:752-757
140. Mendez-Vilas A, Donoso MG, Gonzalez-Carrasco JL, Gonzalez-Martin ML. Looking at the micro-topography of polished and blasted ti-based biomaterials using atomic force microscopy and contact angle goniometry. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*. 2006;52:157-166
141. Fricke K, Reuter S, Schroeder D, Schulz-von der Gathen V, Weltmann K-D, von Woedtke T. Investigation of surface etching of poly(ether ether ketone) by atmospheric-pressure plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012;40:2900-2911
142. Hubert J, Dufour T, Vandencastele N, Desbief S, Lazzaroni R, Reniers F. Etching processes of polytetrafluoroethylene surfaces exposed to he and he-o-2 atmospheric post-discharges. *Langmuir*. 2012;28:9466-9474
143. Fang Z, Wang SF, Wang SQ, Kennedy JP. Novel block ionomers. Iii. Mechanical and rheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;88:1516-1525

144. Hassel T, Birr C, Bach FW. Surface zone modification by atmospheric plasma-nitriding (apn) with the aid of the transmitted plasma-arc. *Coatings in Manufacturing Engineering*. 2010;438:147-154
145. Hosseini SM, Madaeni SS, Khodabakhshi AR, Zendehtnam A. Preparation and surface modification of pvc/sbr heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment. *Journal of Membrane Science*. 2010;365:438-446
146. Kumruoglu LC, Ozel A. Surface modification of aisi 4140 steel using electrolytic plasma thermocyclic treatment. *Materials and Manufacturing Processes*. 2010;25:923-931
147. Kusano Y, Singh SV, Bardenshtein A, Krebs N, Rozlosnik N. Plasma surface modification of glass-fibre-reinforced polyester enhanced by ultrasonic irradiation. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010;24:1831-1839
148. Loghin C, Ursache M, Muresan R, Muresan A. Surface treatments applied to textile materials and implications on their behaviour in wet conditions. *Industria Textila*. 2010;61:284-290
149. Tillmann W, Vogli E, Momeni S. Surface modification of press dies used in a powder metallurgical production process. *Advanced Engineering Materials*. 2010;12:1146-1153
150. Gotoh K, Kobayashi Y, Yasukawa A, Ishigami Y. Surface modification of pet films by atmospheric pressure plasma exposure with three reactive gas sources. *Colloid and Polymer Science*. 2012;290:1005-1014
151. Reno F, D'Angelo D, Gottardi G, Rizzi M, Aragno D, Piacenza G, Cartasegna F, Biasizzo M, Trotta F, Cannas M. Atmospheric pressure plasma surface modification of poly(d,l-lactic acid) increases fibroblast, osteoblast and keratinocyte adhesion and proliferation. *Plasma Processes and Polymers*. 2012;9:491-502
152. Pascual M, Sanchis R, Sanchez L, Garcia D, Balart R. Surface modification of low density polyethylene (ldpe) film using corona discharge plasma for technological applications. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2008;22:1425-1442
153. Sanchis MR, Blanes V, Blanes M, Garcia D, Balart R. Surface modification of low density polyethylene (ldpe) film by low pressure o-2 plasma treatment. *European Polymer Journal*. 2006;42:1558-1568
154. Sanchis MR, Calvo O, Fenollar O, Garcia D, Balart R. Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;105:1077-1085
155. Kwok DY, Neumann AW. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999;81:167-249
156. Homola T, Matousek J, Hergelova B, Kormunda M, Wu LYL, Cernak M. Activation of poly(ethylene terephthalate) surfaces by atmospheric pressure plasma. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:2249-2254
157. Homola T, Matousek J, Hergelova B, Kormunda M, Wu LYL, Cernak M. Activation of poly(methyl methacrylate) surfaces by atmospheric pressure plasma. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:886-892
158. Mello CB, Kostov KG, Machida M, de Oliveira Hein LRO, de Campos KA. Surface modification of polycarbonate by atmospheric-pressure plasma jets. *Ieee Transactions on Plasma Science*. 2012;40:2800-2805

