

Optimización de las propiedades de uniones adhesivas de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter natural mediante el empleo de tecnologías de plasma atmosférico

AMPARO JORDÁ VILAPLANA

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA TEXTIL Y PAPELERA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

TESIS DOCTORAL

“Optimización de las propiedades de uniones adhesivas de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter natural mediante el empleo de tecnologías de plasma atmosférico”.

Autora:

Amparo Jordá Vilaplana

Dirigida por:

Dra. Lourdes Sánchez Nácher

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil

Junio 2013



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



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

© Amparo Jordá Vilaplana

Primera edición, 2013

© de la presente edición:

Editorial Universitat Politècnica de València

www.lalibreria.upv.es

ISBN: 978-84-9048-093-9 (versión impresa)

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

**A mi madre.
En memoria de mi padre.**

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar la ocasión para dar las gracias por el apoyo obtenido, a todas las personas que de alguna manera han intervenido y me han apoyado durante estos tres años en la realización de la tesis doctoral.

En primer lugar, agradecer a la Doctora Lourdes Sánchez Nacher por el apoyo que me ha dado día tras día desde mis comienzos en esta Universidad hasta el día de hoy, espero que esta amistad surgida perdure durante mucho tiempo. También a la Doctora M^a Angeles Bonet Aracil por su ayuda en la realización de la tesis.

En segundo lugar, deseo agradecer a los Doctores V. Fombuena, O. Fenollar, D. Garcia y R. Balart por su magnífica labor, por toda su ayuda prestada y por lo que me han enseñado durante la parte experimental de esta tesis.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Gráfica, especialmente a J. Pérez por su paciencia y apoyo prestado en todo momento.

Por último y no por ello menos importante a toda mi familia, especialmente a mi madre Fina Vilaplana por enseñarme a desenvolverme en esta vida. A mis tíos Alfonso y Puri por el apoyo incondicional que siempre me han demostrado. A Carlos por su cariño y comprensión.

“Optimización de las propiedades de uniones adhesivas de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter natural mediante el empleo de tecnologías de plasma atmosférico”.

RESUMEN

El principal motor en el desarrollo e investigación de nuevos materiales biodegradables o ecológicos son las políticas medioambientales actuales junto con la concienciación por parte de los consumidores respecto a la utilización y consumo de materiales de bajo impacto ambiental o respetuosos con el medioambiente. Uno de los principales campos de generación de residuos es el del envasado de productos, y sobre todo, de alimentación. Las nuevas tendencias de consumismo de la sociedad actual generan gran cantidad de residuos que deben ser gestionados correctamente para generar el menor impacto ambiental posible. Es evidente que los plásticos forman una importante parte de este tipo de residuos, y que debido a su naturaleza petroquímica, son difíciles y caros de reciclar, sobre todo por la problemática de separación en origen. Por este motivo, los materiales poliméricos están ocupando importantes líneas de investigación debido al interés en sustituir materiales de origen petroquímico por materiales poliméricos de origen natural o biopolímeros. Por una parte, se afronta la problemática de la disminución de recursos procedentes de fuerzas fósiles; y por otra, la facilidad de eliminación de los residuos o biodegradabilidad.

Uno de estos tipos de polímeros de gran demanda es el ácido poliláctico (PLA) con cada vez mayor número de aplicaciones en el sector industrial. Este tipo de aplicaciones requiere, en muchos casos, condiciones de adhesión o pegado según el diseño del producto. Debido a la intrínsecamente baja humectabilidad de este tipo de biopolímero, las uniones adhesivas presentan muy baja resistencia.

Este problema justifica la búsqueda de tratamientos de modificación superficial que mejoren esta baja humectabilidad. Existen distintos tipos de tratamientos de modificación superficial, tanto físicos como químicos. Los tratamientos químicos, en general, al utilizar productos químicos que ataquen la superficie polimérica suelen originar residuos, que por su naturaleza son perjudiciales para el medioambiente. Por este motivo, los tratamientos que no generen residuos son más interesantes. Dentro de este ámbito, son óptimos los tratamientos basados en tecnología de plasma, ya que además de ser medioambientalmente correctos, sólo modifican la superficie a tratar sin cambiar las propiedades generales de comportamiento del propio material.

El presente trabajo pretende mejorar la resistencia en adhesión de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter natural, mediante la utilización del tratamiento de plasma atmosférico.

La evaluación de los efectos de este tratamiento superficial sobre el PLA se realiza de forma experimental mediante la cuantificación de la variación de humectabilidad, después de tratar el sustrato de PLA a distintas velocidades y distancias tobera-sustrato. Las técnicas de estudio de los mecanismos de modificación superficial del plasma se han realizado para comprobar la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico efectuando un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y otro de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) observando la activación química de la superficie. Seguidamente se ha cuantificado la modificación física de la superficie del material mediante la técnica microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados experimentales permiten analizar una interesante mejora de la resistencia de las uniones adhesivas PLA/PLA. Además se determinan los rangos de trabajo óptimos para la utilización del plasma atmosférico, y así como la evaluación de la durabilidad de los efectos del plasma atmosférico sobre la superficie del PLA tratado.

Los resultados obtenidos en el presente estudio demuestran que los mejores resultados alcanzados en el tratamiento superficial con plasma atmosférico han sido para condiciones de tratamiento de velocidades de pasada de la superficie de PLA bajo la tobera generadora del plasma lentas [100-300 mm/s]; y/o distancias tobera-sustrato bajas, alrededor de 10 mm. Como se ha podido comprobar en los resultados de XPS, la activación superficial es el mecanismo principal en la activación de la superficie del PLA, debido a la inserción de especies polares. Estas especies van variando a lo largo del tiempo de envejecimiento influyendo de forma negativa en la humectabilidad del sustrato. A parte de los cambios químicos, surgen cambios físicos por arranque de material que favorece en la mejora de las propiedades de adhesión del sustrato de PLA. El tratamiento de plasma atmosférico es un método apropiado para la mejora de las propiedades adhesivas de las superficies del PLA, así como muy interesante desde el punto de vista industrial, debido a la fácil implantación y flexibilidad en un proceso de producción en continuo y por tratarse de una tecnología muy respetuosa con el medio ambiente.

“Optimization of the properties of adhesive joints of polylactic acid (PLA) biodegradable polymers with natural adhesives by using atmospheric plasma technologies”

ABSTRACT

The main deal in the development and research of new biodegradable or ecological materials, are the current environmental policies, and the consumer awareness regard to the use and consumption of low environmental impact materials or environment respectful materials. One of the main sources of waste generation is the product packaging, especially food packaging. New consumer trends of current society produce a great amount of waste which has to be correctly arranged in order to produce the least possible environmental impact. It is obvious that plastics are an important part of this kind of waste and due to their petrochemical nature, they are very difficult and expensive to recycle, mainly because of their problems of source separation. For this reason, polymeric materials are occupying nowadays important lines of investigation, due to the interest in substituting materials from petrochemical nature by polymeric materials of natural origin or biopolymers. On the one hand, we face the problem of reducing source materials coming from fossil residues; on the other hand, the simplicity of waste elimination or biodegradability.

Polylactic acid (PLA) is one of the most demanded polymers of this kind because it's applications have increased significantly in the industrial sector. In many cases, this kind of applications requires adhesion or glued, depending on the product design. Due to the inherently low humectability of this kind of biopolymer, the adhesive joints show very low strength.

This problem justifies the research on superficial modification processes, which improve its low humectability. There are different physical and chemical processes related with superficial modification. In general, chemical processes usually cause waste, because they use chemical products which attack the polymeric surface. That waste is harmful to the environment due to its nature. For this reason, processes which do not produce waste are more interesting. Dealing with this topic, processes based on plasma technology are optimal, since both they are environmentally correct, and only modify the surface that we are going to treat without modifying the general behaviour of bulk material.

In this work we want to improve the adhesion strength of polylactic acid (PLA) biodegradable polymers with natural adhesives, using an atmospheric plasma process. The analysis of the effects on PLA surface is made by quantifying the variation of humectability in an experimental way; after that, the PLA substrate was treated with different speeds and distances nozzle-substrate. Study of the mechanisms of plasma surface modification were made to check the efficacy of the atmospheric plasma process, by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) in order to observe the chemical activation on the surface. Next, the physic modification of the surface's material was quantified by the Atomic Force Microscopy technique (AFM) and the Scanning Electron Microscopy technique (SEM). The experimental results allow us to analyse an interesting improvement of the resistance of the PLA/PLA adhesive joints. Furthermore, optimal work ranges are defined in order to use the atmospheric plasma; as well as the evaluation of the durability of atmospheric plasma effects on the treated PLA surface.

The results of this work show that the best results of PLA treated with atmospheric plasma were reached using conditions of slow speed treatment (100-300 mm/s) below the nozzle that produces the plasma and low nozzle-substrate distances, around 10 mm. As it was checked in the XPS results, the surface activation is the main mechanism in the treatment of the PLA surface, due to the insertion of polar species. These species vary along ageing, causing a negative influence in the substrate humectability. Apart from chemical changes, some physical changes also occur due to the material is removed; this fact improves the PLA substrate adhesion properties. The atmospheric plasma treatment is a suitable method to improve the PLA surface adhesive properties; moreover, it is very interesting from an industrial point of view, due to its easy establishment and flexibility in a continuum production process, and because it is a very environmentally respectful technology.

“Optimització de les propietats d'unions adhesives de polímers biodegradables d'àcid polilàctic (PLA) amb adhesius de caràcter natural mitjançant l'utilització de tecnologies de plasma atmosfèric”.

RESUM

El principal motor en el desenvolupament i investigació de nous materials biodegradables o ecològics són les polítiques mediambientals actuals junt amb la conscienciació per part dels consumidors respecte a la utilització i consum de materials de baix impacte ambiental o respectuosos amb el medi ambient. Un dels principals camps de generació de residus és el de l'envasament de productes, i sobretot, d'alimentació. Les noves tendències de consumisme de la societat actual generen gran quantitat de residus que han de ser gestionats correctament per a generar el menor impacte ambiental possible. És evident que els plàstics formen una important part d'este tipus de residus, i que a causa de la seua naturalesa petroquímica, són difícils i cars de reciclar, sobretot per la problemàtica de separació en origen. Per aquest motiu, els materials polimèrics estan ocupant importants línies d'investigació a causa de l'interés a substituir materials d'origen petroquímic per materials polimèrics d'origen natural o biopolímers. D'una banda, s'afronta la problemàtica de la disminució de recursos procedents de forces fòssils; i d'una altra, la facilitat d'eliminació dels residus o biodegradabilitat.

Un d'estos tipus de polímers de gran demanda és l'àcid polilàctic (PLA) amb cada vegada un major nombre d'aplicacions en el sector industrial. Aquest tipus d'aplicacions requereix, en molts casos, condicions d'adhesió o pegat segons el disseny del producte. A causa de la intrínsecament baixa humectabilitat d'aquest tipus de biopolímer, les unions adhesives presenten molt baixa resistència.

Aquest problema justifica la recerca de tractaments de modificació superficial que milloren aquesta baixa humectabilitat. Hi ha distints tipus de tractaments de modificació superficial, tant físics com químics. Els tractaments químics, en general, a l'utilitzar productes químics que ataquen la superfície polimèrica solen originar residus, que per la seua naturalesa són perjudicials per al medi ambient. Per aquest motiu, els tractaments que no generen residus són més interessants. Dins d'aquest àmbit, són òptims els tractaments basats en tecnologia de plasma, ja que a més de ser mediambientalment correctes, només modifiquen la superfície a tractar sense canviar les propietats generals de comportament del propi material.

El present treball pretén millorar la resistència en adhesió de polímers biodegradables d'àcid polilàctic (PLA) amb adhesius de caràcter natural, per mitjà de la utilització del tractament de plasma atmosfèric.

L'avaluació dels efectes d'aquest tractament superficial sobre el PLA es realitza de forma experimental per mitjà de la quantificació de la variació de humectabilitat, després de tractar el substrat de PLA a distintes velocitats i distàncies tovera-substrat. Les tècniques d'estudi dels mecanismes de modificació superficial del plasma s'han realitzat per a comprovar l'efectivitat del tractament de plasma atmosfèric efectuant un anàlisi d'espectroscòpia fotoelectrònica de rajos X (XPS) i un altre d'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier amb Reflectància Total Atenuada (FTIR-ATR) observant l'activació química de la superfície. A continuació s'ha quantificat la modificació física de la superfície del material per mitjà de la tècnica microscòpia de força atòmica (AFM) i la microscòpia electrònica d'escombrada (SEM). Els resultats experimentals permeten analitzar una interessant millora de la resistència de les unions adhesives PLA/PLA. A més es determinen els rangs de treball òptims per a la utilització del plasma atmosfèric, i així com l'avaluació de la durabilitat dels efectes del plasma atmosfèric sobre la superfície del PLA tractat.

Els resultats obtinguts en el present estudi demostren que els millors resultats aconseguits en el tractament superficial amb plasma atmosfèric han sigut per a condicions de tractament de velocitats de passada de la superfície de PLA davall la tovera generadora del plasma lentes [100-300 mm/s]; i/o distàncies tovera-substrat baixes, al voltant de 10 mm. Com s'ha pogut comprovar en els resultats de XPS, l'activació superficial és el mecanisme principal en l'activació de la superfície del PLA, a causa de la inserció d'espècies polars. Estes espècies van variant al llarg del temps d'envelliment influint de forma negativa en l'humectabilitat del substrat. A part dels canvis químics, sorgixen canvis físics per arrencada de material que afavorix en la millora de les propietats d'adhesió del substrat de PLA. El tractament de plasma atmosfèric és un mètode apropiat per a la millora de les propietats adhesives de les superfícies del PLA, així com molt interessant des del punt de vista industrial, a causa de la fàcil implantació i flexibilitat en un procés de producció en continu i per tractara d'una tecnologia molt respectuosa amb el medi ambient.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	19
1. DESARROLLO SOSTENIBLE	21
2. RESIDUOS: IMPACTO AMBIENTAL Y SOCIOECONÓMICO	22
3. POLÍMEROS BIODEGRADABLES	24
3.1. INTRODUCCIÓN: DESARROLLO DE LOS POLÍMEROS BIODEGRADABLES.....	24
3.2. POLÍMEROS BIODEGRADABLES. CLASIFICACIÓN	35
3.2.1. POLÍMEROS PROCEDENTES DE LA BIOMASA.....	36
3.2.2. POLÍMEROS OBTENIDOS MEDIANTE PRODUCCIÓN MICROBIANA.....	41
3.2.3. POLÍMEROS SINTETIZADOS QUÍMICAMENTE DE FORMA CONVENCIONAL PERO CUYOS MONÓMEROS SON DE PROCEDENCIA NATURAL O BIO.....	45
3.2.4. POLÍMEROS SINTETIZADOS QUÍMICAMENTE DE FORMA CONVENCIONAL CUYOS MONÓMEROS SON DE PROCEDENCIA PETROQUÍMICA	48
4. ÁCIDO POLILÁCTICO, PLA.....	50
4.1. OBTENCIÓN DEL PLA.....	50
4.2. PROPIEDADES DEL PLA.....	58
4.3. APLICACIONES	63
4.4. COPOLÍMEROS Y MEZCLAS DE PLA.....	65
4.5. EL MERCADO DEL PLA	66
4.6. LÍNEAS DE DESARROLLO ACTUAL	68
5. TEORÍA DE LA ADHESIÓN.....	73
5.1. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA ADHESIÓN POR ADHESIVOS.....	73
5.2. MÉTODOS DE ADHESIÓN.....	75
5.3. MODOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS.....	78
5.4. TIPOS DE ADHESIVOS	80
5.4.1. ADHESIVOS PREPOLIMERIZADOS	82
5.4.2. ADHESIVOS REACTIVOS.....	83
5.4.3. ADHESIVOS BIODEGRADABLES	85

5.5.	MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA FACILITAR LA ADHESIÓN	89
6.	TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	91
6.1.	TECNOLOGÍA DE PLASMA.....	91
6.2.	TIPOS DE PLASMA	96
6.3.	PLASMA ATMOSFÉRICO.....	99
II.	OBJETIVOS.....	107
1.	OBJETIVOS	109
2.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	110
2.1.	CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUBSTRATO: LÁMINA DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).....	111
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DE LA LÁMINA DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	111
2.2.1.	PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO PARA EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.	112
2.2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS DE HUMECTABILIDAD MEDIANTE EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	112
2.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA LÁMINA DE PLA TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	113
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	113
2.5.	ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LA LÁMINA DE PLA TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO UTILIZADAS.....	114
2.5.1.	INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO.....	114
2.5.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA UNIONES ADHESIVAS PLA/PLA EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA Y LA VELOCIDAD DE PASO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	114
2.6.	ANÁLISIS DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS SUPERFICIES DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	115

III. EXPERIMENTAL	119
1. MATERIALES	121
1.1. PLA	121
1.2. LÍQUIDOS DE CONTACTO	122
1.3. ADHESIVO	123
2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.....	124
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	124
2.2. TRATAMIENTOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	125
2.3. MEDICION DE ÁNGULOS DE CONTACTO.....	128
2.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES.....	130
2.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LOS EFECTOS DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN AIRE	131
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	132
3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	132
3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	134
3.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	136
3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X. (XPS).....	138
3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	140
3.6. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA. (AFM)	142
3.7. OTRAS TÉCNICAS DE ENSAYO	144
3.7.1. ENSAYOS DE CIZALLA DE UNIONES ADHESIVAS	144
3.7.2. LUPA ESTEREOSCÓPICA.....	148
3.7.3. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO POR ARRANQUE DE MATERIAL.....	149
3.7.4. CÁMARA DE TERMOGRAFÍA INFRARROJA.....	150
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	151
1. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, EN DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO, SOBRE LA SUPERFICIE DE PLA	153

1.1.	CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).....	153
1.2.	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL PLA	158
1.2.1.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS ÁNGULOS DE CONTACTO.....	158
1.2.2.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL.....	168
1.3.	ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ACTUACIÓN DEL PLASMA ATMOSFERICO SOBRE LA SUPERFICIE DEL PLA.....	182
1.3.1.	ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS SUPERFICIES DE PLA TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES.	182
1.3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES	190
1.3.3.	ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE PESO DE LAS MUESTRAS DE PLA TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES.	210
1.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	212
1.4.1.	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR-ATR DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)	213
1.4.2.	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XPS DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)	215
1.5.	CONCLUSIONES PARCIALES.....	243
1.5.1.	RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL PLA.....	243
1.5.2.	RESPECTO A LOS CAMBIOS EN LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA POR TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO	244
1.5.3.	RESPECTO A LA ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA POR TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	245
2.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL PLA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO ..	248
2.1.	OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO BIODEGRADABLE	249
2.2.	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DEL PLA.....	251
2.3.	ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA TRAS EL ENSAYO DE CIZALLA.....	258
2.4.	CONCLUSIONES PARCIALES.....	282

3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	284
3.1. VARIACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO MEDIANTE EL ESTUDIO DE ÁNGULOS DE CONTACTO.....	285
3.2. VARIACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO MEDIANTE EL ESTUDIO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES	298
3.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL PLA DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO	313
3.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	327
V. CONCLUSIONES	331
VI. FUTURAS INVESTIGACIONES	339
1. Tratamiento de plasma atmosférico con otros gases.....	341
2. Mejorar el tiempo de activación superficial en sustratos biodegradables y estudio de las condiciones de envejecimiento.....	341
3. Tratamiento con plasma atmosférico sobre otros sustratos biodegradables.....	341
4. Estudio de las condiciones de envejecimiento.....	342
5. Estudiar el comportamiento del sustrato de PLA en procesos posteriores al tratamiento de plasma atmosférico.....	342
VII. REFERENCIAS.....	343
APÉNDICES	363
1. ÍNDICE DE TABLAS	365
2. ÍNDICE DE FIGURAS.....	371

I. INTRODUCCIÓN

1. DESARROLLO SOSTENIBLE

En la sociedad consumista actual en la que vivimos, marcada por la cultura del usar y tirar y el consumismo incontrolable, aparecen consecuencias gravísimas sobre el medio ambiente y el ecosistema. Es el momento en que se plantea poner una solución a este problema, el cual está destrozando la capa de ozono, está produciendo CO₂ en exceso, y con ello agravando un cambio climático inminente. La mayoría de los países desarrollados establecen legislaciones, compromisos, actuaciones,.. con el fin de minimizar estos efectos negativos provocados por la propia evolución de la sociedad, pero que a su vez pone en peligro los numerosos recursos que extraemos del medio ambiente esenciales para la vida, y que incluso pone en juego su propia subsistencia. [Kolek, Z. 2001; Siracusa, V. et al. 2008]

A este respecto, la Unión Europea empieza a desarrollar a principios de los años setenta estrategias especiales para la protección del medioambiente como son la protección de la calidad del aire y del agua, gestión de residuos, biodiversidad,... Mediante la publicación de la "Estrategia para el desarrollo sostenible" en 2001 y revisada en 2005 (COM 2005-658) se establecen las políticas para el desarrollo sostenible desde el punto de vista medioambiental, económico y social. El principal objetivo es servir de catalizador entre la opinión pública y los responsables políticos que influya finalmente en el conjunto de la sociedad implicando de forma óptima a todas las partes implicadas. Para ello se pretende luchar contra el cambio climático y sus efectos, sobre todo en campos de eficiencia energética, energías renovables y transporte. La Unión Europea pretende fomentar la difusión de innovaciones medioambientales y tecnologías ecológicas, con el fin de eliminar la relación actualmente existente de crecimiento económico=degradación ambiental. Otro de los objetivos principales de estas estrategias es la gestión sostenible de los recursos naturales, que evite la sobreexplotación y aumente la eficiencia de su utilización, favoreciendo el reciclado y la reutilización.

Dentro de este marco de acción general, presentan especial relevancia las políticas en materias de gestión de residuos, puesto que su crecimiento exponencial es directamente proporcional al crecimiento económico de la sociedad. Como ejemplo de esta facilidad de generación de residuos utilizamos datos de la Unión Europea, en la que cada año se generan 3.000 Millones de Toneladas, que aproximadamente suponen 6 Toneladas por persona (datos de Eurostat). Sólo entre 1990 y 1995, la cifra de residuos generados supuso un aumento de alrededor de 10% según la OCDE (Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico). En 2020, las

estimaciones son de un aumento en la generación de residuos del 45%. El peligro del ecosistema es evidente ante estas cifras, los residuos producen contaminación del aire, del agua, del suelo perjudicando la salud de los seres vivos. El Programa de Acción para el Medio Ambiente de la UE tiene como objetivo la reducción en la cantidad de basura generada, mediante la prevención de residuos, mejorar el uso de los recursos y consumo sostenible.

La prevención de residuos se basa en fomentar el consumo de productos más ecológicos y utilizar menos cantidad de embalaje, lo que influye tanto en los métodos de fabricación como en las tendencias de consumo. Las propias directrices de actuación de la UE pretenden que los estados miembros desarrollen legislaciones específicas sobre la recogida de residuos, reutilización, reciclado y eliminación.

2. RESIDUOS: IMPACTO AMBIENTAL Y SOCIOECONÓMICO

Los primeros problemas que aparecieron con los residuos fueron cuando germinaron los primitivos núcleos de población, donde se iban acumulando residuos, surgiendo las primeras plagas y epidemias entre ellas el cólera. Cuando surgió la Revolución Industrial en el siglo XVIII, nace un cambio drástico en el comercio, en la demografía y la economía, la cual avanzaba sin parar. En esta época aparecen las primeras medidas para solucionar el tema de los residuos, ya que con el ciclo de vida natural, ya no era suficiente, se necesitaba ayuda del ser humano, para eliminar los residuos. Son muchos los peligros que sufre el medio ambiente debido a la generación de residuos y del vertido incontrolado que contamina el suelo, el agua, el aire, modifica el paisaje y humilla el medio ambiente. El tema de los residuos es un creciente problema ambiental y social, ya que ha surgido en los últimos 50 años, provocando una inminente actuación para obtener una excelente gestión de los mismos. Hoy en día es un verdadero reto, para nuestra sociedad.

En la última década se están realizando diversos estudios tanto a nivel autonómico como nacional e internacional. Su objetivo primordial es determinar la composición y la generación de residuos. Como precursor en la Comunidad Valenciana es el Plan Integral de Residuos (PIR), aprobado por el Decreto 317/1997 y modificado por el decreto 32/1999. Actualmente está en vigor el Decreto 317/2009. El PIR surge según cita el propio plan *“un marco estratégico para la gestión integral y coordinada de los residuos”*.

La definición de residuo según la Real Academia de la Lengua Española, es “el material que queda como inservible después de haber realizado un trabajo u operación”- REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA - Vigésima segunda edición) Los residuos se pueden clasificar de distintas formas dependiendo de varios factores: de la peligrosidad, del origen o naturaleza, de su estado, etc. Según el estado físico se clasifican en sólidos, líquidos y gaseosos; según su procedencia se clasifican en industriales, sanitarios, agrícolas, residuos urbanos. Atendiendo a su peligrosidad, los residuos se pueden clasificar en tres grupos: los residuos inertes, los residuos peligrosos y los no peligrosos.

Los residuos que no sufren transformaciones físicas, ni biológicas ni químicas, son los denominados residuos inertes. Son insolubles, incombustibles y no son biodegradables. La gran mayoría de residuos provenientes del sector de la construcción son inertes. Aquellos residuos que ponen en riesgo el medio ambiente, así como los envases y recipientes que los almacenan y aquellos que figuren en la lista de residuos peligrosos aprobada en el Real Decreto 952/1997, de 20 de junio, forman el grupo de peligrosos. Como ejemplo son los aceites y disolventes. Los residuos no peligrosos son aquellos que no son ni peligrosos ni inertes. Como el papel, el cartón, los plásticos o el metal, siempre que no estén contaminados por residuos peligrosos. Además de esta clasificación existen otro tipo de residuos, los denominados residuos específicos, donde se incluyen los residuos sanitarios, los urbanos, los neumáticos, los residuos de los aparatos eléctricos.

Durante mucho tiempo los residuos urbanos no recibieron ningún tipo de tratamiento, únicamente se alejaban lo más posible de las ciudades para que los organismos vivos y los elementos fueran los encargados de eliminarlos. Esto fue de este modo mientras predominaban las materias orgánicas y los materiales de origen natural, además de que las cantidades eran mínimas. Al mismo tiempo, asociado a esto, existían formas de vida basadas en estos residuos (se aprovechaba prácticamente todo). Con la industrialización y el consumo han variado el tipo de residuos, siendo menos naturales y en cantidades cada vez mayores. Los materiales utilizados ya no son solo los de origen natural y se han incorporado nuevos como plásticos, metales, derivados de la celulosa, vidrio, que en la actualidad se desechan sin miramiento, es la era de la cultura del usar y tirar. [Kolek, Z. 2001]

Actualmente los residuos sólidos urbanos, son potencialmente contaminantes porque pueden contener residuos tóxicos como pilas, aceites, medicinas, lámparas fluorescentes y que provocan problemas medioambientales como los nombrados a continuación: contaminación de las aguas superficiales, contaminación de suelos, contaminación de acuíferos por lixiviados, destrucción del paisaje y de los espacios

naturales por una ocupación no controlada del territorio, emisión de gases de efecto invernadero, creación de focos infecciosos, proliferación de plagas de ratones e insectos, producción de malos olores, etc..

La explotación insostenible de los recursos naturales en los inicios de la revolución industrial, es evidente que no se puede mantener porque ha provocado entre otras cosas, destrucción de los bosques, destrucción de la capa de ozono, calentamiento global, pérdida de especies de flora y fauna, en definitiva desaparición de la biodiversidad y ecosistemas. Como consecuencia a esta problemática parece el término: desarrollo sostenible, que surge en la conferencia de Río en 1992. "El derecho al desarrollo debe cumplir de forma equitativa con las necesidades de desarrollo y de carácter medioambiental de las generaciones presentes y futuras". Donde se pretende cubrir las necesidades humanas pero respetando los recursos naturales, para que las generaciones futuras no se vean hipotecadas por actuaciones irresponsables. La gestión de residuos ha cambiando lo que antes era simplemente basura, actualmente puede ser una fuente esencial de materia prima.

3. POLÍMEROS BIODEGRADABLES

3.1. INTRODUCCIÓN: DESARROLLO DE LOS POLÍMEROS BIODEGRADABLES.

Actualmente, los materiales poliméricos representan uno de los sectores industriales en continuo crecimiento desde hace dos décadas. Prueba de ello son los datos económicos de consumo aparente en nuestro país y que se sitúa en torno a 4 millones y medio de toneladas.

El uso de los materiales poliméricos podemos encontrarlo en prácticamente todos los sectores industriales, como en la agricultura, automoción, construcción, electricidad y electrónica, envase y embalaje, juguetes, mobiliario, menaje, deporte, etc. En la Figura 1 se puede observar de forma comparativa y detallada los principales ámbitos de consumo de materiales plásticos en nuestro país en el sector envase y embalaje. (ANAIP) Estos datos ponen de manifiesto que el nicho de mercado de mayor consumo en esta familia de materiales son los artículos para el transporte y envasado, y que

representa un 68%, aproximadamente 23 millones y medio de toneladas. [Siracusa, V. et al. 2008]

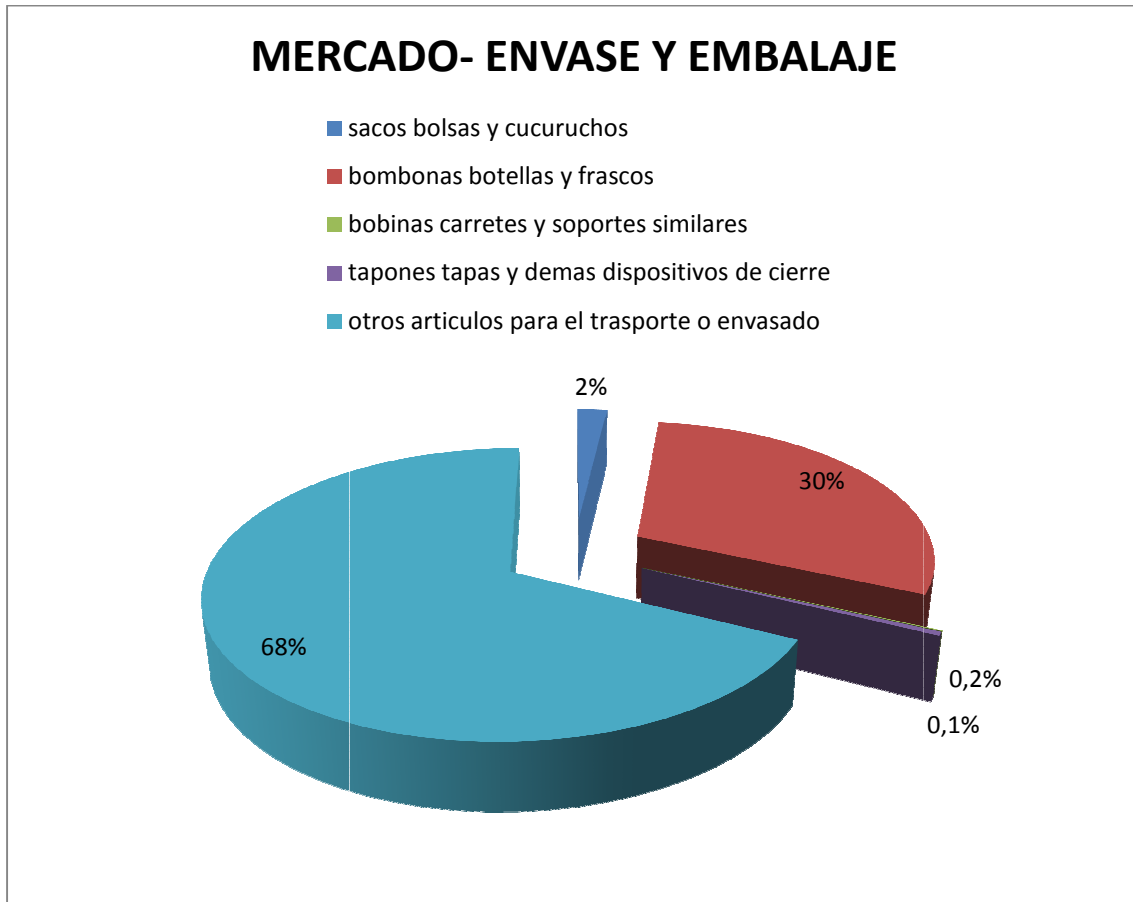


Figura 1. Mercado del envase y embalaje.

En el siguiente gráfico, Figura 2, se analiza el consumo de materias primas durante los últimos 5 años, según datos del Centro Español de plásticos, en el libro “El sector de los plásticos 2010”. Se ha estudiado la producción, la importación, la exportación y el consumo aparente. La importación y exportación tienen unos valores bastante homogéneos en el periodo de tiempo analizado.

Sin embargo la producción y el consumo aparente han ido aumentando hasta 2007, con un valor aproximado de 6 millones de toneladas, año en que empezaron a verse los efectos de la crisis económica que está atravesando actualmente el país. Actualmente estos valores rondan los 4 millones de t.

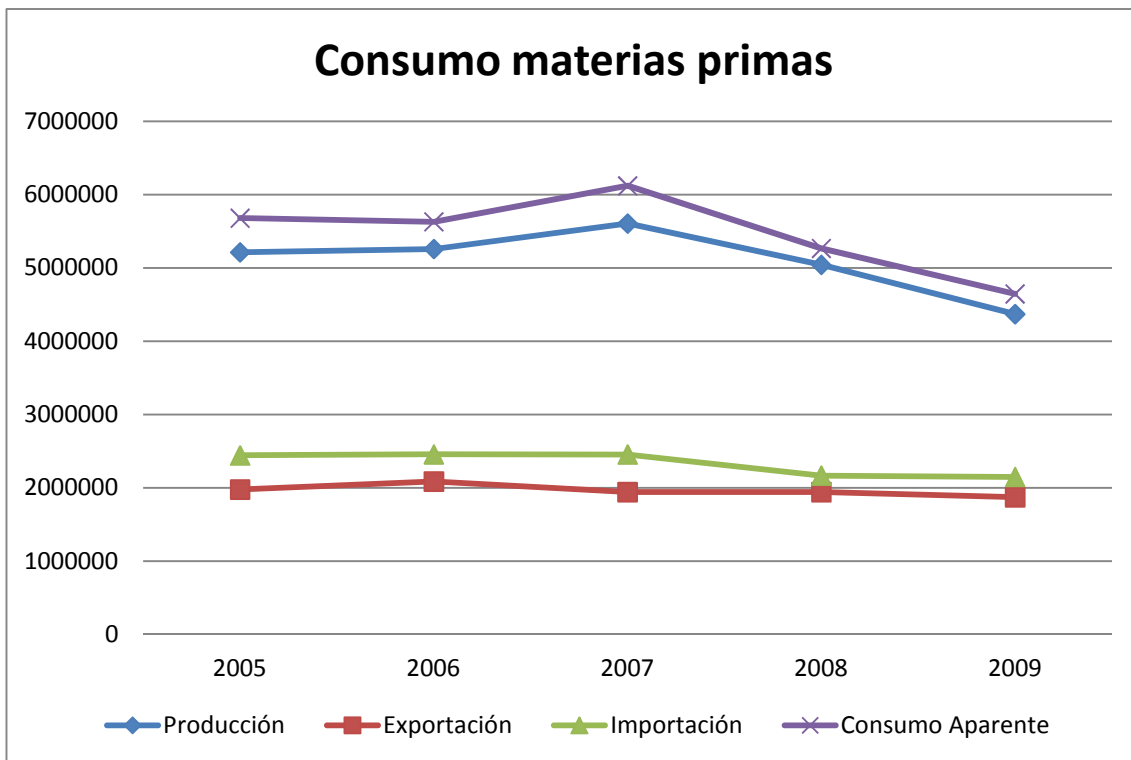


Figura 2. Consumo de materias primas.

Si comparamos la producción frente al consumo aparente en un periodo de 5 años, se observa un crecimiento hasta el 2007, en ambos. Y luego aparece un declive debido a la crisis económica actual. En todos los casos se observa que el consumo aparente es mayor que la producción, Figura 4.

Hay que tener en cuenta que una de las principales características de los materiales que se utilizan en el sector de envase y embalaje, cualquiera que sea su naturaleza, es su corto ciclo de vida. Normalmente cuando el producto que están envasando o envolviendo es utilizado por el consumidor, acaba la vida útil del envase o embalaje, convirtiéndose así en un residuo sólido. Si partimos de los datos anteriores de que este sector es el que más volumen de materiales poliméricos consume, es el sector que más residuos poliméricos genera. Esto lo convierte en un objetivo óptimo de las políticas medioambientales actuales en cuanto a la gestión y control de residuos sólidos, y además, por este motivo es uno de los sectores prioritarios a la hora de sustituir materiales que se están usando de forma tradicional, por otros más novedosos que minimicen la generación de residuos.

En el gráfico siguiente, Figura 3 se observa la cantidad de residuos plásticos producidos por sector datos recogidos del centro español de plásticos, libro editado en 2010. El envase doméstico produce la mayor cantidad de residuos, hasta un 44%,

seguidamente del envase industrial y comercial con un 20% y aplicaciones varias con un 17%. Los sectores que menos residuos plásticos generan son el sector de la construcción 2%, electricidad y electrónica 4% y automoción en un 5%.

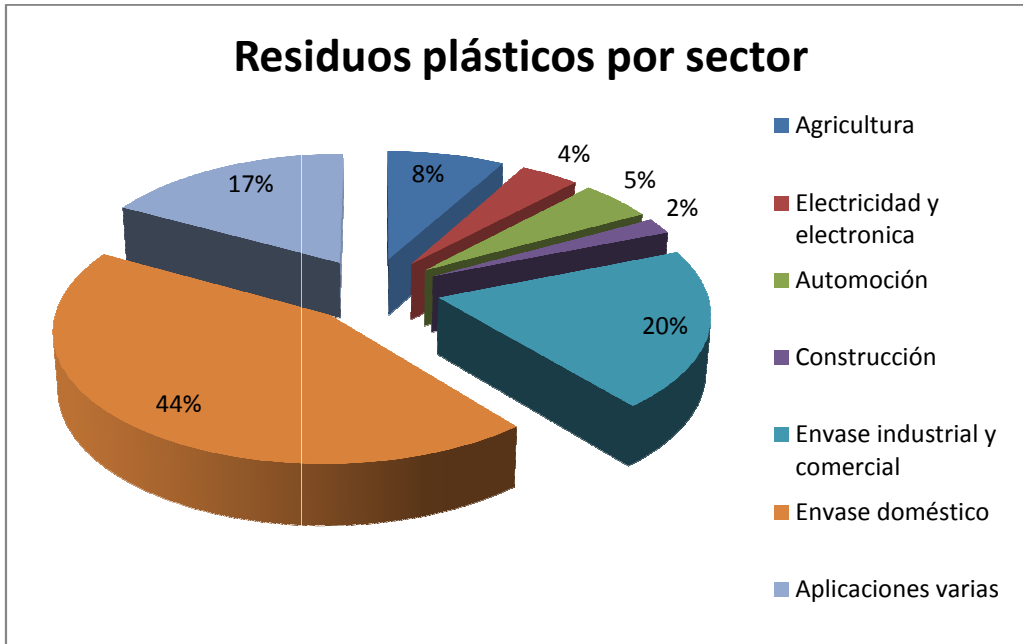


Figura 3. Residuos plásticos por sector

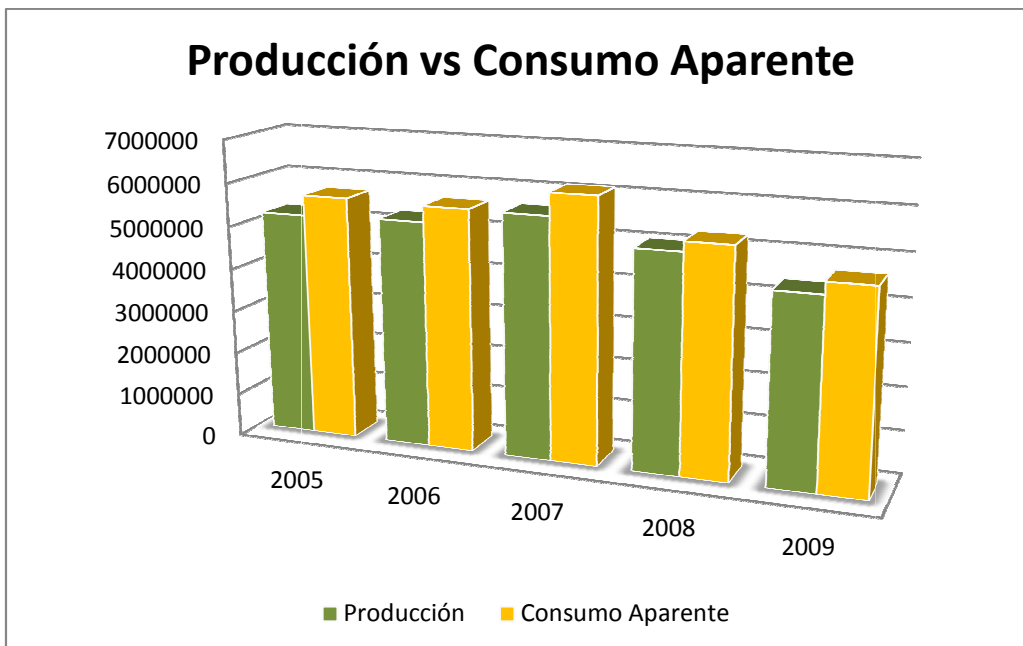


Figura 4. Producción vs consumo aparente.

Las políticas medioambientales actuales han puesto de manifiesto la inadecuada utilización de los materiales poliméricos en aplicaciones de ciclo de vida corto como envase, embalaje, catering, cirugía-medicina, higiene, pediatría... su aplicación afecta negativamente al cuidado y preservación del medioambiente. La mayoría de los polímeros que se utilizan actualmente son procedentes de fuentes petroquímicas y no son biodegradables. Estos materiales poliméricos se han convertido así en una importante causa de la contaminación, dañando incluso la fauna cuando se dispersan por la naturaleza. Uno de los ejemplos más conocidos son los dañinos efectos de las bolsas de plástico en el medio marino. Por otro lado, hay que tener en cuenta que en las problemáticas de gestión de residuos de las grandes ciudades o grandes poblaciones, los materiales plásticos juegan un importante y negativo papel. Por otro lado hay que tener en cuenta que la reutilización de residuos plásticos presenta algunos problemas: en campos de recuperación energética pueden provocar emisiones tóxicas, por ejemplo, dioxinas. Otro tipo de reciclado de materiales poliméricos resultan inviables al presentar un proceso con resultado negativo desde el punto de vista ecológico, debido a la necesidad de lavar los residuos plásticos en prácticamente todos los casos, junto con el consumo energético para su molienda y posterior procesado. ^[Averous, L. 2004]

Los principales mercados de aplicación del plástico reciclado se han representado en el siguiente gráfico, Figura 5: Las tuberías 27%, seguido de láminas y bolsas con un 23%. Las piezas industriales ocupan el 15 % del mercado y las bolsas de basura un 11%. Sin embargo el sector del menaje no tiene relevancia en el mercado del plástico reciclado.

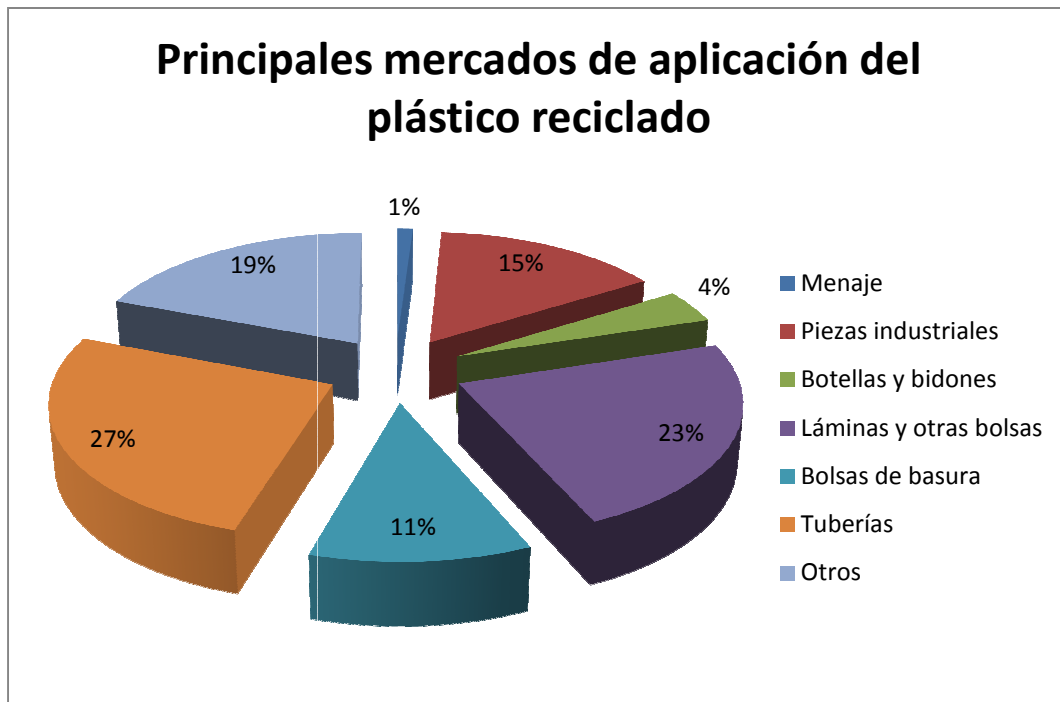


Figura 5. Principales mercados de aplicación del plástico reciclado.

Estas problemáticas plantean la necesidad de sustitución de polímeros convencionales por polímeros biodegradables, precisamente para aplicaciones de alto consumo y bajo ciclo de vida como los envases. Es ya conocido el potencial de los polímeros biodegradables, y más concretamente de los procedentes de recursos naturales, como los polisacáridos, por ejemplo el almidón. Actualmente este tipo de polímeros no están extendidos en ampliaciones de envase y embalaje como sustitutivos de los polímeros tradicionales, a pesar de que sería una interesante forma de superar la limitación de los recursos petroquímicos.

Según la norma ASTM D-5488-94d, se entiende que un material presenta la característica de biodegradabilidad cuando es capaz de experimentar descomposición por la acción enzimática de microorganismos para dar lugar a dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos, o biomasa, y que este proceso se pueda medir en ensayos normalizados en un periodo de tiempo determinado. [Averous, L. 2004]

Según el diccionario de la Real Academia de la Lengua Española se entiende por biodegradabilidad referido a un “compuesto químico que puede ser degradado por acción biológica”. (REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA - Vigésima segunda edición)

La biodegradación es la degradación de un material orgánico causada por actividad biológica, principalmente por la acción enzimática de microorganismos. Esto provoca

un importante cambio en la estructura química del material, los productos finales son dióxido de carbono, nueva biomasa y agua (en presencia de oxígeno: aerobios) o metano (ausente oxígeno: anaerobia), como se define en la norma europea EN 13432:2000. [Averous, L. 2004]

La velocidad con que se produce la biodegradación depende de factores tan importantes como la presencia de oxígeno, humedad, temperatura, flora microbiana... Los microorganismos capaces de degradar estos tipos de "biopolímeros" no son capaces de romper por su acción enzimática las uniones químicas de las cadenas poliméricas en polímeros tradicionales sintéticos como el polietileno, polipropileno, poliestireno, etc...

El concepto de "fuentes renovables" está vinculado al de "desarrollo sostenible". La comisión mundial de "Medio Ambiente y Desarrollo en nuestro futuro" (*United Nations World Commission on Environment and Development (WCED)*)(Our Common Future (1987), Oxford: Oxford University Press. ISBN 0-19-282080-X) Define la sostenibilidad como el desarrollo que satisface las necesidades del momento presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades. [Averous, L. 2004]

La gran mayoría de los materiales poliméricos utilizan como materia prima el petróleo. Esta familia de materiales representa una de las de mayor consumo, a nivel mundial se producen en todo el mundo una media de aproximadamente 140 millones de toneladas por año. Es evidente que al final de la vida en servicio de este tipo de materiales, parte de ellos se introducen en el ecosistema como residuos industriales.

[Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010] Cada vez son más los países que limitan el uso de las bolsas de plástico, que son las causantes de la llamada "contaminación blanca", por lo que los llamados "bioplásticos" se convierten en una alternativa muy importante a corto plazo. Muchos de los polímeros denominados "biodegradables" son en realidad "bioerosionables", "hidrobiodegradable" o "foto-biodegradables". Todas estas diferentes clases de polímeros se recogen en una categoría más amplia de "polímeros ambientalmente degradables". La característica de "biodegradabilidad" en los materiales poliméricos depende de la estructura química del material y de la obtención del producto final, y no sólo en las materias primas utilizadas para su producción. Lo que es lo mismo, los polímeros biodegradables pueden ser obtenidos con materias primas de resinas naturales o de resinas sintéticas.

Los polímeros biodegradables naturales se basan principalmente en materias primas procedentes de recursos renovables, como el almidón, y puede ser producidos de forma natural o sintetizados a partir estos recursos naturales. Estas materias primas pueden ser con estructuras polisacáridas (por ejemplo: celulosa, almidón, lignina, etc.),

proteicas (gelatina, lana, seda, etc.), lípidos (grasas y aceites), poliésteres producidos por plantas o microorganismos (PHA), poliésteres derivados de bio-monómeros (ácido poliláctico) y polímeros naturales, como cauchos naturales. Los polímeros biodegradables que no proceden de fuentes renovables se obtienen por síntesis química a partir de derivados del petróleo. Muchos polímeros naturales biodegradables se mezclan con polímeros sintéticos, para producir plásticos que cumplan con los requisitos funcionales.

La producción mundial de los plásticos de mayor consumo sigue estando dominada por los polímeros no degradables de origen petroquímico. Sin embargo, dos factores han hecho polímeros biodegradables económicamente atractivos, en primer lugar el factor medioambiental asociado a los problemas de gestión de los residuos, y en segundo lugar el factor económico asociado al aumento del precio de la materia prima debido a la disminución de las reservas del petróleo. [Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]

El desarrollo de los denominados biopolímeros se lleva a cabo tras un adecuado estudio de su ciclo de vida, ya que se consideran óptimos cuando se cierra el círculo desde las materias primas iniciales hasta su desintegración final o recuperación como biomasa, es lo que se denomina “sistema de circuito cerrado” y eficiencia de recursos con bioplásticos. Figura 6. [Siracusa, V. et al. 2008]

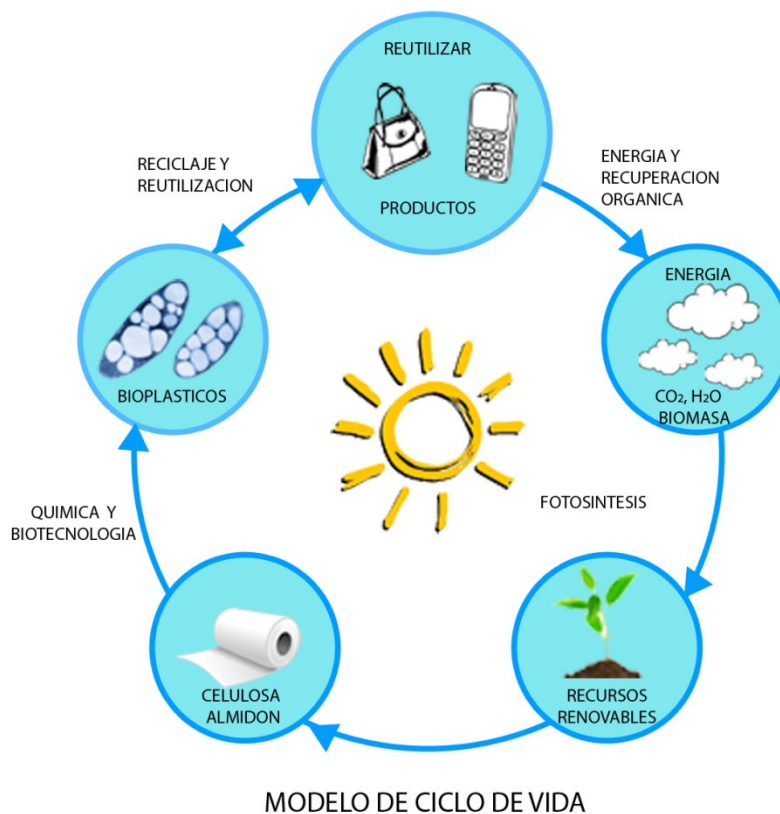


Figura 6. Modelo de ciclo de vida.

Según el Instituto Nacional de Tecnología Industrial, se define como “plástico compostable” a aquel que es biodegradable, y que genera tras su degradación dióxido de carbono, agua y humus, a una velocidad similar a la de los materiales orgánicos sencillo y naturales como la celulosa, y que no deja residuos ni tóxicos ni visibles. Según la normativa de la UE (EN 13432-2005) se certifican los polímeros compostables y los envases fabricados a partir de estos, para que el consumidor final los pueda distinguir. Este tipo de certificación y etiquetado los permitirá clasificar junto con residuos orgánicos durante la gestión de residuos sólidos, para ser tratados en plantas de compostaje de forma adecuada. (INTI) Figura 7.

Utilizando como modelo el ciclo de vida del carbono que se da en la naturaleza, se están investigando nuevos materiales poliméricos que utilicen como materia prima recursos renovables en vez de recursos fósiles.



Figura 7. Símbolo del bioplástico utilizado en la Unión Europea

Actualmente han aparecido empresas muy activas en todo el mundo, Australia, Brasil, Corea, Canada, China, Taiwan e India, aumentando el crecimiento de su aplicación en el campo del envase y embalaje. Las primeras empresas surgieron en Europa, Japón y EEUU.

El consumo de plásticos en el sector del envasado, alcanzó en Europa en 2003 las 40000 toneladas, duplicando el consumo de 2001. Y este valor ha ido aumentando año tras año. Este tipo de envases compostables se pueden encontrar en cualquier supermercado de Europa. Las grandes cadenas comerciales de Italia, Francia, Países Bajos y Gran Bretaña utilizan este tipo de envases para productos de higiene personal y productos frescos como frutas y verduras. En el siguiente gráfico se puede observar la evolución de la producción de plásticos frente la de bioplásticos, con datos estadísticos hasta 2030. En 2006 se consumía solo 1 t de bioplásticos, en 2015 se prevé 6 t y en 2030 se esperan 13 t.

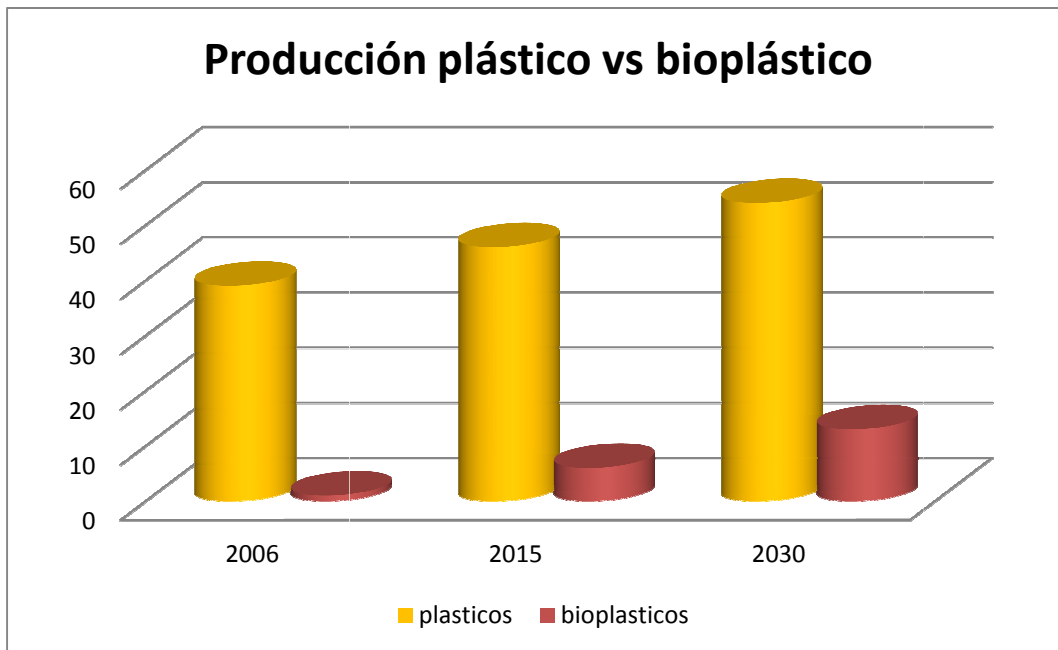


Figura 8. Producción plásticos vs bioplásticos.

El precio de los biopolímeros se caracteriza por ser elevado, si se compara con los polímeros sintéticos no biodegradables, pero poco a poco este va bajando.

En los últimos años, el precio de los polímeros sintéticos ha aumentado entre un 30 y un 80% pudiendo competir con ellos los biopolímeros. En el 2005 se pensó que como el petróleo era mucho más caro que el almidón y el azúcar, mejorando el proceso de fabricación, la relación costo-producción de biopolímeros llegaría en un plazo de 20-30 años a ser prometedor. Por tal motivo muchas empresas empezaron a invertir en la fabricación de estos materiales.

En la actualidad se cree que los biopolímeros tienen nicho de mercado, pudiendo llegar al 10%, 40 millones de toneladas en Europa. Debido a ello, cada año va en aumento el presupuesto de investigación y desarrollo. Lanzando nuevos productos creados con materias primas renovables.

Desde 2005 en Alemania, han aplicado una normativa donde los envases y embalajes creados con biopolímeros llevan un certificado de compostables. Estos envases están exentos de cuotas de recolección y reciclado. Y de este modo impulsar la utilización de biopolímeros.

Para producir bioplásticos, se utilizan residuos agrícolas. En los Países Bajos se utiliza el maíz, los cereales y las patatas para obtener almidón. El PLA y el PHAs se obtienen a partir de los carbohidratos. También se pueden obtener a partir del suero de la leche.

Esta nueva tecnología permite aprovechar y reducir los residuos sólidos de la industria alimentaria.

Ejemplos de nuevas inversiones para biopolímeros:

- Planta piloto de Toyota (Japón) para producir PLA 1000 toneladas anuales.
- Planta piloto de Hycail (Países Bajos) donde producen 50000 toneladas anuales de PLA.
- Planta piloto en China donde producen PHA.
- En Europa se está pensando en montar una planta de PHA por Proter and Gamble Chemicals.

Aplicaciones de bioplásticos:

- Films de PLA para envases de productos frescos, pan, quesos frutas y verduras.
- Bandejas termoformadas rígidas de PLA cristal con tapa, para confitería, pastas frescas, y ensaladas.
- Botellas de agua y productos lácteos de PLA.
- Cd's y componentes electrónicos de PLA.
- Bandejas para medicina de PLA.
- Vajillas de usas y tirar de PLA
- Bandejas hechas con almidón de maíz, solubles en agua, para bombones.
- Films biodegradables de almidón con microperforaciones para respiración de frutas y verduras envasadas.
- Films de celulosa modificada para envases de dulces.
- Cintas adhesivas de celulosa.
- Films Ecoflexa (BASF) para residuos orgánicos, para agricultura y envases para productos congelados, frutas y verduras.
- Films para alimentos con atmósfera modificada con Ecoflex y PLA.

Los biopolímeros son un gran potencial en el futuro por el aprovechamiento de recursos naturales renovables y su aporte ecológico. En estos momentos se está trabajando para abaratar costos en la transformación del material. También se pretende mejorar su resistencia a la acción de microorganismos para poder alargar más su vida útil. Aunque muchas veces, lo que se pretende es que el producto tenga una rápida degradación. La legislación referente a residuos sólidos urbanos debe adaptarse a las nuevas tecnologías y a la realidad socio-económica actual de cada comunidad. A nivel mundial se prevé una capacidad de producción de bioplásticos elevada. En el siguiente gráfico se observa que para el 2020, Europa y USA tendrán una producción del 26 y 24 %, seguidamente de Sud América con un 18% y un 13% en Asia-Pacífico, Figura 9.

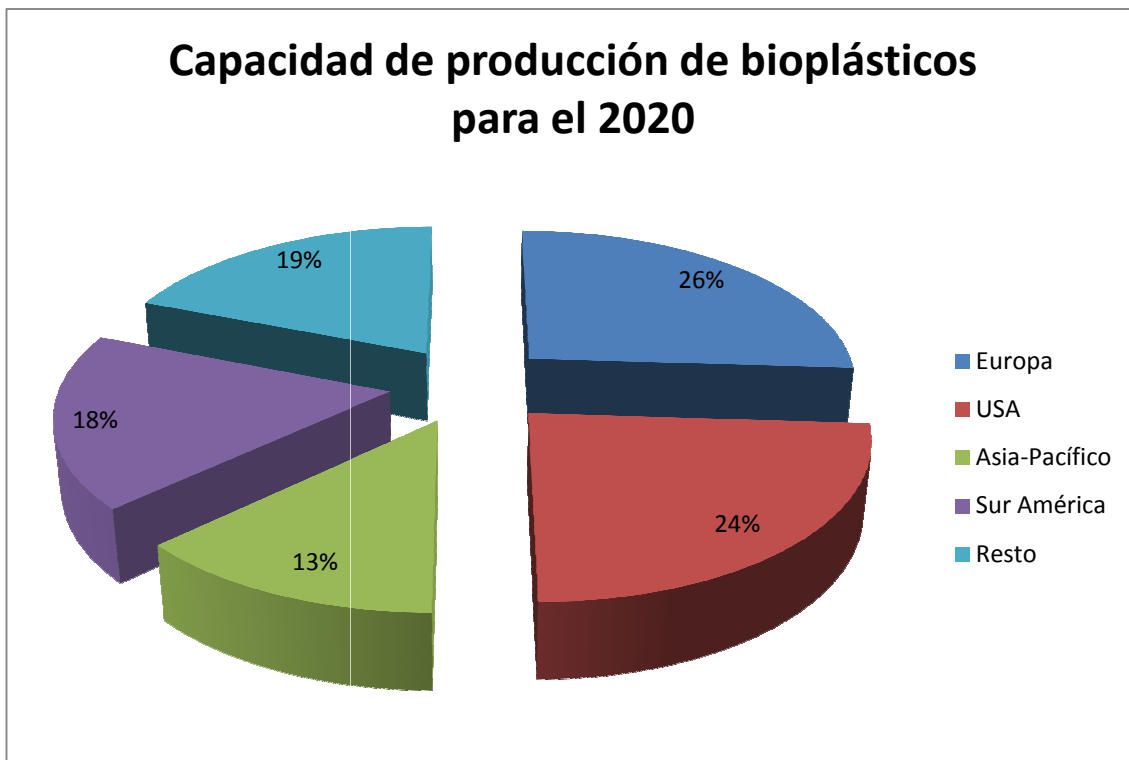


Figura 9. Capacidad de producción de bioplásticos para el 2020.

3.2. POLÍMEROS BIODEGRADABLES. CLASIFICACIÓN

Los polímeros biodegradables son un campo en continuo crecimiento, un amplio número de polímeros biodegradables son sintetizados químicamente y otros se forman en procesos naturales de desarrollo de algunos organismos. En función del avance en los procesos de síntesis de polímeros biodegradables se han propuesto distintos tipos de clasificación. Una de las más utilizadas es en función de la procedencia del polímero y los clasifica en cuatro familias:

1.-Polímeros procedentes de la biomasa:

a) estructuras polisacáridas, ejemplo: almidón, trigo, patatas, celulosa, pectinas, citosan, alginato,...

b) estructuras protéicas, ejemplo: caseína, colágeno, soja, gluten, ovoalbúmina, queratina....

2.-Polímeros obtenidos mediante producción microbiana, ejemplo: polihidroxicanoatos (PHA) como polihidroxitirato PHB, polihidroxicvalerato, PHV

3.-Polímeros sintetizados químicamente de forma convencional pero cuyos monómeros son de procedencia natural o bio, ejemplo: ácido poliláctico (PLA), poliglicoles (PGA)

4.-Polímeros sintetizados químicamente de forma convencional cuyos monómeros son de procedencia petroquímica. Ejemplos: policaprolactonas PCL, poliesteramidas PEA, copoliésteres alifáticos PBSA, copoliésteres aromáticos PBAT. [Averous, L. 2004]

3.2.1. POLÍMEROS PROCEDENTES DE LA BIOMASA

3.2.1.1. Estructuras de polisacáridos

En su mayoría, este tipo de polímeros se extrae de las plantas, por lo que también se denominan “agro-polímeros”. En este grupo se pueden considerar distintas familias como los polisacáridos o las ligninas. La familia con estructuras de polisacáridos se caracteriza por presentar estructuras de cadenas macromoleculares al unirse unidades de glucosa procedentes de productos como la celulosa o el almidón. Algunas de las características representativas de esta familia es su carácter hidrofílico, facilidad de procesamiento y posibilidad de aditivación con plastificantes. [Averous, L. 2004]

El mercado de polímeros biogenerados está dominado por los polímeros derivados del almidón con un 70-80% de la producción mundial, siendo utilizados en un 75% para envases y embalajes. Entre los productores más importantes está DuPont, Rodenburg, Novamont y Biotec. Novamont (Italia) es el principal suministrador, su producto Mater-Bi, fabricado a partir de almidón de maíz y patata, es adecuado para piezas moldeadas por inyección, películas para bolsas y rellenos espumados para embalajes. Un polímero de almidón es un material termoplástico resultante del procesamiento del almidón natural por medios químicos, térmicos o mecánicos. Debido a su costo relativamente bajo, son atractivos como sustitutos de los plásticos basados en la petroquímica. Cuando son copolimerizados con otros polímeros pueden obtenerse copolímeros tan flexibles como el polietileno o tan rígidos como el poliestireno.

El almidón es el polisacárido de reserva alimenticia predominante en las plantas. Está realmente formado por una mezcla de dos polímeros, amilosa y amilopectina, constituidos por unidades de glucosa dando lugar a una cadena lineal con 200-2500 unidades de monómero, Figura 10. Los almidones más comunes contienen alrededor del 25% de amilosa y 75% de amilopectina. Los almidones comerciales se obtienen de

las semillas de cereales en concreto de maíz, trigo, varios tipos de arroz, y de algunas raíces y tubérculos, generalmente de patata y mandioca. El más utilizado para la producción de bioplásticos es el almidón de maíz.

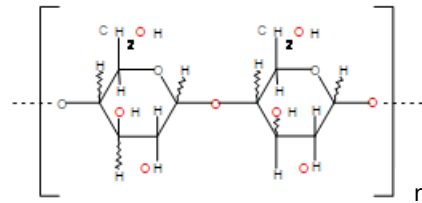


Figura 10. Molécula de Almidón.

El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos en que se presenta en la naturaleza como complejas partículas discretas (gránulos). El tamaño, la forma y la estructura de los gránulos varían en función del vegetal del que proceden. La obtención de polímeros de almidón comienza con la extracción del almidón del grano mediante una molienda vía húmeda y se elimina el germen que contiene aceite. Una molienda más fina separa la fibra del endospermo o saco embrionario de la semilla, el cual es posteriormente centrifugado para separar la proteína, menos densa que el almidón. El lodo de almidón posteriormente se lava en una centrífuga, se concentra y seca para su extrusión. De esta forma se obtienen polímeros de almidón puro que han de someterse a un proceso de extrusión y/o mezcla para obtener material termoplástico.

El almidón por sí sólo presenta aplicaciones limitadas ya que es muy soluble en agua, difícil de procesar y frágil. La adición de agentes plastificantes (agua, glicerol, poliéter, urea...) permite su procesamiento por extrusión, inyección o moldeo, ya que reduce su temperatura de transición vítrea y disminuye considerablemente la degradación, pudiéndose obtener de este modo materiales blandos o rígidos en función del nivel de plastificación.

Los polímeros de almidón son parcialmente cristalinos, relativamente transparentes y presentan propiedades antiestáticas. Su densidad es superior a la de la mayoría de los polímeros termoplásticos convencionales y presentan baja resistencia a disolventes y aceites aunque este aspecto se puede mejorar con mezclas de, por ejemplo, policaprolactona. Las propiedades mecánicas de los biopolímeros de almidón son, en general, inferiores a las de los plásticos de origen petroquímico. Son razonablemente fáciles de procesar pero vulnerables a la degradación, por lo que son fácilmente biodegradables.

Las aplicaciones de los biopolímeros de almidón se ven reducidas por la sensibilidad a la humedad y contacto con el agua y por la alta permeabilidad al vapor de agua. Otras propiedades barrera tales como la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono son de moderadas a buenas.

La transformación de los polímeros de almidón en productos acabados se lleva a cabo en los equipos usados para resinas termoplásticas tradicionales con ligeras modificaciones, principalmente extrusión, termoconformado, moldeo por inyección y espumado. Las principales aplicaciones del almidón termoplástico son generalmente películas para bolsas y películas para mantillo. Como material espumado, se utiliza como sustituto del poliestireno espumado en materiales de relleno para embalaje, bandejas y platos desechables.

Actualmente la “National Starch and Chemical Company” de Australia, está empezando a comercializar un producto llamado eco-foam. Este se obtiene del almidón de distintos cereales como el trigo, el maíz o el arroz entre otros. El eco-foam se compone del 99% de almidón. Cuando el material se desecha es toda materia orgánica, siendo inofensivo para los animales y las plantas. Los microorganismos consumen el almidón y liberan dióxido de carbono y agua, al cabo de pocos días el almidón ha desaparecido.

Se puede decir que la celulosa es el primer “agro-polímero” de la corteza terrestre y consiste principalmente en un polímero lineal de glucosa sintetizado por las plantas y por bacterias. Se trata de un material muy barato ampliamente utilizado en la industria del papel. Mediante un proceso de modificación de la celulosa por acetilación se obtiene un material de naturaleza termoplástica. La celulosa es un polisacárido con estructura cristalina. Es parecida al almidón químicamente hablando (son polímeros derivados de la glucosa) pero ésta es más resistente a la hidrólisis siendo más difícil su modificación y el proceso de producción es más elaborado. Los polímeros celulósicos son producidos por modificación química o natural de la celulosa. Los ejemplos más comunes son el celofán y el acetato de celulosa. Las principales materias primas utilizadas para la producción de celulosa de uso industrial son las fibras de algodón (hasta un 95% de celulosa pura) y las fibras de madera (hasta un 50% de celulosa pura).

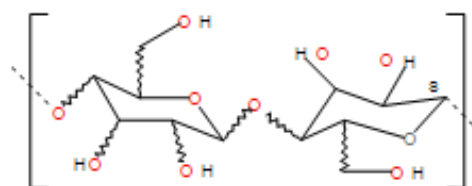


Figura 11. Monómero de celulosa.

Los tipos de polímeros celulósicos más importantes son:

- Acetato de celulosa [$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$], fabricado a partir de la reacción entre la celulosa y el ácido acético.
- Acetato butirato de celulosa, es un éster compuesto producido por el tratado de fibras de celulosa con ácido butírico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], anhídrido butírico [$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$], ácido acético [CH_3COOH] y anhídrido acético [$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$] en presencia de ácido sulfúrico [H_2SO_4].
- Propionato de celulosa, formado al tratar las fibras de celulosa con ácido propiónico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$], ácido acético y anhídridos en presencia de ácido sulfúrico.
- Nitrato de celulosa, fabricado al tratar las fibras de celulosa con una mezcla de ácido nítrico [HNO_3] y ácido sulfúrico.
- Fibras celulósicas.

Un tipo de celulosa regenerada, es el celofán, obtenido mediante pulpa de madera triturada y un tratamiento de sosa cáustica, después de la despolimerización se añade sulfuro de carbono formando el “xantato de celulosa” y mezclándolo con sosa cáustica aparece una solución amarillenta viscosa. Para convertirlo en un film, la viscosa es extruida en un baño ácido. Las fibras de celulosa “rayón” se obtienen del mismo modo que el celofán, a excepción de la solución viscosa que es bombardeada a través de un hilador hacia un baño de ácido sulfúrico convirtiendo el rayón en finos filamentos.

Según el origen de los elementos celulósicos, estos muestran unas características diferentes. Algunos presentan buenas propiedades mecánicas pero son muy sensibles a la humedad, como es el caso de los polímeros celulósicos. Para ello el celofán es recubierto con una cera de nitrocelulosa o cloruro de polivinilo para mejorar sus propiedades hidrofílicas. Otros tienen propiedades antiestáticas, gran resistencia eléctrica, son duros, transparentes y soportan tensiones térmicas como los acetatos, butirato y propionato de celulosa que se utilizan para la industria eléctrica y aplicaciones electrónicas, pero que sin embargo, si están expuestas al medioambiente sufren de deterioro. Las fibras de viscosa (también denominadas rayón o celulosa regenerada), absorben humedad, son biodegradables, tiene fácil secado y no se reducen al calentar, como el algodón.

En el caso de las fibras de Lyocell, regenerado de fibras de celulosa similar al rayón, son absorbentes de la humedad. Conservan su resistencia en un 85% al humedecerse, tienen una gran resistencia mecánica en seco parecida a la de los poliésteres. Su aplicación más importante es en la industria textil. Otra celulosa químicamente pura, libre de lignina y de hemicelulosa, que posee un alto grado de

polimerización, y de cristalinidad es la obtenida a partir de bacterias (biocelulosa). Tiene una gran resistencia mecánica y se aplica para la obtención de materiales moldeados de alta resistencia.

Los polímeros celulósicos tienen aplicaciones en el proceso de moldeo y de extrusión. Los derivados para estas aplicaciones son el acetato de celulosa, el acetato propionato de celulosa y el acetato butirato de celulosa. Sus aplicaciones van desde el sector del envase y el embalaje, el automóvil, el sector juguetero o como aislante eléctrico. La celulosa regenerada también se utiliza para ropa junto con otras fibras. De todos los derivados de celulosa sólo el acetato y el éster de xantato son de aplicación industrial.

Existe otro tipo de polímeros celulósicos, los derivados de la lignina. La lignina es el segundo “agro-polímero” más abundante en la corteza terrestre, es un producto derivado de la industria papelera con una producción de 50 millones toneladas anuales. Para su obtención la lignina es mezclada con fibras naturales como el cáñamo, el lino u otras fibras vegetales y aditivos generando una fibra compuesta que es tratada, como un material termoplástico, a altas temperaturas y se procesa con maquinaria de plástico convencional. Su campo de aplicación es extenso desde instrumentos de precisión, juguetes, instrumentos musicales, muebles o partes del interior del automóvil. [Agarwal, B.J. and Bhattacharya, S.D. 2010; Ahmed, S.A. et al. 2010; Barboni, T. et al. 2010; Briassoulis, D. 2004]

3.2.1.2. Estructuras de Protéicas

Entre la gran variedad de polímeros de origen protéico se va hacer una pequeña descripción de los más utilizados en el campo de los biopolímeros.

El gluten es una proteína que se obtiene del trigo entre otros cereales. Es una glucoproteína y en su composición contiene gliadina y glutenina ambas dos son cisteínas. Las cisteínas son aminoácidos y tiene grupos carboxilo (-COOH) y grupos amino (-NH₂), los cuales forman enlaces peptídicos y azufre. Para obtener un material plastificado se añade glicerol, como elemento plastificante, el cual tiene grupos alcohol en su estructura, y aplicando calor se cruzan y plastifican el material. [Jong, L. 2009; Luisa Lopez, M. et al. 2010; Song, Y. and Zheng, Q. 2008; Wiegemann, M. and Watermann, B. 2003]

La principal proteína de la clara del huevo es la ovoalbúmina, con un peso del 60-65% de la clara. Es resistente a tratamientos térmicos, pero al agitar la clara se desnaturaliza fácilmente. Es la proteína con mayor valor biológico, es rica en cisteína y metionina, grupos sulfhidrilos (-SH). El material plastificado se forma del mismo modo

que el caso de las cisteínas, se aplican elementos plastificantes, los cuales tienen grupos alcohol en su estructura, y aplicando calor se cruzan y plastifican el material.

[Doi, E. and Kitabatake, N. 1989; Koseki, T. et al. 1989; Koseki, T. et al. 1989]

La caseína es una proteína presente en la leche y sus derivados. Como diferencia principal con el resto de proteínas, es que no precipita por calor, sino por el trabajo de la renina, que es una enzima proteasa situada en el estómago de los mamíferos. La renina forma un precipitado denominado paracaseína, si el precipitado lo forman los ácidos se denomina caseína ácida. Para obtener un material plástico a partir de la caseína se necesita calor y la adición de ácido acético, el cual provoca pérdida estructural y precipita en un coágulo moldeable.

[Buchheim, W. and Schmidt, D.G. 1979; Grega, T. et al. 2003; Nigogosian, V. and Mell, A. 1976; Taylor, M.M. et al. 2007; Vaz, C.M. et al. 2003]

Recientes estudios sobre las posibles aplicaciones de los materiales de origen protéico, indican que son excelentes materias primas debido a su absorbencia, y la baja toxicidad en la degradación de los productos. La proteína tiene un campo de trabajo muy amplio en el sector de la medicina. Como en la regeneración de tendones, fibras o ligamentos.

[Kumar, R. et al. 2008]

3.2.2. POLÍMEROS OBTENIDOS MEDIANTE PRODUCCIÓN MICROBIANA

En este grupo se encuentran los plásticos biodegradables producidos por microorganismos. En la actualidad, las investigaciones se centran en el estudio del polihidroxicarbonatos PHA, concretamente el poli-3-hidroxibutarato PHB. Por muchas razones, los polihidroxicarbonatos constituyen excelentes candidatos para sustituir a los polímeros sintéticos. Los PHA son poliésteres de reserva producidos por bacterias sometidas a condiciones de estrés, las cuales los sintetizan en varias formas químicas, entre las cuales el polihidroxibutirato (PHB) es el poliéster de cadena más corta en esa familia. Dependiendo de la longitud de la cadena lateral de sus unidades monoméricas (una propiedad que puede ser ajustada modificando la composición del medio de cultivo o manipulando genéticamente a la bacteria productora), se pueden obtener PHA de diferentes puntos de fusión, cristalización, flexibilidad, resistencia a la tracción, biocompatibilidad y velocidad de biodegradación.

Los polihidroxicarbonatos PHA son poliésteres sintetizados por ciertas bacterias constituidos por unidades repetitivas de diversos hidroxácidos o mezclas de ellos. Como ejemplo; la bacteria *Alcaligenes Eutrophus* cuando está en contacto con altas concentraciones de carbono y sin nitrógeno, crea gránulos internos de PHA, los cuales

ejercen de almacén de energía para la célula, que la convierten en carbono cuando las condiciones ambientales lo permiten. Los PHA son poliésteres producidos mediante fermentación de una fuente de carbono por parte del microorganismo. En los últimos 20 años se han aislado numerosos PHA diferentes a partir de bacterias, conteniendo aproximadamente 150 hidroxiacidos diferentes como constituyentes. La acumulación de estos PHA en las células bacterianas generalmente sucede cuando se les suministra una fuente de carbono en exceso y si al menos hay limitación de otro nutriente que sea esencial para el crecimiento; es decir, cuando el crecimiento se encuentra descompensado. Estos poliésteres insolubles en agua se acumulan en el citoplasma y se depositan como inclusiones que se denominan gránulos de PHA, que pueden suponer más del 90% del peso seco celular. Éstos sirven a las bacterias como compuestos de almacenamiento y reserva de carbono y energía.

La estructura genérica de los PHA responde a la siguiente fórmula, en la que x es igual a 1 para todos los polímeros comercialmente relevantes y R puede ser o bien un átomo de hidrogeno H o bien una cadena hidrocarbonada de hasta 16 átomos de carbono, Figura 12. Pueden ser homo o copolímeros, según contengan un sólo tipo de monómero o más de uno, respectivamente.

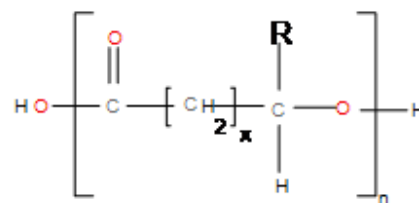


Figura 12. Estructura genérica de un PHA.

Los principales miembros de la familia de los PHA son los siguientes:

- Poli(3-hidroxibutirato) –P(3HB)–: homopolímero en el cual el grupo R de la fórmula general corresponde a un grupo metilo. Biomer (Alemania)
- Poli(3-hidroxivalerato) –P(3HV)–: homopolímero en el cual el grupo R de la fórmula general corresponde a un grupo etilo.
- Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) –P(3HB-co-3HV)–: copolímero comercializado bajo el nombre Biopol. Metabolix (Estados Unidos)
- Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) –P(3HB-co-3HHx)–: copolímero en el que los residuos de 3-hidroxihexanoato presentan un grupo propilo como R. Se comercializa con el nombre de Nodax.
- Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxialcanoatos): familia de copolímeros que contienen como R cadenas hidrocarbonadas de 5 a 15 átomos de carbono,

comercializados también bajo el nombre Nodax. Procter & Gamble (Estados Unidos) en asociación con Kaneka (Japón).

El proceso de producción de PHA por fermentación bacteriana consiste en tres pasos básicos: fermentación, aislamiento y purificación, y mezcla y peletización. El tipo de polímero producido depende fundamentalmente de la cepa bacteriana utilizada y del sustrato o mezcla de sustratos suministrados a las células para su crecimiento y producción. La mayoría de los PHA pueden obtenerse únicamente si los sustratos precursores, que deben estar estructuralmente relacionados con los constituyentes que serán incorporados a los PHA, son suministrados a las bacterias como fuente de carbono. Por ello, únicamente unos pocos PHA pueden obtenerse a partir de las fuentes de carbono habitualmente disponibles, tales como carbohidratos y ácidos grasos.

Durante la fermentación, la fuente de carbono se suministra al medio a diferentes velocidades hasta que es totalmente consumida y finalizan el crecimiento celular y la acumulación de PHA. Este paso de fermentación suele durar entre 38 y 48 horas. A continuación, para aislar y purificar los PHA, las células son concentradas, secadas y extraídas por lixiviación con un disolvente caliente. Tras filtrar, los PHA se recuperan del filtrado por precipitación, adicionando un disolvente en el que son insolubles, filtración, lavado y secado a vacío a temperaturas moderadas, y, finalmente, se empaquetan en forma de pelets.

Una alternativa a la producción por fermentación que se contempla con creciente interés es la producción de PHA en plantas (transgénicas) que, por medio de la fotosíntesis, se realizaría a partir de CO_2 y agua como materias primas, pero no se han mostrado lo suficientemente eficientes desde el punto de vista económico. El alto costo de producción de cualquier polihidroxialcanoato puede ser disminuido mediante el mejoramiento de los procesos de fermentación y separación; mediante el desarrollo de cepas más eficientes y usando una fuente de carbono barata, en general, en la producción de estos biopolímeros, alrededor del 40% del costo total de producción corresponde a la materia prima. Por tanto, para reducir el alto costo de producción por ejemplo del PHB, se requiere del uso de una fuente de carbono más barata. Como material base para la fermentación se utilizan carbohidratos como glucosa, sacarosa y fructosa, así como aceites vegetales y glicerina derivada de la producción de biodiesel. Todos los PHA comparten ciertas propiedades recomendables para determinadas aplicaciones y que los hacen interesantes para la industria. Son compuestos termoplásticos y/o elastómeros que pueden procesarse con los equipos actualmente usados en la industria de la fabricación de plásticos, son insolubles en agua, presentan

un considerable grado de polimerización, no son tóxicos, son biocompatibles, presentan propiedades piezoeléctricas, pueden obtenerse a partir de materias primas renovables o incluso CO₂ (si se obtienen a partir de plantas) y todos son biodegradables. Los PHA son termoplásticos y, dependiendo de su composición, dúctiles y elásticos. Son estables ante los rayos UV, en contraste con otros bioplásticos como los ácidos polilácticos (PLA) y tienen una pequeña permeabilidad al agua. Su temperatura de fusión parcial es superior a los 180 °C. La cristalinidad puede alcanzar el 70%, aunque pueden obtenerse valores menores. La procesabilidad, resistencia al impacto y la flexibilidad mejoran con un mayor porcentaje de valerianatos (ésteres del ácido pentanoico) en el material. Se utilizan en la fabricación de envases, embalajes y bolsas, productos para la higiene personal desechables, envases alimentarios, tejidos artificiales, etc. [Imam, S.H. et al. 2001; Lin, P.L. et al. 2007]

A pesar de las evidentes ventajas de los PHA frente a los plásticos derivados del petróleo, su uso actual está muy limitado debido a su alto coste de producción. Sin embargo, la continua subida de los precios del petróleo y la futura disminución de las reservas, junto con las esperables mejoras en los procesos de obtención de PHAs, posibilitarán que en un futuro próximo estos bioplásticos puedan ser una alternativa real a los plásticos derivados del petróleo.

El PHA más sencillo de producir, el PHB, es un material relativamente rígido y quebradizo, con un punto de fusión que se encuentra ligeramente por debajo de su temperatura de descomposición térmica. Este poliéster termoplástico se produce mediante biosíntesis en una fermentación bacteriológica, producida en medio acuoso a unos 35°C, usando azúcar como materia prima. Tras esta fermentación se obtienen unos 100 kg de PHB por m³ de medio fermentado. Es un biopolímero que se puede encontrar en todos los organismos vivos. El PHB es similar en sus propiedades al polipropileno (PP), tiene buena resistencia a la humedad y funciona como barrera aromática. El PHB sintetizado desde ácido polihidroxitúterico puro es relativamente rígido y frágil, aunque también varía la elasticidad con derivados del ácido pentanoico (valerianatos).

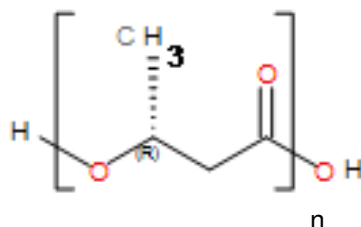


Figura 13. Estructura monomérica básica del poli-(R)-3-hidroxitúterato (PHB).

El PHB se caracteriza por ser un poliéster altamente cristalino, con una temperatura de fusión en torno a los 180° C, alta fragilidad y con un grado de degradación lento. El grado de cristalinidad así como el punto de fusión se pueden modificar con la adición de hidroxialcanoatos en las cadenas de PHB, como por ejemplo el β -hidroxivalerato HV.

Los primeros conocimientos del PHB aparecieron de la mano de Lemoigne en 1923, fue él quien lo caracterizó químicamente, dando a conocer que el PHB estaba relacionado con la esporulación (reproducción asexual por medio de esporas) de algunos bacilos. Tiene un comportamiento óptimo frente a la luz ultravioleta. El PHB hasta la actualidad ha tenido un mercado muy reducido, utilizado para cumplir la legislación medioambiental por su biodegradabilidad, en otros países. Actualmente ha sido empleado en bolsas biodegradables, films de embalaje, platos y cubiertos, y en recubrimientos. Como ejemplo, cabe nombrar la empresa Wella, conocida en todo el mundo por la fabricación de productos capilares, que lo utiliza para los envases de champú y sus derivados. [Pachekoski, W.M. et al. 2009; Wrobel, M. et al. 2004]

3.2.3. POLÍMEROS SINTETIZADOS QUÍMICAMENTE DE FORMA CONVENCIONAL PERO CUYOS MONÓMEROS SON DE PROCEDENCIA NATURAL O BIO.

Este tipo de polímeros está en auge, cada vez hay más demanda, debido al origen de las materias primas utilizadas para su obtención. Estas materias primas son naturales, biodegradables, compostables y renovables. El más importante de esta familia de biopolímeros es el denominado ácido poliláctico o PLA, y que es el segundo bioplástico producido a gran escala después del almidón. El Poli(ácido láctico) es un poliéster formado al 100% de materias primas renovables, que se produce a partir de ácido láctico.

El ácido láctico se produce por fermentación anaerobia de sustratos que contengan carbono, ya sean puros (glucosa, lactosa, etc.) o impuros (almidón, melazas, etc.) con microorganismos tales como bacterias del tipo *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Lactococcus* y *Streptococcus* o ciertos hongos tales como *Rhizopus Oryzae*. Industrialmente se utiliza la sacarosa, proveniente del azúcar de caña y de la remolacha azucarera, que junto con la glucosa, son los más utilizados.

La síntesis de PLA ha sido objeto de numerosas investigaciones desde hace más de 150 años pero, debido a la inestabilidad del PLA en condiciones húmedas, no se

encontraron aplicaciones inmediatas y no fue hasta los años 60 cuando se demostró su utilidad en aplicaciones biomédicas en hilos de sutura, clavos empleados en la recomposición de fracturas óseas, como soporte de ciertos medicamentos. En todas esas aplicaciones, la biocompatibilidad del polímero (es decir, su no rechazo por parte del organismo humano) y su biodegradabilidad en el tiempo han sido los parámetros claves. [Agarwal, B.J. and Bhattacharya, S.D. 2010; Nyambo, C. et al. 2010; Raj, G. et al. 2009]

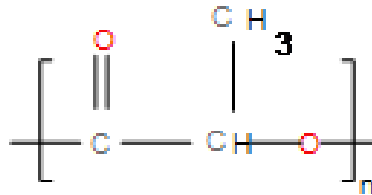


Figura 14. Fórmula general PLA [Averous, L. 2004]

Sus propiedades mecánicas son buenas en comparación con otros polímeros termoplásticos. El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación, sin embargo esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización (por ejemplo plastificantes). Puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Puede además ser formulado para dar una variedad de resistencias. Tiene baja resistencia al impacto comparado con el PVC no plastificado. La dureza, rigidez, resistencia al impacto y elasticidad, propiedades importantes en aplicaciones para botellas de bebidas, son similares a la del PET. Si se dobla o arruga, el PLA orientado puede mantener la forma adquirida, propiedad del papel que son difíciles de conseguir en un plástico. Estas propiedades, junto con su alto módulo de flexión y transparencia son comparables a las del celofán. Presenta buenas propiedades barrera frente a olores y sabores. Tiene también alta resistencia a grasas y aceites por lo que es apropiado para el envasado de aceites. También, para envasar productos secos y perecederos, como vegetales y productos de panadería. No es adecuado para el envasado de bebidas carbonatadas y otros líquidos por su permeabilidad al oxígeno, dióxido de carbono y agua. En comparación con polímeros de almidón, el PLA presenta mejores propiedades barrera frente a la humedad mientras que las de barrera a los gases son inferiores. Tiene una buena resistencia a la radiación UV, en contraste con los polímeros aromáticos tales como el PET. La aplicación más prometedora del PLA es en envases para alimentos y producción de películas para la protección de cultivos, es ampliamente utilizado para la producción de hilo para sutura, implantes, cápsulas para la liberación lenta de fármacos, prótesis, etc.

El problema de este material, es que es más caro que los plásticos convencionales existentes actualmente en el mercado. Debido a que este es precisamente el biopolímero que se va a utilizar en el presente trabajo de investigación, en el siguiente apartado (4) se desarrolla con más detalle.