159. Sanchez-Nacher L, Garcia-Sanoguera D, Fenollar O, Balart J, Fombuena V. Improvement of adhesion properties of low density polyethylene (ldpe) substrate using atmospheric plasma. In: Damore AADGL, ed. *5th international conference on times of polymers top and composites*. 2010:323-325.
160. Kwok DY, Neumann AW. Contact angles and surface energetics. *Horizons 2000 - Aspects of Colloid and Interface Science at the Turn of the Millenium*. 1998;109:170-184
161. Hill TA, Carroll DL, Czerw R, Martin CW, Perahia D. Atomic force microscopy studies on the dewetting of perfluorinated ionomer thin films. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2003;41:149-158
162. McLean RS, Doyle M, Sauer BB. High-resolution imaging of ionic domains and crystal morphology in ionomers using afm techniques. *Macromolecules*. 2000;33:6541-6550
163. Sauer BB, McLean RS. Afm and x-ray studies of crystal and ionic domain morphology in poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers. *Macromolecules*. 2000;33:7939-7949
164. Encinas N, Pantoja M, Abenojar J, Martinez MA. Control of wettability of polymers by surface roughness modification. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010;24:1869-1883
165. Sanchis MR, Calvo O, Fenollar O, Garcia D, Balart R. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*. 2008;27:75-83
166. Kowalonek J, Suchocka-Galas K. Surface properties of ionomers based on styrene-b-acrylic acid copolymers obtained by copolymerization in emulsion. *Applied Surface Science*. 2009;255:9159-9165
167. Balart R, Sanchez-Nacher L, Balart J, Fombuena V, Espana JM. Improvement of the t-peel strength of polypropylene adhesion joints by surface photografting pre-treatment with methyl methacrylate. In: Damore AADGL, ed. *5th international conference on times of polymers top and composites*. 2010:313-315.
168. Yang GH, Kang ET, Neoh KG. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by plasma polymerization and uv-induced graft copolymerization for adhesion enhancement with electrolessly-deposited copper. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2001;15:727-746
169. Suarez N, Laredo E, Bello A, Kohn J. Molecular relaxation mechanisms of tyrosine-derived polycarbonates by thermally stimulated depolarization currents. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997;63:1457-1466
170. Laredo E, Suarez N, Bello A, Marquez L. The class transition in linear low density polyethylene determined by thermally stimulated depolarization currents. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 1996;34:641-648
171. Sauer BB, Avakian P. Cooperative relaxations in amorphous polymers studied by thermally stimulated current depolarization. *Polymer*. 1992;33:5128-5142
172. Sanchis R, Fenollar O, Garcia D, Sanchez L, Balart R. Improved adhesion of ldpe films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2008;28:445-451
173. Akinmade AO, Nicholson JW. Glass-ionomer cements as adhesives .2. Testing of adhesive joints. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. 1993;4:219-224

174. Encinas N, Abenojar J, Martinez MA. Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2012;33:1-6
175. Fombuena-Borras V, Boronat-Vitoria T, Fenollar-Gimeno O, Sanchez-Nacher L, Garcia-Sanoguera D. Optimization of atmospheric plasma treatment of lDpe sheets. *Dyna*. 2012;87:549-557
176. Fu X, Sammons RL, Bertoti I, Jenkins MJ, Dong H. Active screen plasma surface modification of polycaprolactone to improve cell attachment. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*. 2012;100B:314-320
177. Horakova M, Spatenka P, Hladik J, Hornik J, Steidl J, Polachova A. Investigation of adhesion between metal and plasma-modified polyethylene. *Plasma Processes and Polymers*. 2011;8:983-988
178. Liston EM, Martinu L, Wertheimer MR. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion - a critical-review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1993;7:1091-1127