El ácido poliglicólico (PGA) es otro de los polímeros termoplásticos biodegradables. Se obtiene a partir de la condensación del ácido glicólico o por polimerización. Las fuentes naturales de ácido glicólico son el azúcar de caña molida, la remolacha, la piña, la papaya, las alcachofas y la uva. Las fuentes vegetales contienen entre 0,45 a 7,4 mg de ácido glicólico por 100 g de materia fresca. El té, el café, los zumos de frutas y jugos de diversas plantas pueden contener de 5 a 7 mg por 100 ml. Este polímero apareció en 1954 pero su uso fue limitado por su inestabilidad hidrolítica y su fácil degradación. Hoy en día sus aplicaciones en el campo biomédico están en aumento, sobre todo hilo de sutura que es absorbido por el cuerpo, sin ninguna consecuencia. En 1962 la marca Dexon comercializó el primer hilo de sutura reabsorbible por el cuerpo hecho con PGA. El PGA junto el ácido poliláctico, se han utilizado para implantes médicos.

Mediante la dimerización del ácido glicólico se obtiene el monómero, el cual polimeriza por apertura de anillo produciendo un material de alto peso molecular y con un porcentaje de monómero residual comprendido entre el 1% y el 3 %, Figura 5. [Averous, L. 2004]

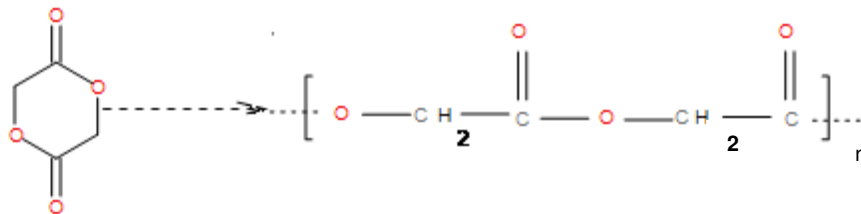


Figura 15. Síntesis del poli (ácido glicólico) (PGA)

El ácido poliglicólico es un material resistente, duro que no se deshilacha, proporcionando un nudo seguro a la hora de realizar las suturas médicas. [Averous, L. 2004]

3.2.4. POLÍMEROS SINTETIZADOS QUÍMICAMENTE DE FORMA CONVENCIONAL CUYOS MONÓMEROS SON DE PROCEDENCIA PETROQUÍMICA.

Una gran variedad de polímeros biodegradables se obtienen a partir de monómeros sintéticos o de origen petroquímico mediante síntesis química tradicional. En función de sus estructuras químicas están las caprolactonas PCL, poliesteramidas PEA y copoliésteres aromáticos o alifáticos, todos ellos se caracterizan por ser blandos a temperatura ambiente, Figura 16. [Averous, L. 2004]

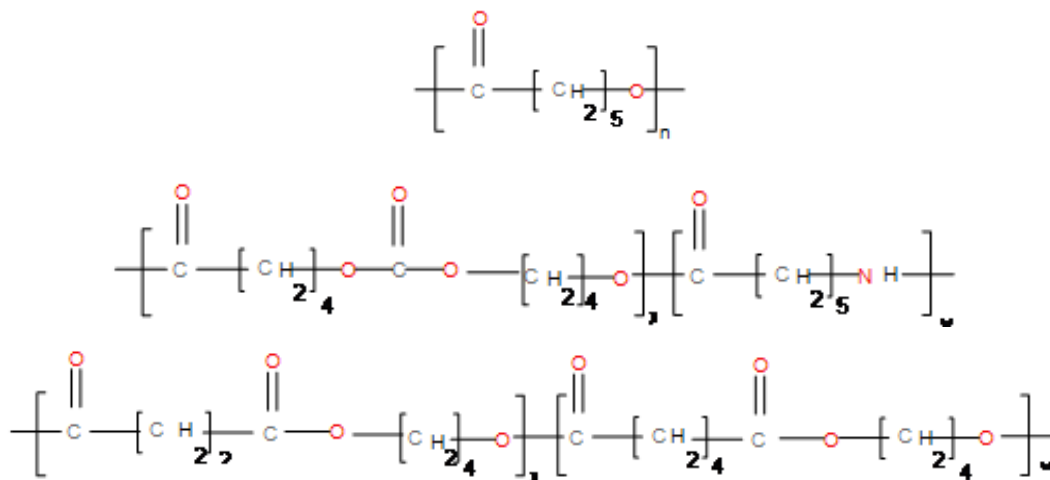


Figura 16. Estructura química de la Policaprolactona, Poliesteramida y Copoliéster alifático.

La caprolactona PCL es un polímero semicristalino biodegradable con una temperatura de transición vítrea muy baja -61°C y un también bajo punto de fusión de 65°C . Se forma a partir de la polimerización de ϵ -caprolactona y con un catalizador de aluminio. Se utilizada para mejorar las propiedades las resinas, como aditivo. Se puede mezclar como aditivo plastificante sólido en el PVC, en aplicaciones de poliuretanos, y con almidón para mejor su biodegradabilidad y hacer el material más económico. Su aplicación al igual que el PGA es como hilo de sutura por su carácter biodegradable, como portador de medicamentos, material blando compostable para envases, etc. La degradación de este material dura entre 2 y 4 años, en este proceso primero se produce una ruptura de cadenas que disminuyen de peso y después son eliminadas por el propio cuerpo. Algunas empresas ya lo comercializan bajo distintas designaciones como CAPA® (Solvay) TONE® (Union Carbide) y CELGREEN® (Daicel) [Averous, L. 2004]

La poliesteramida PEA industrialmente se obtiene por copolicondensación de monómeros de poliamida (PA 6 o PA 6-6) con ácido adípico. Comercialmente Bayer ha desarrollado un producto denominado Bak®. Se trata de un polímero con alto comportamiento polar por su estructura por lo que presenta buena compatibilidad con otros polímeros, pero también presenta alta permeabilidad al agua. [Averous, L. 2004]

Además se han desarrollado un buen número de estructuras de copoliésteres alifáticos y aromáticos de carácter biodegradable a partir de sustancias de origen petroquímico. Generalmente se obtienen por combinaciones de dioles, como el 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, o 1,4- butanodiol, con ácidos dicarboxílicos, como el ácido adípico, sebácico o succínico.

El poli(tereftalato de trimetilenglicol) (PTT), es un poliéster aromático lineal producido por la policondensación de 1,3-propanodiol (PDO) con ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo. Tradicionalmente, el diol y el diácido utilizados para su fabricación procedían de la industria petroquímica, el PTT fue sintetizado y patentado por primera vez en 1941. A finales de los años 1960, Shell intentó su comercialización sin éxito debido al alto coste del PDO, que en aquellos años se fabricaba por hidratación de la acroleína. Sin embargo, a principios de los años 1990 desarrolló una novedosa forma de obtener PDO a través de un proceso continuo de hidroformilación de óxido de etileno con nuevos catalizadores, lo que en 1999 le permitió la comercialización de PTT bajo el nombre comercial de Corterra® (Shell).

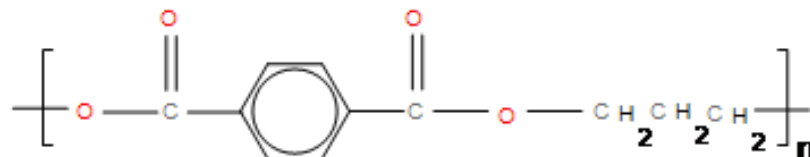


Figura 17. Estructura Química del PTT.

Las aplicaciones desarrolladas para el PTT son principalmente en el campo de las fibras (textiles, alfombras, ropa) y películas para el sector de embalajes. Se espera que el PTT pueda sustituir al PET en gran medida en algunas aplicaciones de fibras así como en varias películas de embalaje y en otros artículos como películas de rayos X.

El Poli(tereftalato de butilenglicol) PBT es un poliéster aromático lineal producido por la transesterificación y policondensación de tereftalato de dimetilo (DMT) con 1,4-butanodiol, aunque también puede producirse a partir de ácido tereftálico purificado y BDO (1,4-butanodiol). Los procesos convencionales para sintetizar DBO usan materias primas procedentes de la industria petroquímica. El PBT es un poliéster semicristalino, similar en su composición y propiedades al PET y al PTT. La

cristalinidad le confiere buena resistencia, solidez y resistencia a la fluencia en los productos terminados. Estas propiedades son algo inferiores a las del PET, es un material un poco más blando, pero sin embargo su resistencia al impacto es superior y su resistencia química similar. Debido a que cristaliza más rápido que el PET es preferido para moldeo de piezas industriales. Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y al hecho de convertirse fácilmente en resistente a la llama, sus aplicaciones se centran fundamentalmente en los sectores eléctrico y automovilístico. El Poli(succinato de butilenglicol), PBS (Showa Highpolymer, Japan) es un poliéster biodegradable con propiedades similares al PET. Sus propiedades mecánicas son excelentes y puede procesarse mediante técnicas convencionales en el intervalo de temperatura de 160-200°C. El PBS se produce normalmente mediante la polimerización por condensación de ácido succínico y 1,4-butanodiol (BDO). Este poliéster termoplástico, puede ser tan blando como el polietileno o tan duro como el polipropileno mediante la incorporación de rellenos.

4. ÁCIDO POLILÁCTICO, PLA

4.1. OBTENCIÓN DEL PLA

Como se ha visto anteriormente, en el apartado correspondiente a polímeros sintetizados químicamente de forma convencional pero cuyos monómeros son de procedencia natural o bio, los denominados PLA o ácido poliláctico, son una alternativa sostenible muy interesante respecto a los polímeros procedentes de derivados petroquímicos. El PLA es un biopolímero obtenido por la fermentación microbiana de materias naturales ricas en azúcares, celulosa y almidón, mediante la polimerización. Desde el punto de vista de la estructura de la molécula química, el PLA puede presentar tres isómeros distintos: poli (L-láctido) (PLLA), poli (D-láctido) (PDLA), y poli (DL-láctido) o mesoláctico (PDLLA), Figura 18.

La molécula precursora o monómero del ácido poliláctico es el ácido láctico o ácido 2-hidroxiopropanoico, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$. Se trata del ácido carboxílico más simple con un átomo de carbono asimétrico. El ácido láctico puede obtenerse por síntesis química o mediante fermentación anaeróbica de sustratos orgánicos con microorganismos.

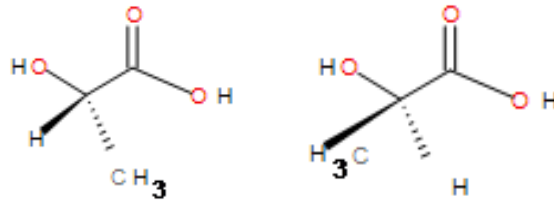


Figura 18. Estructura química del ácido láctico con sus isómeros D y L (D= posición derecha del grupo ácido; L= posición izquierda del grupo ácido en la molécula).

La síntesis química del ácido láctico es un proceso de hidrólisis del lactonitrilo mediante ácidos fuertes, que proporcionan una mezcla racémica de los isómeros D- y L- del ácido láctico.

Otras posibles vías de síntesis química son las reacciones de degradación catalizada de azúcares; oxidación del propilenglicol; reacción de acetaldehído, monóxido de carbono y agua a temperaturas y presiones elevadas; hidrólisis del ácido cloropropiónico y la oxidación del propileno con ácido nítrico. El creciente interés observado en el desarrollo de procesos de producción basados en vías fermentativas del ácido láctico, se debe a las perspectivas de utilización de recursos renovables en lugar de productos de origen petroquímicos. La obtención de ácido láctico por vía biotecnológica ofrece varias ventajas en comparación con la síntesis química, como son el bajo coste de los sustratos o materias primas, la baja temperatura de proceso que se requiere y el bajo consumo energético. Las principales fuentes microbianas utilizadas para la obtención del ácido láctico son las bacterias del ácido láctico (LAB) y algunos hongos filamentosos. Las cepas, que sobre todo forman el isómero L-, son lactobacilos amylophilus, lactobacilos bavaricus, lactobacilos casei, lactobacilos maltaromicus, y lactobacilos salivarius. Las cepas como lactobacilos delbrueckii, lactobacilos jensenii, o lactobacilos acidophilus forman el isómero D-, o mezclas de ambos.

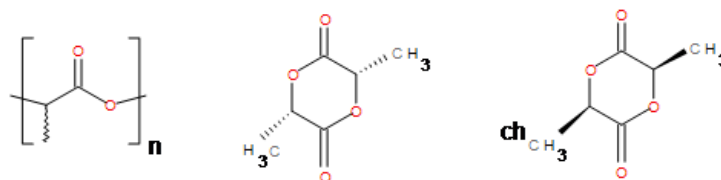


Figura 19. Monómero básico del ácido láctico. [Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]

La principal fuente de carbono para la alimentación de la producción microbiana de ácido láctico puede ser azúcar puro como la glucosa, sacarosa, lactosa, etc. o azúcar que contienen sustancias como las melazas, suero de leche, caña de azúcar y yuca,

sustancias que contienen almidón como la patata, tapioca, trigo, cebada, etc. Estos diferentes agro-productos o agro-residuos son materias primas más baratas que los azúcares refinados, para la producción de ácido láctico. Algunos estudios más recientes ponen de manifiesto la posibilidad de fermentación de subproductos o residuos agrarios sólidos para la obtención del ácido láctico como almidón de maíz, lignocelulosa/hemicelulosa hidrolizada, cáscara de semilla de algodón, alcachofas, mazorca y tallo de maíz, melaza de remolacha, salvado de trigo, harina de centeno, sorgo dulce, almidón de cebada, celulosa, residuos de procesamiento de zanahoria, etc. [Gupta, B. et al. 2007; John, M.J. et al. 2007; Lasprilla, A.J.R. et al. 2012; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Vink, E.T.H. et al. 2003]

Industrialmente se utilizan sacarosa refinada y glucosa que es fermentada por bacterias o microorganismos. El más empleado en los procesos industriales es el *Lactobacillus delbrueckii* ya que crece a unas temperaturas entre 45 y 62°C reduciendo así los gastos energéticos de enfriamiento y esterilización, y además consume toda la glucosa. En estos procesos se suele mezclar la glucosa con carbonato cálcico, fosfato de amonio y levadura. El proceso de fermentación se realiza con la mezcla agitada sin aireación para neutralizar el ácido que se forma, y dura entre 2 y 4 días para consumir todo el azúcar de la glucosa. Después del proceso de fermentación se obtiene el lactato de calcio, que por la adición de ácido sulfúrico y tras un proceso de separación y purificación, permite la obtención del ácido láctico. Los principales fabricantes de ácido láctico por fermentación son NatureWorks LLC, Purac (Países Bajos), Galáctica (Bélgica), Cargill (EEUU) y varias empresas chinas.

La propia estructura química de la molécula de ácido láctico que se observa en la Figura 20, pone de manifiesto la presencia de un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carboxilo (-COOH) que harán posible la reacción de polimerización por condensación para obtener estructuras tipo poliéster. Este tipo de polimerización del ácido láctico es muy lenta además de producir agua como producto de la condensación y cadenas poliméricas de bajo peso molecular. Para poder conseguir un polímero de alto peso molecular se han desarrollado dos procesos alternativos de polimerización a partir del monómero de ácido láctico. El primero es el denominado proceso indirecto vía lactido y cuyo polímero obtenido se llama poliláctico. El segundo es el proceso directo por policondensación cuyo polímero obtenido es el ácido poliláctico, pero aunque haya diferencias en el tipo de reacción para su obtención los dos polímeros así obtenidos se clasifican genéricamente como PLA.

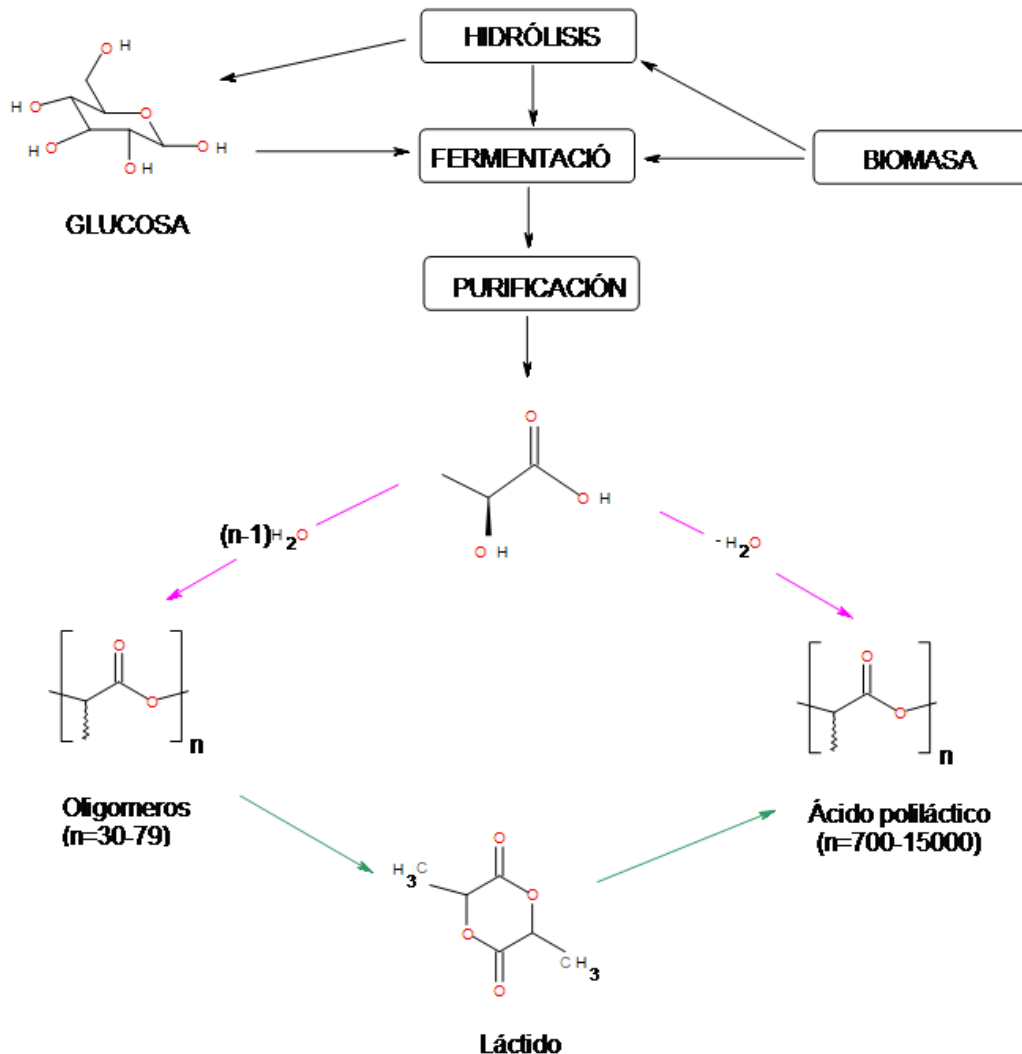


Figura 20. Esquema de obtención del Láctido.

La primera vía es un proceso continuo por apertura de anillo del láctido. La condensación del ácido láctico acuoso produce un prepolímero de bajo peso molecular. Este se despolimeriza aumentando la temperatura de policondensación, bajando la presión y utilizando un catalizador organometálico, resultando en una mezcla de estereoisómeros $-L$ y $-D$ de láctido. Esta mezcla es purificada por destilación al vacío, puesto que su composición determina las propiedades del producto final. Por último el polímero de alto peso molecular se produce por polimerización catalítica por apertura del anillo del diláctido. La polimerización de la mezcla de láctido $-L$ y $-D$ produce un polímero poli-DL-láctico de naturaleza amorfa. La utilización de catalizadores específicos puede permitir cierta cristalinidad de la

estructura polimérica PLA heterotáctico. Este grado de cristalinidad, y por tanto ciertas propiedades el material, es controlado por la proporciones de isómeros –D y –L. [Vink, E.T.H. et al. 2003]

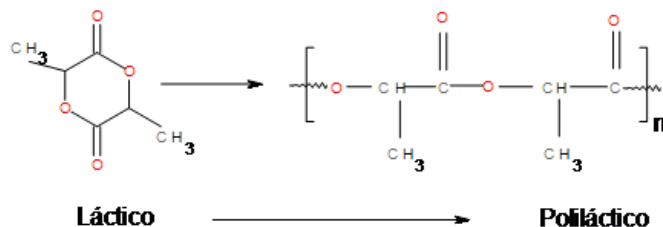


Figura 21. Síntesis del ácido poliláctico.

Desde el punto de vista industrial, este proceso de obtención del PLA ha sido desarrollado y patentado por Cargill Dow LLC, obteniendo un polímero biodegradable económicamente viable y en un proceso continuo. Este proceso se inicia con la obtención de un pre-polímero de PLA mediante una reacción de condensación del ácido láctico acuoso. Mediante un catalizador de estaño se obtiene una mezcla de esteroisómeros láctidos que es purificada por destilación al vacío. Mediante una reacción de apertura de anillo del PLA fundido y con un catalizador de estaño, se obtiene el polímero de alto peso molecular PLA, eliminando por completo el uso de disolventes que incrementan los costes y que son perjudiciales para el medio ambiente. [Drumright, R.E. et al. 2000; John, M.J. et al. 2007; Madhavan Nampootheri, K. et al. 2010; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

En este caso, en lugar de maíz derivado de la dextrosa, la materia prima principal son los residuos de la cosecha (tallos, paja, cáscaras y hojas) del maíz u otros cultivos.

La celulosa y la hemicelulosa se convierten en azúcares de fermentación mediante bio-refinería. La lignina restante se quema o se gasifica produciendo vapor y proporcionando energía térmica en los distintos procesos de conversión. El proceso de producción de ácido láctico está más optimizado aumentando el rendimiento y reduciendo el consumo de materia prima.

En lugar de utilizar energía eléctrica, se utiliza energía eólica, optimizando la eficiencia energética de las instalaciones de láctido y del polímero. Todas estas mejoras conllevan una bajada de materias primas y de los combustibles fósiles, así como la reducción de emisiones a la atmósfera, las emisiones de agua y la producción de residuos sólidos, Figura 22.

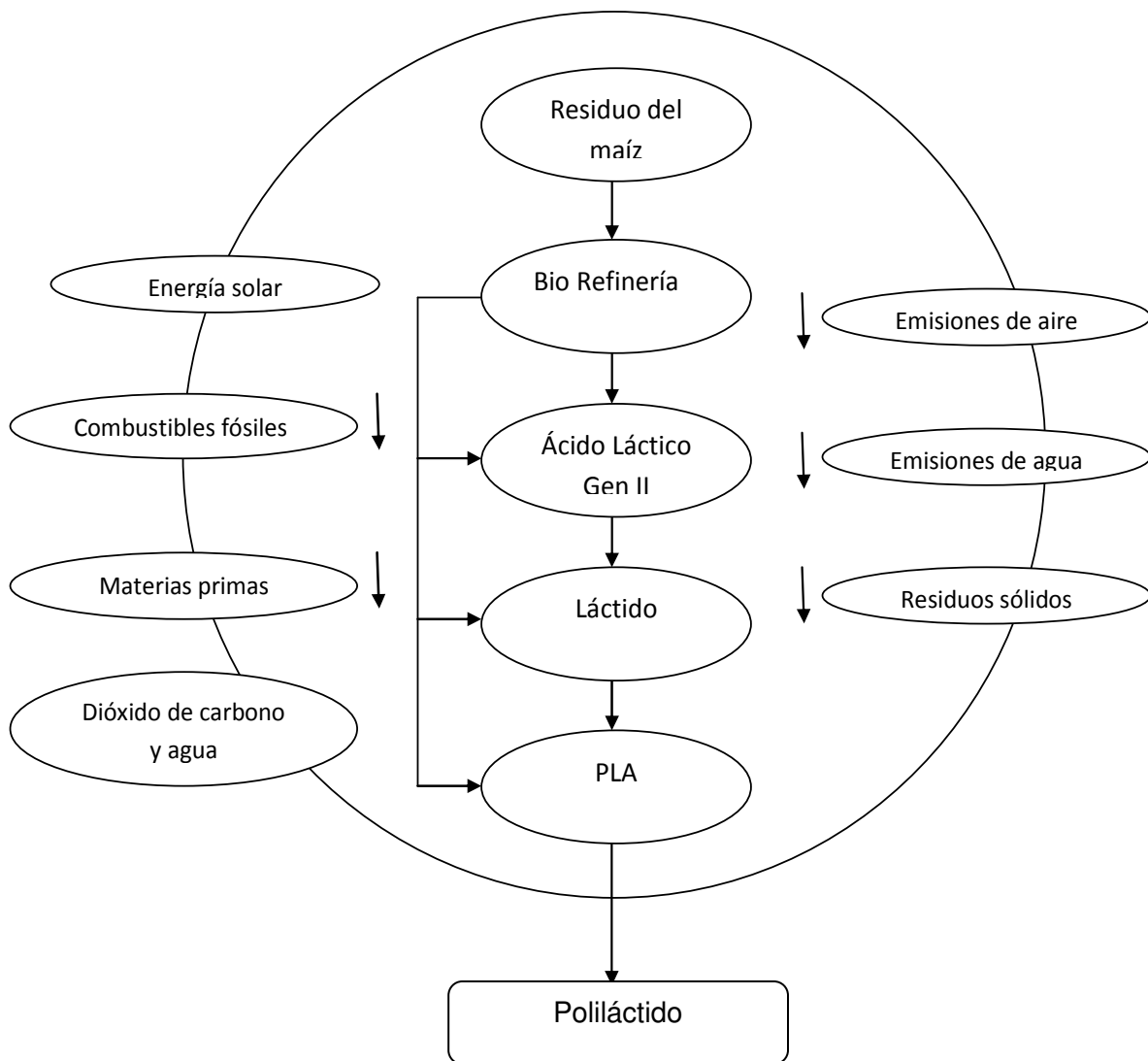


Figura 22. Sistema para la producción de PLA con materia prima de biomasa y entrada de la energía eólica.

Este proceso de producción optimizado por Cargill, supone un menor uso de energías procedentes de recursos fósiles para la producción del PLA. Concretamente supone una disminución de entre un 25-55% menos de energía procedente del petróleo en comparación con la utilizada para la obtención de polímeros tradicionales, según la APME (Plastics Manufacturers in Europe) y por lo tanto menor nivel de emisiones a la atmósfera. El bajo consumo energético en la producción del polímero también le añade ventajas al coste final del mismo al reducir su precio. Esta es la razón, junto con la utilización de biomasa como materia prima, de que el “ciclo de vida” desarrollado por Cargill sea óptimo desde el punto de vista de las estrategias medioambientales y de sostenibilidad. [Rasal, R.M. and Hirt, D.E. 2009; Rasal, R.M. et al. 2010; Vink, E.T.H. et al. 2003]

El segundo tipo de proceso para la obtención del PLA es el utilizado por Mitsui Chem. En este caso, el ácido láctico es directamente policondensado en polímeros de alto peso molecular, mediante un control perfecto sobre las cantidades de ácido láctico, agua y ácido poliláctico en un solvente orgánico. La desventaja que presenta este proceso desde el punto de vista de su aplicabilidad y optimización en producciones industriales en continuo, es el encarecimiento que supone el uso de solventes de naturaleza orgánica y petroquímica, y su efecto negativo desde el punto de vista medioambiental. [Drumright, R.E. et al. 2000]

Con el fin de reducir los costes de producción del ácido poliláctico se puede realizar una síntesis del PLA con polimerización directa en vacío sin catálisis, ni solventes ni iniciadores. Donde la temperatura de polimerización oscila entre 150-250°C, y el peso molecular obtenido es de 90 kDa a 200°C después de 89 horas al vacío. Por encima de 200°C el polímero se degrada. [Achmad, F. et al. 2009]

Los polímeros basados en ácido láctico (PLA) son polímeros prometedores hechos a partir de recursos renovables [Auras, R. et al. 2004]. El PLA se obtiene mediante un proceso de polimerización diferente incluyendo: policondensación, el anillo de polimerización por apertura y métodos directos como la deshidratación y la polimerización enzimática azeotópica. [Garlotta, D. 2001] Actualmente, las técnicas de producción más utilizadas son la polimerización directa y apertura del anillo de polimerización.

La policondensación incluye solución de policondensación por fundición que es la menos costosa en precio. Pero es muy difícil de obtener un polímero de alto peso molecular libre de disolventes. En policondensación directa, se utilizan disolventes y catalizadores y altas temperaturas para la eliminación del agua producida en la condensación. [Auras, R. et al. 2004]

El polímero resultante es de bajo peso molecular para material intermedio, y puede ser utilizado como está, o junto con isocianatos, epóxidos o peróxido para producir una gama de pesos moleculares [Achmad, F. et al. 2009; Gupta, B. et al. 2007] la síntesis de PLA se describe por polimerización directa sin catalizadores, disolventes e iniciadores de la variación de la temperatura 150 a 250 ° C y la presión de presión ambiente hasta vacío durante 96 h. La Mitsui Toatsu Chemical Company ha polimerizado poli-DL-láctico (PDLLA) utilizando una policondensación con solución directa, en los cuales el ácido láctico, los catalizadores, y el disolvente orgánico con elevado punto de ebullición se mezclan en un reactor. El producto resultante tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 300.000. [Chen, H.L. et al. 2009] Achmad, F. et al. 2009; Gupta, B. et al. 2007

El método de policondensación produce oligómeros con pesos moleculares de varias decenas de miles. También pueden ocurrir otras reacciones colaterales, como la transesterificación, obteniendo estructuras de anillo como el lactido. Estas reacciones

secundarias tienen una influencia negativa sobre las propiedades del polímero final. La producción de subproductos no puede evitarse, pero se puede controlar usando diferentes catalizadores y agentes de funcionalización, y variando las condiciones de polimerización. La condensación directa del ácido láctico se lleva a cabo en tres etapas: por eliminación del agua libre, el oligómero de policondensación y fundir la condensación de alto peso molecular del PLA. En las etapas primera y tercera, la eliminación del agua es el paso determinante de la velocidad. Para el segundo, la reacción química, depende del catalizador utilizado. La policondensación directa de ácido láctico no se aplica a gran escala, debido a la competencia de la reacción de formación de lactido y la degradación del proceso. [Auras, R. et al. 2004; Dutkiewicz, S. et al. 2003; Mehta, R. et al. 2005]

En la policondensación secuencial de fusión / estado sólido, además de los 3 pasos mencionados se utiliza una nueva etapa. En la cuarta etapa, el PLA se enfría por debajo de su temperatura de fusión, seguido por la formación de partículas, y luego se somete a un proceso de cristalización. Para obtener polímeros de ácido láctico con alto peso molecular se utiliza el método de policondensación. Este método consiste en tratar los polímeros con extendedores de cadena que unen el prepolímero de bajo peso molecular con un polímero de alto peso molecular, obteniendo un polímero con un peso molecular (M_v) de 27500 g/mol después de 40 min de extensión de cadena a 180°C usando 1,6-hexametileno diisocianato como el extensor de cadena. Polimerización por apertura de anillo (ROP) es la vía más común para obtener un alto peso molecular. Este proceso se produce por apertura del anillo del ácido láctico cíclico atenuado en presencia de catalizador. El proceso consiste en tres pasos: policondensación, despolimerización y el anillo de apertura de polimerización. [Auras, R. et al. 2004; Fukushima, K. and Kimura, Y. 2008; Gu, S. et al. 2008]

Esta ruta requiere etapas adicionales de purificación que son caras y complicadas. El catalizador de apertura del anillo de polimerización puede controlar el peso molecular del PLA. [Kim, E.J. et al. 2009] Es posible controlar la relación y la secuencia de D y unidades de ácido L-láctico en el polímero final mediante el control de tiempo de residencia y temperaturas en combinación con el tipo de catalizador y la concentración. [Gupta, B. et al. 2007]

Por otro lado, la polimerización con apertura del anillo de lactido se puede llevar a cabo en estado fundido, a granel, o en solución y por catiónico, aniónico, e inserción-coordinación mecanismos dependiendo del catalizador. Han sido probados varios tipos de iniciadores con éxito, pero se prefiere el octoato estanoico porque proporciona una

reacción de alta tasa, alto nivel de conversión, y altos pesos moleculares, incluso bajo más suaves condiciones de polimerización.

Un método directo para la síntesis del PLA con alto peso molecular es la deshidratación azeotrópica. En este caso, la eliminación del agua se realiza de forma fácil obteniendo PLA de alto peso molecular se obtuvo el PLA de peso molecular de 33.000 mediante la deshidratación azeotrópica a 138 ° C durante 48-72 h utilizando como un agente de secado tamiz amolecular y como disolvente m-xileno. [Auras, R. et al. 2004; Garlotta, D. 2001; Mehta, R. et al. 2005]

La polimerización enzimática surge como una de las alternativas más viable y es un método respetuoso con el medioambiente llevándose a cabo en condiciones suaves. Esta metodología puede proporcionar un control adecuado del proceso de polimerización [Chanfreau, S. et al. 2010; Chen, H.L. et al. 2009]. Se describe la síntesis enzimática de poli-L-láctida utilizando un líquido iónico (1-hexil-3-etilimidazoliumhexafluorofosfato) mediada por la enzima lipasa B de *Cándida antártica* (Novozyme435). El mejor rendimiento de PLLA (63%) se obtiene a 90 °C con una peso molecular (M_n) de 37,89103 g / mol.

4.2. PROPIEDADES DEL PLA

La formación de las cadenas poliméricas del PLA presentan una estructura en forma de hélice, con una celda unidad de tipo ortorrómbico cuyos parámetros reticulares son $a= 10,34-10,7 \text{ \AA}$; $b= 5,97-6,45 \text{ \AA}$; $c= 27,8-28,8 \text{ \AA}$. Las propiedades generales que presenta este polímero dependen de muchos factores como son los isómeros presentes, condiciones de procesado y peso molecular. En general, el PLA es un termoplástico transparente e incoloro y similar en muchos aspecto al poliestireno, y puede ser procesado utilizando los mismos procesos de conformado de los polímeros tradicionales, principalmente en forma de film y de fibra. El PLA puede ser tan blando como el polietileno o tan duro como el acrílico, flexible como un elastómero o rígido como el poliestireno. La resistencia del material puede variar dependiendo de su formulación, de forma general presenta un módulo de tensión aproximado de 3 GPa con una tensión de rotura de alrededor de 50-70 MPa; un módulo de flexión aproximado de 5 GPa con una resistencia a flexión de 100 MPa; y un alargamiento a la rotura variable entre 2-100%. Tiene propiedades de interés como la suavidad, el desgaste o la resistencia al rayado, además es estable frente a los rayos ultravioleta.

[Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Ou, X. and Cakmak, M. 2008; Ou, X. and Cakmak, M. 2010; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

En general el PLA presenta mejor procesabilidad que otros biopolímeros como los polihidroxicanoatos, polietilenglicol, policaprolactona, etc. Investigaciones recientes analizan su aplicabilidad en procesos de conformado como extrusión, inyección, soplado, termoconformado, espumado, hilado y como materiales compuestos. [Kanev, D. et al. 2007; Lim, L.T. et al. 2008; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Rasal, R.M. et al. 2010] En la actualidad se pretende mejorar el rendimiento mecánico del PLA en los moldes de inyección controlando la cristalinidad. La utilización del PLA es limitada en el campo de la inyección porque tiene un proceso lento de cristalización si lo comparamos con otros termoplásticos tradicionales de origen petroquímico. [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010]

El ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropiónico, se forma en dos isómeros ópticos –L y –D, y dependiendo de la proporción de ambos, el comportamiento del material es distinto, lo que justifica que se disponga de PLA's con un amplio rango de propiedades. En general, el término "ácido poliláctico o PLA" se refiere a la familia de polímeros que incluyen al ácido L-poliláctico puro PLLA, ácido D-poliláctico puro PDLA y ácido L,D-poliláctico PDLLA. El isómero L- constituye la principal fracción del PLA que procede de fuentes renovables. Tanto la estequiometría como la historia térmica influyen directamente sobre la cristalinidad del PLA, y por lo tanto sobre sus propiedades. Un PLA con contenidos superiores al 90% de PLLA es cristalino, y con cantidades menores es amorfo. La temperatura de fusión, T_m , y la de transición vítrea, T_g , disminuye al disminuir el contenido en PLLA. Las características físicas como la densidad, capacidad calorífica, propiedades reológicas y mecánicas dependen de las estructuras del polímero. [Carrasco, F. et al. 2010; Jahno, V.D. et al. 2007; Lasprilla, A.J.R. et al. 2012]

El PLA con estructura amorfa es bastante frágil pero presenta buena resistencia y rigidez. El módulo de flexión y de tracción del PLA es mayor que el del polietileno de alta densidad, polipropileno y poliestireno, pero la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura es mucho menor que la de estos mismos polímeros. La polimerización del L-láctido da lugar a Poli-L-láctido PLLA con una cristalinidad de alrededor del 37%, entre 50° y 80°C de temperatura de transición vítrea T_g y entre 173-178°C de temperatura de fusión, y un módulo de tensión de 2,7-16 MPa. Estas temperaturas características pueden aumentar al mezclar PLLA con PDLA. Debido a la regularidad de la cadena polimérica los PLLA y PDLA son polímeros semicristalinos. La estabilidad térmica es máxima para mezclas del 50% de cada uno de los isómeros –L y –D. La formación de la esferulitas en el PLA es muy lenta, y cristaliza con enfriamientos lentos desde temperaturas superiores a T_g o bajo tensión. La densidad del PLLA amorfo es de 1,25 g/m³ y de 1,43 g/m³ para el PLLA cristalino. El PDLA

actúa como agente nucleante favoreciendo la cristalización del polímero. [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; Lim, L.T. et al. 2008; Yu, L. et al. 2008]

Tabla 1. Propiedades de los derivados del PLA.

Copolímero	Temperatura de	
	Transición vítrea (°C)	Temperatura de fusión (°C)
100/0(L/D,L)-PLA	63	178
95/5(L/D,L)-PLA	59	164
90/10(L/D,L)-PLA	56	150
85/15(L/D,L)-PLA	56	140
80/20(L/D,L)-PLA	56	125

El PLA comercial es un copolímero de ácido poli-L-láctico PLLA y ácido poli-D-láctico PDLA. Los PLA con contenidos en isómero –L por encima del 90% tienden a ser cristalinos pero presentan peores propiedades ópticas que los que tienen estructuras amorfas. Además, la temperatura de fusión, de transición vítrea y la cristalinidad disminuyen con la disminución de contenido de isómero –L, Tabla 1. Las resinas de PLA con contenido en isómero –D entre 4-8% son más adecuadas para procesamiento de productos por termoconformado porque su baja cristalinidad facilita su procesamiento.

De la misma forma que la mayoría de los termoplásticos de origen petroquímico, los PLA son solubles en disolventes orgánicos como el dioxano, acetonitrilo, cloroformo, tricloroetano y ácido dicloroacético. En otro tipo de disolventes, el PLA sólo se disuelve totalmente en caliente y parcialmente en frío, como son el tolueno, acetona, piridina, xilano, dimetilformamida, etilbenceno y tetrahidrofurano. El PLA presenta insolubilidad en agua y en algunos medios base alcoholes (metanol, etanol, propilenglicol) e hidrocarburos sin sustitución, como el hexano, heptano, etc. Los coeficientes de permeabilidad del PLA a gases como CO₂, O₂, N₂ y H₂O son menores que los del poliestireno y mayores que los del polietilentereftalato. [Lasprilla, A.J.R. et al. 2012; Lim, L.T. et al. 2008; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

La propia naturaleza química de la cadena polimérica del PLA le aporta un carácter hidrofóbico con un ángulo de contacto con el agua de 80°. Para aplicaciones en medicina es una desventaja a tener en cuenta porque perjudica y retrasa el crecimiento celular y puede influir en procesos inflamatorios. [Rasal, R.M. et al. 2010]

En la tabla 2 se observan comparativamente las principales características de PLA con otros polímeros tradicionales. Estas características son en general muy similares, por lo que este biopolímero puede sustituir a polímeros de origen petroquímico de forma efectiva.

Tabla 2. Propiedades generales de distintos materiales.

PROPIEDADES	PP	PE	PET	PLA
DENSIDAD	0,88 - 1,7 g/m ³	0,52 - 0,62 g/m ³	1,16 - 1,40 g/m ³	1,25 - 1,43 g/m ³
VISCOSIDAD	80-500000 cp a 180 °C	32000- 200000 cp a 190 °C	-----	-----
DUREZA SHORE D	40 - 83	55 - 76	85-87	-----
TENSIÓN DE ROTURA	12 - 369 MPa	10 - 43 MPa	44 - 62,1 MPa	50 - 70 MPa
ALARGAMIENTO A LA ROTURA	3 - 900 %	32 - 2080 %	4 - 195 %	2 - 100 %
MÓDULO ELÁSTICO	0,008 a 8,25GPa	0,565 a 1,57 GPa	1,54 a 2,20 GPa	2,7 a 3,44 GPa
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	20 - 180 MPa	13,8 - 40,7 MPa	66,2 - 114 MPa	48 MPa
TEMPERATURA DE FUSIÓN T_m	61 - 180 °C	121 - 136 °C	220 - 280 °C	173 - 180 °C
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA T_g	110 - 115 °C	112 - 117 °C	92 - 150 °C	50 - 80°C

La propiedad de biocompatibilidad del PLA es sin duda su característica más atractiva, sobre todo en lo que respecta a aplicaciones biomédicas. Este material no provoca ningún tipo de rechazo, o efecto tóxico o cancerígeno cuando se pone en contacto con células o tejidos vivos, y además, los productos de la degradación del polímero no interfieren en procesos de cicatrización de los tejidos. La Agencia de Alimentos y Medicamentos (FDA) del gobierno de EEUU responsable de la regulación de alimentos, suplementos alimenticios, medicamentos, cosméticos, aparatos médicos, productos biológicos y derivados sanguíneos, ha aprobado el PLA como apto para estos usos.

El proceso de degradación del PLA es relativamente lento en comparación con otros biopolímeros. La degradación de este material se realiza a través de la hidrólisis de los grupos éster de la cadena polimérica, pero el grado de degradación depende del grado de cristalinidad, el peso molecular, la morfología, etc. Para aplicaciones en biomedicina es importante la tasa de degradación del material, puesto que cuanto más

lenta sea mayor tiempo permanece el polímero en el tejido in vivo. La característica de degradación del PLA se asocia a los procesos de rotura de las cadenas poliméricas, y que en función de la naturaleza del propio polímero, puede ser debido a efectos térmicos, hidrólisis, acción biológica de microorganismos, fotólisis, etc. De forma general se puede decir que en los mecanismos de degradación poliméricos actúan procesos químicos, físicos y/o biológicos. En estos casos, los factores ambientales juegan un papel determinante en la degradación del polímero al actuar directamente sobre la actividad microbiana, como por ejemplo la humedad, temperatura, pH, salinidad... Otro factor a tener en cuenta en el proceso de degradación es la propia estructura del polímero, ya que de ella dependen propiedades tan importantes como la difusividad del material, porosidad, grado de reticulación, reactividad química, resistencia mecánica y térmica, peso molecular, grado de cristalinidad, etc. [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2008; Rasal, R.M. et al. 2010; Sarasa, J. et al. 2009]

Hay estudios de investigación dedicados especialmente a las posibilidades de eliminación de residuos de PLA. Estos trabajos pasan por análisis específicos de procesos de pirólisis como método alternativo de tratamiento de residuo y sustitución de combustibles fósiles; y procesos de hidrólisis del PLA ya utilizado para producir monómero (ácido L-láctico) y permitir el reciclado. Pero es más interesante la característica de biodegradabilidad que presenta el PLA como alternativa al proceso de eliminación de residuos más convencionales. A este respecto, se ha demostrado que el PLA se degrada de forma natural en contacto con el suelo, ya que los productos de su degradación hidrolítica son totalmente asimilados por microorganismos como hongos y bacterias. El proceso de biodegradación del PLA normalmente se produce por la acción de las esterasas, proteasas y lipasas procedentes de los microorganismos. Ghorpade analiza la degradación del PLA en un medio de suelo controlado: población microbiana mixta, suelo húmedo, calentamiento aeróbico,.. que permite la descomposición del polímero en dióxido de carbono y agua en menos de 90 días. [Drumright, R.E. et al. 2000; Greene, J. 2007; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Reddy, M.K. et al. 2008; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

Otros estudios centran el proceso de degradación por radiación ultravioleta o fotodegradación del PLA. La radiación ultravioleta provoca cambios en la estructura interna del polímero que provoca la enfragilización del mismo. El proceso de envejecimiento del PLA por radiación UV hace que disminuyan las propiedades mecánicas del polímero, concretamente la resistencia y la rigidez. [Belbachir, S. et al. 2010]

4.3. APLICACIONES

El PLA se utiliza ampliamente en el sector relacionado con alimentación representando prácticamente el 85% de la producción actual de este biopolímero y el 15% restante de la demanda es demandado por otros sectores industriales. Debido a las propiedades del PLA, similares a las de numerosos termoplásticos, es un material adecuado para la aplicación en el sector de envase y embalaje principalmente, como por ejemplo, envases termoconformados, tazas, recipientes, botellas, films, fibras hiladas, tejidos y alfombras, etc. Cuando se plastifica con sus propios monómeros adquiere mayor flexibilidad por lo que puede sustituir de forma óptima a otros polímeros de origen petroquímicos como el policloruro de vinilo, polietileno de baja densidad, polipropileno y poliestireno. La adición de plastificante aumenta la degradabilidad del material. Su propiedad de biodegradabilidad lo hace adecuado para aplicaciones de biopolímeros como materiales de relleno en embalajes, envases para abonos, envasado de alimentos, bolsas o cápsulas de infusiones, vajilla desechable.... En forma de film se utiliza mucho como protección hortícola para reducir el problema ambiental de los residuos, sobre todo por el gran volumen de plástico que se utiliza en este sector, además se utiliza en encapsulamiento para la liberación controlada de herbicidas. En el campo industrial tiene aplicación en el envasado de productos alimenticios como dulces, panes, bollería, refrescos, sopas, sorbetes, productos lácteos, cerveza, mermeladas, jaleas, mayonesa.... [Del Nobile, M.A. et al. 2009; Drumright, R.E. et al. 2000; Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; John, M.J. et al. 2007; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]

En la industria de la alimentación, concretamente en el envasado de alimentos perecederos se utilizan muchos envases fabricados con PLA. Es interesante en aplicaciones como films protectores de alimentos de alta respiración y corto almacenaje como los vegetales, y productos de panadería o bollería. Por el contrario un factor negativo es el alto crecimiento bacteriano a largo plazo. [Arora, A. and Padua, G.W. 2010; Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Weber, C.J. et al. 2002] La frecuente demanda de alimentos frescos ha modificado considerablemente el concepto del envase, intentado mantener las propiedades del alimento que contiene, su calidad y por supuesto la seguridad. Para ello se ha utilizado un material antimicrobiano en los envases alimenticios, junto a films de PLA. La combinación de un biopolímero y un potente bactericida forman la combinación perfecta para envases de alimentos con función anti-microbios. La acción anti bactericida trata que las bacterias de la superficie no penetren en el interior de los alimentos. [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2008; Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; Jin, T. and Zhang, H. 2008; Mascheroni, E. et al. 2010]

Para aplicaciones en prendas de ropa desechable, fundas de tapicería de usar/tirar, productos de higiene, pañales,.. también se puede utilizar el PLA en forma de fibra o de tejido sin tejer.

La mayoría de sus aplicaciones de origen estructural son sobre todo en el campo de la biomedicina: hilo de sutura, prótesis, implantes, enemas, medios para diálisis y cápsulas para liberación lenta y controlada de fármacos. Concretamente en medicina interna tiene grandes aplicaciones como refuerzo de órganos internos dañados, reconstrucción de ligamentos, tendones,... En medicina se utilizan para la fabricación de “andamios” o estructuras tridimensionales para cultivos de diferentes células para reconstruir tejidos cardiovasculares, tejidos musculares, cartílagos y otros tratamientos cardiovasculares, neurológicos y ortopédicos. También en odontología se utiliza en las prótesis dentales, en veterinaria, etc. [Gupta, B. et al. 2007; Lasprilla, A.J.R. et al. 2012; Renard, E. et al. 2007]

En la tabla 3, se resumen las principales aplicaciones del PLA en la actualidad.

Tabla 3. Segmento del negocio y aplicaciones disponibles.

SEGMENTO DE NEGOCIO	APLICACIONES DISPONIBLES
Termoconformados rígidos	bandejas y vida útil corta recipientes opacos para lácteos embalaje para electrónica artículos desechables tazas de bebidas frías
Películas orientadas biaxialmente	retractilado de productos de consumo de envases recubrimiento de caramelos y fundas para flores. ventanas de los sobres, bolsas y cartones
Botellas	envases de vida corta como el aceite y la leche
Vestir	deporte, ropa interior y moda
Telas no tejidas	textiles agrícolas y geotextiles productos de higiene (pañales e higiene femenina) toallitas trazadores de líneas de calzado mezclas con fibras naturales-cáñamo, sisal y lino

SEGMENTO DE NEGOCIO	APLICACIONES DISPONIBLES
Hogar, telas industriales e institucionales	ropa de cama, cortinas, manteles, cortinas, tejido para colchas telas de pared, tapizados
Alfombra	fibras e hilados
Relleno de fibra	almohadas edredones colchones
Espumas	Protección de espumas estructurales

4.4. COPOLÍMEROS Y MEZCLAS DE PLA

Uno de los campos de mayor interés en el desarrollo de materiales poliméricos de PLA es la obtención de mezclas o de copolímeros, con la finalidad de mejorar algunas de las propiedades del biopolímero. Una de las prioridades es el abaratamiento del producto, y para mantener su propiedad de biocompatibilidad se polimeriza el ácido láctico con ácido glicólico, obteniéndose un copolímero de aplicaciones biomédicas. Los enlaces éster del PLA sufren hidrólisis química y acción enzimática que producen la rotura de la cadena polimérica. Este tipo de producto es comercializado por Ethicon Inc (EEUU) con el nombre de VICRYL y cuya principal aplicación es para encapsulamiento de liberación controlada de fármacos. Recientemente se están utilizando plastificantes como el polietileno glicol (PEG), monoésteres de glucosa y ésteres parciales de ácidos grasos para mejorar la flexibilidad y resistencia al impacto de la PLA. [Lasprilla, A.J.R. et al. 2012; Lim, L.T. et al. 2008; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

Copolímeros de injerto de PLA con polisacáridos de cadenas con distintas longitudes y números de injertos pueden ser sintetizados utilizando trimetilsilano. Este tipo de copolímeros son adecuados para el conformado en forma de film, al presentar inferior temperatura de transición vítrea (T_g); menor temperatura de fusión, menor cristalinidad, y superiores propiedades de viscosidad en comparación de las películas de PLA. [Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]

Algunas veces se utiliza mezclas de PLA y almidón que permite reducir costes y aumentar la biodegradabilidad. Las adiciones de almidón hacen que disminuyan las tensiones de rotura y el alargamiento en la respuesta mecánica del polímero. Esta

enfragilización de la mezcla PLA-almidón puede ser mejorada con la adición de plastificantes de bajo peso molecular como el glicerol, sorbitol y citrato de trietilo. Hay que tener en cuenta que el comportamiento hidrófilo del almidón permite que los polímeros obtenidos con estas mezclas presenten mayor absorción de agua cuanto mayor sea su contenido en almidón. Este tipo de mezclas PLA-almidón (10-20%) es comercializado por Ecostar Inc (Alemania) con el nombre de Novon.

Según Madhavan, se están desarrollando actualmente estudios sobre la miscibilidad del PLA con otros de sus isómeros, con polietileno, acetato de polivinilo, polietilenglicol.... Otro tipo de aplicaciones son las de fusión en caliente (hot-melt) mediante la mezcla de PLA con PCL (ϵ -caprolactona-b-ácido láctico). Los resultados obtenidos fueron una fase amorfa de la mezcla y solo una temperatura de transición. [Lasprilla, A.J.R. et al. 2012] [Stolt, M. et al. 2004] El grupo de Södergard también estudia esta mezcla para la obtención de fibras para aplicaciones médicas. [Sodergard, A. and Stolt, M. 2002]

4.5. EL MERCADO DEL PLA

La producción mundial anual de biopolímeros está alrededor de 300.000 t, lo que representa sólo un 1% del total de materiales plásticos que se producen anualmente, prácticamente 181 millones de toneladas. No obstante, el mercado bioplástico está creciendo en un 20-30% cada año, pero no es suficiente para cubrir todas las necesidades. En 1954, DuPont patentó un PLA de alto peso molecular. En la actualidad, Nature Works LLC es el líder en tecnología y fabricación de polímeros lácticos y sus mercados. En los últimos 10 años, esta empresa ha desarrollado una amplia labor en el desarrollo de productos de ácido láctico, de dos tipos: resinas base polidiláctico (Nature-Works® PLA), que se utilizan para aplicaciones de embalaje, y la Ingeo™, fibras a base de polidiláctido que se utilizan en el sector textil y aplicaciones especializadas de fibra.

Nature Works LLC ha construido la mayor planta de ácido láctico en Blair (Nebraska, EE.UU.), con una capacidad de 136078 t por año para el producción de ácido láctico y PLA, y que comenzó a operar a finales de 2002. Esta empresa pasa a ser propiedad de Cargill Inc., y en 2007 se unen en una compañía conjunta Cargill Inc. y Teijin Ltd., Biomateriales PURAC que desarrollan, fabrican y comercializan polímeros reabsorbibles en todo el mundo bajo el nombre de PURASORB®.

PURASORB se ha utilizado comercialmente durante más de treinta y cinco años en aplicaciones tan diversas como la sutura quirúrgica reabsorbible, dispositivos de

implantes ortopédicos, productos de cirugía estética y sistemas de liberación controlada de fármacos. Mitsui Toatsu (Japón) ha desarrollado un polímero de ácido láctico denominado LACEA. De manera similar, LACTY, son pellets de PLA para films y para extrusión de fibra que comercializa Shimadzu, Japón. Redes y productos no tejidos utilizados en agricultura, pesca y aplicación médica son desarrolladas por LATRAON (Kanebo Goshen, Japón). SOLANYL (Biopolímeros Rodenburg, Holanda) produce PLA procedente de las patatas como materia prima y la capacidad de producción está cifrada alrededor de 40.000 toneladas por año. GALACTIC (Bélgica) comercializa PLA en pellets para usos múltiples, como la producción de films, fibras, etc. Reliance Science Lifes ha desarrollado un proceso completo de producción de PLA a partir de materias primas renovables mediante fermentación bacteriana. También desarrollan copolímeros de ácido poliláctico y ácido glicólico y otros polímeros biodegradables como polivinilcaprolactona, poliuretanos para aplicaciones biomédicas y sistemas de liberación de fármacos basado en la nanotecnología con PLA / PLGA. [Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]

En 1986 la empresa PURAC Bioquímica adquiere la factoría llamada Luis Ayuso S.A., de Montmeló (España) y en 1987 comienza con la producción de ácido láctico a partir de la fermentación de azúcar. En 1989 Purac Bioquímica comienza el proceso de automatización de su planta en España, contando con la experiencia de la fábrica que el grupo tiene en Holanda.

En 2007 se obtiene la primera producción de ácido D- láctico en la planta de España. Hoy, la planta exporta el 80% de su producción a países de todo el mundo principalmente para la industria alimentaria, aunque también suministra sus productos a la industria cosmética, farmacéutica y química. Esta empresa colabora con otros productores de PLA para desarrollar productos de mercado La colaboración entre Purac, Sulzer y Synbra fue galardonado con el Forst y Sullivan "Innovación Tecnológica Europea de 2008 poliláctico Producción del Año". La nueva tecnología permitirá una producción más eficiente de los diferentes productos PLA y se reducirá el tiempo de proceso y desarrollo de productos.

Como marcas comerciales están las siguientes: Eco-foam, bio-ceres, bioflex, eco-dear, ecorene con plantas de producción en USA, Canadá y Europa del Este.

En la siguiente tabla se puede observar las marcas comerciales más importantes de PLA a nivel mundial las empresas que lo producen y el país de origen, cabe destacar la marca NATUREWORKS, situada en Nebraska EEUU, con una fabricación de 500.000 toneladas en 2010 con un precio que puede oscilar entre 2,5 € - 5,5 €/kg [John, M.J. et al. 2007]

Tabla 4. Marcas comerciales PLA.

Cargill LCC	EE.UU.	NatureWorks
Mitsubishi	Japón	Ecoloju
Chronopol	EE.UU.	Heplon
Hycail	Holanda	Hycail HM, LM
Toyota	Japón	Toyota Eco-Plastic
Purac Biomaterials	Holanda	Purasorb
Durect	EE.UU.	Lactel
Shimadzu	Japón	Lacty
Total & Galactic	Bélgica	Futtero
Treofan	Holanda	Treofan
Mitsui Chem	Japón	Lacea

4.6. LÍNEAS DE DESARROLLO ACTUAL

La principal limitación del PLA actualmente es su todavía elevado precio en comparación con polímeros de origen petroquímico. A escala industrial, el coste de fabricación de monómero de ácido láctico ronda entre los 1,25 - 2,5 €/kg, por lo que el precio de venta de PLA de 2,5 € - 5,5 €/kg. Una de las principales preocupaciones es disminuir estos precios, para ello se pueden abordar varias cuestiones. Por ejemplo, desarrollo procesos de producción de alto rendimiento de ácido láctico mediante microorganismos de láctico, y/o la reducción de los costes de materias primas y procesos de fermentación. Hay que mejorar los procedimientos biotecnológicos para la producción de ácido láctico a partir de materias primas baratas, para que sean más competitivos respecto a los polímeros de origen petroquímico. La celulosa y la hemicelulosa se pueden convertir en azúcares de fermentación en las denominadas "bio-refinerías". El proceso de producción de ácido láctico podrá optimizarse aún más para aumentar el rendimiento y reducir el uso de materias primas. Dentro de este campo de investigación, algunos trabajos se centran en la mejora del proceso de síntesis del PLA. Achman y sus colaboradores desarrollan un proceso directo de policondensación del ácido poliláctico en condiciones de vacío y sin la utilización de catalizadores, solventes o iniciadores. Este proceso sólo requiere el control de los parámetros de temperatura y presión. [Achmad, F. et al. 2009]

Otros grupos de investigadores intentan mejorar los procesos de síntesis del PLA con la utilización de distintos sistemas bacterianos con el fin de optimizar estos procesos. Jung y sus colaboradores utilizan la bacteria *Escherichia coli* para la aplicación en un proceso de fermentación directa, aunque la eficiencia no resulta muy alta. Una cepa termofílica de la bacteria *Bacillus sp. 2-6*, también es utilizada por el grupo de trabajo de Quin para la obtención de L-ácido láctico de manera eficiente sin necesidad de condiciones de esterilización durante el proceso fermentativo, lo que supone un ahorro en el coste del PLA final. [Jung, Y.K. et al. 2010; Qin, J.Y. et al. 2009]

Otra de las líneas de desarrollo importantes en la optimización de la respuesta en servicio de los biopolímeros es alcanzar propiedades mecánicas y de barrera similares a las de polímeros sintéticos convencionales, manteniendo al mismo tiempo biodegradabilidad. Hay que tener en cuenta, a este respecto, que los PLA presentan inferiores propiedades barrera contra la humedad en comparación con las de los polímeros sintéticos. Algunos grupos de trabajo analizan la posibilidad de fabricación de film laminados de diferentes polímeros para mejorar las propiedades barrera y el comportamiento mecánico del film PLA. Concretamente producen laminados de PLA-cloruro de polivinilideno-PLA que mantienen las propiedades de degradación adecuadas. [Fang, J.M. et al. 2005]

La fragilidad inherente del PLA ha sido otro obstáculo importante para la sus aplicaciones a gran escala de productos comerciales o de consumo. Según Mandhavan se han desarrollado numerosos trabajos al respecto como obtener copolimerización en bloque para plastificar el PLA; mezclarlo con otros polímeros, etc. Los principales inconvenientes de estos métodos son las disminuciones sustanciales en su resistencia y módulo, manteniendo su biodegradabilidad. Se analizan las posibilidades de la mezcla del PLA con Goma Arábiga para su fabricación en forma de film, mejorando las propiedades de alta fragilidad del material. Las adiciones de contenidos en goma de alrededor del 30% mejora esta propiedad, manteniendo prácticamente la misma respuesta térmica del material pero obteniendo un film transparente adecuado para envasado. [Onyari, J.M. et al. 2008]

Con este mismo objetivo, sus aplicaciones como fibras o films para la industrial del envase y embalaje, requieren la modificación de las propiedades para mejorar su flexibilidad y resistencia al impacto. Con adiciones de plastificantes biodegradables, principalmente compuestos más de bajo peso molecular como el citrato de tributilo y polietilenglicol, se consigue mejorar las propiedades térmicas del material, quedando la temperatura de transición vítrea por debajo de 30°C. Este tipo de PLA plastificado mantiene una tensión de rotura por tracción adecuada para aplicaciones en envasado (24 MPa) con alargamientos a la rotura de alrededor del 220% y con buen aumento de

la resistencia al impacto. [Lemmouchi, Y. et al. 2009] Con la misma finalidad de plastificar el PLA, el grupo de investigación de Ljungber utiliza tributil citrato para la fabricación de film flexible. Estas adiciones, entre el 10 y 15% en peso, permiten disminuir la temperatura de transición vítrea del PLA, determinando que el efecto de plastificación es óptimo para plastificantes de bajo peso molecular. Para altas concentraciones de plastificantes se produce una separación morfológica de la mezcla. [Ljungberg, N. and Wesslen, B. 2003]

Otros trabajos estudian la posibilidad de utilización de otras sustancias que actúan como plastificantes como el aceite de palma epoxidado y el cloroformo como disolvente mejorando la flexibilidad del PLA, convirtiendo el PLA en un blend PLA-EPO. Además reduce la viscosidad y aumenta las propiedades mecánicas. Con la misma finalidad se le adicionan partículas de modificadores tipo acrílico para que actúen como plastificantes; o diglicerol tetracetato (DGTA) que para contenidos en peso del 17% permite disminuir la Tg hasta 29°C [Al-Mulla, E.A.J. et al. 2010; Ito, M. et al. 2010; Lertworasirikul, A. et al. 2008; Park, K.I. and Xanthos, M. 2009]

Otras limitaciones principales de PLA para aplicaciones industriales son su pobre resistencia térmica y barrera a los gases, que limita sus aplicaciones en sectores industriales como envases, pero algunos estudios ponen de manifiesto que estos inconvenientes anteriores pueden superarse mediante la adición de nanopartículas. Los nanocompuestos basados en PLA presentan mayores tasas de biodegradación mediante la adición de nanoarcillas debido a la alta hidrofiliidad de estas, permitiendo una permeabilidad más fácil de agua en la matriz polimérica y la activación de la degradación hidrolítica.

En los últimos años se han investigado el efecto de refuerzo sobre el PLA de algunos nanomateriales como nanopartículas de silicatos, titanatos, hidroxiapatita, hidróxido de aluminio y nanotubos de carbono entre otros., no obstante, los más analizados para aplicaciones industriales son las nanoarcillas. Su principal efecto sobre las características del material es la mejora de las propiedades mecánicas y de las propiedades a flexión, mejorando sobre todo la elevada fragilidad del PLA y su baja tenacidad, además se aumentan las temperaturas de degradación, mejora de las propiedades barrera y de biodegradabilidad [Balakrishnan, H. et al. 2010; Balakrishnan, H. et al. 2010; Jiang, L. et al. 2007; Lim, L.T. et al. 2008; Sodergard, A. and Stolt, M. 2002; Yu, L. et al. 2008]

Debido al gran interés y concienciación por respetar el medio ambiente que ha surgido en las últimas décadas, se ha investigado en mejorar las propiedades de tracción y de impacto del PLA utilizando como fibras de refuerzo el rayón y el lino, obteniendo nuevos composites. Como datos cabe destacar que con una proporción de un 30% de fibra se obtiene un modulo de Young de 6,31 MPa y una propiedad de impacto de 72

kJ/m^2 y una tensión de 58MPa. Adecuado en aplicaciones en el sector de automoción y en la industria electrónica. [Bax, B. and Mussig, J. 2008] Como matriz en sistemas de materiales biocompuestos, no ha sido optimizada su aplicabilidad por el alto coste del propio polímero. No obstante se han desarrollado estudios que utilizan como fibras naturales de refuerzo para aumentar la respuesta mecánica resistente a tracción [Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010; Yu, L. et al. 2008]

Otros estudios mejoran las propiedades mecánicas y térmicas del PLA mediante refuerzos de fibra kenaf, este biocomposite se obtiene por laminado por compresión y con fibras tratadas superficialmente para mejorar su adherencia. La temperatura de reblandecimiento HDT del composite laminado con matriz de PLA es significativamente más elevada que la de la resina de PLA. [Huda, M.S. et al. 2008] Algunas aplicaciones muy concretas como altavoces para automóviles, se desarrollan con sistemas de biocompuestos de PLA y fibras de celulosa, concretamente de eucalipto; obteniendo propiedades óptimas tanto mecánicas como térmicas para este tipo de sector industrial. [Campos, A.R. et al. 2008]

Hay estudios desarrollados sobre las cerámicas utilizadas en aplicaciones biomédicas, basadas principalmente en derivados del fosfato de calcio como la hidroxiapatita o el β -tricálcico, que se caracterizan por su alta compatibilidad biológica y seguridad en los tejidos vivos, por lo que actualmente se utilizan clínicamente como biomateriales para la reparación ósea. La principal limitación de estas cerámicas es que su dureza no es lo suficientemente alta y que su módulo de elasticidad (80-100 GPa) es mucho mayor que la del hueso natural. Materiales con un alto módulo producen problemas de tensión de protección que conducen a la reabsorción ósea, proceso clave en el proceso degenerativo de enfermedades como la artritis. Esto requiere el uso de materiales bioabsorbibles con módulo de elasticidad similar al del hueso natural, (5-15 GPa) por ejemplo en aplicaciones como placas de hueso o la fijación temporal interna de huesos rotos o dañados. El ácido poliláctico que muestra bioreabsorción es uno de los candidatos potenciales grandes para las aplicaciones, pero el módulo de elasticidad de ácido poliláctico es mucho menor (2-3 GPa) que el hueso natural, que puede aumentar con la adición de fibras de β -Ca $(\text{PO}_3)_2$ para aplicaciones médicas. [Lin, P.L. et al. 2007]

Algunos estudios recientes centran el trabajo en las propiedades barrera del PLA, ya que se pretende mejorar los envases aplicando recubrimientos de PLA al cartón, de modo que se evite la transmisión de humedad dentro del producto. Se aplica por extrusión un recubrimiento de PLA sobre el papel o cartón del envase el cual mejora el aislamiento del producto frente al calor y la humedad. Las mejores propiedades barrera se consiguen con estructuras internas del PLA con mezcla de zonas cristalinas

y amorfas, aunque estas propiedades barrera son bastante inferiores a la de polímeros tradicionales como el polietileno de baja densidad. [Lahtinen, K. et al. 2009]

Para aplicaciones biomédicas, la alta cristalinidad del polímero (PLA) reduce la compatibilidad con los tejidos blandos y presentan un obstáculo para la aplicación como plásticos blandos biodegradables. Hay muchos enfoques para superar estos problemas en PLLA, por ejemplo, la obtención de estructuras estéreo-copolímero según la composición enantiomérica, copolimerización en bloque con otros poliésteres, PLLA ramificado o mezcla con otros polímeros se llevaron a cabo para controlar la degradación por variación de la cristalinidad [Martin, O. and Averous, L. 2001] El copolímero multibloque (PLLA-PLCA-PEG) ácido poli (L-láctico)- ácido poli (L-láctico-co-ácido cítrico) -polietilen glicol, se sintetizaron para mejorar la flexibilidad mecánica de “andamios” o tejidos estructurales en aplicaciones biomédicas. El estudio muestra que la modificación de tejido estructural de PLLA con PLLA-PLCA-PEG se amplía sus aplicaciones en la ingeniería de tejidos.

En el campo de envasado de alimentos frescos, están adquiriendo gran importancia los llamados “envases activos” que permiten aumentar la vida útil del alimento. Para conseguir este efecto hay que proteger al alimento envasado de los agentes responsables de su deterioro alteración, ya sean de tipo físico, químico, enzimático o microbiológico. Con la utilización de los materiales comunes en el envasado tradicional se mantienen estáticos los niveles de los parámetros causantes de procesos de degradación. Con la utilización del envase activo, el material del envase interactúa con el alimento e interfiere con los agentes que provocan el deterioro del alimento fresco. Esta línea de trabajo está adquiriendo especial relevancia en los sistemas de PLA aditivado para la fabricación de film de envasado. Algunos trabajos adicionan al PLA nisina, que es un antibiótico peptídico policíclico que se usa como bioconservante. De esta forma consiguen que el envase tenga carácter antimicrobiano y alargue la vida del producto. Otros grupos de investigación en la misma línea adicionan própolis, con una importante acción antiséptica, antibacteriana, antiviral, antifúngico., para la obtención de un sistema de envasado con propiedades antioxidantes y antimicrobianas que previene el crecimiento microbiano. [Jin, T. and Zhang, H. 2008; Mascheroni, E. et al. 2010]

5. TEORÍA DE LA ADHESIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA ADHESIÓN POR ADHESIVOS.

La teoría de adhesión no es algo nuevo, ni es la solución a todos los problemas de adhesión. La teoría de adhesión es una alternativa a métodos mecánicos tradicionales como la soldadura, las uniones mecánicas. Esta se plantea como uno de los mecanismos de mayor interés para la obtención de uniones, por eso es interesante conocer el proceso de adhesión. Los adhesivos han sido empleados a lo largo del tiempo hasta hoy en día. El desarrollo del campo de los adhesivos será muy importante en los próximos años, ya que ofrece propiedades similares a otro tipo de uniones e incluso mayores y con precios más económicos.

Los adhesivos junto con otros sistemas de uniones comparten el mismo lugar en la ingeniería. No obstante, para su uso se necesitan conocimientos básicos y los resultados óptimos se obtienen a partir de un buen diseño de la unión. 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, debe ser resistente a la tracción mecánica y a la agresión química y ser estable frente a la acción atmosférica, temperatura y tiempos de uso. La adhesión es un conjunto de interacciones físicas y químicas que tiene lugar entre las caras del adherente y el adhesivo. Los sustratos o adherentes son los materiales que se pretenden unir. La interfase es una región de grosor finito (normalmente menor de $0,1 \mu\text{m}$) formada entre dos fases diferentes y en la cual tanto la composición como la energía varían continuamente desde el seno de una fase al de la otra. El proceso de curado es aquel que provoca el endurecimiento del adhesivo. [Duncan, B. and Dean, G. 2003; Dusescu, I. et al. 2006]

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

interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial.

Una descripción termodinámica de los fenómenos de mojabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de medidas de ángulos de contacto. Existe un campo de fuerzas (presión) en la zona interfacial 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 ellos, 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 interfacial. Al trabajo reversible necesario para crear una unidad de área interfacial se le denomina tensión superficial. Por lo tanto, la interfase se considera como un sistema termodinámico abierto que puede intercambiar con el medio, tanto materia como energía.

En la fuerza de unión en la interfase 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.

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 23.

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

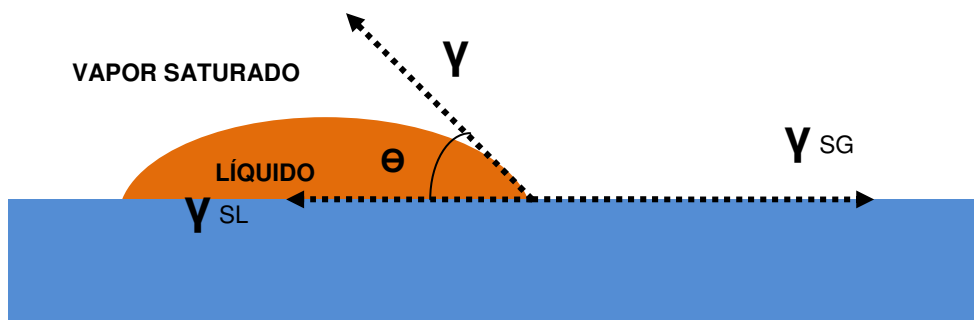


Figura 23. Ángulo de contacto de una gota de adhesivo sobre una superficie sólida.

En la siguiente tabla se pueden observar resumidamente las ventajas y desventajas de las uniones adhesivas:

Tabla 5. Ventajas y desventajas de las uniones adhesivas.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Rigidización de las uniones	Dificultad de desmontaje
Distribución uniforme de tensiones	Necesidad de preparación superficial
Uniones selladas	Espera en los tiempos de curado
No se produce distorsión del sustrato	Inexistencia de ensayos no destructivos
Aislamiento	Resistencias mecánicas y a temperaturas limitadas
Mejora del aspecto del producto	
Uniones híbridas	
Compatibilidad del producto	
Reducción del número de componentes	

5.2. MÉTODOS DE ADHESIÓN

A lo largo de estos últimos años, se han ido estudiando los fenómenos de adhesión, llegando a la conclusión que esta teoría no está unificada y no explica el fenómeno en conjunto, sino que se explica por casos particulares. Es necesaria la combinación de varias teorías para poder explicar el fenómeno de la adhesión, ya que ninguna es capaz de explicarlo plenamente.

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 el ingreso o la fuga de líquidos, gases o contaminantes.

Antes del ensamblaje, es decir, antes de que el adhesivo cure, existen determinados fenómenos que tienen un efecto directo sobre las interfases adhesivas de la unión. La adhesión es un fenómeno superficial que precisa un contacto íntimo entre las fases involucradas. Los factores que entran en juego en esta fase preliminar son dos:

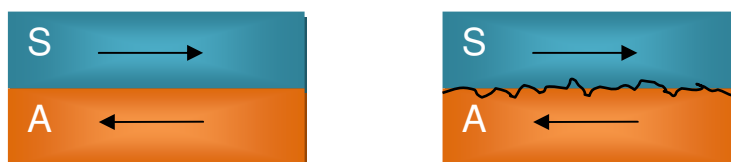
- La relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato.
- Las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar.

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 pueden ser, picos y valles, poros o capilares e incluso rugosidades uniformes formadas por baños de ácido, chorreadora de arena, plasma u otros procesos de modificación superficial.

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

Cabe distinguir dos fenómenos diferentes en la entre cara del sustrato-adhesivo, los del tipo químico y los físicos. Hay que clasificar las teorías según el fenómeno que actúa en el proceso de adhesión. La clasificación de las teorías basadas en los fenómenos físicos son modelos de adhesión mecánica, teoría de la difusión y teoría eléctrica. Por otro lado, en los fenómenos químicos cabe destacar la teoría de la absorción termodinámica o el mojado superficial.

La teoría de adhesión según el modelo mecánico, se debe a un anclaje del polímero en los poros y las rugosidades superficiales del sustrato. Hay dos casos donde se mejora la adhesión, mediante el aumento de la superficie del sustrato a causa de la creación de las rugosidades y cuando el adhesivo penetra en las oquedades del sustrato. Es necesario que haya buena humectabilidad del sustrato por el adhesivo, ya que las zonas donde este no llega, son zonas de posible rotura.^[Wiegemann, M. and Watermann, B. 2003]



A) Superficie lisa facilita el deslizamiento B) Superficie rugosa dificulta el deslizamiento

Figura 24. Teoría de modelos de adhesión mecánica.

Si comparamos la imagen A con la B, de la Figura 24, la primera es una superficie lisa la cual favorece el deslizamiento cuando se producen esfuerzos de cizalla, sin embargo, la imagen B, tiene rugosidad superficial y esta actúa como método de anclaje mecánico cuando se producen esfuerzos de cizalla, impidiendo el deslizamiento de las superficies y mejorando las propiedades adhesivas.

La teoría de adhesión según procesos de difusión, se crea una zona de transición entre el sustrato y el adhesivo la cual aparece como consecuencia de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales. Esta zona de transición sustituye la adhesión en la entrecara de la teoría anterior, en la teoría de la difusión aparece una interfase espesa con distinta composición química a la del adhesivo y a la del adherente. La zona de transición aparece por la migración de las cadenas poliméricas. Este fenómeno sólo aparece en la autoadhesión, la adhesión de polímeros compatibles y la soldadura con disolvente o termoplástica, Figura 25.

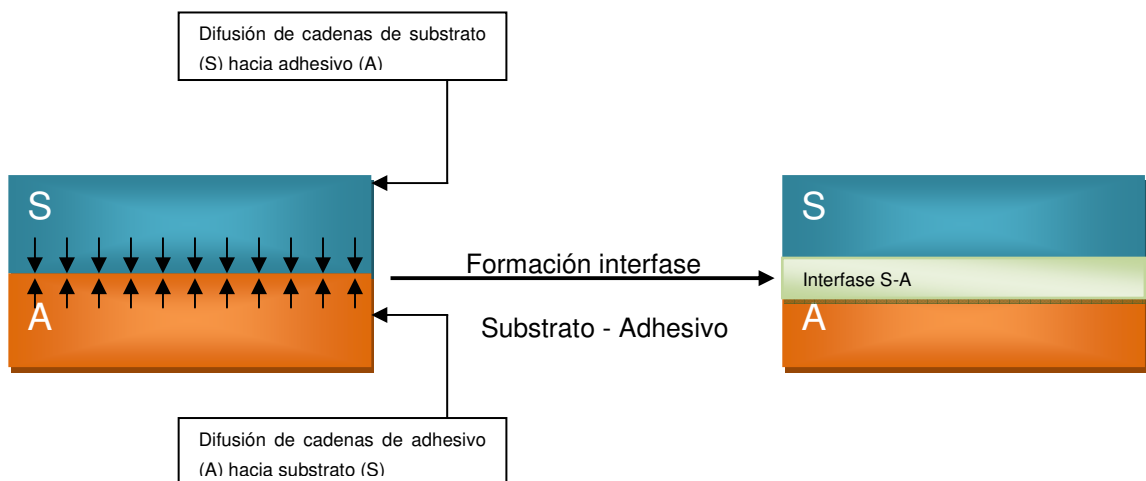


Figura 25. Esquema de la teoría de la difusión.

La teoría de adhesión basada en interacciones eléctricas es comparable con el sistema sustrato-adhesivo a un condensador plano, donde sus placas están formadas por una bicapa eléctrica. Surge cuando dos materiales de distinta naturaleza entran en contacto, por ejemplo un vidrio y un polímero. La adhesión formada por fuerzas de van der Waals, es en ocasiones mayor que la adhesión creada por interacciones electroestáticas, Figura 26.

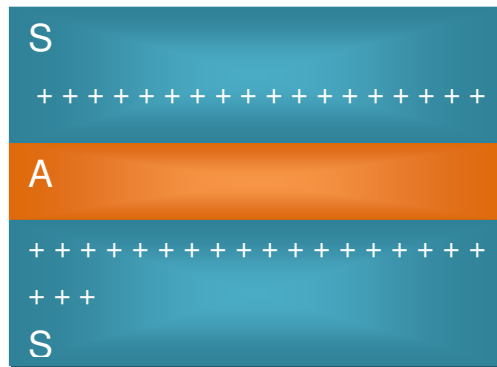


Figura 26. Esquema de la teoría eléctrica.

En el caso de en los fenómenos químicos cabe destacar la teoría de la adsorción termodinámica o el mojado superficial, la cual explica muchas de las adhesiones cotidianas. Diversos autores afirman que poniendo en contacto dos sustratos, aunque sean de distinta naturaleza, estos mediante las fuerzas intermoleculares creadas en la interfase garantizan la adhesión, viendo que no hay una frontera clara entre la adsorción termodinámica y difusión. El proceso de mojado se produce cuando se forma la unión adhesiva, que pasa por una fase de contacto entre el líquido y el sólido y esto se consigue gracias a las fuerzas de mojabilidad o de humectación.

En el fenómeno de adsorción se distinguen varios tipos de uniones químicas entre el adhesivo y el adherente. Lo normal es que sean fuerzas de naturaleza débil, enlaces secundarios como los puentes de hidrógeno o las fuerzas de Van der Waals. Estos enlaces a pesar de su debilidad son bastante fuertes, porque se trabaja en una superficie grande. En algún caso pueden aparecer enlaces primarios, con más fuerza como los enlaces iónicos y los covalentes. Estos son necesarios para la adhesión de materiales cerámicos y vidrios y además, mejoran la durabilidad de las adhesiones.

5.3. MODOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS.

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 interfases de contacto entre dos materiales, y de 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. La adhesión entre un sustrato y un adhesivo es como la unión de eslabones, donde la unión rompe por el eslabón más débil (Figura 27).

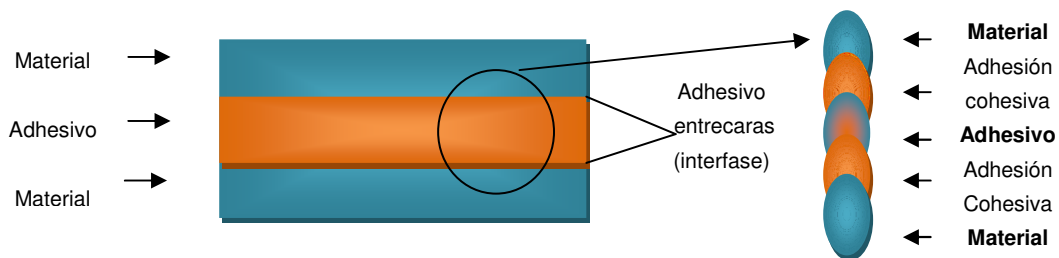


Figura 27. Fuerzas de cohesión y adhesión.

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. En primer lugar por la ruptura de sustrato que tiene lugar cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato – adhesivo Figura 28 (B), en segundo lugar, por la separación por cohesión donde la ruptura se produce en el adhesivo Figura 28 (C); y en tercer lugar, por la separación por adhesión, que ocurre cuando la separación se produce en la interfase sustrato – adhesivo Figura 28 (A).

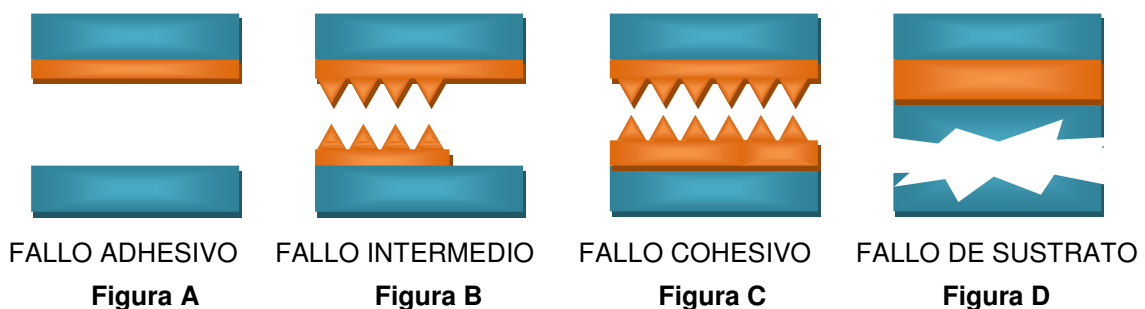


Figura 28. Modos de fallo de una unión adhesiva.

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

sobredimensionamiento de la unión aunque lo que se pretende es obtener una adhesión óptima.

5.4. TIPOS DE ADHESIVOS

Se distinguen dos grandes grupos de adhesivos; los adhesivos prepolimerizados y los adhesivos reactivos y estos a su vez se dividen en dos grupos como se puede observar en la siguiente Figura 29:

Los adhesivos prepolimerizados, son aquellos donde ya existía el polímero antes de aplicar el adhesivo en la unión. Se clasifican en función del estado en que se encuentra el adhesivo: en fase líquida o en fase sólida. Entre la primera clase de adhesivos de este tipo cabe destacar el almidón, las colas y cementos que son soluciones acuosas y como soluciones orgánicas están los adhesivos líquidos o emulsionados en base al PVC y el caucho natural. En cuanto a los que se encuentran en fase sólida, aparecen los adhesivos sensibles a la presión como las cintas adhesivas, los adhesivos termofusibles, o las colas de contacto.

Los adhesivos reactivos, se caracterizan por tener el adhesivo en estado viscoso, líquido o gel y se halla constituido por monómeros o cadenas oligómeras que polimerizan según dos tipos de reacciones: por poliadicción (entre los que cabe destacar los acrílicos, los anaeróbicos y los cianocrilatos) y por policondesación (en este grupo se encuentran las siliconas y los epóxicos).

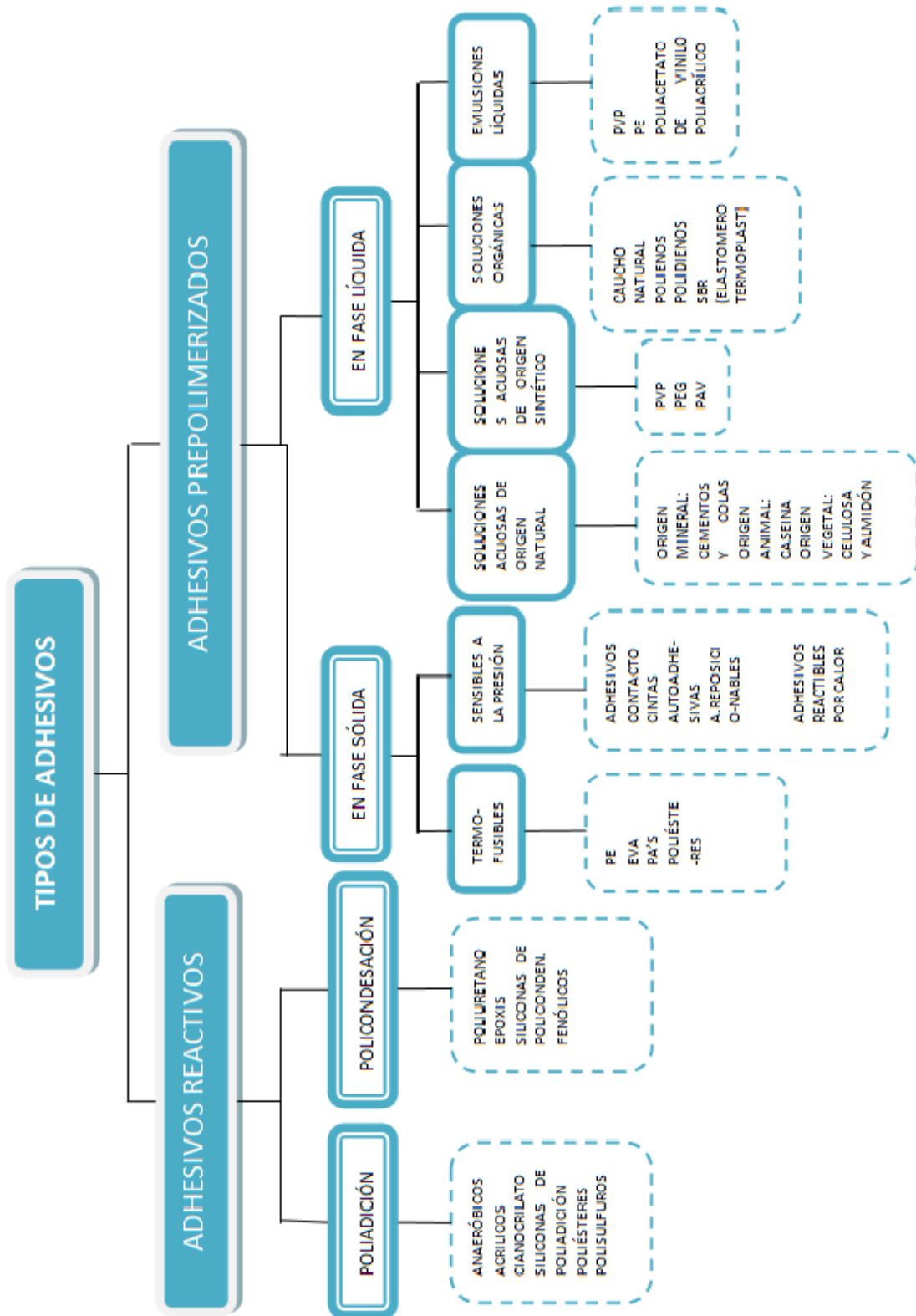


Figura 29. Esquema de tipos de adhesivos.

5.4.1. ADHESIVOS PREPOLIMERIZADOS

Los adhesivos prepolimerizados se clasifican según el estado en que se encuentran en fase líquida y en fase sólida. Los adhesivos en fase líquida se subdividen en cuatro grupos: solución acuosa de origen natural, solución acuosa de origen sintético, soluciones orgánicas y emulsiones líquidas.

Los adhesivos de origen natural mineral se utilizan en el sector de la construcción, como los cementos, escayolas, yesos etc. Utilizando el agua como vínculo de unión. Los adhesivos en fase acuosa de origen natural vegetal son el almidón, la calofonia la celulosa y la goma arábica. Su uso suele ser doméstico, como el adhesivo de los sellos, aunque en el sector envase y embalaje realiza una gran función, elaborando bolsas de papel, cartones microcanalados, elaboración de papel. Los adhesivos en fase líquida de origen natural animal son adhesivos derivados de los huesos de animales, de las escamas de pescado o la caseína, que es la proteína procedente de la leche, muy útil en carpintería, envases, etiquetas.

Los adhesivos en fase acuosa de origen sintético son el PVP (polivinilpirrolidona) con aplicación en el sector farmacéutico, el PAV (polietilenglicol) con uso en farmacia y cosmética y el PEG (polialcohol vinílico) se emplea en la industria textil y papelera. No causan problemas de seguridad e higiene y no son inflamables.

Los adhesivos prepolimerizados de solución orgánica, son el caucho natural, los polienos, los polidienos y los elastómeros termoplásticos, que han ido mermando su uso por motivos de seguridad e higiene relacionado con el uso de disolventes orgánicos. Están compuestos por caucho, resina, disolvente, cargas y pigmentos. Son adhesivos inflamables. Se utilizan en pavimentos, muebles, laminados, tapicerías, artes gráficas, en paneles divisorios, y publicidad. [Fujita, M. et al. 2000; Hong, S.G. and Chan, C.K. 2004; Hong, S.G. et al. 2005]

Los adhesivos prepolimerizados de emulsiones líquidas, se unen a polímeros orgánicos o inorgánicos. Se clasifican entre polímeros acrílicos y polímeros vinílicos. Los polímeros vinílicos (PVC y PE) se mezclan con disolventes orgánicos, los más comunes son los adhesivos de PAcV y los poliacrilatos, se utilizan para el encolado de cartón, en carpintería y en papel, emulsionados con agua. El poliacetato de vinilo (PAcV) es el más utilizado actualmente, y es el que cambió el adhesivo procedente de la cola de pescado en el siglo XX, siendo actualmente un adhesivo básico. Sus aplicaciones más comunes son: industrial textil y papelera, adhesivos infantiles, encuadernación, industria del cartón, etc. Los adhesivos basados en polímeros acrílicos se utilizan como autoadhesivos porque se adhieren de forma fácil a las

superficies, soportan tensiones débiles, y son resistentes al agua. El inconveniente es que son más caros.

Los adhesivos prepolimerizados en fase sólida se subdividen en dos grupos: Adhesivos sensibles a la presión y Adhesivos termofusibles. Los primeros son los autoadhesivos, que con una ligera presión se adhieren al sustrato. Suelen estar sobre un soporte físico, y suelen presentar una película protectora antiadherente para facilitar el uso. Sus características le permiten una adhesión instantánea. Se catalogan en cintas reposicionables, cintas autoadhesivas, adhesivos retractiles al calor. Los primeros adhesivos sensibles a la presión fueron utilizados en el campo de la medicina, los esparadrapos, en 1920 aparecen las cintas industriales de soporte en papel, similares a la cinta de carroceros actual. Las cintas de soporte sintético transparente como el celofán aparecieron posteriormente. Actualmente hay infinito tipos y variedades de adhesivos con distintos soportes.