VIII. ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados correspondientes al número de artículos obtenidos para la primera sentencia de búsqueda en la base de datos <i>Web of Knowledge</i>	62
Tabla 2. Resultados correspondientes al número de artículos obtenidos para la segunda sentencia de búsqueda, en la base de datos <i>Web of Knowledge</i>	63
Tabla 3. Resultados correspondientes a los artículos obtenidos para una tercera sentencia de búsqueda, en la base de datos <i>Web of Knowledge</i>	64
Tabla 4. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del tratamiento con plasma atmosférico.	68
Tabla 5. Relación entre las fases que se van a realizar y los objetivos que se cumplirán en cada fase.	85
Tabla 6. Características físicas y químicas de los ionómeros de sodio.	89
Tabla 7. Cambio de referencia de los ionómeros a la entrada de estos materiales en el laboratorio.	90
Tabla 8. Energía superficial y componentes polar y dispersiva de los líquidos de contacto.	91
Tabla 9. Ficha técnica del adhesivo "Ceys Montack Transparente"	92
Tabla 10. Ficha técnica del equipo de plasma.	99
Tabla 11. Valores experimentales del MFI de los ionómeros.	119
Tabla 12. Tabla comparativa de los valores experimentales de la determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT con los valores facilitados por el fabricante.	119
Tabla 13. Valores dureza Shore D de los ionómeros estudiados en este trabajo.	120
Tabla 14. Valores de la dureza superficial de los ionómeros de sodio medidos con un durómetro portátil y un instrumento tipo C.	120
Tabla 15. Contracciones longitudinales del material tras el proceso de moldeo por inyección.	122
Tabla 16. Propiedades mecánicas de los ionómeros obtenidas experimentalmente tras el ensayo de tracción.	122
Tabla 17. Bandas características de los ionómeros de sodio obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR.)	124
Tabla 18. Resultados de los porcentajes de los componentes de los ionómeros del análisis elemental.	125

Tabla 19. Porcentajes de ácido metacrílico, oxígeno e iones de sodio presentes en las muestras de ionómeros.	126
Tabla 20. Relación etileno/ácido metacrílico de las cadenas poliméricas de los ionómeros.	126
Tabla 21. Valores de las entalpías de fusión de los ionómeros.	129
Tabla 22. Valores de los ángulos de contacto de los 4 líquidos de diferente polaridad sobre la superficie de las muestras de ionómeros.	130
Tabla 23. Energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) de las superficies de las distintas muestras de ionómeros.	130
Tabla 24. Rugosidad <i>root mean squared</i> (<i>Rrms</i>) y rugosidad máxima (<i>Rmax</i>) de las muestras de ionómeros de sodio.	133
Tabla 25. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 6 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.	136
Tabla 26. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 10 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.	137
Tabla 27. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 14 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.	137
Tabla 28. Variación del ángulo de contacto en la superficie de la lámina de ionómero de sodio medido con los diferentes líquidos de contacto en función de la velocidad de pasada a 20 mm de distancia entre la boquilla y el sustrato.	138
Tabla 29. Parámetros morfológicos del ionómero de sodio determinados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Rugosidad <i>root mean squared</i> (<i>Rrms</i>) y rugosidad máxima (<i>Rmax</i>).	153
Tabla 30. Valores de la medida del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en muestras de ionómeros de sodio tratados a una velocidad de 100 mm/s de aplicación del plasma en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato.	157
Tabla 31. Valores del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm.	158
Tabla 32. Valores del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm.	158

Tabla 33. Valores del área del pico 1698cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm.	159
Tabla 34. Valores del área del pico 1698 cm^{-1} , correspondiente al grupo C=O del ácido metacrílico, en función de la velocidad de aplicación del plasma para muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm.	159
Tabla 35. Valores de la energía superficial en función del ángulo de inclinación de la superficie de una muestra de ionomero IO1.0.....	170
Tabla 36. Evolución de la resistencia mecánica de los ensayos de pelado en T en función del tiempo de curado del adhesivo.	176
Tabla 37. Valores de la resistencia máxima de las uniones adhesivas para ensayos de pelado en T de muestras IO1.0-PC según las diferentes condiciones de tratamiento de plasma (distancia boquilla-sustrato y velocidad de aplicación del plasma).	180
Tabla 38. Valores de la resistencia máxima de las uniones adhesivas sometidas a ensayos de cizalla. Uniones adhesivas de IO1.0-PC según las diferentes condiciones de tratamiento de plasma (distancia boquilla-sustrato y velocidad de aplicación del plasma).	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del establecimiento de interacciones iónicas entre diversas cadenas de ionómeros.	25
Figura 2. Esquema del proceso de separación-rotura de las interacciones iónicas por efecto de la temperatura.	26
Figura 3. Esquema de la formación de un copolímero de etileno y ácido metacrílico. .	27
Figura 4. Esquema de la neutralización de los grupos carboxílicos derivados del ácido metacrílico mediante un hidróxido.	27
Figura 5. Relación entre el radio de los iones agregados, el número de átomos de carbono en la cadena, el número de pares de iones por grupo agregado y la distancia de Bragg en ionómeros. Adaptado de A. Eisenberg ²³	33
Figura 6. Esquema representativo de un multiplet y su región de movilidad restringida en un ionómero de P(S-co-SSNa). Adaptado de G. Tsagaropoulos ³⁹	35
Figura 7. Representación esquemática de los efectos del plasma sobre una superficie.	43
Figura 8. Fotografía del tratamiento superficial mediante una tobera con plasma atmosférico.	48
Figura 9. Representación esquemática ángulo de contacto de una gota de adhesivo sobre una superficie sólida.	52
Figura 10. Representación esquemática de las fuerzas de cohesión y adhesión.	54
Figura 11. Representación esquemática de los modos de fallo de una unión adhesiva.	54
Figura 12. Representación esquemática de las principales sollicitaciones de las uniones adhesivas.	58
Figura 13. Representación gráfica de los resultados correspondientes al número de artículos publicados según las sentencias de búsqueda acotada.	64
Figura 14. Publicaciones relacionadas con tratamientos con plasma con polímeros ...	66
Figura 15. Publicaciones por proceso y año.	67
Figura 16. Clasificación de artículos según la temática tratada sobre los tratamientos de plasma.	71
Figura 17. Fotografía de la inyectora de plásticos Meteor mod.270/5.	93
Figura 18. Fotografía de la inyectora de plásticos babyplast 6/6.	94

Figura 19. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.	97
Figura 20. Fotografía con el montaje del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.	97
Figura 21. Fotografía del generador y grupo regulador de aire comprimido.	98
Figura 22. Fotografía del transformador de alta tensión.	98
Figura 23. Fotografía del generador de frecuencia y controlador de parámetros.	98
Figura 24. Fotografía del goniómetro óptico utilizado en la caracterización de la humectabilidad de las muestras de ionómero de sodio.	100
Figura 25. Fotografía del equipo FTIR con el accesorio ATR para la caracterización química de los cambios superficiales.	102
Figura 26. Fotografía del analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestreador.	103
Figura 27. Fotografía del calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC821e.	104
Figura 28. Fotografía del microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado.	106
Figura 29. Fotografía del equipo empleado para la metalización de las muestras mediante <i>sputtering</i>	106
Figura 30. Fotografía del microscopio de fuerza atómica Multimode AFM.	107
Figura 31. Fotografía de la lupa estereomicroscópica Olympus SZX7 utilizada.	108
Figura 32. Fotografía del durómetro portátil TH110 de INNOVATest.	109
Figura 33. Fotografía de la máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30.	110
Figura 34. Representación esquemática de las medidas de la probeta de tracción tipo 57. Tomado de la norma UNE-EN ISO 527.	111
Figura 35. Representación esquemática de las dimensiones para las muestras de ionómero utilizadas en los ensayos de pelado en T. Tomado de la norma UNE-EN 1895.	111
Figura 36. Representación esquemática de las dimensiones de las muestras para realización ensayos de cizalla. Tomado de la norma UNE-EN ISO 13445.	112
Figura 37. Gráfica obtenida del promedio de los valores de las curvas tensión-deformación de los ionómeros de sodio.	122
Figura 38. Espectros FTIR-ATR centrados entre los números de onda, 1800 y 1000 cm^{-1} , de los tres tipos de ionómeros de sodio disponibles.	123