Los adhesivos termofusibles también denominados hot-melts son polímeros termoplásticos que no tiene ni agua ni disolventes. Son adhesivos viscosos a temperatura de aplicación. Tiene un mecanismo de curado que permite adherirse a un sustrato por ambas caras y en poco tiempo. Las propiedades que aportan los adhesivos termofusibles son las siguientes: resistencia a grasas, resistencia al frote, al rayado, barrera para líquidos y gases, es antideslizante, termosellabilidad, buena adhesión, etc. Los adhesivos termofusibles están compuestos por un polímero, resinas y ceras. Y se aplican en sectores como el envase y embalaje, aplicaciones de autoadhesivos, bandejas, encuadernación, paletizado, industria textil, madera, sanitarios, etc. [Stolt, M. et al. 2004]

5.4.2. ADHESIVOS REACTIVOS

Los adhesivos que polimerizan durante la unión adhesiva son los denominados adhesivos reactivos. Y el proceso de curado es el que se produce cuando el adhesivo pasa de una consistencia líquida-viscosa a una sólida. El proceso de curado es un aspecto muy importante a tener en cuenta en las uniones adhesivas, y está relacionada con el espesor que puede llegar a tener la unión adhesiva. La reacción de curado de un adhesivo reactivo viene en función del grado de iniciación de la reacción de polimerización. Por el contrario los adhesivos formados por más de un componente, permiten profundidades de curado ilimitadas debido a que inician la polimerización en todo su volumen.

Para obtener adhesiones de alto rendimiento hay que tener en cuenta, que el adhesivo al cambiar de estado no pierda masa y que las pérdidas de volumen sean inapreciables. Este tipo de adhesivos no dañan el medio ambiente porque no presentan problemas de emisión de gases. Los adhesivos reactivos se clasifican según el mecanismo de curado utilizado. En primer lugar, los que reaccionan por mecanismos de poliadicción, la apertura de alguna instauración en la estructura favorece la activación de los monómeros que se unen formando cadenas poliméricas de alto peso molecular. Y en segundo lugar, cuando ocurren reacciones de policondesación condensación de moléculas sencillas que reaccionan con monómeros disfuncionales con grupos terminales reactivos, formando macromoléculas de elevado peso molecular.

Un efecto importante que depende del tipo de polimerización sobre el sistema de adhesivos es el relacionado con el curado y el tiempo de manipulación. Las policondensaciones al ser reacciones lentas, originan un incremento cauteloso y continuo de la viscosidad del adhesivo dando más tiempo para su manejo. Comparando el tiempo de manipulación de los poliuretanos o los epoxis frente a los cianocrilatos, los acrílicos y los adhesivos anaeróbicos, estos últimos tienen un tiempo de maniobra muy corto frente a los primeros, debido a tener un curado por poliadicción. Los adhesivos de policondesación como los epoxis, van espesando poco a poco hasta que llega un punto que no se recomienda su reposición, y este es mucho antes que se alcance el tiempo de manipulación.

Las aplicaciones más interesantes de los adhesivos reactivos en distintos sectores, se nombran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Aplicaciones del Acido poliláctico.

APLICACIONES
Transporte y automoción.
Electromecánica.
Construcción y reparación.
Ingeniería mecánica y montaje de máquinas.
Aparatos electrodomésticos.
Construcción de contenedores.
Construcción de puertas y ventanas.
Construcción y reparación de remolques.
Construcción naval.
Sistemas de ventilación.

5.4.3. ADHESIVOS BIODEGRADABLES

De forma paralela al desarrollo de los polímeros de origen natural o biopolímeros, hay un interés creciente por el estudio y aplicabilidad de adhesivos biodegradables y/o de origen natural. Con el uso de este tipo de adhesivos se mantiene el compromiso de protección del medioambiente y el uso de recursos naturales. Además, muchos adhesivos contienen residuos químicos tóxicos, tales como formaldehído, y compuestos orgánicos volátiles, por lo que la reducción en el uso de estos materiales es un objetivo de algunos países desarrollados. Por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental de Prevención de la Contaminación de los Estados Unidos ha desarrollado un programa específico con esta finalidad. El principal objetivo es reducir compuestos orgánicos volátiles, incluir la utilización de emulsiones acuosa y adhesivos basados en tecnologías de fusión en caliente. Desde el punto de vista de las cuestiones medioambientales se detecta la necesidad de estudio de adhesivos con base a sustancias procedentes de recursos renovables o “bio” como proteínas de origen animal (cuero, caseína), proteína de origen vegetal (soja), y polisacáridos de origen vegetal (almidón). Los denominados adhesivos bio son generalmente útiles pero tienen aplicaciones limitadas debido sobre todo a problemas de estabilidad y durabilidad, como su sensibilidad a la humedad, inestabilidad térmica, o dificultades durante su transformación. Algunas investigaciones actuales desarrollan materiales de base protéica para plásticos, adhesivos, fibras, espumas y composites que están en auge desde los últimos 15 años. En el siglo XXI, la ciencia y la tecnología van encaminadas hacia la búsqueda de materiales sensibles y respetuosos con el medio ambiente. Existen estudios referentes a las aplicaciones de los materiales de origen protéico, el estudio de sus ventajas e inconvenientes y las aplicaciones como adhesivos naturales, biodegradables y el estudio de sus propiedades mecánicas, resistencia al agua, biodegradabilidad, permeabilidad y compatibilidad. [Haag, A.P. et al. 2006; Kumar, R. et al. 2008; Yu, L. et al. 2006]

Los adhesivos que más se utilizan en el sector de envase y embalaje son los de fusión en caliente que son aplicados en estado fundido y solidifican a temperatura ambiente formándose la unión adhesiva. El grupo de trabajo de Choi han desarrollado un adhesivo en base a la policaprolactona y proteína de soja para aplicaciones en adhesivos de fusión en caliente (hot-melt). Hay que tener en cuenta que este tipo de adhesivos es muy demandado para aplicaciones en el sector de envasado. En algunos casos, aunque la cantidad de adhesivo requerida en estas aplicaciones es muy pequeña, repercute de forma negativa en el proceso de reciclado de los envases de cartón o papel. Además los adhesivos de origen sintético suelen emitir parte de sus

disolventes a la atmósfera causando problemas ambientales. Los adhesivos basados en proteína de soja además de ser naturales, son de fácil manejo y procesabilidad, y proceden de un recurso renovable. Este tipo de adhesivo ya se está aplicando de forma óptima en la obtención de tableros de fibra. La adición de policaprolactona PCL permite obtener, según estos autores, mayores prestaciones y resistencia en la unión adhesiva. [Choi, W.Y. et al. 2006]

En el mismo campo de trabajo de los adhesivos hot-melt, otras investigaciones se centran en la aplicabilidad de mezclas de policaprolactona y ácido poliláctico determinando que las propiedades adhesivas de este tipo de formulaciones son muy similares a las que presentan los adhesivos hot-melt tradicionales como los basados en EVA (etil vinil acetato). El grupo de investigación de Viljanmaa ha determinado que el adhesivo hot-melt de PLLA/PCL en proporciones molares de 81:19, es un candidato potencial para aplicaciones en embalaje, con propiedades muy similares a la de los adhesivos convencionales utilizados en este campo. Este mismo sistema de adhesivos lo utilizan otros autores para analizar su proceso de degradación hidrolítica y medioambiental, que en general es muy rápida, y para ciertas condiciones de almacenamiento requerirían adiciones de estabilizantes. [Stolt, M. et al. 2004; Viljanmaa, M. et al. 2002; Viljanmaa, M. et al. 2002; Viljanmaa, M. et al. 2002]

Con el objetivo de abaratar los costes del adhesivo hot-melt basado en formulaciones de ácido poliláctico, algunas investigaciones desarrollan mezclas de ácido poliláctico con almidón, concretamente procedente de la patata. Estos trabajos ponen de manifiesto que estas mezclas con almidón son una buena alternativa como adhesivos hot-melt ya que mejoran las propiedades de degradación del adhesivo. Una de las ventajas más importantes que determinan estos autores, es la alta capacidad de absorción de agua de estas mezclas en comparación con el adhesivo hot-melt basado sólo en ácido poliláctico. La desintegración de la mezcla ocurre después de tres días de estar en contacto con el agua. Esta característica los hace interesantes para aplicaciones adhesivas de un solo uso. El almidón aumenta el grado de degradación del adhesivo, considerando que la desintegración de la estructura adhesiva permitiría un rápido desprendimiento de los objetos unidos y facilitaría el proceso de compostaje en condiciones de residuo. [Inkinen, S. et al. 2008]

Otro tipo de adhesivos con aplicaciones distintas a los hot-melt, pero también con mucha demandad industrial son los utilizados en el sector de la madera. Tradicionalmente se utilizan adhesivos basados en urea-formaldehído, fenol-formaldehído, poliuretanos, poliacetatos... Algunos autores desarrollan adhesivos basados en síntesis con almidón de patata y aceites naturales (argemone, aceite de ricino,..), para aplicaciones en madera. Obteniendo que el adhesivo tipo poliuretano

derivado de estos productos naturales presenta mayores propiedades adhesivas que los productos comerciales utilizados en este sector industrial. Otras investigaciones con el mismo objetivo estudian mezclas de adhesivo basado en formulaciones de alcohol polivinílico y almidón. En este caso se consiguen importantes ventajas en cuanto al bajo coste del adhesivo en comparación con otros adhesivos de origen petroquímico, sin ninguna emisión de disolventes volátiles que produzcan daños medioambientales. [Desai, K.G.H. and Kumar, T.M.P. 2004; Imam, S.H. et al. 2001]

En el mismo campo de aplicación, el grupo de trabajo de Haag investiga la aplicabilidad de adhesivos derivados de polisacáridos de origen microbiano. En general, los polisacáridos no son tóxicos, son biodegradables y proceden de fuentes renovables, mientras que los adhesivos de origen petroquímico contienen cantidades significantes de componentes volátiles orgánicos. Este estudio se centra en un nuevo adhesivo polisacárido extracelular para aplicaciones en productos de madera con resultados de adhesión similares a los adhesivos basados en PVA. [Haag, A.P. et al. 2006]

En la búsqueda de adhesivos naturales, se pretende obtener resultados eficientes sobre materiales compuestos formados con matriz polifenólica natural y con refuerzo de serrín de pino. En realidad la matriz fenólica de origen natural es el adhesivo, concretamente es un adhesivo de taninos obtenido a partir de extracto de tanino de quebracho (*Schinopsis balansae* árbol originario de Sudamérica caracterizado por sus altos contenidos en taninos). Llegando a la conclusión que las propiedades mecánicas se ven gravemente afectadas por la capacidad de absorción de humedad del material. En estado seco, las propiedades térmicas y mecánicas del material compuesto, tienen buenas aplicaciones en el sector industrial, donde la rigidez es una característica importante, conformados como madera contrachapada, tableros de aglomerado, madera laminada. [Mosiewicki, M. et al. 2004]

En aplicaciones similares, como son el desarrollo de green composites, se utilizan como matriz del sistema adhesivos biodegradables ya disponibles de forma comercial. Algunos autores utilizan concretamente el Landy CP-100 fabricado por "Green Plastics" (Japón), que es un adhesivo biodegradable basado en una dispersión acuosa de almidón, y que aporta unas interesantes propiedades al green composite. [Kinoshita, H. et al. 2008; Kinoshita, H. et al. 2009]

La necesidad actual de sustitución de productos derivados del petróleo por recursos renovables, de fácil reciclado o biodegradables, respetuosos con el medioambiente, ha sido el motor de importantes líneas de investigación y desarrollo de los polímeros biodegradables. Y de forma paralela, por su misma naturaleza, se han ido estudiando los ya llamados adhesivos biodegradables. La optimización de los resultados experimentales de algunas líneas de investigación previas, junto con la necesidad

industrial real ha hecho posible que ya se encuentren a nuestra disposición adhesivos comerciales con formulaciones adecuadas para que tengan un comportamiento de biodegradabilidad, sin emitir volátiles durante su curado, procedentes de fuentes renovables y respetuosos con el medio ambiente, Tabla 7.

Tabla 7. Listado de empresas de adhesivos biodegradables o respetuosos con el medio ambiente.

ADHESIVO	EMPRESA	PAIS	APLICACIONES
Ecopoxy fast hardener	Ecopoxysystems	EEUU	Industria naval, Industria del automóvil, Complementos decorativos, Abalorios
Weldbond products	Weldbond	Canadá	Cerámicas, tejidos, Cementos, Construcción y Carpintería
Adhesivo Acuoso	Tapper adhesivo	Argentina	Industria automóvil, calzado, Industria colchonera
Insoco	Insoco	España	Sector Piel, Calzado, marroquinería, Industria de la madera y mueble tapizado
Grupo QS Adhesivos	Químicas Sanz	España	Calzado y Marroquinería, Bricolaje y Ferretería, Acristalamiento, Construcción, Automóvil, Náutica-Naval, Madera y Mueble, Envase y Embalaje, Encuadernación y Textil.
Obratex	Obrador adhesivo SL	España	Industria de Marroquinería, Tapicería, Mueble, Sector calzado.
Gragon products	Gragon	Méjico	Sector construcción

5.5. MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA FACILITAR LA ADHESIÓN

En el estudio anterior de los métodos de adhesión (apartado 5.2.) se analizan con detalle los principales mecanismos que favorecen la formación las uniones adhesivas, entre los que se destaca la rugosidad superficial y/o porosidad que favorece el anclaje mecánico, junto con la interacción química adhesivo-sustrato. No obstante, en el caso que nos ocupa de adhesión de un material polimérico, hay que tener en cuenta que esta familia de materiales se caracteriza por tener valores muy bajos de energía superficial comparándolos con otros materiales, y por este motivo presentan baja mojabilidad. Para mejorar las propiedades de adhesión hay que incrementar estas propiedades ya que se aumentará la tendencia a ser mojados por el adhesivo y optimizar la calidad de la unión. Este comportamiento intrínseco de las superficies poliméricas ha requerido la modificación de las mismas para facilitar los procesos de adhesión. En los últimos años se han ido desarrollando diversas técnicas, de tipo físico y químico, para conseguir esta finalidad: mejorar la humectabilidad haciendo más rugosa la superficie y/o activándola químicamente al aumentar su energía superficial.^[Caro, J.C. et al. 1999; mittal, K.L. 2004; Mittal, K.L. 2007] Los tratamientos superficiales se utilizan cuando se buscan uniones reproducibles con durabilidad; son procesos que aseguran la aptitud de la superficie para adherir o anclar diferentes productos y sustancias, o lo que es lo mismo, que la superficie una vez tratada tenga carácter polar y se halle exenta de cualquier agente extraño.^[Liu, C.Z. et al. 2006]

Las modificaciones de las superficies de los plásticos se emplean generalmente para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de las mismas para ciertas aplicaciones. Esto es posible por medio de tratamientos mecánicos y físicos sobre los polímeros. Los tratamientos superficiales modifican la morfología cristalina y la topografía en la superficie, incrementando la energía superficial y elimina los contaminantes. La eliminación de los contaminantes es necesaria para una buena adherencia con otros sustratos puesto que quedan en la entrecara y no participan en el proceso de unión.^[Bullett, N.A. et al. 2004]

La modificación de las propiedades superficiales del material polimérico mediante el empleo de procesos químicos se realiza mediante la exposición de la superficie a diversos agentes químicos, tanto líquidos como gases, que provocan una abrasión física superficial. Esta abrasión se traduce en una modificación de la topografía e implica cambios en la rugosidad superficial, así como la inserción o anclaje de grupos funcionales en la superficie capaces de interactuar con los grupos polares de los

adhesivos. La principal desventaja de esta metodología es que estas técnicas requieren el uso de compuestos químicos que generan residuos. [Molina, R. et al. 2010]

Por otra parte, aunque la finalidad buscada sea la misma, los métodos físicos para la modificación de las propiedades superficiales de polímeros se basan en la exposición de la superficie a diferentes tipos de radiaciones (ultravioleta, radiación gamma, etc.), que actúan igualmente modificando la topografía de la superficie e incorporando grupos funcionales. La principal desventaja de esta metodología es que estas radiaciones altamente energéticas pueden provocar una degradación considerable en el polímero si no se controlan adecuadamente las condiciones de trabajo.

Los tratamientos superficiales se han ido desarrollando en los últimos tiempos debido al gran interés tecnológico que adquieren al tratarse de una solución novedosa, ya que modifica sólo las propiedades superficiales del polímero sin cambiar las intrínsecas del resto del material. Esto lleva a obtener nuevas propiedades en materiales poliméricos, lo que se traduce en nuevas posibilidades de aplicabilidad que resuelven problemas de producción y diseño, o incluso la posibilidad de desarrollar aplicaciones completamente nuevas. De las posibles tecnologías a aplicar en el campo concreto de los materiales poliméricos, la modificación superficial con la tecnología de plasma es una alternativa donde, de un modo respetuoso con el medioambiente y eficiente a nivel de coste, sin operaciones manuales ni uso de productos químicos, se modifica la superficie del polímero a nivel microscópico, para hacerlos más receptivos a la sustancia que se vaya a aplicar: líquidos, resinas, adhesivos, etc.. Con este tipo de tratamiento la modificación se produce únicamente sobre una delgada capa superficial del polímero, quedando inalteradas las propiedades en el resto del material. Este tratamiento se basa en la ionización de moléculas del aire al aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje entre dos electrodos. Estas partículas cargadas colisionan contra la superficie del sustrato a tratar modificando su superficie. Debido a las ventajas que aporta esta tecnología es la que se elige como modificadora de la superficie en el polímero de PLA en el que se basa el presente trabajo. [Ferrero, F. and Bongiovanni, R. 2006; Foldes, E. et al. 2000; Marcinauskas, L. et al. 2010]

Algunos autores [Yang, J. et al. 2002] [Ding, Z. et al. 2004] han estudiado el efecto de los plasmas no térmicos de las muestras del PLA, sin embargo, la mayoría de sus estudios se limita en tecnologías de vacío. Aunque los tratamientos de vacío permiten un buen control sobre la química del gas y proporcionan la posibilidad de utilizar especies con alto valor energético (en el intervalo de varios eV a cientos de eV) en los procesos de modificación de la superficie, las tecnologías de plasma atmosférico son muy atractivas en los procesos industriales actuales debido a la eliminación de equipo de vacío que era costoso de aplicar en un proceso industrial convencional. Además tienen

un fácil manejo de las muestras y grandes aplicaciones industriales en los procesos en línea.^[Borcía, G. and Brown, N.M.D. 2007; Heyse, P. et al. 2007] En los últimos años, se han desarrollado reactores de plasma no térmico que trabajan a presión atmosférica ^[Heyse, P. et al. 2007; Massines, F. et al. 1992] Entre el vacío y la tecnología de plasma a presión atmosférica se establece una gran rango de presión (llamado presión media), que podría combinar las ventajas de ambas tecnologías de vacío y presión atmosférica. A presión media, se puede obtener fácilmente un gran volumen de plasma, con lo cual se puede alcanzar una mayor productividad global.^[Morent, R. et al. 2008] Recientemente, se ha demostrado que a densidades de baja energía, el tratamiento con plasma a media presión, es más eficiente energéticamente que a presión atmosférica ^[De Geyter, N. et al. 2008] Además, se pueden utilizar diferentes productos químicos y gases, ya que la tecnología de media presión trabaja en un sistema cerrado. Además, en a presión media, el equipo de bombeo es relativamente barato.^[Morent, R. et al. 2008]

6. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON PLASMA ATMOSFÉRICO

6.1. TECNOLOGÍA DE PLASMA

En 1929 el científico Langmuir introdujo el concepto de plasma para explicar la naturaleza de los gases ionizados, los cuales están constituidos por una mezcla gaseosa formada por iones negativos y positivos que se originan al elevar la temperatura de una sustancia. Hay que decir que el plasma es eléctricamente neutro, tiene el mismo número de iones positivos que negativos. Pero tiene propiedades bastante distintas a los gases ordinarios: es un buen conductor y es capaz de dar forma, modificar y moldearse después de pasar los iones por un gas ordinario sin ser alterado. Desde el punto de vista de una definición física, el plasma es una mezcla de iones, radicales, electrones y moléculas excitadas que en conjunto mantienen la neutralidad de la carga. Según S. Mukhopadhyay los componentes del plasma incluyen iones de energías comprendidas entre 10-30 eV, electrones entre 0-10 eV, radiación UV con amplitudes de onda entre 200-400 nm y UV en vacío con longitudes de onda inferiores a 200 nm y energías de 3-40 eV.

La generación de plasma depende de la fuente de energía para la ionización, generalmente es una fuente eléctrica. Los plasmas pueden existir en un amplio rango de temperaturas y presiones. Los plasmas se obtienen al calentar un gas a muy altas temperaturas, tan elevadas como las de las estrellas. De esta forma las partículas del gas aumentan su energía cinética, que provoca colisiones entre ellas generando una rápida ionización del gas que se convierte en plasma. Para emplear temperaturas menores, se tienen que bombardear las partículas del gas con electrones u otras partículas de muy alta energía. Los denominados plasmas fríos se generan por una descarga eléctrica en un gas, lo que genera una fuente de electrones de alta energía, gran reactividad química y sin excesivo calentamiento. [Anders, A. 2005; Mukhopadhyay, S. and Fanguero, R. 2009; Yousefi, H.R. et al. 2003]

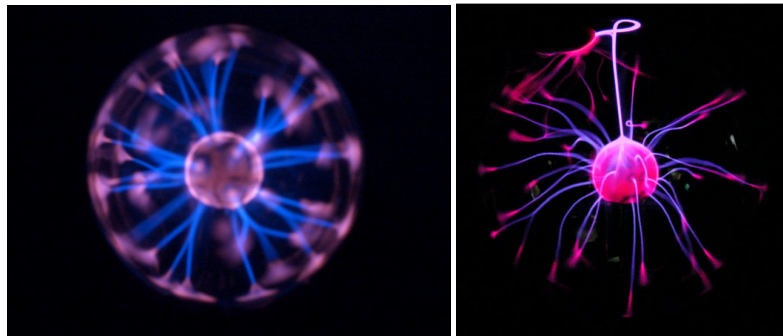


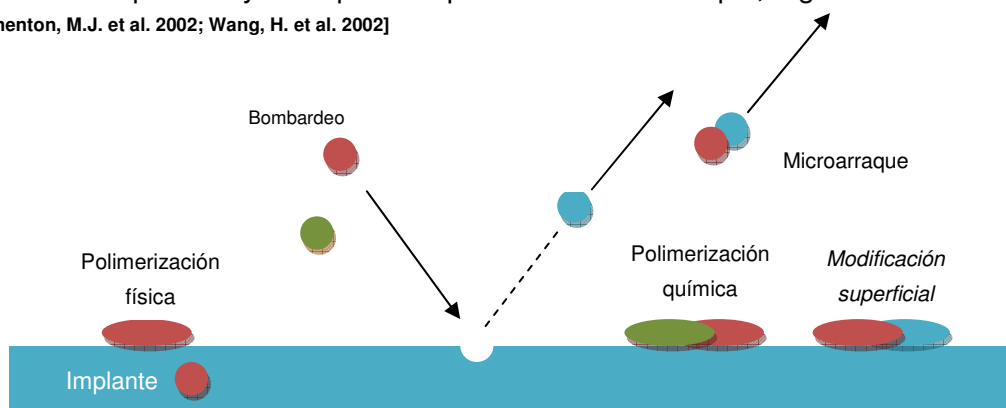
Figura 30. Efecto visual del plasma según “Science Education center”.

El plasma se denomina cuarto estado de la materia. El estado de plasma no se encuentra de forma natural en nuestro planeta, pero sí está presente prácticamente en el 99% de la materia del Universo, principalmente en el sol y otras estrellas. Es un gas ionizado compuesto por fotones, iones, electrones, átomos y moléculas en diversos estados de excitación. Estos compuestos reactivos aparecen gracias a los procesos de ionización, excitación y/o fragmentación formados por los choques de los electrones acelerados con otros componentes en el campo eléctrico, pero también dependen de la naturaleza del gas excitado, Figura 30. Debido a la alta reactividad de las especies constituyentes del estado de plasma, el tratamiento de materiales mediante esta técnica puede ser usado para limpieza o modificación química de superficies. En la Tabla 8 se observan los efectos del tratamiento de superficies con plasma según el gas utilizado en el mismo. [Thurston, R.M. et al. 2007]

Tabla 8. Gases usados en el tratamiento de plasma atmosféricos y sus aplicaciones.

TRATAMIENTOS DE PLASMA EN FUNCIÓN DE LOS GASES UTILIZADOS	
GASES	APLICACIONES
Oxígeno (O ₂)	Modificación de polímeros. Limpieza, hidrofiliación y desengrasado.
Nitrógeno (N ₂)	Activación de polímeros.
Hidrógeno (H ₂)	Limpieza de metales. Reducción de capas oxidadas.
Gases nobles (He, Ne, Ar)	Activación y desengrasado.
N ₂ O, CO ₂ , NH ₃ ...	Modificación.
CF ₄ , SF ₆	
Hidrocarburos.	Polimerización.
Etileno, Etano, Acetileno, Metano	
Fluorocarbonos (C ₂ F ₄ , C ₂ F ₆ , etc.)	Hidrofobización. Polimerización.
Si-reactivos orgánicos (HMDSO, TMS, etc.)	Polimerización.

En el estado de plasma hay mucha diversidad de reacciones de recombinación, de disociación y de compuestos químicos sencillos. Los efectos fisicoquímicos del plasma más importantes que aparecen al tratar la superficie sólida de cualquier material, plástico, metal, textil, etc. son: bombardeo, la polimerización química o física, la modificación superficial y la limpieza superficial o microarraque, Figura 31. [Borcía, G. et al. 2004; Shenton, M.J. et al. 2002; Wang, H. et al. 2002]

**Figura 31.** Efectos de modificación superficial del plasma

El bombardeo de superficies poliméricas con especies reactivas, como es el caso de la tecnología de plasma, produce la rotura de cadenas poliméricas superficiales. Cuando las especies activas alcanzan la superficie del sustrato, se pueden generar nuevos grupos funcionales por la rotura de la cadena molecular, se pueden producir sustituciones de átomos y/o recombinación. En las modificaciones químicas sobre la superficie polimérica, las especies activas ricas en oxígeno se unen a sitios activos de la molécula polimérica en la superficie, principalmente carbono, formando grupos polares funcionales: carboxilo (-COOH), carbonilo (-CO), hidroxilo (-OH), grupos amino (-NH₂), otros grupos funcionales, que producen la activación de la superficie del sustrato a tratar. Este proceso es difícil de obtener por métodos convencionales. Por lo tanto, la energía libre superficial aumenta de forma considerable. Los radicales libres también pueden producir polimerización y reacciones de entrecruzamiento. La formación de los grupos funcionales depende directamente del estado de plasma, de los parámetros de tratamiento, del gas de trabajo utilizado y de las condiciones de aplicación del tratamiento. Sin embargo, las reacciones que ocurren en la superficie polimérica a tratar son muy complejas y en la mayoría de los casos resultan de la combinación de varios mecanismos de actuación. [Anders, A. 2005; Borcia, C. et al. 2008; Cui, N.Y. and Brown, N.M.D. 2002; Wang, H. et al. 2002]

El efecto limpieza se consigue al eliminar elementos contaminantes de la superficie del sustrato, mediante una combustión fría utilizando principalmente oxígeno. La superficie queda limpia, debido a la eliminación de la capa de suciedad adsorbida en la superficie del sustrato.

Otro posible efecto del tratamiento de plasma es el denominado microarranque (o *microetching*). Este mecanismo produce la rotura de enlaces covalentes débiles entre átomos de las capas más externas de la superficie del sustrato. Físicamente produce una microabrasión superficial, que también contribuye a un efecto limpieza. Si el gas utilizado es oxígeno puede producir moléculas oxidadas de bajo peso molecular (LMWOM) en las capas externas del sustrato polimérico. [Prat, R. et al. 2000]

Puesto que el bombardeo de las partículas excitadas del plasma puede producir rotura de enlaces covalentes débiles de las capas más superficiales del sustrato, estas pueden ser entrecruzadas (crosslinking) mediante la acción de un plasma con gas inerte. Este fenómeno da lugar a una microsuperficie más fuerte y más resistente químicamente.

En la plasmapolimerización se consigue un entrecruzamiento a nivel molecular de una pequeña capa, (inferior a una micra) de polímero (etano, etileno, acetileno, compuestos de silicio, compuestos fluorcarbonados) sobre la superficie del sustrato. En el proceso de plasmapolimerización si se mezclan distintos gases, se optimizan los

procesos y se combinan la funcionalidad de la superficie modificada por el plasma con las principales ventajas del plasmapolímero. [Dubreuil, M.F. and Bongaers, E.M. 2008]

Desde los años 50, la tecnología del plasma viene utilizándose como técnica de modificación superficial de sustratos en materiales como el metal, el textil, el plástico, etc. En 1956, la técnica del tratamiento superficial con plasma, más concretamente en plasma corona, fue puesta en marcha por el científico Paul Kassenberk. Sus primeras actuaciones fueron sobre materiales textiles, concretamente sobre mohair y lana. [Ristic, N. et al. 2010]

En 1980 esta técnica fue expandiéndose por toda Europa y EEUU, realizando estudios y avances progresivos, mejorando la técnica, realizando estudios en reactores en vacío para materiales del campo de la microelectrónica. Actualmente se siguen estudiando los tratamientos de plasma, pero aplicándolos al campo de la ecología, y el respeto por el medio ambiente.

En los últimos años ha parecido un gran interés, en distintos sectores industriales, en el tratamiento superficial de los materiales para mejorar sus propiedades superficiales y prepararlas para procesos posteriores. Se ha estudiado el plasma sabiendo que es capaz de modificar la superficie de cualquier material sin alterar su estructura interna. Se sabe que el plasma es el futuro, pensado en el incipiente interés que hay por el medio ambiente, el tema de la ecología, el poder del reciclaje y la reutilización de las materias primas. Es una tecnología versátil, con resultados uniformes, reproducibles y no perjudica el medioambiente al no generar residuos. [Martinez-Martinez, M. and Romero-Sanchez, M.D. 2006] [Lee, K.T. et al. 2009; Romero-Sanchez, M.D. and Martin-Martinez, J.M. 2008; Teraoka, F. et al. 2006]

Desde un punto de vista de su aplicabilidad industrial, existe un creciente interés por controlar las propiedades superficiales o actividad superficial de cualquier tipo de material. Y dentro de este interés destaca la necesidad de controlar las propiedades de adhesión entre diferentes sustratos. Si a esta problemática se añade las generalmente bajas propiedades de adhesión que presentan los sustratos poliméricos, hay un interés real de cualquier sector tecnológico en buscar alternativas óptimas que aumenten la energía superficial de estos sustratos. En el caso del tratamiento de materiales poliméricos, el principio básico de esta tecnología es introducir grupos polares que incrementan la actividad superficial. Los tratamientos de plasma son las tecnologías que más eficazmente cubren estas necesidades. Seleccionando el tratamiento de plasma adecuado, se pueden aplicar de forma eficiente para modificar las propiedades superficiales de sustratos poliméricos tan importantes como la adhesión, la fricción, permeabilidad, humectabilidad, secabilidad, biocompatibilidad, etc... en función de las requerimientos de prestaciones en servicio del polímero en cuestión. [Borcía, C. et al. 2008; Dubreuil, M.F. and Bongaers, E.M. 2008]

6.2. TIPOS DE PLASMA

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

En el plasma a baja presión o por descarga luminiscente se aplican descargas a baja presión, entre 0,1 y 1 Mbar por lo que se requiere una cámara de vacío. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que se necesita potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción, que se ioniza mediante un generador de alta frecuencia que para disociarlo usa la energía de un campo eléctrico, consiguiéndose de este modo "el plasma", dependiendo del gas ionizado aparecerá una luz brillante de color azul, rosa, violeta. La modificación superficial sólo afecta a una pequeña capa que varía entre 10 y 100 Armstrong, por lo cual las partículas ionizadas no dañan la superficie del sustrato, solo la modifican pudiendo activarla, limpiarla o polimerizarla, es un método muy controlado. Pueden utilizarse un gran número de gases como oxígeno, nitrógeno, helio y aire. Existen, ya en el mercado, máquinas de plasma de vacío de grandes dimensiones para la aplicación industrial, el mayor inconveniente es que es un proceso discontinuo donde la producción debe realizarse por barcadas. ^[Mukhopadhyay, S. and Fanguero, R. 2009]

La aplicación de la tecnología de plasma a baja presión es una alternativa para la industria, que modifica la superficie de los materiales a escala microscópica, sin utilizar productos químicos, mediante el tratamiento en seco y cuidando el medio ambiente. Con el tratamiento superficial de plasma a baja presión se pretende mejorar las propiedades de los productos poliméricos tanto para uso convencional como técnico. El tiempo del tratamiento es muy importante porque excesivo tratamiento podría dañar la superficie del sustrato y empeorar las propiedades de este.

El plasma corona trabaja a la misma presión atmosférica o incluso mayores, se aplica a baja frecuencia y alto voltaje en forma de pulsos sobre un par de electrodos cuya configuración puede ser de diferentes tipos. Es fácil hallar distintos tamaños de electrodos y su tratamiento consiste en una serie de pequeñas descargas de tipo luminoso. El material pasa por dos electrodos uno metálico de alto voltaje, conectado con el sustrato, y otro unido a un toma tierra en forma de rodillo. Su poca homogeneidad y sus elevados niveles de energía en zonas puntuales, dan problemas en las aplicaciones sobre materiales. El tratamiento de plasma corona consiste en

aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje. La primera vez que surgió el tratamiento de plasma corona en la industria fue en 1956, en el instituto textil de Francia por Paul Kassenbek. En la antigua Unión Soviética también aparecieron los primeros trabajos con plasma corona. Poco a poco fue apareciendo en Europa y EEUU, y en los años 80 ya se estableció el tratamiento de plasma corona a nivel industrial. A partir de ese momento se han realizado muchos trabajos de investigación estudiando la tecnología del plasma corona. [Hossain, M.M. et al. 2006; Lii, C.Y. et al. 2002]

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

La tecnología de plasma por descarga de barrera dieléctrica genera el plasma al aplicar alto voltaje en forma de pulsos entre dos electrodos, de los que uno de ellos está recubierto por material dieléctrico. El sustrato a tratar se coloca entre los dos electrodos, distantes sólo unos pocos milímetros, y en condiciones de presión atmosférica.

En el plasma atmosférico, se producen descargas eléctricas a presión atmosférica, donde se encuentran gran cantidad de componentes que desarrollan procesos de recombinación proporcionales a las colisiones entre moléculas. Tiene un potencial casi ilimitado por sus múltiples aplicaciones. Se puede aplicar a distintos materiales como el metal, el tejido, el vidrio o el plástico, con el que se puede tratar el sustrato a nivel superficial para limpiarlo, activar o recubrirlo, es un proceso muy eficaz. Representa una interesante alternativa desde el punto de vista medioambiental a otro tipo de tratamientos de modificación superficial. El plasma atmosférico limpia, activa y/o recubre una superficie antes de decorar-imprimir, adherir y/o espumar sobre materiales plásticos, vidrios o metales. Debido a las ventajas que aporta esta tecnología como bajos costes de procesado, cortos tiempos de tratamiento y alta flexibilidad porque no necesita cámaras de vacío, es la tecnología a adoptar en el presente trabajo, por lo que se analiza con detalle a continuación. [Mukhopadhyay, S. and Fanguero, R. 2009; Shenton, M.J. et al. 2002; Zou, J. et al. 2009]

No se trata de plasma a presión atmosférica, sino que es plasma creado, mantenido y utilizado a la misma presión, evitando cámaras de vacío. La metodología empleada no varía respecto al tratamiento con plasma corona. [Shenton, M.J. et al. 2002]

La tecnología del plasma atmosférico abre un gran campo de posibilidades en las industrias, gracias a este tratamiento aumenta la humectabilidad de las superficies tratadas y activa la superficie de cualquier sustrato. De este modo, si antes de tratar el

sustrato con plasma tenía un ángulo de contacto elevado después del tratamiento se puede observar que el ángulo ha disminuido considerablemente aumentando la humectabilidad del material a nivel superficial. [Gesche, R. et al. 2005; Ren, C.S. et al. 2008]

En la Tabla 9 se resumen comparativamente las principales características de las distintas tecnologías de plasma. [Denes, F.S. and Manolache, S. 2004; Kakei, R. et al. 2010; Temmerman, E. et al. 2005; Turney, K. and Harrison, W.W. 2006; Yousefi, H.R. et al. 2003; Zhang, Y.L. et al. 2007]

Tabla 9. Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.

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

6.3. PLASMA ATMOSFÉRICO

Los tratamientos de plasma atmosférico es una de las técnicas más versátiles en cuanto a la modificación superficial de polímeros. Este tratamiento mejora de adhesión de recubrimientos en los polímeros y la aplicación de adhesivos y sellantes. El tratamiento de plasma atmosférico genera la creación de grupos polares (-COOH, -OH) que incrementan la energía superficial y la humectabilidad, favoreciendo los procesos de adhesión. [Abenojar, J. et al. 2009]

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

El esquema del funcionamiento de la técnica de modificación superficial por tratamiento de plasma atmosférico, se observa en la Figura 32.

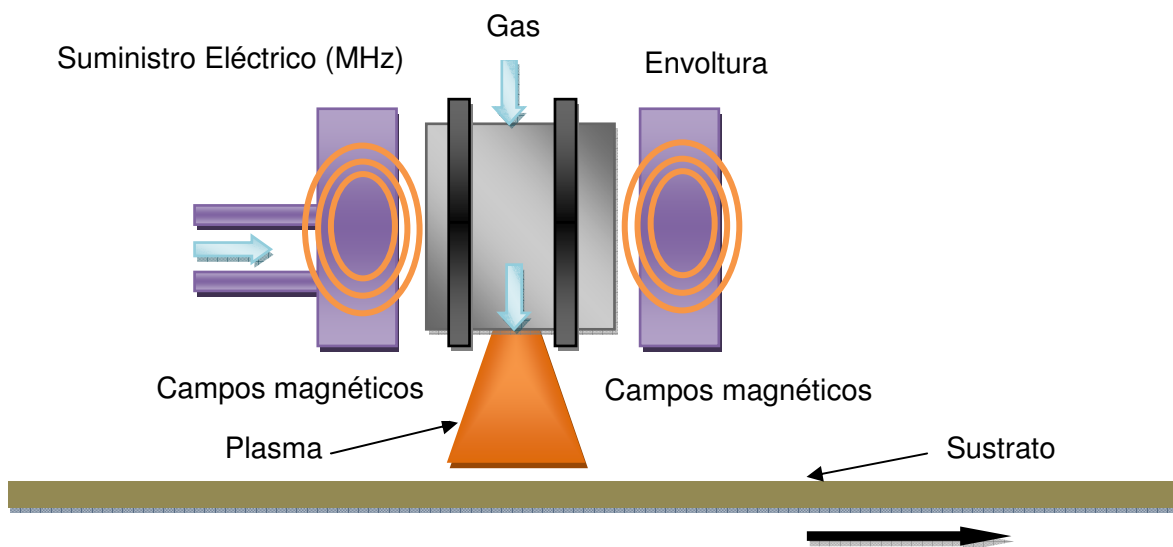


Figura 32. Esquema plasma atmosférico.

El plasma se genera entre dos electrodos concéntricos situados en el interior de la boquilla al hacer pasar el flujo del gas a una alta velocidad, superior a 12 m/s, a través de la tobera. El gas es activado por energía eléctrica con voltajes altos, entre 100 y 150 V, que genera una nube de plasma uniforme y estable, que incide sobre el sustrato a tratar. Estas condiciones de tratamiento de plasma hacen que el plasma atmosférico provoque muy poca degradación en las superficies poliméricas de los

sustratos tratados, en comparación con otras tecnologías de plasma, como por ejemplo plasma por descarga de corona. Al aplicarse en condiciones de presión atmosférica y debido a la alta cantidad de especies presentes, aparece un movimiento mayor en las especies cargadas, debido a que el campo eléctrico transmite energía a la nube electrónica del gas activado. Debido a las colisiones producidas, esta energía existente en las especies de la nube electrónica se divulga a otras especies neutras del gas. Estas colisiones siguen una ley de probabilidad y se dividen en dos, colisiones inelásticas y elásticas. Las colisiones inelásticas tienen una energía bastante alta que modifica 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. En las colisiones elásticas, no aparece intercambio de energía interna con las especies neutras, pero la energía cinética aumenta ligeramente. [Tendero, C. et al. 2006]

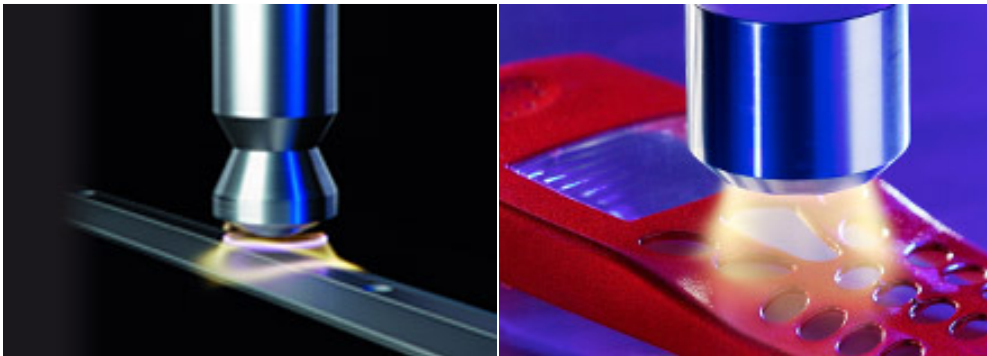


Figura 33. Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas “PLASMA TREAT”, GmbH.

La gran mayoría de los estados excitados tienen un tiempo de vida muy corto, emitiendo fotones hasta llegar al estado fundamental pero existen especies metaestables, que además de estar en estado excitado, tienen un largo tiempo de vida, porque su descomposición en forma de radiación, no permite que salga de este respectivo estado, descomposición que solo puede ocurrir si existe una transferencia de energía debida a las colisiones. Estas especies metaestables son aquellas que chocan contra la superficie del sustrato y lo activan superficialmente.

El mecanismo del sistema consiste en hacer pasar el sustrato por debajo de la boquilla a una distancia y/o a una velocidad 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 a través de la tobera. Industrialmente el tratamiento superficial con plasma atmosférico, resulta muy

interesante ya que permite incrementar las propiedades de adhesión del sustrato mediante un aumento de la energía superficial, Figura 33.

La modificación de las propiedades superficiales de sustratos poliméricos que es el caso que nos ocupa, causadas por el plasma atmosférico son: activación superficial, que aumenta la humectación y crea superficies reactivas; limpieza, que elimina impurezas, realiza una limpieza exhaustiva y neutraliza el sustrato; recubrimiento, que da mayor funcionalidad a las superficies por recubrimiento añadiendo otras sustancias; y mejora de las propiedades adhesivas, la seguridad de las uniones y la resistencia.

Algunos autores han demostrado que estos efectos se deben al aumento de la energía libre superficial de las superficies poliméricas tratadas, provocado por un aumento de los contenidos de oxígeno en la misma. Además el tratamiento de plasma atmosférico produce una modificación de la rugosidad superficial del polímero, que depende de las condiciones de aplicación del tratamiento. [Abenojar, J. et al. 2009] [Esená, P. et al. 2005; Esena, P. et al. 2007; Leroux, F. et al. 2008]

Los distintos efectos producidos por el plasma atmosférico en polímeros de distinta naturaleza se realizan mediante el análisis de la polaridad superficial y sus efectos en la superficie del sustrato, en función de la estructura y composición química del polímero tratado con plasma atmosférico. [Borcía, C. et al. 2008; Gesche, R. et al. 2005]

Una de las aplicaciones de esta tecnología es su utilidad como pretratamiento de una superficie mediante el plasma atmosférico, que sirve para aumentar la energía superficial del sustrato tratado. Esto permite la mejora de la capacidad receptiva del sustrato, facilitando procesos como la impresión, la adhesión, biocompatibilidad o la aplicación de recubrimientos. En la actualidad el tratamiento de plasma atmosférico se utiliza en todos los campos industriales, obteniendo resultados eficaces e innovadores, además de ser un proceso seguro, ecológico y con un nivel óptimo de calidad en sus aplicaciones. [Thurston, R.M. et al. 2007]

Cuando se realiza el pretratamiento y la limpieza con el plasma atmosférico, se mejoran las condiciones, llegando a un estado óptimo para poder aplicar más tarde el recubrimiento en cualquier superficie, ya sea vidrio plástico o metal. La limpieza en seco permite realizar inmediatamente el siguiente tratamiento. Es un proceso limpio y económico, tema importante cuando se habla de los procesos industriales. Debido al alto nivel energético del plasma atmosférico, hace que las partículas de polvo existentes en el sustrato se degradan generando nuevos productos. No importa la naturaleza de las partículas, siempre se obtienen excelentes condiciones para procesos posteriores.

Las ventajas del proceso de limpieza con plasma atmosférico son las siguientes: limpieza excelente del sustrato; no se necesita añadir ningún material para la limpieza de la superficie; no causa dilución; permite la limpieza tanto la superficie del sustrato como su estructura; se integra perfectamente en la línea de producción, sin necesidad de espacio adicional; se trata de un tratamiento respetuoso en el medio ambiente y es un proceso muy económico.

En cuanto a su aplicabilidad como proceso de activación de los materiales, el plasma atmosférico es interesante para diversos materiales y es útil para poder aplicar más tarde un recubrimiento a la superficie de un sustrato. Además se puede también pegar dos superficies, hacer una capa de lacado o realizar un recubrimiento por pasos. En el material donde el proceso de activación es más eficaz en los polímeros, porque son cadenas muy largas y son superficies difíciles de adherir y/o recubrir porque no son polares. Las principales ventajas del proceso de activación con plasma atmosférico son: su carácter respetuoso con el medio ambiente; proceso económicamente ventajoso; gran velocidad de proceso y alta seguridad. [Choi, H.S. et al. 2006]

Los efectos del plasma atmosférico en las propiedades de adhesión del films poliméricos, mejoran de forma considerable al aumentar la energía superficial después de realizar el tratamiento con plasma. Los procesos de activación superficial son producidos por una oxidación eficiente surgiendo diferentes grupos carboxilos e hidroxilos en la superficie tratada. El aumento de la cantidad de grupos funcionales conteniendo oxígeno en la superficie del sustrato, aumenta la energía libre y la polaridad, mejorando la capacidad de adhesión de la superficie tratada. Junto con los cambios de topografía superficial, se consigue un aumento de la hidrofiliidad o mojabilidad del sustrato polimérico. [Chung, Y.M. et al. 2004; Green, M.D. et al. 2002; Moreno-Couranjou, M. et al. 2009; Noeske, M. et al. 2004; Park, S.J. and Lee, H.Y. 2005; Ren, C.S. et al. 2008; Takemura, Y. et al. 2008; Wang, C.Q. and He, X.N. 2006]

Se ha mejorado la hidrofiliidad de los sustratos poliméricos utilizando la tecnología del plasma atmosférico, mediante un recubrimiento con ácido acético y etil acetato. Demostrando que la tensión superficial y concretamente la hidrofiliidad mejora en gran medida. El ácido acético y el etil acetato en presencia de nitrógeno forman amidas funcionales y grupos NH/OH en la superficie del recubrimiento, mejorando la polaridad del film. La modificación controlada de la hidrofiliidad de la superficie en diferentes sustratos poliméricos, abre varios campos de aplicación en la mejora de la adhesión. [Dubreuil, M.F. and Bongaers, E.M. 2008; Teraoka, F. et al. 2006]

Respecto a su utilidad como proceso para aplicar recubrimiento realizado, permite la modificación de la superficie a la carta, dependiendo de las propiedades que necesite el producto final. Gracias a esta técnica, partiendo de materiales primarios se obtienen

nuevos materiales compuestos de excelente calidad. El campo de utilización de los recubrimientos es muy amplio y gracias a esta técnica se puede aplicar en materias primas que sin el plasma sería imposible realizar. Como ejemplo de materiales se puede nombrar los tejidos, las láminas de PET, los productos textiles, las láminas de aluminio. Se han mejorado las propiedades ópticas de láminas de PET mediante tratamientos con plasma. Con el aumento de la mojabilidad del sustrato se facilita la adhesión de la pintura específica al mismo, incrementando las propiedades de reflectividad. Utilizando el plasma atmosférico por ser un tratamiento más rápido y eficaz que cualquier otro tipo de tratamiento superficial con plasma, se obtiene una mejora en la adhesión y un cambio en las propiedades ópticas mejorando la reflectividad del sustrato. [Esená, P. et al. 2005] Las ventajas de los recubrimientos con plasma atmosférico son, principalmente, recubrimiento personalizado para cualquier materia prima; campo de aplicación muy amplio; y es un proceso muy económico, a parte que trabaja con materias primas muy asequibles.

En el campo de los procesos industriales, muchas veces es difícil conseguir un producto con unas propiedades concretas y formadas por varios materiales a partir de materias primas. Los campos de aplicación del plasma atmosférico van desde el campo de la impresión, el embalaje, la medicina, el textil, la electrónica, los electrodomésticos, la construcción naval, la automovilística y la aeronáutica. La aplicación del plasma atmosférico a nivel industrial es muy amplio ya que es un proceso ecológico, no contamina el medio ambiente, tema muy de actualidad, y no lleva sustancias peligrosas ni compuestos químicos. También se obtienen soluciones óptimas y el proceso es controlable al 100%.

En 1995 fue la primera aplicación del plasma atmosférico en la industria del automóvil, para activar las carcasas de los faros de los vehículos. En la actualidad todas las grandes marcas utilizan el plasma atmosférico, para mejorar la adhesión y para activar la superficie. Además se utiliza para limpiar componentes de metal y carcasas de motores eléctricos.

En el campo de la aeronáutica, los aviones son construidos con composites mediante moldes y fibra de carbono. El desmoldeo es limpiado con plasma atmosférico de los agentes adheridos a la superficie, obteniendo un lacado excelente. La forma más común de unir las piezas en la industria aeronáutica es mediante el remachado y como se sabe, es un método donde las uniones necesitan mucha resistencia, porque están expuestas a grandes cambios de temperaturas y a la humedad atmosférica. Con el tratamiento de plasma atmosférico, se preparan estas superficies para un posterior uso.

En el campo de la construcción naval y la automoción se utiliza el plasma atmosférico para poder ofrecer distintas posibilidades y que cumplan los requisitos necesarios que no pueden darse con la materia prima por si sola. Ya que construcción naval y automoción no todos los materiales se recubren del mismo modo ni se unen de forma permanente. La industria de la automoción es la industria que más adhesivos estructurales utiliza ya que de este modo mantiene el coste de fabricación.

En la industria electrónica el tratamiento con plasma atmosférico es un método muy innovador para la fabricación de circuitos y componentes a nivel industrial. Ya que se necesita elevado nivel de limpieza, además el circuito no debe estar libre de potencia y con el plasma se consigue a la perfección.

En el campo de la industria del envase el pretratamiento con plasma atmosférico mejora el recubrimiento en zonas muy delgadas, mejora la impresión y el etiquetado en botellas de vidrio y el sellado en bricks de leche. Tanto los cartones como los plásticos se procesan de manera muy rápida y necesitan de colas para su pegado, aplicando el tratamiento con plasma atmosférico ya no es necesario, ya que se aplica el plasma a medida que se va procesando el producto. [Esená, P. et al. 2005; Esena, P. et al. 2007]

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

En el campo de los electrodomésticos las grandes empresas utilizan el plasma atmosférico para mejorar la adhesión de los componentes de formar segura y permanente. También aplican la impresión de colores y la protección contra la corrosión con el mismo tratamiento. Además facilita la utilización de otros materiales más baratos o con distintas propiedades a los convencionales.

En el campo de la medicina, se utiliza desde la fabricación de envases estériles como para fabricar aparatos que mantienen la vida del paciente. [Borcía, C. et al. 2008] Desde hace años se fabrican membranas para la fabricación de maquinas de corazón y pulmón y la seguridad de higiene y esterilización la cumplen gracias al tratamiento con plasma atmosférico. Los envases de material médico esterilizan con plasma atmosférico, donde se eliminan todos los gérmenes. [Lee, K.T. et al. 2009]

Uno de los campos de creciente investigación en la aplicación de la tecnología de plasma atmosférico es el de los materiales compuestos de matriz polimérica. Uno de los principales problemas en la obtención de este tipo de materiales es la falta de interacción matriz-refuerzo. La modificación superficial mediante tratamientos de

plasma de las fibras naturales para materiales compuestos, aumentan la polaridad de las mismas. En general estos tratamientos son efectivos cuando aparece la interacción fibra- matriz dentro del compuesto, ya que mejora la tensión superficial de las fibras, y por lo tanto se mejora su adhesión a la matriz. En este campo de aplicación, las técnicas de plasma atmosférico eliminan la necesidad de tratar las fibras con medios químicos comunes, como tratamientos con sosa (NaOH), acetilaciones, silanos, etc.. Estos métodos tradicionales implicaban generación de residuos químicos, que no ocurre con el tratamiento de plasma atmosférico, por lo que presentan una ventaja muy interesante desde el punto de vista medioambiental. [Baltazar-Y-Jimenez, A. and Bismarck, A. 2007; Mukhopadhyay, S. and Figueiro, R. 2009]

Poco a poco se va investigando más sobre el tratamiento con plasma atmosférico y sus aplicaciones a nivel industrial. Cada vez más empresas apuestan por este tratamiento económico, de ingeniería y sensible con el medio ambiente. Comparando con otro tipo de plasma, el atmosférico al trabajar de modo continuo facilita la inserción a nivel industrial sin tener que trabajar por lotes ni ir parando el proceso como sucede en el plasma corona.

II. OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo principal en este trabajo experimental es la validación de la técnica de plasma atmosférico con el fin de mejorar las propiedades adhesivas del Ácido Poliláctico (PLA) en uniones PLA/PLA. Se pretende mejorar la humectabilidad del PLA mediante la utilización de tecnologías de modificación superficial de plasma atmosférico, para facilitar el proceso de adhesión, optimizando las condiciones de aplicación de dicho tratamiento superficial.

En esta investigación como innovación se pretende mantener las propiedades originales del PLA, polímero biodegradable de origen natural, de gran interés en la actualidad. Para ello, se plantean tecnologías novedosas respetuosas con el medio ambiente como es el plasma atmosférico y se analizan los efectos del tratamiento superficial en este tipo de sustratos. La mayor ventaja que aporta esta tecnología es que el proceso industrial es en continuo es de fácil implantación en sistemas de producción actuales y no genera residuos.

En el campo del envase y el embalaje, donde se produce alto volumen de residuos, hay una gran demanda de materiales biodegradables, que no dañen el medio ambiente, y que además se puedan degradar de forma natural con el tiempo. El sector envase y embalaje produce un gran volumen de residuos que acaban depositados en el medio ambiente, con la consecuente contaminación que esto conlleva. Además la tendencia actual, sobretudo en grandes superficies de envasar la mayoría de productos y la utilización de productos denominados de “usar y tirar” incrementa este volumen de residuos. Por tanto, es necesaria la sustitución de estos residuos por materiales biodegradables que no dañen el medio ambiente.

Además de esto, este sector industrial requiere buenas propiedades adhesivas en los sustratos que utiliza para fabricar los envases en función del diseño del mismo. Como novedad se pretende tratar el biopolímero elegido, en este caso el PLA, con tratamiento superficial con plasma atmosférico, para mejorar sus propiedades de humectabilidad y por lo tanto de adhesión, utilizando un adhesivo biodegradable.

Los objetivos secundarios que se han planteado para alcanzar el objetivo principal, son los siguientes:

1. Optimizar las condiciones de tratamiento en términos de distancia y velocidad en el tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre lámina de polímero biodegradable, PLA.

2. Cuantificar los efectos del tratamiento superficial con plasma, observando la mejora de la humectabilidad de la superficie del sustrato, trabajando a distintas velocidades de pasada de 100 a 1000 mm/s y distintas distancias boquilla-sustrato de 6-20 mm.
3. Evaluar los valores de energía superficial alcanzados con el tratamiento superficial con plasma atmosférico y comprobar la influencia de los parámetros de proceso.
4. Identificar los principales mecanismos de acción del plasma atmosférico desde el punto de vista morfológico. Observar los cambios en la topografía del sustrato después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico. Evaluar la extensión de los fenómenos de arranque de material por acción del plasma atmosférico.
5. Identificar los mecanismos de funcionalización de la superficie de PLA por inserción de grupos polares con el tratamiento de plasma atmosférico, y evaluar la influencia sobre la mejora de la humectabilidad.
6. Valorar la influencia del tiempo de curado del adhesivo biodegradable, estableciendo el estado óptimo de curado del mismo.
7. Estudiar la resistencia mecánica de las uniones adhesivas PLA/PLA con el adhesivo biodegradable mediante ensayos destructivos.
8. Analizar la durabilidad del tratamiento superficial con plasma atmosférico y cuantificar la extensión de los fenómenos de envejecimiento que tengan relación con la durabilidad del tratamiento.
9. Analizar y cuantificar los efectos del envejecimiento sobre la recuperación hidrofóbica de las superficies de PLA tratadas con plasma atmosférico, mediante la resistencia de las uniones adhesivas PLA/PLA con adhesivo biodegradable sometidas a condiciones de envejecimiento con el adhesivo.

2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Para alcanzar los objetivos marcados en esta tesis doctoral, se han establecido una serie de fases a desarrollar durante la investigación

2.1. CARACTERIZACIÓN PREVIA DEL SUBSTRATO: LÁMINA DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).

Como punto de partida del presente trabajo de investigación, se plantea el estudio en profundidad del material a utilizar como sustrato en la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Para ello se somete al PLA de partida a diversas técnicas analíticas.

En primer lugar se analizará el PLA mediante calorimetría diferencial de barrido DSC. Esta técnica de análisis térmico consiste en observar la variación energética de la muestra en función de un programa térmico. En este trabajo se estudia el comportamiento del PLA desde 30°C a 350°C con un incremento de temperatura de 10°C/min. Los ensayos se han realizado con nitrógeno para evitar la posible oxidación del PLA.

En segundo lugar se realiza un análisis termogravimétrico (TGA). Es una técnica de caracterización térmica, en la cual el sustrato ensayado sufre un registro continuo de la variación de la masa del PLA en función de la temperatura, donde se obtiene datos referentes a la descomposición de moléculas y de mecanismos que ayudan al reconocimiento de los elementos o sustancias contenidas en el sustrato estudiado. En el presente estudio, se analiza el comportamiento del sustrato de PLA en un intervalo de temperatura 30° a 650°C con un incremento de temperatura de 20 °C/min. Los análisis se han realizado con nitrógeno para evitar la posible oxidación de las muestras estudiadas de PLA.

En tercer lugar, se utiliza la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) para identificar de un modo cualitativo los diferentes activos en la superficie de la muestra, mediante el reconocimiento de los picos principales y las bandas de absorción, información importante sobre la estructura del PLA.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DE LA LÁMINA DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

En esta etapa se llevará a cabo un tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre lámina inyectada de PLA. El tratamiento se realizará con variación de los parámetros de proceso: distancia boquilla-sustrato y velocidad de pasada.

Concretamente 4 distancias boquilla-sustrato distintas y 10 velocidades de pasada, obteniendo 40 resultados diferentes. Las distancias entre el sustrato de PLA y la boquilla del plasma son 6, 10, 14 y 20 mm; y las velocidades de 100 a 1000 mm/s. En principio se pretende determinar la distancia y velocidad óptima de tratamiento, para poder obtener mejoras de humectabilidad en el sustrato de PLA.

Se analizarán y discutirán los resultados obteniendo los valores de los parámetros de proceso óptimos para mejorar la humectabilidad del sustrato de PLA. Se describirá el comportamiento del sistema en función de la velocidad de pasada y de la distancia sustrato-boquilla, observando la variación del ángulo de contacto estático y calculando las energías superficiales. En esta etapa se plantea con las siguientes tareas:

2.2.1. PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO PARA EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.

La primera tarea a realizar es poner a punto el equipo de tratamiento superficial de plasma atmosférico para poder lograr los objetivos planteados. El equipo utilizado es el "Plasma Jet RD1004" de la empresa proveedora Plasmatrete GmbH (Alemania).

El Plasma Jet está formado por un generador, una tobera de plasma, un transformador de alta tensión y un generador de aire comprimido de 1kW de potencia.

2.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS DE HUMECTABILIDAD MEDIANTE EL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.

Una manera fácil y sencilla de obtener cuantitativamente los cambios de humectabilidad del sustrato de PLA después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico son las medidas de los ángulos de contacto. Para ello se utilizan técnicas goniométricas, con 4 líquidos patrón. Estos se caracterizan por tener constantes polares y dispersivas bastante diferentes para obtener de forma adecuada los valores de energía superficial, mediante la aplicación del método de cálculo Owens-Wendt. Realizando un ajuste lineal y aplicando el modelo matemático en los resultados obtenidos, se obtiene el valor de la energía superficial total, así como de sus componentes polar y dispersiva.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA LÁMINA DE PLA TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

Uno de los posibles mecanismos de actuación del plasma es el arranque de material de la capa más superficial del sustrato. Es por ello que en este punto se realizará un estudio que permita identificar y cuantificar el fenómeno de abrasión asociado a la agresividad del plasma atmosférico sobre el sustrato de PLA.

Se llevará a cabo realizará una evaluación de la extensión de los fenómenos de arranque de material mediante la pérdida de peso producida por el tratamiento de plasma atmosférico. Seguidamente se caracterizará la superficie del sustrato de PLA tratado con plasma atmosférico, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), identificando de forma cualitativa los cambios superficiales sufridos tras el tratamiento de plasma. La utilización de esta técnica es a nivel cualitativo, ya que no permite calcular la topografía ni la variación de la rugosidad, para ello utilizaremos técnicas más sensibles como la microscopía de fuerza atómica (AFM).

Con la microscopía de fuerza atómica se evaluarán los cambios producidos en la superficie del PLA después del tratamiento de plasma atmosférico. Con el AFM se pretende estudiar la rugosidad y obtener una representación topográfica de la superficie en función de las distintas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Aparecerá un aumento en la rugosidad superficial relacionado con la pérdida de masa del sustrato. Los resultados obtenidos permitirán establecer el microarranque de material como uno de los mecanismos de actuación del plasma atmosférico.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas espectroscópicas como el XPS y FTIR que permiten identificar los fenómenos de funcionalización de la superficie después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico con diferentes condiciones de proceso. Esta técnica es interesante porque permite identificar las especies químicas que se generan durante el tratamiento de plasma. Asimismo, estos resultados apoyan a los valores obtenidos en las energías superficiales y en los ángulos de contacto, discutidos previamente.

La espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) es una técnica muy sensible a los cambios de funcionalidad de la superficie. Es una poderosa fuente de análisis químico superficial donde cuantifica la relación atómica de la capa más superficial del sustrato mediante intensidades de picos. También se puede saber los estados de oxidación y la geometría de coordinación por la posición de dichas bandas.

De esta forma se completa el estudio de los mecanismos de actuación del plasma atmosférico (tanto desde el punto de vista de modificación topográfica como química) sobre la superficie del PLA, y que serán los responsables del aumento de la hidrofiliidad de la misma.

2.5. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LA LÁMINA DE PLA TRATADA CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO UTILIZADAS.

2.5.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO.

En este caso, para determinar la influencia del tiempo de curado del adhesivo, se realizará un estudio del efecto del tiempo sobre este proceso. Se realizaran ensayos de probetas superpuestas mediante el método de cizalla en bloque.

2.5.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA UNIONES ADHESIVAS PLA/PLA EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA Y LA VELOCIDAD DE PASO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE PLASMA ATMOSFÉRICO.

Esta etapa se llevará a cabo mediante ensayos mecánicos de las uniones adhesivas mediante su resistencia a cizalla. Se ensayarán 17 muestras, 1 muestra sin tratar y 16 muestras, tratadas previamente con plasma atmosférico a distintas condiciones de trabajo, seguidamente se colocará el adhesivo entre los dos sustratos de PLA. El ensayo realizado será según la norma ISO 13445:2003 "Adhesivos; Determinación de

la resistencia a la cizalla de uniones adhesivas ente sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque”. Seguidamente se ha estudiado la morfología de las uniones adhesivas tras su rotura para caracterizar y determinar el modo de fallo de la unión PLA/PLA.

2.6. ANÁLISIS DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS SUPERFICIES DE PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

En esta etapa se pretende estudiar la durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de la lámina de PLA previamente tratada.

Después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico se generan especies altamente inestables, por tal motivo hay que caracterizar la evolución de la humectabilidad del sustrato de PLA a través del tiempo, o lo que es lo mismo, caracterizar el efecto de envejecimiento.

El análisis de este proceso para conocer la durabilidad de los efectos del plasma atmosférico, se realizará mediante la medida de ángulos de contacto en función del tiempo de almacenamiento, durante 21 días, la misma metodología para evaluar cambios en la energía superficial, que se ha expuesto anteriormente. Inicialmente a tiempo 0, 3, 6, 9, 12 y 24 horas , seguidamente del día 1 al 15 de envejecimiento cada día y finalmente en el día 21 desde el inicio del ensayo.

Se dejaran las muestras envejecer durante 21 días en condiciones atmosféricas (25°C y 25% HR. Cuantificando la pérdida de hidrofiliidad del sustrato de PLA con el tiempo, se determinará el tiempo óptimo de durabilidad. Este es un dato importantísimo a nivel industrial, ya que determina el tiempo máximo de almacenaje del producto antes de sus posteriores procesos industriales.

Finalmente, se evalúan las variaciones en las propiedades adhesivas, realizando la caracterización mecánica de las mismas durante un periodo de 21 días de envejecimiento. Este proceso se iniciará en el tiempo de 0, 3, 6, 9, 12 y 24 horas, después cada 3 días durante 21 días.

Durante este periodo las muestras se guardan a temperatura ambiente, y se observa cómo influye el paso del tiempo en las resistencias mecánicas de las uniones adhesivas. El proceso es el mismo que en el caso anterior salvo que las muestras están tratadas con plasma atmosférico y en espera para colocarles el adhesivo y ser caracterizadas mecánicamente con la temporalidad indicada anteriormente.

De forma resumida, la presente investigación está estructurada, según los contenidos de la misma, en cuatro bloques principales. El primer bloque, y más importante por su alto contenido en técnicas y metodologías con elevado componente novedoso y de investigación, se centra en el estudio detallado de efecto del plasma atmosférico sobre la superficie del ácido poliláctico, PLA. Este primer bloque permite establecer condiciones óptimas de procesamiento del material, así como los mecanismos de actuación del plasma atmosférico. El segundo bloque analiza la aplicabilidad directa de este tratamiento superficial con la mejora de la resistencia de las uniones adhesivas de superficies de PLA tratadas. Posteriormente, un tercer bloque analizará el fenómeno de recuperación hidrofóbica con el tiempo de los efectos del tratamiento superficial del plasma atmosférico sobre el PLA. Y finalmente, la repercusión de este envejecimiento sobre la resistencia de las uniones adhesivas PLA-PLA, desde el punto de vista de su aplicabilidad y transferencia industrial y tecnológica.

En la Figura 34 se observa de forma esquemática esta planificación, junto con las principales técnicas que se utilizan en cada fase, que permitirán alcanzar los objetivos planteados en la presente investigación.

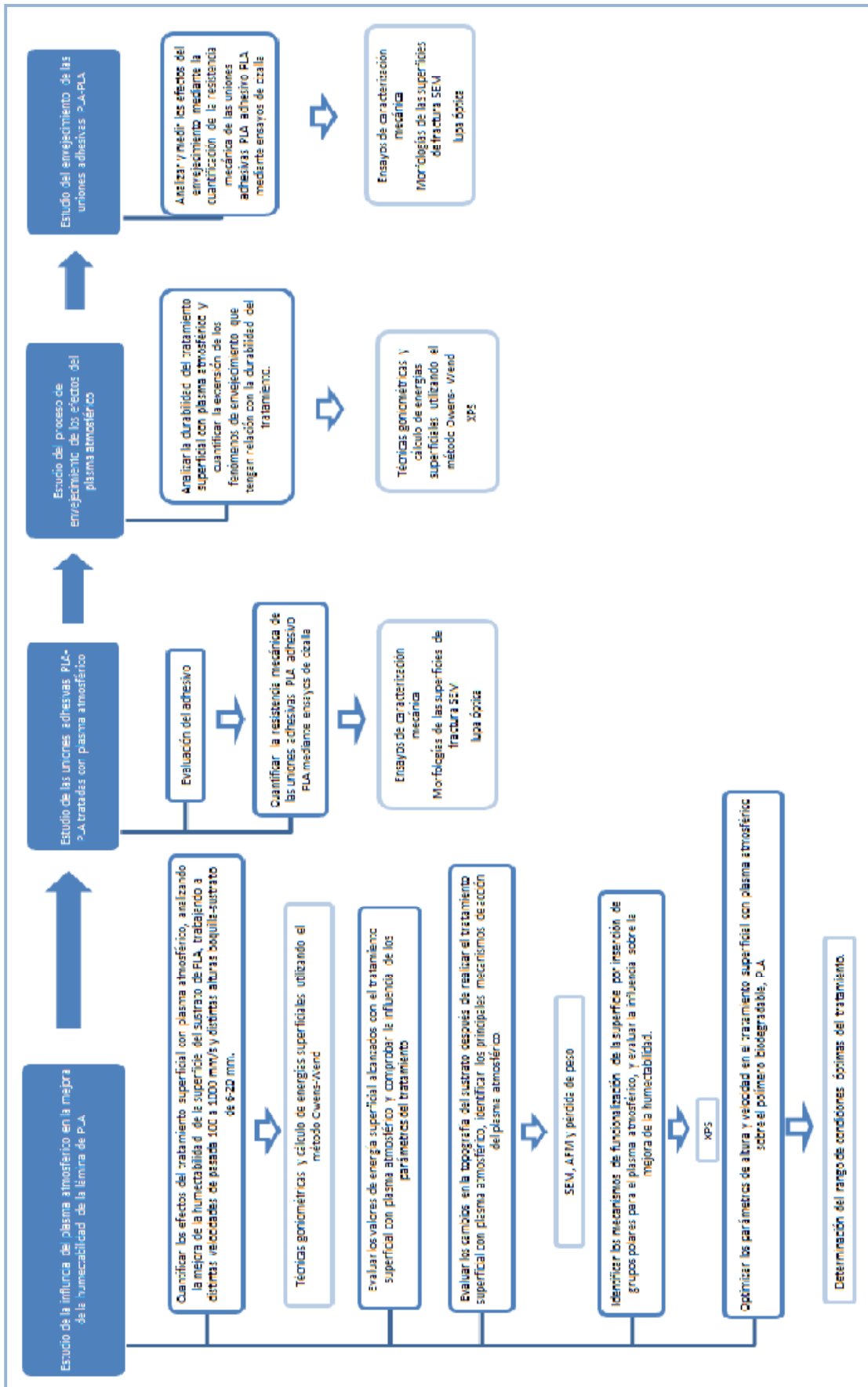


Figura 34. Planificación de la investigación

III. EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

1.1. PLA

El material utilizado en el presente estudio es el sustrato de Acido poliláctico PLA suministrado en forma de granza por la empresa Nature Works LLC, situada en Minnetonka, (Minnesota, EEUU), concretamente el polímero PLA 6201D. Este polímero es una resina termoplástica de resina derivado de recursos renovables. Está diseñado para poderlo extruir y obtenerlo a parte de en granza, en filamentos continuos, en fibras cortadas, en hilo parcialmente orientado (POY), y en hilo completamente estirado (FDY) o utilizar cualquier otro método de conformado de termoplásticos. El PLA 6201D tiene una amplia gama de productos inyectados, extruidos, laminados..., en la Figura 35 se observan las láminas inyectadas para este estudio.

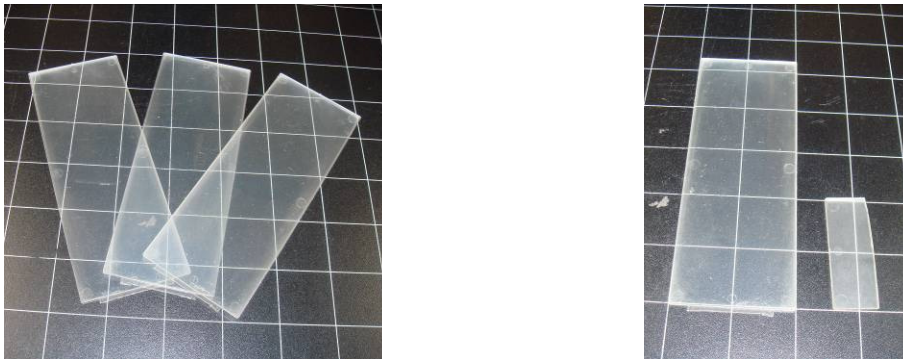


Figura 35. Plancha de PLA inyectado.

Las características técnicas más importantes del PLA utilizado se detallan en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos técnicos del PLA 6201D utilizado en el presente estudio.

Propiedades físicas	Polímero PLA 6201D	Método ASTM
Peso específico	1,24 g/cm ³	D792
Viscosidad relativa	3,1 Pa·s	
Índice de fluidez	15-30 g/10 min	D1238
Densidad	1,08 g/cm ³	
Temperatura de fusión	160-170 °C	D3418
Temperatura de transición vítrea	55-60 °C	D3417

El PLA utilizado, tiene aplicación en el campo del envasado de alimentos, el sector de la cosmética, además del uso para envases de medicamentos, cumpliendo la normativa sección 201(s) de la Federal Drug, and Cosmetic Act, y los elementos 182, 184 y 186 del Reglamento de aditivos alimentarios, cumpliendo con las secciones aplicables de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos, (USA).

El PLA utilizado cumple con la normativa Europea de plásticos “Directive2002/72/EC” aplicable en los países de la unión europea. Además cumple la norma referente a la compostabilidad, según el estado donde se aplique será una de las siguientes variantes; la DIN V 54900-1 (Alemania), la EN13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), Green Pla (Japan).

1.2. LÍQUIDOS DE CONTACTO

Los líquidos utilizados para determinar la energía superficial de las muestras a través de la medida del ángulo de contacto son: diiodometano: 99% estabilizado y proporcionado por Acros Organics, agua destilada, formamida: para análisis (reagent grade), ACS de Scharlau Chemie S.A. y glycerol: 99%, extra puro, de Scharlau Chemie S.A.

Los líquidos seleccionados, juntamente con sus valores de energía superficial y sus componentes polar y dispersiva a 20° C se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Energía superficial y sus componentes polar y dispersiva de los líquidos de contacto.

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

1.3. ADHESIVO

El adhesivo utilizado es un adhesivo biodegradable compuesto por una poliamida modificada, (etilen-amina, bisfenol, alcohol bencilo), concretamente se ha utilizado el EcoPoxy Fast Hardener, proporcionado por la empresa Ecopoxy Systems, Providence, (EEUU).

Está indicado para el pegado de distintos materiales como la madera, fibra de vidrio, metal, vidrio, cerámica. Las características técnicas del adhesivo se encuentran en la Tabla 12.

Tabla 12. Ficha técnica del adhesivo utilizado: "Eco Poxy Fast Hardener".

Viscosidad	750 cps
Relación de mezcla	2:1
Viscosidad de la mezcla	691 cps
Tiempo de curado	2-3 minutos
Tiempo de gelificación	2-3 minutos
Tiempo de formación de film	2-4 minutos
Punto de ebullición	>150°C
Solubilidad en el agua	Moderadamente soluble
Aspecto	Líquido color pajizo
Olor	Olor a amina moderado
Impermeabilidad	Buena

El adhesivo se debe colocar sobre el sustrato con la cantidad suficiente para asegurar un buen relleno en la unión adhesiva. El tiempo de rellenado debe ser inferior a 2-3 minutos. El tiempo de pegado debe ser menor al tiempo de formación del film, o sea, menos de 4 minutos. Se recomienda mantener el contacto de las dos superficies pegadas mediante presión durante el tiempo de curado. El tiempo de curado dependerá de la humedad del aire, la temperatura, dimensión de la unión adhesiva, de ahí que se haya realizado un estudio del tiempo óptimo de curado en una unión adhesiva en cizalla. A altas temperaturas se acorta el tiempo y aumenta la velocidad de reticulación.

2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El PLA suministrado en forma de granza ha sido inyectado en forma de láminas rectangulares de dimensiones 160 x 60 x 2,2 mm, (Figura 35) en un molde con acabado de “brillo espejo” y mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5 (Barcelona, España), Figura 36. Posteriormente las muestras de PLA fueron cortadas mediante una sierra de disco de pequeño tamaño en ocho partes iguales, para facilitar su uso en la aplicación del tratamiento superficial con plasma atmosférico, debido a que la tobera tiene una anchura de trabajo de 20 mm. El tamaño final de las muestras de PLA utilizadas en el tratamiento de plasma fueron de 20x60x2,2 mm.

Antes de ser tratadas con plasma atmosférico fueron lavadas con agua destilada a temperatura ambiente y con etanol para eliminar posibles contaminantes.



Figura 36. Inyectora utilizada MateuSole.

2.2. TRATAMIENTOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

El equipo utilizado para realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico es el modelo “Plasma Jet RD1004”, suministrado por el proveedor Plasmatrete GmbH, empresa con sede en Alemania. Está provisto de un generador de plasma, un transformador de alta tensión y un controlador de presión. Se ha utilizado una tobera de uso convencional para el sector de tratamientos superficiales.

Las condiciones de trabajo son las mismas que las utilizadas a nivel industrial para poder reproducir de forma fácil y sencilla, además de transferir los resultados de forma verídica. Se usa una tobera circular, (Figura 37) con un rango de 2 a 45 mm de distancia entre la tobera y el sustrato. Se utiliza este tipo de tobera por su aplicación industrial y por su versatilidad. Para poner en funcionamiento el equipo, tan sólo se necesita un compresor de aire, un equipo de aspiración de aire y un enchufe de red 230/400V. Estos equipos trabajan con una potencia máxima de 1kW.

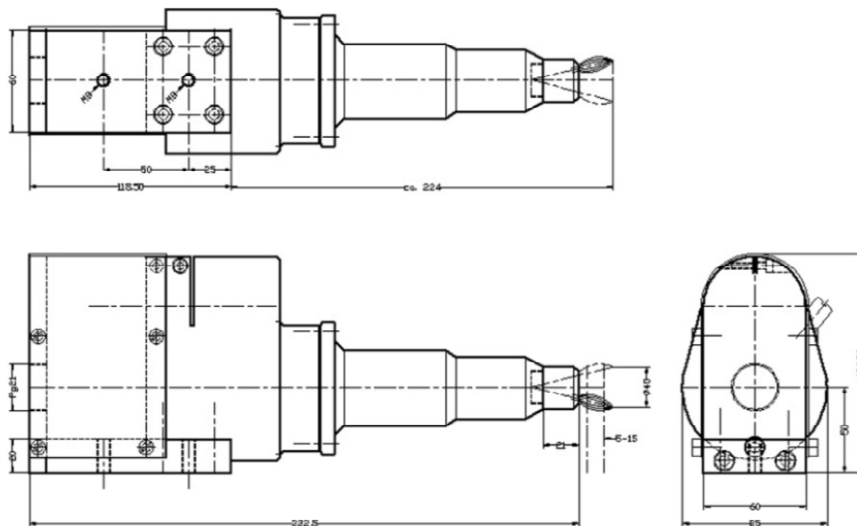


Figura 37. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

Se dispone de un bastidor donde se sitúa la tobera de forma que controle la velocidad de avance del sustrato mediante un actuador lineal, para poder obtener un tratamiento homogéneo en la superficie del sustrato,

Figura 38, y controlar la velocidad de pasada del sustrato bajo la tobera del plasma.

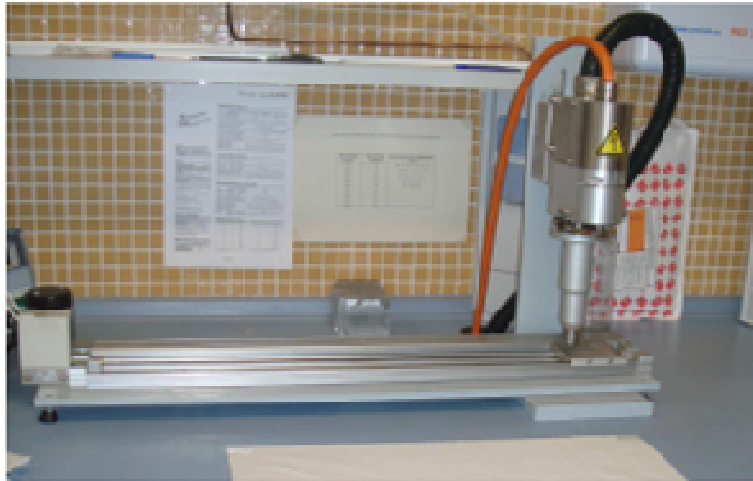


Figura 38. Imagen del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.

El “plasma jet” está formado por un generador, una tobera de plasma, un transformador de alta tensión y un generador de aire comprimido, Figura 39), que lleva instalado un regulador de la presión para trabajar a la presión que se desee. El transformador de alta tensión se encarga de suministrar entre 5 y 10 kV de tensión.



Figura 39. Generador y grupo regulador de aire comprimido y generador de frecuencia y controlador de parámetros.

El generador 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. En la Tabla 13 se puede ver la ficha técnica del equipo.

2.3. MEDICION DE ÁNGULOS DE CONTACTO.

Para medir el ángulo de contacto de las muestras estudiadas, se ha utilizado el equipo Easydrop Standard (Figura 40) de la marca KRÜSS modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz. Este modelo tiene una precisión de $\pm 0,1^\circ$ y un rango de medidas de ángulo entre 1-180°. Para observar el análisis se necesita una cámara, en este caso tiene un zoom de 6x. El software utilizado es el DROP SHAPE ANALYSIS SW21 (DSA1).

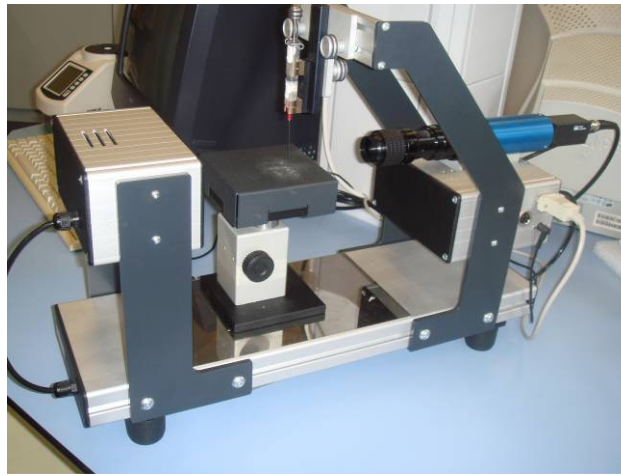


Figura 40. Goniómetro óptico utilizado.

En la Tabla 15 se especifican las características técnicas del equipo de medición de ángulos de contacto empleado.

Tabla 15. Características técnicas del equipo EASYDROP STANDARD de la marca KRÜSS modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz.

Dosificación	Sistema de dosificación manual
Cámara	61 fps (780×580 px) respectivamente 311 fps (780×60 px)
Óptica	Zoom manual / foco
Iluminación	Iluminación contralada por el software
Eje	Manual - Z
Tapa	Standard
Software	El software determina ángulos estáticos y dinámicos
Rango de medición	De 1 a 180°

del ángulo de contacto	Resolución de 0,1°
Sistema de vídeo	Camera con IEEE1394b, interface 61-311 fps (1000 fps opcional). Activación automática de medición. Video secuencias.
Óptica	6,5x zoom y FOV 3.5-23 mm diagonal
Software	Tiene 6 métodos diferentes de análisis de caída de la gota: Inicio automático de ángulo de contacto Opción de línea de base curvada Video secuencia Definición del procedimiento Entrega función Autodrop, etc...
Rango de temperatura	-60 - 400 °C
Dimensiones	660 × 240 × 610 mm
Peso	aprox. 25 kg

Para realizar el análisis se utilizan los cuatro líquidos de contacto nombrados en el apartado anterior. El método a seguir es el siguiente, se deja caer una gota del líquido elegido mediante una aguja especial, se focaliza la gota con la cámara, se guardan 10 medidas por gota analizada, (Figura 41). Se repite el proceso con 4 gotas más para el estudio, y se guardan los valores obtenidos, teniendo en cuenta que la media aritmética obtenida no debe tener una desviación mayor a 4.

Este proceso se repite con los 4 líquidos elegidos para poder calcular las energías superficiales correspondientes. Con las 4 distancias elegidas (6, 10, 14 y 20 mm) y las 10 velocidades de 100 a 1000 mm/s.

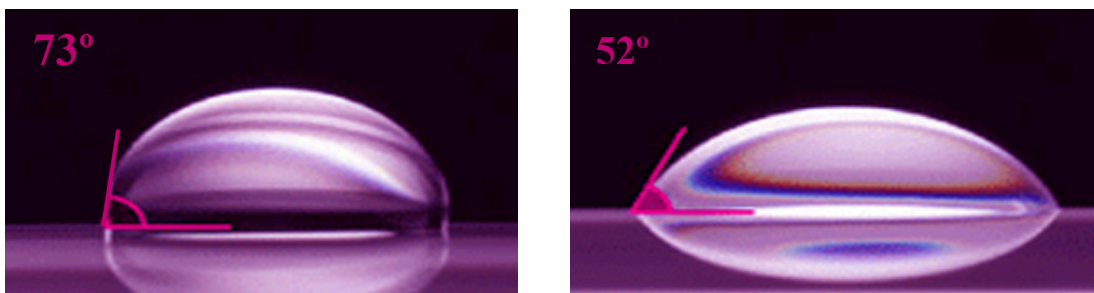


Figura 41. Imágenes de la medida del ángulo de contacto obtenidas con el goniómetro.

2.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES.

La energía superficial o tensión superficial de un sólido, se determina de forma experimental, mediante los valores de los ángulos de contacto, siendo la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material. Existen en la bibliografía consultada varios métodos de cálculo para determinar la energía superficial, empleando ecuaciones y modelos matemáticos. Uno de los más utilizados era el de la tensión superficial crítica o método de Zisman. No obstante, el método Zisman no contempla la diferente naturaleza de las interacciones que tienen lugar en la entre cara del sólido y líquido. Existen otros métodos que consideran las componentes polares γ_s^p y dispersivas (no polar) γ_s^d de la energía superficial γ_s . Algunos de estos métodos se describen a continuación.

- *Good y Grifalco.*

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

- *Fowkes.*

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

- *Owens-Wendt.*

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

- *Wu.*

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

Además de estos métodos, existen otros que incluyen el efecto ácido-base γ_{SAB} las componentes de dispersión γ_l^d . El método propuesto por Van Oss y Good es uno de los más conocidos y se basa en que la adhesión intrínseca se debe fundamentalmente a interacciones ácido-base. Se considera que la energía superficial de un sólido se debe expresar como la suma de las componentes mencionadas. En este método se emplean tres líquidos, uno apolar y dos de diferentes características ácido-base. De todas maneras, la aproximación ácido-base en la adhesión está siendo cuestionada y revisada actualmente. [Encinas, N. et al. 2010; Michalski, M.C. et al. 1998; Shenton, M.J. and Stevens, G.C. 2001; Zenkiewicz, M. 2006] [Fowkes, F.M. 1968; Owens, D.K.a.R.C.W. 1969]

Para realizar los cálculos de las energías superficiales se ha elegido el método Owens-Wendt por su facilidad para calcular las expresiones ya que tiene en cuenta las componentes polares y dispersivas de los compuestos. A la hora de medir los

ángulos de contacto realizados se han utilizado cuatro líquidos de diferente polaridad, para obtener un buen ajuste que permita calcular la energía superficial de forma adecuada. Hay que tener en cuenta que con sólo 2 líquidos se pueden obtener los valores de energía superficial.

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

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

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

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 subíndices d y p se refieren a las componentes dispersiva y polar de cada fase. Se diferencia fácilmente la forma de la ecuación matemática, tipo $y = a + bx$.

Así, puede representarse $(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2(\gamma_l^d)^{1/2}$. 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 componentes.

2.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LOS EFECTOS DEL PLASMA ATMOSFÉRICO EN AIRE

El tratamiento de plasma atmosférico al igual que cualquier otro tratamiento con plasma, es muy inestables, por este motivo se requiere caracterizar la evolución de la humectabilidad del sustrato tratado con plasma, en este caso ácido poliláctico a través del tiempo, es decir estudiar su proceso de recuperación hidrofóbica. Este estudio es muy interesante ya que a la hora de implantar el proceso a nivel industrial, se debe saber el tiempo de almacenaje óptimo del material, para que este mantenga sus propiedades, entre ellas la humectabilidad, para su correcto procesado posterior.

[Abenojar, J. et al. 2009; Borcia, C. et al. 2008; Borcia, C. et al. 2008; Borcia, G. and Brown, N.M.D. 2007; Safinia, L. et al. 2007]

La durabilidad del tratamiento con plasma atmosférico se estudia mediante la toma de datos del ángulo de contacto que tiene el sustrato y su variabilidad a lo largo de un periodo de tiempo. En este caso se utiliza el sustrato de PLA tratado con plasma atmosférico a distintas condiciones, distancias boquilla sustrato de 6, 10, 14 y 20 mm y velocidades de pasada entre 100 y 1000 mm/s. El medio de envejecimiento elegido será el aire en condiciones atmosféricas. En el proceso de envejecimiento por aire se estudiará la variación del ángulo de contacto durante 21 días, en condiciones atmosféricas de 25% de humedad relativa y 25°C de temperatura.

Del mismo modo que los ensayos anteriores, los valores obtenidos de los ángulos de contacto, nos servirán para poder calcular las energías superficiales de las muestras estudiadas. De este modo se quiere cuantificar la variación de la humectabilidad a lo largo del tiempo, observar la pérdida de hidrofiliadad de la superficie del sustrato polimérico, PLA, después del tratamiento superficial con plasma atmosférico. Las muestras de PLA con distinto tratamiento de plasma se analizan para los siguientes intervalos de tiempo: 0, 3, 6, 9, 12 horas ; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 21 días.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas experimentales utilizadas para el análisis de los efectos del plasma atmosférico al interaccionar con la superficie del sustrato estudiado, en este caso el ácido poliláctico, se pueden clasificar en dos grandes grupos: las técnicas analíticas y las técnicas microscópicas, además de otras técnicas como los ensayos de tracción, pérdida de peso por arranque de material y lupa estereoscópica.