Figura 39. Análisis DSC 1 ^{er} calentamiento-enfriamiento-2 ^o calentamiento de los materiales ionoméricos comparados con un material base de polietileno. (A) Muestra de polietileno; (B) Muestra de ionómero IO1.0; (C) Muestra de ionómero IO2.7; (D) Muestra de ionómero IO3.0.	128
Figura 40. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento de los ionómeros de sodio. Determinación de la Tg.	129
Figura 41. Imágenes SEM tomadas a 1000 aumentos. De izquierda a derecha, IO1.0, IO2.7 y IO3.0.	131
Figura 42. Perfiles AFM de las superficies de las muestras de ionómeros de sodio. (a) IO1.0; (b) IO2.7; (c) IO3.0.	132
Figura 43. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 6 mm.	139
Figura 44. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm.	140
Figura 45. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 14 mm.	142
Figura 46. Variación de la energía superficial total (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad para una distancia boquilla/sustrato de 20 mm.	142
Figura 47. Variación de la energía superficial (γ_s) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.	143
Figura 48. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^P) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.	144
Figura 49. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia entre la boquilla del aparato y el sustrato a tratar.	144
Figura 50. Perfiles AFM de las muestras de ionómero de sodio, tratadas con plasma a una velocidad de pasada de 100 mm/s para cada distancia boquilla/sustrato. (a) muestra sin tratamiento; (b) 6 mm de distancia de tratamiento; (c) 10 mm de distancia de tratamiento; (d) 14 mm de distancia de tratamiento; (e) 20 mm de distancia de tratamiento.	146
Figura 51. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm en función de	

la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s. 148

Figura 52. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s. 149

Figura 53. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s. 151

Figura 54. Perfiles AFM de las superficies de muestras de ionómero de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm en función de la velocidad de pasada. Perfil (a): muestra sin tratamiento; Perfil (b): muestra tratada a 100 mm/s; Perfil (c): muestra tratada a 300 mm/s; Perfil (d): muestra tratada a 700 mm/s; Perfil (e): muestra tratada a 1000 mm/s. 152

Figura 55. Gráfico FTIR-ATR de ionómeros de sodio tratados mediante plasma atmosférico a velocidad de tratamiento de 100 mm/s en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato. (a) ionómero base, (b) ionómero tratado a 6 mm, (c) ionómero tratado a 10 mm, (d) ionómero tratado a 14 mm, (e) ionómero tratado a 20 mm. 155

Figura 56. FTIR-ATR, centrado en el pico 1698 cm^{-1} , de muestras de ionómeros de sodio tratadas mediante plasma atmosférico a velocidad de tratamiento de 100 mm/s en función de las diferentes alturas boquilla/sustrato. (a) ionómero base, (b) ionómero tratado a 6 mm, (c) ionómero tratado a 10 mm, (d) ionómero tratado a 14 mm, (e) ionómero tratado a 20 mm. 156

Figura 57. Representación tridimensional de los valores de área del pico 1698 cm^{-1} en función de la distancia boquilla-sustrato y la velocidad de pasada de plasma. 160

Figura 58. Valores de los ángulos de contacto en función de la temperatura del sustrato ionomérico. Para muestras tratadas superficialmente con plasma atmosférico (A) sin tratamiento; (B) a una velocidad de aplicación de plasma de $100\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una distancia boquilla sustrato de 6 mm; (C) a una velocidad de aplicación de plasma de $100\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una distancia boquilla sustrato de 20 mm. 161