En el primer caso, como técnicas analíticas se ha utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX). En el segundo caso, las técnicas microscópicas utilizadas son microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido DSC, es una de las técnicas de análisis térmico, más empleada en la caracterización de los materiales poliméricos en la que se consiguen datos de variaciones de calor, comparando la muestra patrón frente al sustrato que se pretende analizar. ^[Massines, F. et al. 2005]

Esta técnica consiste en observar la transformación física de la muestra a causa de una transición, como un cambio de fase, una reordenación de las cadenas, etc. Estas tienen respuestas muy concretas, apareciendo una variación de temperatura, incremento o disminución, es decir características exotérmicas o endotérmicas. Estas variaciones se observan en el diagrama en forma de picos, debido a que el ensayo mide durante las transiciones, la cantidad de calor eliminado o absorbido. Los datos

obtenidos en el análisis, se representan en una curva de flujo calorífico comparado con tiempo o temperatura.

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

Transiciones vítreas: Se identifica con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material, aumentando la plasticidad del material.

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

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

Degradación: Debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión. [Kissinger, H.E. 1957]

En este caso se pretende estudiar el comportamiento del material desde 30°C a 350°C con un incremento de temperatura de 10°C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de nitrógeno para evitar la posible oxidación del PLA.

El equipo utilizado es el que se puede observar en la Figura 42, es el DSC 821° suministrado por Mettler-Toledo, Inc. (Schwerzerbach, Suiza).



Figura 42. Imagen del DSC utilizado: Mettler-Toledo 821°. Detalle del crisol o portamuestras

En la siguiente Tabla 16 se pueden observar las características del equipo de calorimetría diferencial de barrido.

Tabla 16. Características del equipo DSC.

Rango de temperaturas	T ^a ambiente hasta 700°C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (Condiciones Isotérmicas) hasta 100°C/min.
Velocidad de enfriamiento (aire)	Max T ^a hasta 100 °C en 8-9 min.
Velocidad de enfriamiento (N ₂ líquido)	100 °C hasta -100 °C en 15 min.
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW
Resolución	0.04 μW

3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de caracterización térmica, en la cual el sustrato ensayado sufre un registro continuo de la variación de la masa en función de la temperatura. Los resultados que se obtienen del TGA se representan en un gráfico en función del tiempo o la temperatura, donde la pérdida de masa del material bajo la acción de un programa de temperaturas controlado. [Coats, A.W. and Redfern, J.P. 1965]

Se coloca el sustrato en la termobalanza, junto con la muestra de referencia en atmósfera inerte, aumenta la temperatura y el sustrato pierde masa. La pérdida de masa, se observa en la termogravimetría dinámica, observando que a una temperatura determinada, la muestra pierde peso.

En este caso, se pretende estudiar el comportamiento del sustrato desde 30 a 600 °C con un incremento de temperatura de 10°C/min. Los análisis se han realizado en atmósfera de nitrógeno para evitar la posible oxidación (caudal 66 ml/min) de las muestras estudiadas.

El equipo utilizado es el que se muestra en la Figura 43, es una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 suministrado por Mettler-Toledo Inc. (Schwerzerbach, Suiza). El equipo dispone de un horno horizontal, y se utilizan crisoles de grafito, con muestras de aproximadamente 10 mg.



Figura 43. TGA/SDTA851.

En la siguiente Tabla 17 se pueden observar las características del equipo de análisis termogravimétrico TGA/SDTA851:

Tabla 17. Características del equipo de análisis termogravimétrico TGA/SDTA 851.

Rango de temperaturas	T ^a ambiente hasta 1100°C
Precisión en temperatura	± 0,25 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,15 °C
Velocidad de calentamiento	T ^a ambiente hasta 1100°C en 5 min.
Velocidad de enfriamiento	1000°C hasta 100°C en 20 min.
Rangos de medida de balanza termo gravimétrica	1 g a 5 g
Resolución balanza termogravimétrico	1,0 mg
Resolución SDTA	0,005°C
Ruido SDTA	0,01°C
Constante de tiempo de señal	15 s

3.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja es uno de los métodos más sencillos para obtener información sobre un material polimérico. En esta técnica se registra el espectro infrarrojo del material mediante una representación del porcentaje de radiación infrarroja transmitida a través de la muestra en función del número de onda. En el espectro aparecen unos picos en una posición y con una intensidad determinada, identificando distintos grupos que dan información importante sobre la estructura del material. [Ruddy, A.C. et al. 2006]

Cuando una muestra absorbe en la zona del espectro electromagnético del infrarrojo, se obtiene un espectro. Dependiendo si el material absorbe un rango más o menos mayor, representa una banda o un pico de absorción, se denomina pico cuando la banda es muy estrecha. Cada zona (banda o pico) de absorción se atribuye a un pico característico presente en la estructura del material estudiado. El área encerrada por el pico está relacionada de forma directa con la cantidad de grupos que absorben para un determinado número de onda. Se puede conocer gran parte de la estructura reconociendo los distintos grupos que aparecen en el espectro y la posición que ocupan. [Camacho, W. and Karlsson, S. 2001; Kusano, Y. et al. 2007] [Socrates, G. 1997]

La FTIR es una técnica muy específica, debido a que casi todas las sustancias absorben en el IR y tienen un espectro característico, se suele comparar el espectro de infrarrojos IR con la huella dactilar del material, siendo de gran ayuda para la identificación del material y su posterior clasificación. Las vibraciones características de las moléculas permiten un análisis cualitativo de las mismas. A temperatura ambiente todas las moléculas se encuentran a un nivel vibracional y electrónico normal. Se producirá un cambio en el estado vibracional de las moléculas cuando aparezca absorción de energía, debido a que la energía vibracional es muy similar a la energía de la radiación IR. [Vinogradov, I.P. and Lunk, A. 2005]

La absorción de energía excita los enlaces intermoleculares y no los electrones, provocando movimientos de flexión (aleteo fuera del plano, giro respecto al carbono y/o "rocking", tijera, movimiento adelante y atrás) y de tensión (simétricos y/o asimétricos), Figura 44.

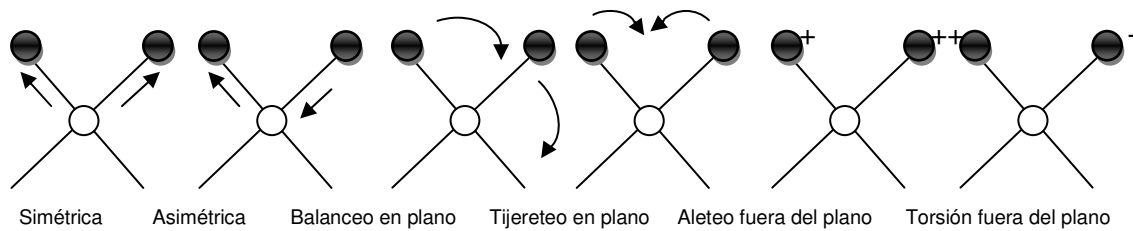


Figura 44. Representación esquemática de algunos tipos de vibraciones de tensión y flexión.

Si se pretende estudiar a fondo la estructura del material, el espectro IR permite conocer la estructura e identificarla, además de estudiar los procesos relacionados con los cambios estructurales, como los procesos de degradación del material, aparición de nuevas especies o presencia de aditivos surgidos por algún tipo de tratamiento superficial como es el caso del tratamiento superficial con plasma atmosférico. [Chen, Q. 2003]

Una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y con grandes aplicaciones es la espectroscopia infrarroja, la cual tiene gran cantidad de aplicaciones. Algunas de las aplicaciones más interesantes se citan a continuación:

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

En materiales poliméricos es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una señal adecuada y que permita identificar las bandas y picos más característicos, en caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado que impide la identificación de picos que dan una señal débil. En el presente estudio se trabaja con láminas de PLA de 2 mm de espesor, se utilizará la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Es conveniente que antes de cualquier identificación con la técnica FTIR-ATR realizar un ensayo sin muestra, para eliminar las interferencias del aire (CO_2 , O_2 , vapor de agua, etc.). Seguidamente se podrán realizar los ensayos de IR correctamente. Una vez obtenidos los espectros se deben comparar entre sí, identificando los picos más significativos de la muestra e indicando la especie molecular a la que corresponde cada pico.

El equipo utilizado es un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo Vector 22 (Bruker Española S.A., Madrid, España). La región de trabajo en infrarrojo habitual en el equipo se sitúa entre 500 y 4000 cm^{-1} y dada la rapidez de realización de barridos, es conveniente realizar un número de barridos no inferior a 200 para eliminar, en la medida de lo posible, el efecto del ruido no deseable. Las principales características de este equipo se detallan en la Tabla 18.

Tabla 18. Características técnicas del equipo FTIR-ATR.

Temperatura de la fuente	1400 K
Resolución del espectro	Entre 128 cm^{-1} y 1 cm^{-1}
Rango del espectro medio IR	$6000\text{-}375\text{ cm}^{-1}$
Amplif. Ganancia señal	Entre 1x y 20x
Detector	DTGS
Deflector del haz	Ge sobre sustrato de KBr
Distancia del haz	6,35 cm sobre la base
Espejos	Diamante + aluminio

3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X. (XPS)

Esta técnica de análisis se conoce por las siglas ESCA “Electro spectroscopy for chemical analysis” y es utilizada principalmente para el análisis químico de muestras. Esta técnica tiene gran aplicabilidad por su alto contenido en información que se obtiene de ella y por la flexibilidad a la hora de utilizarla con distintas muestras.^[Massines, F. et al. 2005]

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS) se basa en irradiar con partículas pesadas como los rayos X, obteniendo una medida de radiación emitida por el sólido. Se analizan partículas emitidas por la muestra, electrones emitidos y/o dispersados, como consecuencia de su excitación para la radiación. Esta técnica se caracteriza por la sensibilidad a la superficie del sustrato. Se obtiene información de la composición

química del material estudiado, su estructura a nivel superficial después de hacer estallar el efecto fotoeléctrico. El proceso experimental de esta técnica se basa en hacer incidir una fuente monocromática de rayos X sobre la superficie de una muestra en condiciones de ultravacío. Si los fotones incidentes poseen una energía elevada y particular, provocarán la emisión de un electrón de la superficie de la muestra que será característico a cada elemento y a cada orbital molecular del que provengan. La detección de electrones con energías discretas se pondrá de manifiesto por la aparición de picos superpuestos sobre el fondo continuo del espectro XPS. Estos picos pueden asociarse a determinados elementos químicos presentes en la muestra o a especies moleculares formadas, y están relacionados con el átomo o nivel energético del que proceden. [Chen, T.-H. et al. 2009; Moreno-Couranjou, M. et al. 2009]

En la técnica XPS, la energía de los electrones emitidos son bajos $\leq 1,5$ KeV, y la interacción de los electrones en el sustrato es muy fuerte. El detector sólo analiza aquellos electrones que han interactuado con la superficie del sustrato o aquellos electrones emitidos. La técnica XPS sólo es útil a nivel superficial, 3 o 4 capas de átomos en la superficie del sustrato. A la hora de preparar la muestra, hay que tener mucho cuidado para no contaminarla, ya que los resultados pueden variar, ser erróneos o ser modificados.

El XPS es una potente fuente de análisis químico en las capas más superficiales del sustrato. Los valores obtenidos se pueden cuantificar mediante picos de intensidad, viendo la relación atómica de la superficie. Además se puede tener información sobre la geometría de las bandas (energía de ligadura) y el estado de oxidación. [Borcia, G. et al. 2003]

Las aplicaciones más interesantes son en el campo de la investigación, desarrollando nuevos materiales, en el campo industrial, a la hora de hacer controles de calidad. En esta técnica se obtiene información de la composición química del sustrato a varios nanómetros de profundidad. Obteniendo además información del tipo de material estudiado, de su composición química, de si contiene o no un elemento concreto y su estado de excitación. [Kaba, M. et al. 2006]

El único elemento que no detecta es el hidrógeno. El uso más convencional es determinar la composición en porcentaje en una capa determinada del sustrato analizado y el estado de oxidación de los elementos que lo componen. [Lei, J.X. and Liao, X. 2001; Lei, J.X. and Liao, X. 2001]

Las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico son analizadas mediante la técnica XPS, en un equipo VG-MicrotechMultilab con una energía de paso de 50 eV y una radiación Mg K α (1253,6 eV) de par anódico con modo constante de análisis energético y una presión de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. La regulación de la escala de energías de

enlace se efectúa a partir de la transición C (1s) a 284,6 eV. La exactitud de los valores de energía de enlace es de $\pm 0,2$ eV. Los valores de energía de enlace se obtienen a partir del programa Peak-fit implementado en el software de control del espectrómetro XPS. [Kavc, T. et al. 2000]

3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Una de las técnicas más versátiles para visualizar y analizar las propiedades microestructurales de los sólidos es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Tiene una amplia profundidad de campo, permite la visualización en 3 dimensiones y tiene alta resolución, hasta 3 nm. Su método de trabajo consiste en que a través del microscopio electrónico, se hace incidir sobre el sustrato un haz de electrones y al interaccionar los electrones con los átomos de la muestra, aparecen señales que se reproducen en una pantalla y/o son captadas por un detector.

El microscopio electrónico está formado por un cañón de electrones que actúan como emisor o fuente de iluminación que ayuda a obtener una imagen de mayor tamaño. Tiene un sistema de lentes electromagnéticas donde se crean campos electromagnéticos que enfocan y dirigen el haz de electrones. Trabaja con un sistema de vacío, el cual es parte relevante del SEM. Se trabaja en vacío para que las moléculas de aire no interfieran y desvíen los electrones. También cuentan con un sistema de reproducción de imágenes, donde se registran los datos obtenidos. Las aplicaciones que más destacan en el SEM se resumen en la siguiente Tabla 19.

Tabla 19. Aplicaciones del microscopio electrónico de barrido.

Caracterización y observación a nivel superficial de sustratos orgánicos e inorgánicos.
Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
Electrodepósitos.
Adherencia fibra-matriz de polímeros.
En partículas poliméricas, observación de la morfología superficial interna.
Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.
Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.

Para realizar el estudio y observación de rugosidad superficial y de morfología general del sustrato de ácido poliláctico, antes y después de realizar el tratamiento con plasma y para las morfologías de las roturas de uniones adhesivas PLA/PLA se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido modelo PHENOM Figura 45 (b) (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands). Con un voltaje de aceleración de electrones de 5kV cuyas principales características se observan en la Tabla 20.

Tabla 20. Ficha técnica del SEM.

Monitor 17" táctil, Mando rotatorio, Bomba de vacío de diafragma, Fuerza suplementaria, 128 MB USB, 2,0 flash drive	Sistema
Aumentos de luz Óptica: 24 x	
Rangos de aumentos electrónicos: 525-24.000 x (Zoom Digital:12x)	Modos de Imagen
Óptica luz: LED's	
Óptica electrónica: Electrones de larga vida termomínicos (5kV aceleración)	Iluminación
Cámara CCD con luz óptica	
Óptica electrónica: Detector Electrónico de retrodispersión de alta sensibilidad	Detección de imagen Digital
JPG, TIFF, BMP	Formato de Imagen
456 x 456, 684 x 684, 1024 x 1024 and 2048 x 2048 pixels	Opciones de Resolución de Imágenes
USB 2.0 Flash Drive	Almacenamiento de datos
Control Ordenador, X y Y monitorizados	Etapa de Muestra
25 mm/1(día) x 30 mm/1,18 (h)	Tamaño de Muestra
Luz Optica: < 5s	
Óptica Electrónica: < 30s	Tiempo de Carga
Modulo de Imagen: 286 mm / 11 x 566 mm /22 x 495 mm/ 50kg	
Bomba de vacío de diafragma: 145 mm / 5,5 x 220 / 8.5 x 213 mm / 4,5 kg	Dimensión y peso
Fuente suplementaria: 156 mm / 6 x 300 mm / 12 x 74 mm / 3kg	
Monitor: 355 mm / 14 x 340 mm/ 13 x 203 mm / 3,2 kg	
15 °C – 30°C	Temperatura de trabajo
< 80 %	Humedad
Fase simple: AC 110 -24 Volt, 50/60 Hz, 300W (max.)	Fuerza

Antes de observar las muestras en el microscopio electrónico de barrido se le aplica un recubrimiento de una capa de Oro/Paladio de 5-7nm mediante un equipo metalizador que se observa en la Figura 45 b.

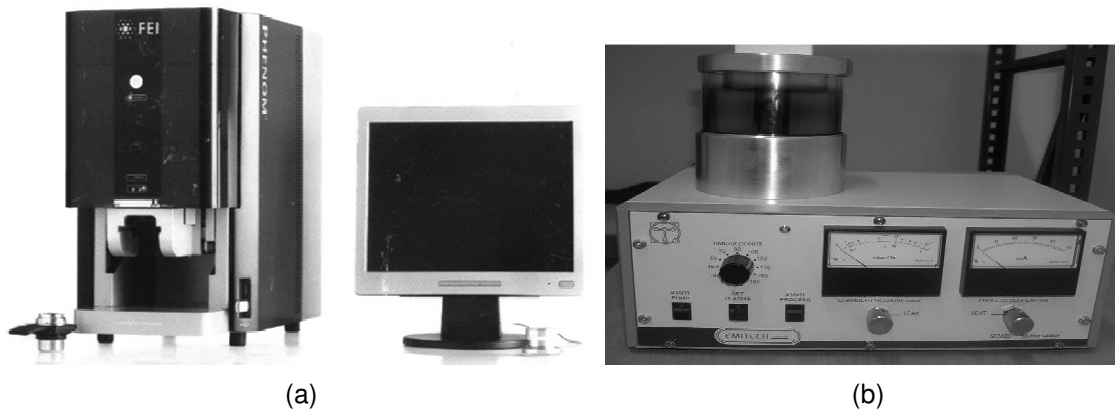


Figura 45. Microscopio electrónico de barrido utilizado (a) y Metalizador (b).

3.6. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA. (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica mucho más sensible que la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica permite observar la superficie de los materiales y la gran mayoría de sus propiedades con una excelente resolución espacial. Su funcionamiento consiste en la detección de las fuerzas moleculares o atómicas que interactúan entre una punta y la superficie del sustrato estudiado. Esta punta es muy aguda de dos micras de largo y con un diámetro menor a 100 Å, puede tener forma cónica o de pirámide. [Foldes, E. et al. 2000]

El microscopio de fuerza atómica, es un aparato mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. El microscopio rastrea el sustrato, registrando su topografía mediante una punta o sonda, que va unida a una palanca microscópica muy sensible de unos 200 μm de longitud. En la siguiente Figura 46, se puede observar cómo trabaja el microscopio de fuerza atómica.

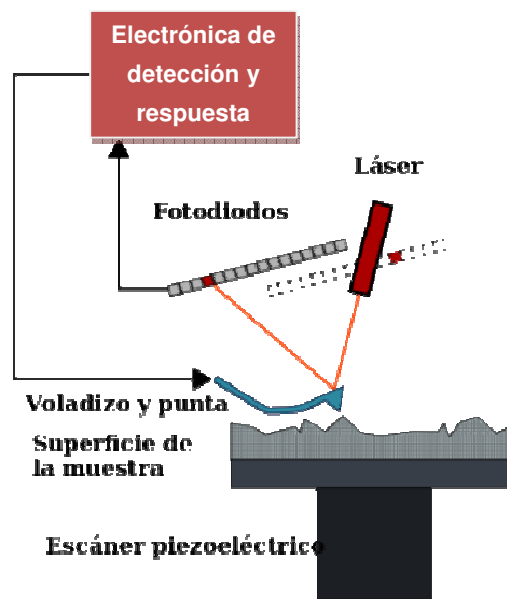


Figura 46. Esquema del funcionamiento del detector del equipo AFM.

El microscopio de fuerza atómica AFM, tiene un detector que realiza la imagen poniendo en contacto la punta de cantiléver con la superficie del sustrato. El cantiléver se dobla hacia arriba cuando una fuerza iónica de repulsión se ejerce desde la superficie a la punta. El laser mide la cantidad de deformación y es reflejada en un fotodetector, se suele usar para calcular la fuerza. La topografía de la superficie es grabada gracias al movimiento vertical de la punta, al mantener una fuerza constante durante el rastreo. [Jones, V. et al. 2005]

La microscopía de fuerza atómica tiene la ventaja de poder realizar análisis a escala micrométrica, lo cual permite crear mapas topográficos de los sustratos analizados en 3D, con una resolución atómica en la dirección perpendicular de la muestra y con una resolución nanométrica. Es una técnica muy versátil y permite medir fuerzas de distintos orígenes, dando información sobre propiedades funcionales como el magnetismo, la conductividad eléctrica o hasta la respuesta de un material a un campo eléctrico.

Las aplicaciones del AFM han ido en aumento desde que se inventó el aparato en los años 80, pudiendo realizar imágenes en sustratos de cualquier origen, conductoras, o no. Actualmente es aplicable en distintos campos de nanociencia y nanotecnología. Esta técnica ayuda a entender como suceden los procesos a nivel molecular, y poder así, obtener grandes avances en distintos campos como la electroquímica, ciencia de los materiales, ciencias de la vida, biofísica, biotecnología o nanotecnología. [Esená, P. et al. 2005]

En esta tesis se ha empleado la fuerza atómica para determinar la rugosidad y la topografía de la muestra de PLA tratada con plasma atmosférico. El análisis AFM se hizo en un equipo Multimode AFM equipado de un nanoscopiolla ADCS controller (Veeco Metrology Group, Cambridge, Reino Unido) y un cantilever de silicio (Nano World Pointprobe ® NCH) con una fuerza constante de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 320kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad (Rrms) en una dimensión de 20µm x 20µm. En la Figura 47, aparece el equipo Multimode AFM utilizado en este estudio.



Figura 47. Equipo Multimode AFM.

3.7. OTRAS TÉCNICAS DE ENSAYO

3.7.1. ENSAYOS DE CIZALLA DE UNIONES ADHESIVAS

El tratamiento superficial con plasma atmosférico provoca un aumento de humectabilidad en el sustrato analizado. El aumento de humectabilidad provoca a su vez, una mejora en la adhesión cuando se pretende unir dos materiales con un adhesivo en concreto.

El concepto de adherencia visto ya en el apartado de introducción, se basa en dos tipos de fuerzas: las uniones químicas y las fuerzas de Van der Waals. Estas últimas, son la fuerza de atracción que actúan entre el sustrato y el adhesivo, y son la base de

la adherencia. Los enlaces químicos tienen mayor adherencia, más resistencia. Estas fuerzas reaccionan cuando el material tiene algún grupo químico que reacciona con el adhesivo. También hay otro mecanismo mecánico que influye en la adherencia, pero no es el principal.

Para evaluar el comportamiento de las uniones adhesivas, hay gran cantidad de métodos que permiten pronosticar la resistencia de la unión frente a distintas condiciones de envejecimiento o tipos de esfuerzos. Existe normativa específica sobre métodos de muestreo, presentación de resultados, preparación de superficies, nomenclatura, terminología, etc. Siendo esta normativa imprescindible en la fase de diseño para poder comprar y elegir los adhesivos más útiles en cada instante.

Si se comparan los ensayos mecánicos en adhesivos frente a otros materiales como metales o polímeros, los ensayos mecánicos adhesivos son poco usuales en masa, siempre se estudian junto con otro material, y se observa el punto de unión y la rotura provocada después del ensayo. Los ensayos más usuales en adhesivos son en pelado, en uniones solapadas y en uniones a tope.

En este estudio el ensayo utilizado para evaluar la resistencia de las uniones adhesivas PLA/PLA ha sido mediante el método de cizalla en bloque, según Norma UNE-EN ISO 13445. Esta norma corresponde a la "Determinación de la resistencia a cizalla de uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque". Esta norma internacional especifica un método para la determinación de la resistencia a cizalla de adhesivos utilizados para unir materiales con módulos elásticos mayores que el módulo elástico del adhesivo. El método proporciona una estimación de la resistencia a la cizalla de un adhesivo sobre varios materiales de sustratos mecanizables y no mecanizables. Las probetas se han ensayado a la velocidad recomendada por la normativa de 1,5 mm/min y se ha realizado un promedio de cinco probetas para cada ensayo. Las dimensiones de dichas muestras son rectángulos de 25 x 25 x 2 mm, Figura 49 y Figura 50, con una superficie de unión con el adhesivo comprendida entre 10 y 12 mm. [Drachev, A.I. et al. 2005; Wildberger, A. et al. 2007]

Las muestras fueron ensayadas tras el tratamiento de plasma atmosférico a distintas condiciones de distancia tobera/sustrato, y a distinta velocidad de pasada. Después del tratamiento, se le aplica el adhesivo de EcoPoxyFastHardener y se deja 90 min que es el tiempo de curado del adhesivo. Para el estudio del efecto de envejecimiento de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico, también se utiliza este mismo ensayo para determinar la resistencia de la unión adhesiva sobre la probeta envejecida.

Los ensayos de cizalla se realizan en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a una velocidad de 300 mm/min a

temperatura ambiente, con la célula de carga de 5 kN. La máquina de ensayo, o Figura 51, impone la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad indicada por la norma y la célula de carga envía señales a un ordenador, el cual genera unos gráficos donde se observan los parámetros requeridos para el estudio.

Las mordazas utilizadas son un juego de cabezales de tracción tipo tijera IBTH11-20, Figura 48, la fuerza inicial de amarre es proporcionada por la tensión del muelle. La fuerza cambiará en función de la anchura de la probeta: la fuerza de amarre será mayor cuando mayor sea el espesor de la probeta, aumentado la tensión del muelle. La fuerza de amarre también aumenta, conforme aumenta la fuerza de tracción ejercida sobre la probeta, en la Tabla 21 y Tabla 22 se resumen las características técnicas de las mordazas utilizadas.

Tabla 21. Características técnicas del cabezal de tracción tipo tijera IBTH11-20.

CARACTERÍSTICAS	MODELO: IBTH11-20
Fuerza máxima de tracción	20 kN
Apertura	Mordaza plana: 0-25mm
Anchura de probeta	Hasta 50 mm y hasta 100 mm
Cuerpo	Acero inoxidable
Rango de temperatura	Entre -70°C y 130°C
peso	2 kg por cabezal sin mordazas

Tabla 22. Características técnicas de las mordazas para IBTH11-20.

Referencia	Acabado superficial	Área de amarre (Alto x Ancho)	Peso (2 ud)
IBTH11-20-B	Lisa (suave)	20 x 50 mm	340 g
IBTH11-20-BP	Dentado piramidal	20 x 50 mm	340 g

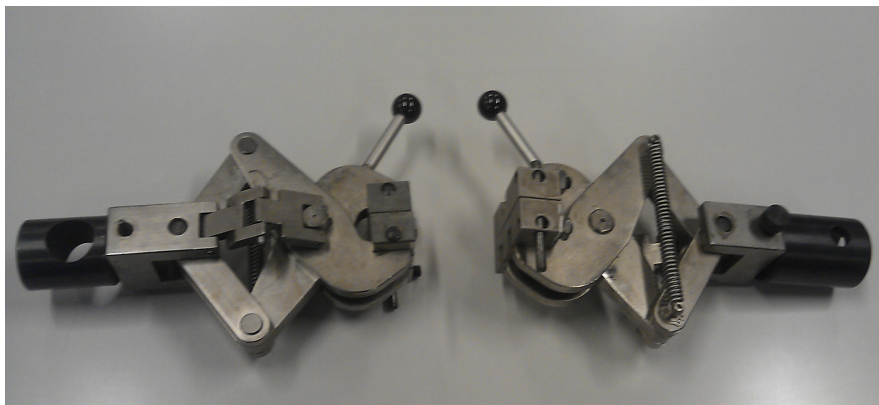
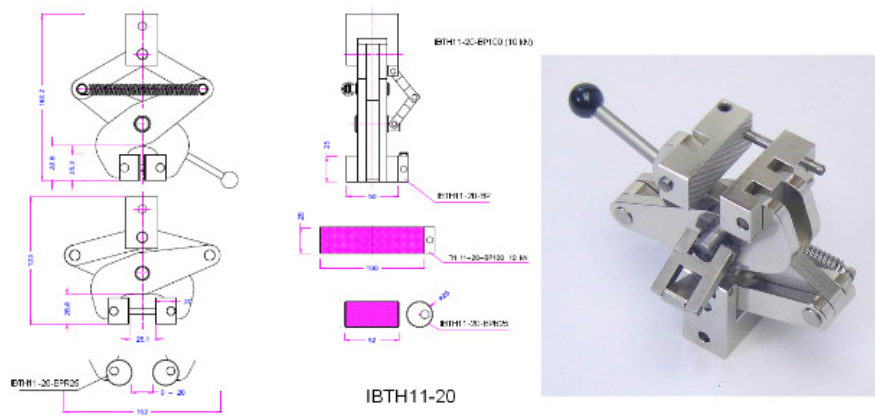


Figura 48. Mordaza utilizada en los ensayos de tracción mediante cizalla.

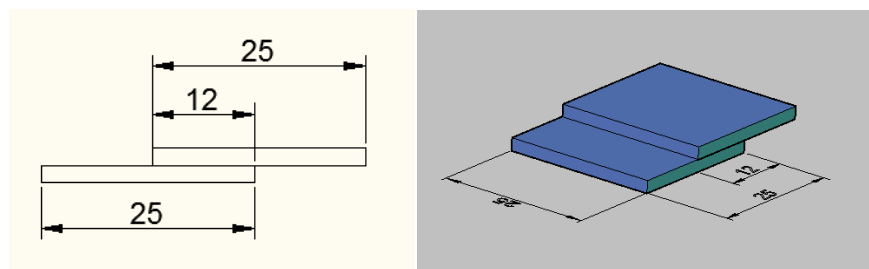


Figura 49. Vistas de la colocación de las muestras en 2d y simulación de las muestras en 3d.



Figura 50. Muestras pegadas antes de ser ensayadas.



Figura 51. Máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30.

3.7.2. LUPA ESTEREOSCÓPICA.

Para caracterizar la superficie de rotura de la unión se ha utilizado la lupa estereoscópica observando la zona producida en la rotura y en la unión sustrato-adhesivo. En este caso se ha utilizado una lupa estereoscópica modelo Olympus SZX7, (Japón) donde se han tomado una serie de imágenes para poder explicar las distintas morfologías de las muestras de PLA ensayadas mediante el ensayo de

cizalla. La lupa compuesta por unos oculares con aumentos 1x y unos objetivos con un rango regulable de aumentos de 8x-56x. Para caracterizar la muestra, se ha visualizado el sustrato mediante una lente de aumento, donde se coloca la probeta ya ensayada, y se observará en distintos aumentos, bajo luz blanca.

3.7.3. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO POR ARRANQUE DE MATERIAL

Un modo de cuantificar de forma fácil y sencilla los resultados obtenidos después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA, es mediante la pesada de las distintas muestras tras el tratamiento y previo al mismo.

El plasma atmosférico provoca un arranque de material sobre el sustrato, el cual hace que favorezca la capacidad de adhesión y la humectabilidad. La variación de la rugosidad superficial ayuda a aumentar la adhesión del PLA pero actúa en menor medida que la activación y funcionalización de la muestra por el efecto de tratamiento de plasma. [Hopfe, V. and Sheel, D.W. 2007]

La caracterización es muy sencilla, simplemente se realiza una pesada antes y después del tratamiento en cada una de las muestras. Teniendo mucho cuidado en su manipulación para no contaminar el sustrato, para evitar alteraciones en el peso, debido a que la variación del peso entre las muestras tratadas y no tratadas puede ser menor a los miligramos.

Como técnica para medir la pérdida de peso después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico, se ha utilizado una balanza analítica del modelo METTLER TOLEDO AG245 (Barcelona, España) que puede trabajar con una carga máxima de 210 g y con una precisión de indicación de 0,0001 g. Se han utilizado muestras de 10 x 10 x 2 mm, de un tamaño adecuado para su correcta manipulación.

Después de realizar todas las pesadas, a distintas distancias tobera-sustrato, (6, 10, 14 y 20 mm) y 4 velocidades distintas (100, 300, 700 y 1000 mm/s) en total 32 muestras, se ha calculado el ratio de pérdida de peso en porcentaje, sabiendo de este modo la eficacia del tratamiento con plasma y el incremento de la rugosidad superficial del PLA.

3.7.4. CÁMARA DE TERMOGRAFÍA INFRARROJA

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

En este caso se evaluará la variación de temperatura del PLA tratado a una velocidad constante de 100 mm/s y a distintas distancia boquilla/sustrato, (6, 10, 14 y 20 mm/s). Se ha elegido la velocidad más lenta, por ser la velocidad que más tiempo estará actuando el plasma atmosférico sobre el sustrato y por tanto lo que podría provocar algún tipo de degradación superficial en el material.

La cámara térmica utilizada es la IR980, suministrada por la empresa CANTRONIC Systems Inc, (Canada), Figura 52.



Figura 52. Cámara de termografía infrarroja IR980.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, EN DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO, SOBRE LA SUPERFICIE DE PLA

En el apartado de la introducción del presente trabajo sobre la naturaleza del ácido poliláctico y su aplicabilidad como polímero degradable al servicio de la técnica, se ha puesto de manifiesto el creciente interés en el uso del mismo en sectores como el envase y el embalaje que requieren mayores características de humectabilidad superficial. El plasma atmosférico es una solución a esta limitación del PLA al aumentar sus características de hidrofiliadad que mejoran una de las principales propiedades que existe en este campo de aplicación: la adhesión. En este primer apartado del capítulo se pretende estudiar, mediante la cuantificación e identificación, los mecanismos de activación de esta técnica de tratamiento superficial y de bajo impacto medioambiental, sobre el sustrato de ácido poliláctico PLA. Para ello, en primer lugar se estudia la caracterización previa del material de partida, y posteriormente se cuantifican la modificación de la humectabilidad y los cambios superficiales que provoca el tratamiento de plasma atmosférico sobre el PLA responsables de dicha modificación.

1.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pretende determinar las transiciones térmicas, el punto de fusión del sustrato y la temperatura de transición vítrea del polímero estudiado, PLA. Para ello se ha ensayado la muestra sin tratar, después de ser inyectada, obteniendo el termograma de la Figura 53.

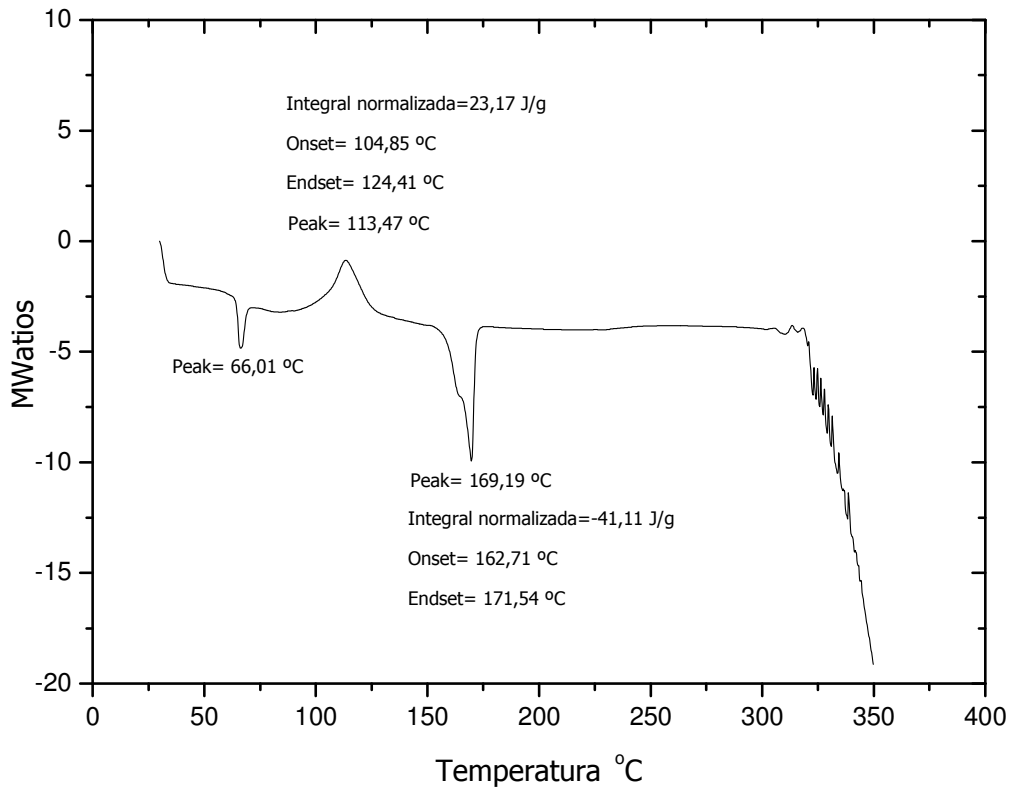


Figura 53. Termograma del polímero de PLA obtenido mediante la técnica DSC.

Si se analiza el gráfico obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, se observa un primer pico endotérmico característico este pico está situado a 66 °C de temperatura y corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g). Cerca de los 113°C aparece un segundo pico de tipo exotérmico, que corresponde al punto de cristalización del material, con una integral normalizada de 23,17 J/g (ΔH_c : entalpía de cristalización). En torno a los 170°C aparece otro pico endotérmico, que corresponde a la temperatura de fusión del PLA con una energía absorbida de 41,11 J/g (ΔH_m : entalpía de fusión). Con los datos experimentales obtenidos en el termograma DSC, se calcula el grado de cristalinidad considerando las entalpías de fusión (ΔH_m), de cristalización (ΔH_c) y la entalpía de fusión para cristalinidad del 100% ($\Delta H_{m\infty}$) que para el PLA es 93 J/g, según trabajos previos. La expresión que permite calcular el grado de cristalinidad es:

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{m\infty}} \times 100$$

$$\% \text{ cristalinidad PLA} = \frac{(41,11 - 23,17) \text{ J/s}}{93 \text{ J/s}} \times 100 = 19,3\%$$

El PLA inyectado utilizado en el estudio presenta un grado de cristalinidad del 19%, que corresponde con valores similares en referencias analizadas. [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; Lemmouchi, Y. et al. 2009; Lim, L.T. et al. 2008] Por último el material se degrada por pirólisis antes de llegar a los 330°C por falta de oxígeno al realizar el ensayo en atmósfera inerte de nitrógeno. [Balart R and Lopez, J. 2001; Harris, A.M. and Lee, E.C. 2008; Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; James, M. 2007; Lemmouchi, Y. et al. 2009; Lim, L.T. et al. 2008; Odent, J. et al. 2012]

La temperatura de degradación de de la muestra de PLA sin tratamiento de plasma atmosférico, se determina además mediante la técnica de termogravimetría. La curva obtenida mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), presenta distintas zonas de degradación a distintas temperaturas. El ensayo se ha iniciado a 30°C de temperatura hasta alcanzar los 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. El gráfico obtenido se presenta en la Figura 54.

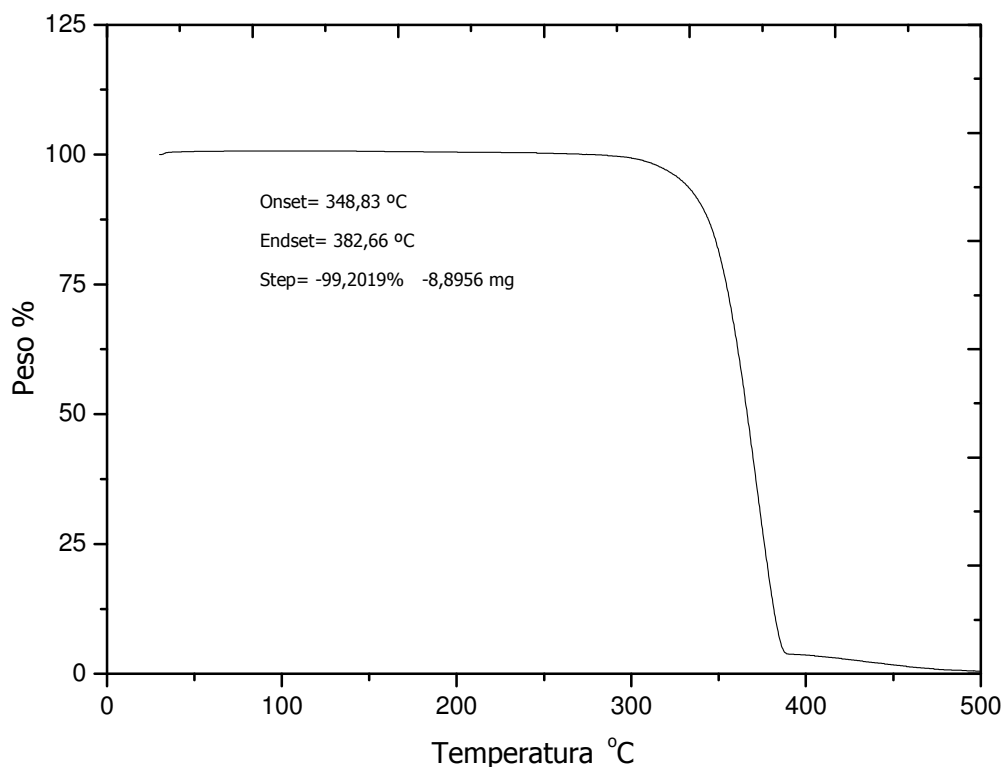


Figura 54. Análisis termogravimétrico de una muestra de PLA.

El peso inicial de la muestra fue de 8,96 mg y al finalizar el ensayo desaparece el 99,20% de su peso, quedando tan solo el 0,8% perteneciente a cenizas, ya que al ser un polímero biodegradable, no contiene aditivos ni sustancias inorgánicas. La degradación térmica del PLA empieza entorno a los 300°C, iniciándose la rotura de enlaces y finalizando el proceso de degradación a 380°C. Esta temperatura de inicio de degradación coincide con la temperatura obtenida mediante el DSC.

Se confirma el tercer pico representado en el termograma DSC pertenecen a la temperatura de fusión del PLA. Las temperaturas señalizadas como Onset y Endset correspondientes a la temperatura de inicio y de fin de las tangentes utilizadas para obtener el punto de inflexión del salto gravimétrico. El punto Onset está situado en 348,83°C y el punto Endset está situado en 382,66°C. Para poder concluir el análisis térmico del PLA, cabe comentar que mediante el estudio calorimétrico y termogravimétrico se obtiene que el ácido poliláctico utilizado en este estudio, tiene una temperatura de transición vítrea $T_g = 66^\circ\text{C}$, una temperatura de fusión de 170°C , y el proceso de degradación se inicia a partir de los 300°C perdiendo casi el 100% de su masa, concretamente un 99,20% tras alcanzar los 380°C .

Por último se ha realizado un último análisis estructural del sustrato de PLA, mediante el análisis de FTIR-ATR. En la Figura 55 se puede observar el espectro obtenido donde aparecen los picos de absorbancia a longitudes de onda determinadas, que permiten estudiar los principales tipos de enlaces o naturaleza química del compuesto analizado. En este caso, debido a la propia naturaleza orgánica del material, destacan los grupos funcionales C-H junto con otros grupos funcionales con presencia de oxígeno (C=O, C-OH, C-O...).

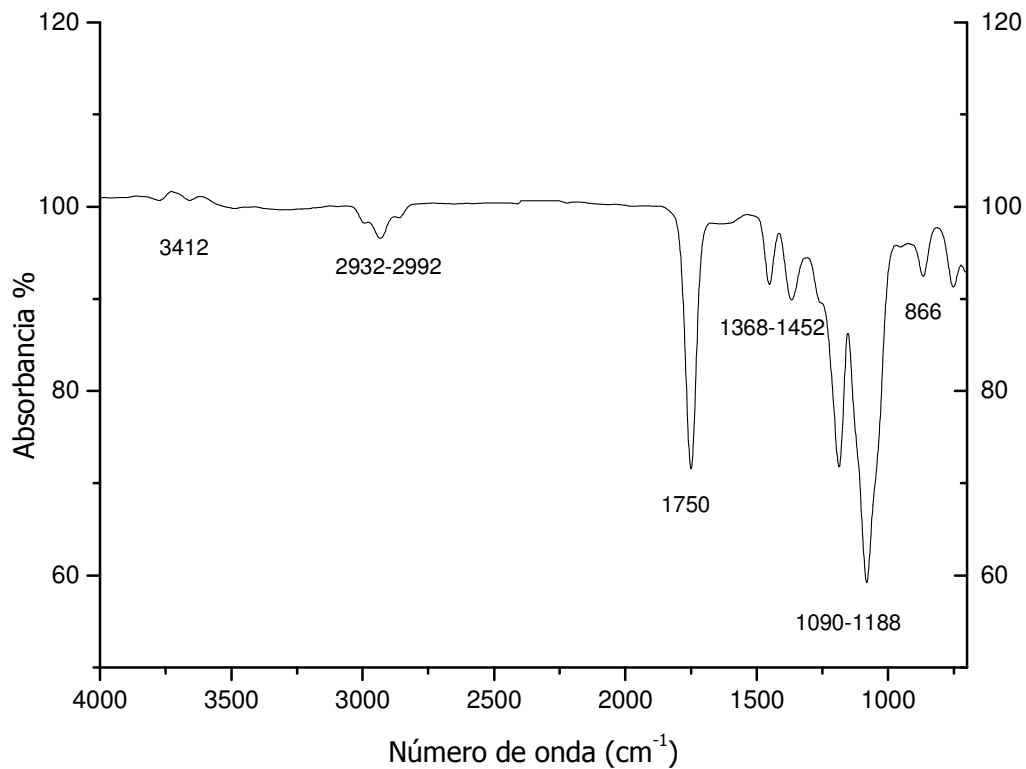


Figura 55. Espectro por FTIR-ATR del PLA estudiado.

En la Tabla 23 se resumen los picos más representativos del PLA estudiado. Destacan los puntos situados en 1750, 1090 y 1188 cm^{-1} por su profundidad. Estas absorciones de banda corresponden a enlaces tipo C=O y C-O presentes en la molécula básica del PLA. También cabe recalcar la banda situada en una longitud de onda cercana a 1368-1452 cm^{-1} , correspondiente a un enlace C-O-H. Además destacar los puntos situados en torno 2932-2992 cm^{-1} de longitud de onda, propio de un enlace C-H y por ultimo señalar una banda situada en 3412 cm^{-1} , correspondiente a un enlace O-H.