Figura 59. Evolución de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la temperatura. Velocidad de tratamiento 100 mm/s. Muestras correspondientes a una distancia de (A) sin tratamiento; (B) 6 mm; (C) 10 mm; (D) 14 mm; (E) 20 mm. 163

Figura 60. Variación de la energía superficial (γ_s) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento. 165

- Figura 61. Variación de la componente polar de la energía superficial (γ_s^P) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento. 165
- Figura 62. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) del ionómero de sodio en función de la temperatura de la muestra tratada con plasma atmosférico y la distancia boquilla-sustrato del tratamiento. 166
- Figura 63. Ángulos de contacto dinámicos de una gota de agua depositada sobre la superficie inclinada del sustrato ionomérico. 167
- Figura 64. Valores de los ángulos de contacto de avance y retroceso de una muestra de ionómero sin tratamiento. 168
- Figura 65. Valores de los ángulos de contacto de avance y retroceso de una muestra de ionómero tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de plasma de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 6 mm. 169
- Figura 66. Evolución de la energía superficial y sus componentes polar y dispersiva, de una muestra de ionómero IO1.0 en función de la inclinación de la superficie de la muestra. (A) IO1.0 sin tratamiento; (B) IO1.0 tratado con plasma atmosférico. 171
- Figura 67. Energía libre adimensional en función del ángulo aparente para gotas sésiles de agua. Las líneas corresponden a cada uno de los metaestados del sistema y se identifican en la figura los ángulos de Avance, Retroceso y Equilibrio con flechas verticales. 172
- Figura 68. Evolución de la fuerza máxima de los ensayos de 'pelado en T' en función del tiempo de curado del adhesivo. 177
- Figura 69. Imágenes macroscópicas de la morfología de las uniones adhesivas de las muestras ensayadas a diferentes tiempos de curado del adhesivo de neopreno. 178
- Figura 70. Variación de la fuerza máxima de pelado en T de las uniones adhesivas ionómero-policarbonato. (A) velocidad de tratamiento de plasma constante; (B) distancia boquilla-sustrato constante. 181
- Figura 71. Variación de la fuerza de pelado en T en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia boquilla/sustrato. Uniones adhesivas ionómero-policarbonato. 182
- Figura 72. Variación de la fuerza máxima de pelado en cizalla de las uniones adhesivas ionómero-policarbonato. (A) velocidad de tratamiento de plasma constante; (B) distancia boquilla-sustrato constante. 184
- Figura 73. Variación de la fuerza de pelado en cizalla en función de la velocidad de tratamiento de plasma y la distancia boquilla/sustrato. Uniones adhesivas ionómero-policarbonato. 184
- Figura 74. Imágenes de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en T. Velocidad de tratamiento de plasma de 100

mm·s⁻¹. Fotografías realizadas mediante SEM a 100 aumentos para muestras correspondientes a una distancia de (a) 6 mm; (b) 10 mm; (c) 14 mm; (d) 20 mm..... 185

Figura 75. Imágenes de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en T. Fotografías realizadas mediante SEM a 100 aumentos. Distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades correspondientes a (a) 100 mm/s; (b) 1000 mm/s. 187

Figura 76. Microfotografías de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de pelado en cizalla. Fotografías realizadas mediante SEM a 50 aumentos. Velocidad de tratamiento de plasma de 100 mm·s⁻¹ y distancias boquilla/sustrato correspondientes a (a) 6 mm; (b) 10 mm; (c) 14 mm; (d) 20 mm. 188

Figura 77. Microfotografías de la superficie de rotura del adhesivo de las uniones adhesivas IO1.0-PC, tras el ensayo de cizalla. Fotografías realizadas mediante SEM a 50 aumentos. Distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades de (a) 100 mm/s. (b) 1000 mm/s. 189