[Gulmine, J.V. et al. 2002; Gupta, B. et al. 2007; Inkinen, S. et al. 2008; Kemala, T. et al. 2012]

Tabla 23. Banda de absorción para el espectro ATR de PLA.

Número de onda (cm ⁻¹) PLA	Número de onda (cm ⁻¹) (en bibliografía)		Grupo funcional PLA
	Kemala 2010	Stuart 2003	
3412	3432	3330-3500	O-H
2932-2992	2948-2999	2840-3000	C-H
1750	1758	1715-1730	C=O
1368-1452	1387-1459	1395-1440	C-O-H
1090-1188	1133-1213	1163-1210	C-O
866	-----	950-700	C-H

1.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL PLA

1.2.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS ÁNGULOS DE CONTACTO

Como se ha podido estudiar en la bibliografía consultada, la acción del plasma atmosférico sobre un sustrato polimérico provoca, entre otros efectos, la funcionalización de la superficie por interacción de las especies ionizadas del aire que genera el plasma, aumentando la humectabilidad de las mismas, pero dicho aumento es función de las condiciones de aplicación del tratamiento de modificación superficial. Por este motivo es necesario optimizar los parámetros de procesado con plasma atmosférico: velocidad de paso de la muestra bajo la tobera generadora de plasma y distancia entre la tobera y el sustrato de PLA, ya que la tecnología del tratamiento utilizado mantiene la potencia constante.

Las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico analizadas son cuatro distancias desde la boquilla generadora del plasma hasta la superficie de PLA, concretamente 6, 10, 14 y 20 mm. Para cada una de las distancias por separado, se analizará la influencia de la velocidad de paso de la muestra bajo el haz del plasma.

Para ello se seleccionan diez velocidades distintas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mm/s. Para evaluar los efectos de las distintas condiciones se utiliza el análisis de la variación de los ángulos de contacto como principal indicador de la hidrofiliidad o hidrofobicidad de la superficie de los sólidos. [Pascual, M. et al. 2008; Takemura, Y. et al. 2008; Thurston, R.M. et al. 2007] [Borcia, G. et al. 2004]

Para poder comparar los ángulos de contacto obtenidos en la toma de datos de las muestras tratadas, se aporta en la Tabla 24 los ángulos de contacto obtenidos para el PLA sin tratamiento utilizando los cuatro líquidos de medida seleccionados.

Tabla 24. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA sin tratamiento en función del líquido utilizado.

AGUA			FORMAMIDA		DIIDOMETANO		GLICEROL	
PLA	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv
	73,37	1,68	52,23	1,62	40,93	1,47	76,71	1,83

Hay que tener en cuenta que, una superficie con ángulos de contacto entre 0 y 30° se considera hidrofílica, mientras que es hidrofóbica para valores de ángulo de contacto superiores a 90°, para 180° de ángulo se considera la máxima hidrofobicidad o no mojado de una superficie. Por lo tanto, podemos considerar que el comportamiento superficial del PLA, es bastante hidrofóbico. Los valores de ángulo de contacto de 70° para el agua indica la baja humectabilidad o mojabilidad de la superficie del polímero. En la Figura 56, se observa la forma geométrica de la gota para cada líquido de medida, sobre la superficie sin tratar de una muestra de PLA seleccionado.

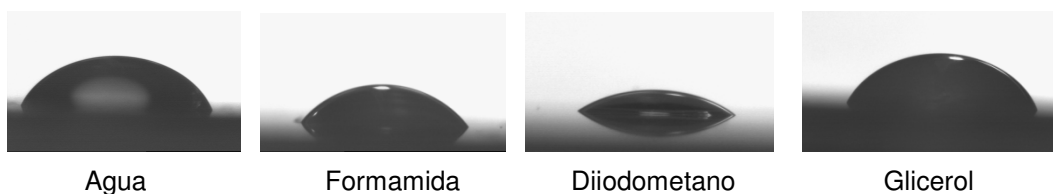


Figura 56. Imágenes de las gotas de cada líquido de medida sobre la superficie del PLA.

La aplicación del tratamiento de modificación superficial de bajo impacto medioambiental mediante plasma atmosférico, se plantea para cada una de las distancias boquillas/sustrato propuestas experimentalmente y para todo el barrido de

velocidades, para analizar los efectos del mismo. En la Tabla 25 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para muestras tratadas a una distancia de 6 mm y distintas velocidades (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mm/s) con los cuatro líquidos de ensayo utilizados.

Tabla 25. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 6 mm.

Velocidades (mm/s)	AGUA		FORMAMIDA		DIODOMETANO		GLICEROL	
	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv
100	44,02	2,10	21,64	2,85	21,48	2,86	36,90	4,73
200	50,28	0,81	24,40	2,85	24,42	2,98	40,90	2,55
300	53,40	2,80	24,38	2,36	29,54	2,13	48,68	1,05
400	55,12	2,21	29,10	2,92	29,66	2,31	56,92	4,50
500	55,20	2,92	29,32	1,79	30,76	3,24	58,54	2,54
600	60,32	3,09	35,14	3,76	31,98	2,00	62,68	2,57
700	61,66	2,64	42,12	1,22	33,28	4,18	64,24	2,95
800	66,60	1,06	42,40	2,00	38,52	2,81	68,00	3,08
900	69,68	2,15	43,64	1,51	40,26	3,25	69,00	2,01
1000	71,82	1,48	45,74	2,74	40,54	0,82	76,54	1,74

Los datos de la Tabla 25 se representan en la gráfica de la Figura 57, donde se analiza la variación del ángulo de contacto respecto a la velocidad de pasada, para una distancia fija boquilla/sustrato de PLA de 6 mm.

Gráficamente, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento de la velocidad de paso de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca un aumento en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que las condiciones de bajas velocidades de pasada son las responsables de la mejora de la humectabilidad, cuantificada con los valores más bajos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos.

Numéricamente se puede observar, que utilizando el agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor mínimo de 44° para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Como el ángulo de contacto del agua sobre PLA sin tratar es de 73,37°, esto supone una reducción de alrededor del 40% respecto al valor inicial. En el

caso más desfavorable, que sucede cuando la velocidad es de 1000 mm/s, se obtiene un valor de del ángulo de contacto de $71,82^\circ$. Esto supone una reducción del 2,1%. Utilizando formamida, el efecto tiene una tendencia similar al diidometano, siendo la muestra sin tratar de $52,23^\circ$ y un valor mínimo de $21,64^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 58%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s tiene una variación del 12%, obteniendo un ángulo de contacto de $45,74^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diidometano como líquido de contacto, la variación es de $40,93^\circ$ para la muestra no tratada a $21,50^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s. En este caso se reduce el ángulo cerca del 47%, para una velocidad de 1000 mm/s se obtiene un ángulo de $40,54^\circ$, logrando una reducción de apenas el 1%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $76,71^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $36,90^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s, lo que supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 52%.

En este análisis de la cuantificación de los ángulos de contacto, permite determinar cómo las bajas velocidades de paso facilitan la modificación superficial del PLA, aumentando su mojabilidad. A medida que aumenta la velocidad, los efectos del plasma atmosférico son menos acusados, por lo que aumentan las medidas de los ángulos de contacto.

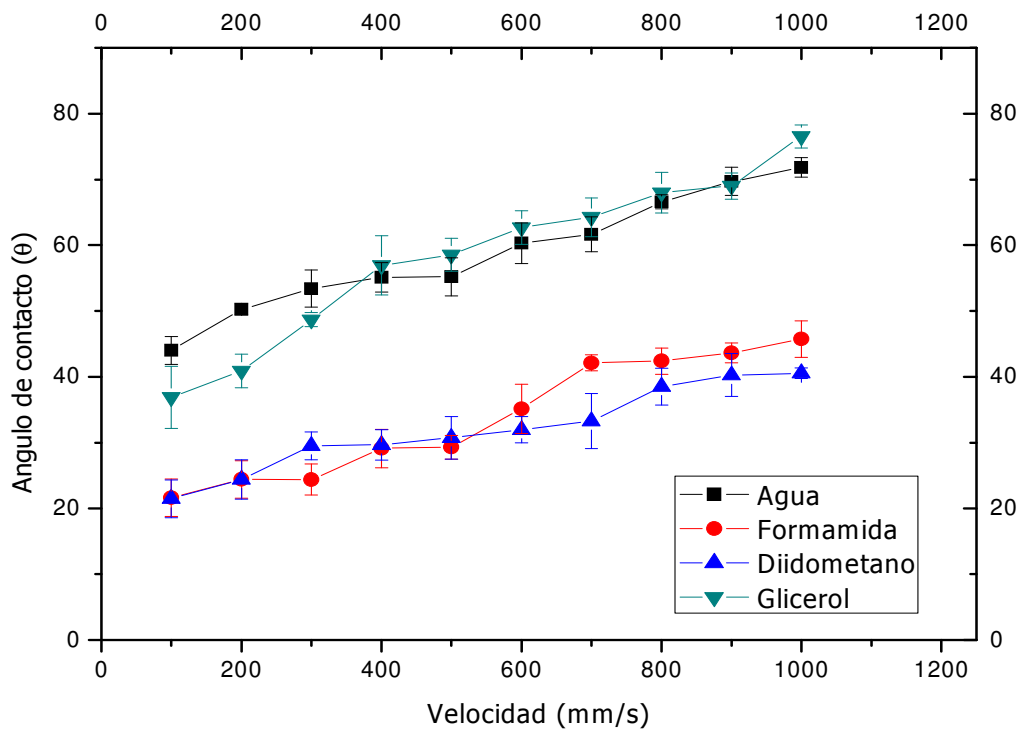


Figura 57. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia de 6 mm.

De la misma forma que en el estudio anterior, la Tabla 26 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y a todas las velocidades de pasada anteriormente definidas.

Tabla 26. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 10 mm.

Velocidades (mm/s)	AGUA		FORMAMIDA		DIODOMETANO		GLICEROL	
	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv
100	26,84	1,49	18,62	2,83	23,00	2,89	46,00	2,13
200	36,82	1,77	22,74	2,74	26,28	1,93	46,78	2,19
300	40,48	2,93	25,24	2,08	30,62	2,70	54,12	2,60
400	47,18	2,55	26,06	0,68	31,50	1,42	56,88	1,39
500	47,44	3,05	26,28	2,87	38,06	2,00	60,10	2,40
600	51,64	2,75	29,50	3,04	39,28	2,41	61,64	3,84
700	51,92	2,53	29,70	2,47	39,54	1,26	62,52	0,55
800	53,10	1,31	32,90	2,62	39,62	0,51	62,74	0,90
900	54,52	2,98	34,60	2,29	40,00	0,30	67,76	2,91
1000	59,00	1,99	36,32	1,92	40,20	0,75	73,30	1,39

En la Figura 58 se representan gráficamente la variación de los valores del ángulo de contacto en función de la velocidad de pasada. Utilizando agua como líquido de medida, el valor obtenido del ángulo de contacto presenta un valor mínimo de 26,84° para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Como el ángulo de contacto del agua sobre el PLA sin tratar es de 73,37°, esto supone una reducción de alrededor del 63,4%, respecto del valor inicial. Para el caso más desfavorable, que es para una velocidad de pasada de 1000 mm/s se obtiene un valor del ángulo de contacto de 59°, que supone una reducción del 19%.

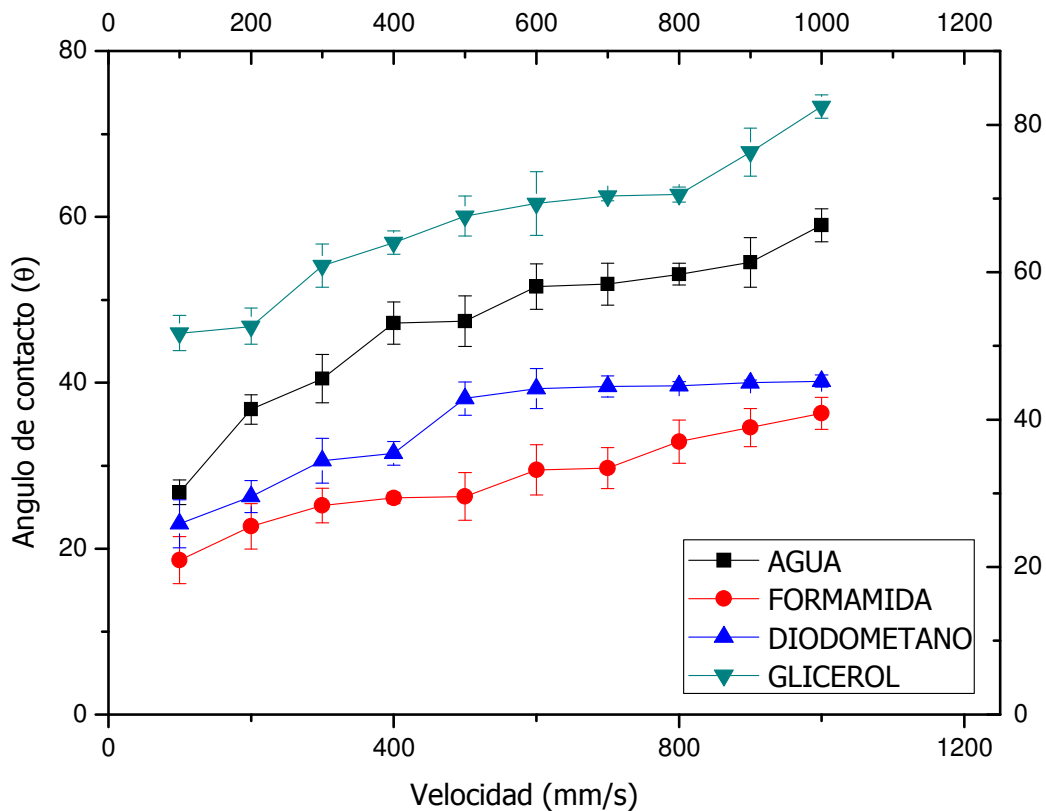


Figura 58. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 10 mm.

De forma similar, para los ángulos de contacto medidos con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de $18,62^\circ$ y el valor para la muestra sin tratar es de un $52,23^\circ$, esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 64%. A una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es del 30%. Con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $40,93^\circ$ para la muestra sin tratar a $23,00^\circ$ para el valor mínimo del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 10 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 44%, mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, el ángulo es de $40,20^\circ$. Utilizando el glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $76,71^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de 46° para el caso para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 40%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $73,3^\circ$. A altas velocidades de pasada de la muestra de PLA bajo la tobera del plasma, el efecto en la

reducción del ángulo de contacto debido al tratamiento de plasma atmosférico, es pequeño, como se ha visto en el caso anterior de 6 mm de distancia del tratamiento. Siguiendo el mismo planteamiento experimental, se estudia el efecto del tratamiento de plasma atmosférico a una distancia boquilla-sustrato de 14 mm. En la Tabla 27 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para estas muestras tratadas a todas las velocidades de pasada anteriormente definidas.

Tabla 27. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 14 mm.

Velocidades (mm/s)	AGUA		FORMAMIDA		DIODOMETANO		GLICEROL	
	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv
100	53,18	3,04	27,54	1,89	35,80	2,21	56,08	0,86
200	54,52	2,84	28,64	2,15	35,88	2,43	57,08	2,02
300	54,52	2,84	33,26	0,40	37,28	0,64	63,58	1,92
400	58,74	2,45	39,20	2,56	38,02	0,80	63,88	1,10
500	58,78	2,71	43,52	2,69	38,54	1,30	64,34	2,57
600	60,00	1,20	44,14	0,67	38,70	1,09	64,66	2,01
700	61,20	2,47	44,64	0,51	39,44	1,57	66,02	2,26
800	63,34	2,93	44,96	1,11	39,72	1,49	68,84	2,54
900	63,52	1,99	46,12	2,58	40,31	0,48	71,26	2,75
1000	64,12	1,23	46,70	2,81	40,54	1,64	72,60	2,30

Desde el punto de vista de la cuantificación numérica, se observa que utilizando agua como líquido de medida el valor obtenido del ángulo de contacto muestra un valor mínimo de 53,18° a una velocidad de pasada de 100 mm/s lo que supone una reducción de alrededor del 27,5% respecto del valor inicial de la muestra sin tratar. Mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción es de un 12%. Para los ángulos de contacto medidos con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de 27,5° y el valor para la muestra sin tratamiento de 52,23°. Esto supone una reducción del ángulo de contacto de un 47%, y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es del 10%. Con diiodometano, la variación es de 40,93° para la muestra no tratada, a 35,80° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a una velocidad de 100 mm/s y una distancia

boquilla/sustrato de 14 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 12%. Utilizando el glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $76,71^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $56,08^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 27%. Para una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor de ángulo de contacto de $72,6^\circ$.

En la Figura 59 se representa gráficamente este análisis de ángulos de contacto para los cuatro líquidos de medida, y en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de PLA. En esta gráfica se observa, de la misma forma que en los casos anteriores, cómo las bajas velocidades de pasada del tratamiento de plasma atmosférico son más efectivas, ya que corresponden a menores valores de ángulo de contacto, o lo que es lo mismo, a un estado de mayor mojabilidad de la superficie de PLA.

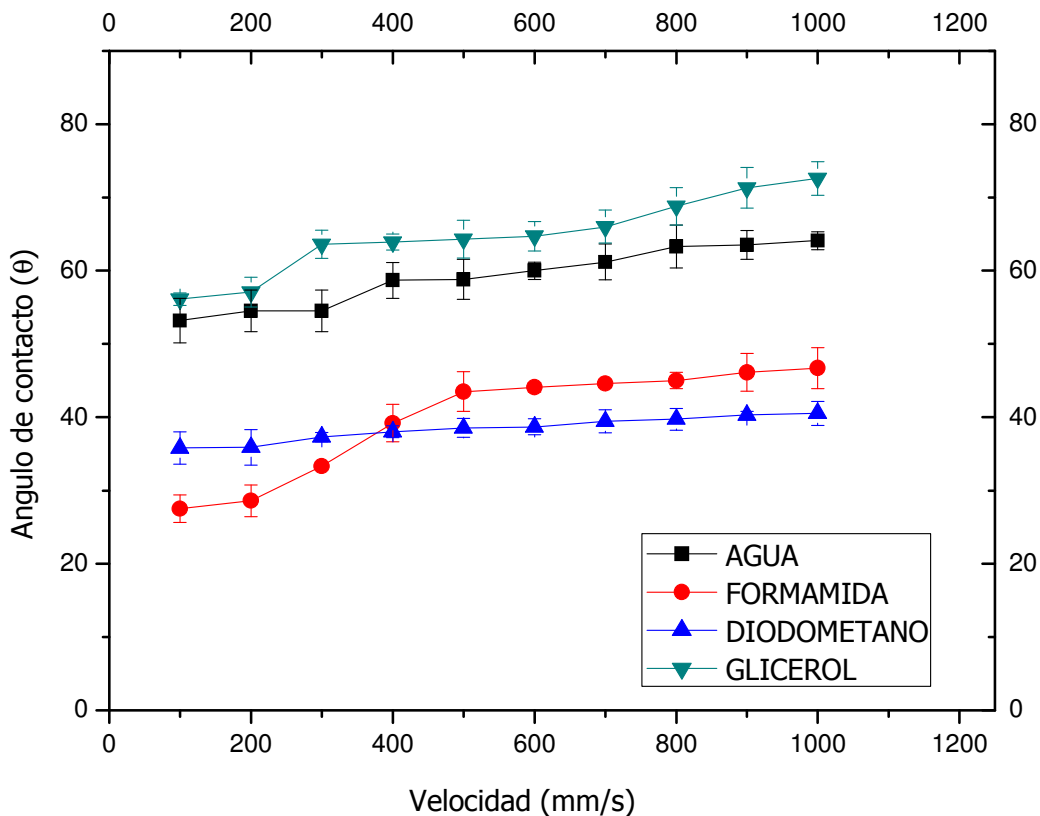


Figura 59. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 14 mm.

Aumentando la distancia boquilla-sustrato a 20 mm durante la aplicación del tratamiento de modificación superficial por plasma atmosférico, la cuantificación de los

ángulos de contacto para todo el rango de velocidad de pasada bajo el plasma, se observa en la Tabla 28. La representación gráfica de este análisis se observa en la Figura 60.

Tabla 28. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 20 mm.

Velocidades (mm/s)	AGUA		FORMAMIDA		DIODOMETANO		GLICEROL	
	Θ	des v	Θ	desv	Θ	desv	Θ	desv
100	58,20	1,60	32,22	2,03	27,84	1,72	61,74	0,95
200	62,34	3,13	37,26	0,52	28,54	2,18	66,98	2,37
300	62,54	2,57	39,12	1,55	32,54	2,82	67,70	2,67
400	66,78	1,85	41,02	2,12	35,46	1,93	70,06	2,30
500	67,58	2,53	42,60	2,62	36,40	2,29	72,10	2,94
600	68,28	1,43	42,72	2,35	39,74	2,70	75,50	1,28
700	70,20	1,84	42,94	2,17	39,68	1,29	75,78	1,87
800	72,44	1,45	44,10	2,37	39,91	1,07	75,88	1,69
900	72,91	0,68	47,74	0,72	40,29	0,66	76,00	1,10
1000	73,10	0,67	49,72	2,34	40,58	1,29	76,25	0,95

El valor obtenido del ángulo de contacto utilizando agua como líquido de contacto, presenta un valor mínimo de 58,20° a una velocidad de pasada de 100 mm/s, lo que supone una reducción de alrededor del 20,6%, respecto al valor inicial. Para el caso más desfavorable, con una velocidad de pasada de 1000 mm/s, se obtiene un valor del ángulo de contacto de 73,10°. Con formamida como líquido de contacto, el valor mínimo es de 32,2° y el valor de la muestra sin tratamiento es de 52,23°. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de 38%. A una velocidad de pasada de 1000 mm/s la reducción del ángulo de contacto es solo del 5%. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano, la variación es de 40,93° para la muestra no tratada y de 27,84° para muestra tratada a 100 mm/s y una distancia boquilla-sustrato de 20 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 32%, mientras que para una velocidad de pasada de 1000 mm/s es prácticamente el mismo valor que sin tratar. Empleando el glicerol como líquido de contacto, el resultado

obtenido varía entre $76,71^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $61,74^\circ$ para una velocidad de pasada de 100 mm/s, esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente de 19,5%.

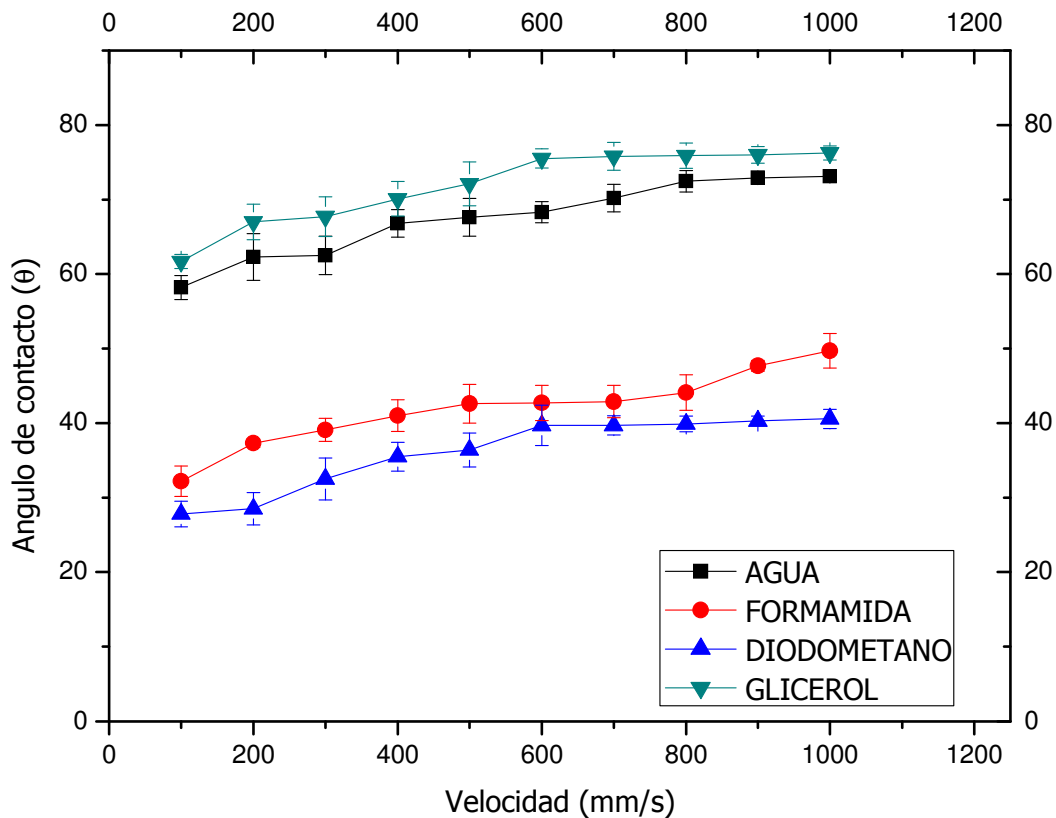


Figura 60. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 20 mm.

De forma comparativa, para la variación de los parámetros de proceso del tratamiento de plasma atmosférico analizado, se puede determinar que para distancias cortas entre la boquilla del plasma y el sustrato del PLA, hay una gran variación en la reducción del ángulo de contacto respecto la muestra sin tratamiento. A medida que la velocidad de pasada aumenta existe una menor reducción del ángulo de contacto consecuencia de la menor eficiencia del tratamiento de plasma atmosférico. En distancias pequeñas de tobera/ sustrato, 6 y 10 mm, hay una variación del ángulo de contacto mucho mayor que en el resto de distancias, y eso es debido a que el tratamiento es más efectivo en distancias cortas, y pierde efectividad a distancias tobera/sustrato mayores. Comparativamente, para una distancia de 20 mm, se observa poca variación en la reducción del ángulo de contacto en todo su rango de

velocidades. Gráficamente, existe una variación ángulo/velocidad de pasada pequeña y por lo tanto se consigue menor efectividad en el tratamiento de plasma atmosférico desde bajas a altas velocidades de pasada.

1.2.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Este estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite calcular la energía superficial de cada muestra tratada, a través de diversas teorías o modelos matemáticos. El método utilizado en este estudio es el de Owens- Wendt, que estima los valores de la energía superficial de las planchas mediante una aproximación lineal de la expresión general para la energía superficial de Fowkes a partir de los ángulos de contacto para diferentes líquidos. Además es un método que aporta información sobre las contribuciones polares y dispersivas, lo que puede dar información sobre la manera o forma en que se produce la modificación superficial en el tratamiento de plasma. [Martinez-Martinez, M. and Romero-Sanchez, M.D. 2006; Michalski, M.C. et al. 1998; Pascual, M. et al. 2008]

Para poder contrastar la mejora de los valores de las energías superficiales se debe de analizar primero los valores obtenidos de energías superficiales para el PLA sin tratar, que se representan en la Tabla 29 desglosado en sus valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d). Estos datos se obtienen aplicando el modelo Owens-Wendt sustituyendo los valores de los ángulos de contacto para la muestra sin tratamiento de la Tabla 24.

Tabla 29. Valores de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) para una muestra de PLA sin tratamiento.

	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
PLA	37,10	6,79	30,31

En cuanto a la influencia de la velocidad de pasada del plasma atmosférico sobre el aumento de la energía superficial, se observa un comportamiento similar a la influencia de velocidad sobre la reducción del ángulo de contacto. Los valores obtenidos de energías superficiales se observan a continuación en función de la distancia de aplicación del plasma atmosférico y la velocidad de pasada bajo la tobera de plasma.

En la Tabla 30, aparecen los valores de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para una distancia tobera/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

Tabla 30. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 6 mm y velocidad de pasada variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	55,95	22,56	33,39
200	53,49	18,83	34,66
300	50,86	17,51	33,35
400	48,32	16,10	32,22
500	47,77	16,21	31,56
600	45,27	13,02	32,26
700	43,49	12,37	31,12
800	41,29	10,33	30,96
900	40,44	8,89	31,54
1000	38,33	7,56	30,76

La representación gráfica de los valores de la Tabla 30, se visualiza en la Figura 61, donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento superficial con plasma atmosférico, para muestras de PLA tratadas a una distancia muestra-boquilla fija de 6 mm.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial, de forma más o menos proporcional. La componente polar disminuye de forma gradual conforme va aumentando la velocidad de pasada. La componente dispersiva de la energía superficial también depende de la velocidad de pasada, pero de un modo menos importante que la componente polar.

El análisis de los datos permite observar cómo la energía superficial muestra un aumento importante, desde valores bajos de 37,10 mJ/m² para la muestra sin tratamiento, hasta valores de 55,95 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s. Esto supone un incremento de energía superficial de aproximadamente un 50%. La componente polar de la energía superficial es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma,

aumentando de $6,79 \text{ mJ/m}^2$ para la muestra sin tratar, hasta valores de $22,56 \text{ mJ/m}^2$ para las muestras tratadas a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s. En estas condiciones de tratamiento se triplica el valor de la componente polar respecto a la misma en la muestra sin tratamiento.

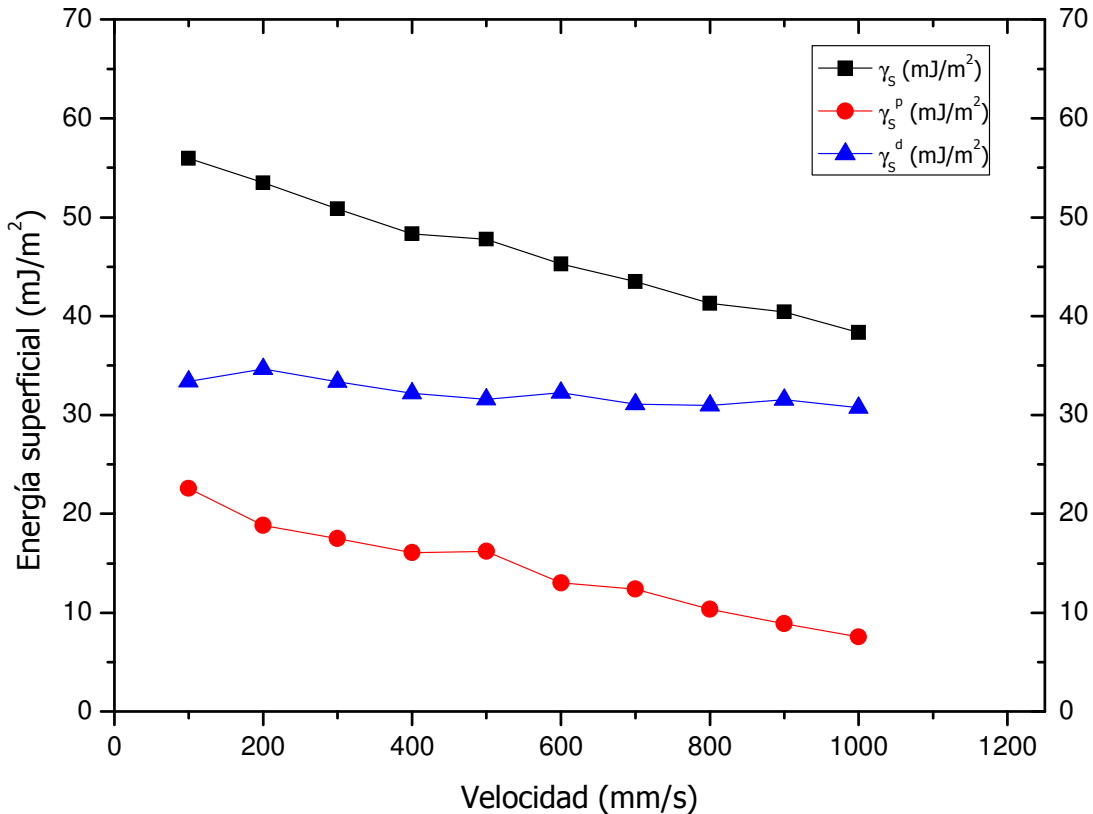


Figura 61. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada variable.

Al aumentar la velocidad de pasada, también disminuyen los valores de las energías superficiales obtenidas, así de $55,95 \text{ mJ/m}^2$ de energía total para velocidades de 100 mm/s, se pasa a valores de alrededor de 48 mJ/m^2 para velocidades intermedias, hasta valores alrededor de 38 mJ/m^2 de energía total para altas velocidades de pasada. No obstante estos valores bajos de energía total son superiores a la energía total de la muestra sin tratamiento. Esta misma tendencia es la que se observa en la componente polar de la energía superficial. En el caso más favorable de baja velocidad de pasada, alcanza $22,56 \text{ mJ/m}^2$, que disminuyen hasta $7,56 \text{ mJ/m}^2$ para muy altas velocidades de tratamiento. Para una velocidad de tratamiento de 1000 mm/s, el valor de la energía superficial es $38,33 \text{ mJ/m}^2$, de los cuales sólo $7,56 \text{ mJ/m}^2$

corresponden a la componente polar, y el resto a la componente dispersiva. Sin embargo, puesto que este valor de energía total continua siendo superior a la energía total sin tratamiento, significa que incluso a altas velocidades de tratamiento se produce modificación superficial del PLA.

Las variaciones que se observan en la componente dispersiva son menos importantes. Los rangos de los valores de la componente dispersiva se mantienen entre 33,39 mJ/m^2 y 30,76 mJ/m^2 , por lo que gráficamente se observa una representación gráfica con ligera tendencia decreciente, pero prácticamente invariable.

En la Tabla 31 se han calculado los valores de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) para muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

Tabla 31. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 10 mm y velocidad de pasada variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m^2)	γ_s^p (mJ/m^2)	γ_s^d (mJ/m^2)
100	58,92	32,83	26,09
200	55,59	27,82	27,76
300	52,63	26,24	26,39
400	50,06	21,84	28,22
500	48,72	23,33	25,39
600	46,74	20,65	26,09
700	46,43	20,49	25,94
800	45,68	19,66	26,02
900	43,97	18,55	25,42
1000	41,50	15,31	26,19

La gráfica que representa los valores de la Tabla 31, se visualiza en la Figura 62, donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

En la gráfica representada se puede observar que al aumentar la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial. La componente dispersiva de la energía superficial disminuye también conforme va aumentando la velocidad de pasada, aunque en menor proporción que la componente polar o la energía superficial total. Desde el punto de vista de la cuantificación

numérica, para distancias boquilla-sustrato de 10 mm, cualquiera de las velocidades de pasada estudiadas supone un aumento de la energía superficial al compararla con la del PLA sin tratamiento. Los máximos aumentos se consiguen para bajas velocidades: 100 mm/s; concretamente desde energía total $37,10 \text{ mJ/m}^2$ para la muestra de PLA sin tratar a $58,92 \text{ mJ/m}^2$ del PLA tratado a dicha velocidad, lo que supone un aumento de 59%. Hay que tener en cuenta que este valor está compuesto por la alta contribución de la componente polar en estas condiciones, concretamente $32,83 \text{ mJ/m}^2$. Para el caso más desfavorable, 1000 mm/s de velocidad de tratamiento, el aumento de la energía total es mucho menor, solo de $41,50 \text{ mJ/m}^2$, o lo que es lo mismo un incremento del 12%. Por otro lado, la contribución de la componente dispersiva, se mantiene prácticamente invariable con la velocidad, de la misma forma que en el caso anterior.

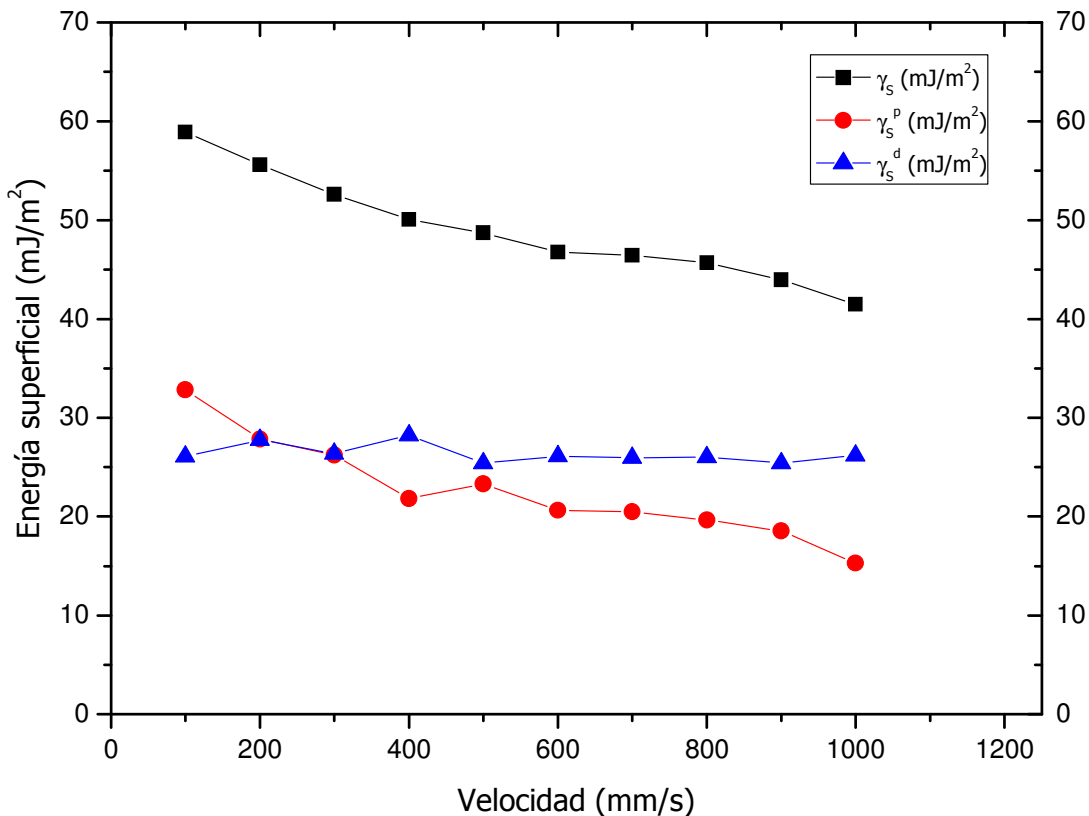


Figura 62. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada variable.

Para el estudio de la variación de la energía superficial de muestras de PLA tratadas a distancias tobera-sustrato de 14 mm, en la Tabla 32 se presentan los datos correspondientes a los valores de las energías superficiales total y sus componentes polar y dispersiva, para una distancia de tratamiento de 14 mm y velocidad variable.

Tabla 32. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 14 mm y velocidad de pasada variable.

Velocidad (mm/s)	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
100	48,18	18,85	29,34
200	47,56	17,91	29,65
300	45,40	17,99	27,40
400	43,59	15,30	28,28
500	42,83	15,39	27,44
600	42,33	14,59	27,74
700	41,65	13,94	27,71
800	40,65	12,53	28,11
900	39,78	12,47	27,31
1000	39,27	12,10	27,18

La gráfica que representa los valores de Tabla 32 se representa en la Figura 63, donde se analiza la variación de la energía superficial total, así como sus componentes polar y dispersiva, en función de la velocidad de pasada del tratamiento superficial con plasma atmosférico y para una distancia sustrato/tobera de 14 mm. En esta gráfica se observa como al aumentar la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, disminuye la energía superficial de un modo progresivo y constante. Lo mismo sucede con la componente polar y dispersiva, donde la disminución es gradual y progresiva.

Al analizar con más detalle los datos obtenidos, se observa que para las condiciones de baja velocidad de pasada se consiguen los máximos aumentos de energía superficial en condiciones de tratamiento de 14 mm de distancia. Concretamente corresponde un valor de 48,18 mJ/m² en comparación con 37,10 mJ/m² de la muestra de PLA sin tratar, supone prácticamente un aumento del 30%. Para estas condiciones de tratamiento de plasma atmosférico, la componente polar también presenta el

máximo aumento, desde $6,79 \text{ mJ/m}^2$ sin tratamiento a $18,84 \text{ mJ/m}^2$ tratada a baja velocidad, casi triplica su valor. Para el caso de altas velocidades de pasada, el aumento tanto de la energía total como de su componente polar es pequeño, solo del 6%, lo que indica la baja efectividad del tratamiento de plasma atmosférico en estas condiciones. Respecto a la componente dispersiva de la energía superficial, hay muy poca variación de sus valores respecto al aumento de la velocidad de pasada, de la misma forma que ocurría en los casos analizados con anterioridad.

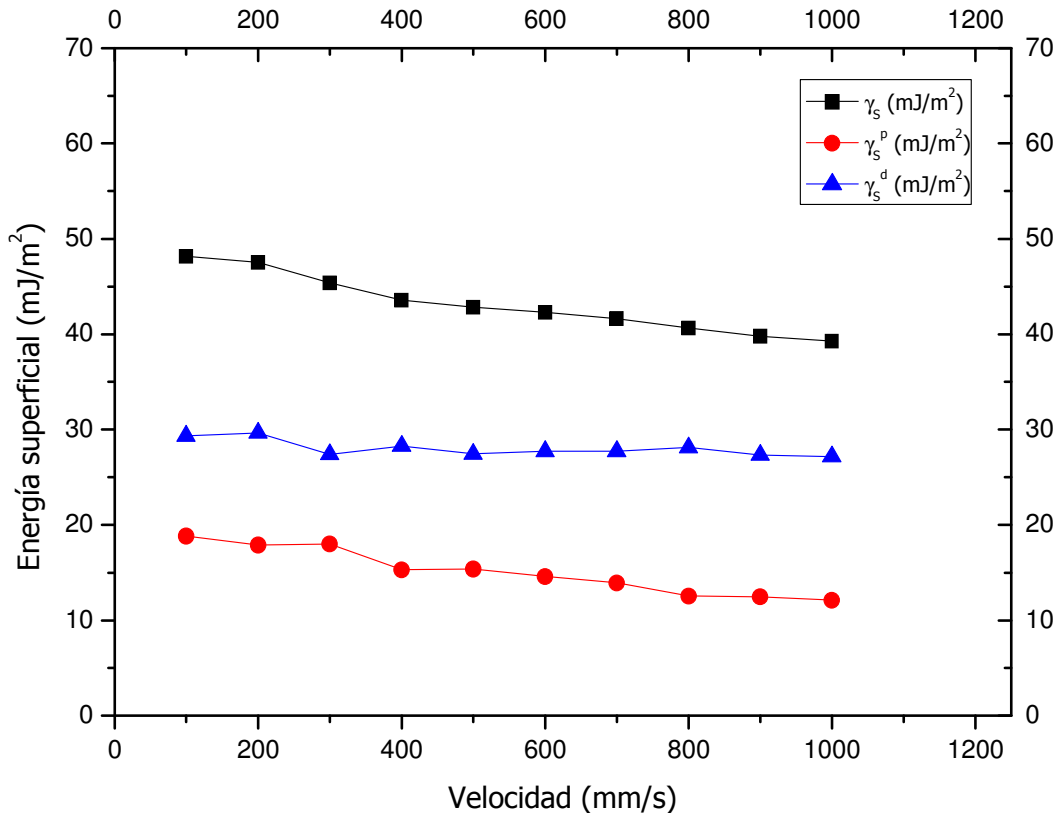


Figura 63 Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia boquilla-sustrato de 14 mm y velocidad de pasada variable.

Siguiendo la misma dinámica de análisis, se calcularán los valores de la energía superficial total (γ_s), así como de sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) a partir de los valores de los ángulos de contacto obtenidos en el apartado anterior, para una distancia entre la tobera generadora de plasma atmosférico, y la superficie de PLA de 20 mm. En la Tabla 33 se presentan los valores obtenidos, representados gráficamente en la Figura 64.

Tabla 33. Valores de energía superficial total (y_s) y sus componentes polar (y_s^p) y dispersiva (y_s^d), para muestras tratadas a una distancia boquilla /sustrato de 20 mm y velocidad de pasada variable.

Velocidad (mm/s)	y_s (mJ/m ²)	y_s^p (mJ/m ²)	y_s^d (mJ/m ²)
100	46,75	13,60	33,15
200	44,46	11,03	33,43
300	43,26	11,58	31,68
400	41,72	9,57	32,14
500	40,77	9,23	31,54
600	39,19	9,37	29,83
700	39,13	8,29	30,84
800	38,98	7,16	31,82
900	38,24	6,98	31,26
1000	37,76	6,92	30,84

A la vista de los resultados obtenidos, y de la misma manera que en los análisis anteriores a otras distancias tobera-sustrato, a medida que aumenta la velocidad de pasada del plasma atmosférico sobre la superficie de PLA, disminuyen tanto la energía superficial total como sus contribuciones polar y dispersiva. En este caso de distancia 20 mm, esta disminución es muy suave y paulatina. Para condiciones de baja velocidad de pasada, la energía superficial total máxima alcanza 46,75 mJ/m² frente a 37,10 mJ/m² del PLA sin tratamiento con sólo un aumento del orden de 7 unidades para los valores de la componente polar y un aumento de 3 unidades para los valores de la componente dispersiva. Esto supone un aumento de la energía superficial del PLA de alrededor de 26%. Para velocidades intermedias pasa a un incremento del 12% (400 mm/s), que llega al 5% para 800 mm/s y al 1% para 1000 mm/s. Si se consideran condiciones de alta velocidad de pasada, 1000 mm/s, el aumento de la energía superficial total, se puede considerar insignificante, lo mismo que para sus componentes polar y dispersiva, ya que presentan prácticamente los mismos valores que la muestra de PLA sin tratamiento. Este fenómeno es indicativo de la baja efectividad del tratamiento de modificación superficial en estas condiciones de alta distancia boquilla-sustrato, por lo cual carece de importancia continuar con este estudio para distancias de tratamiento mayores.

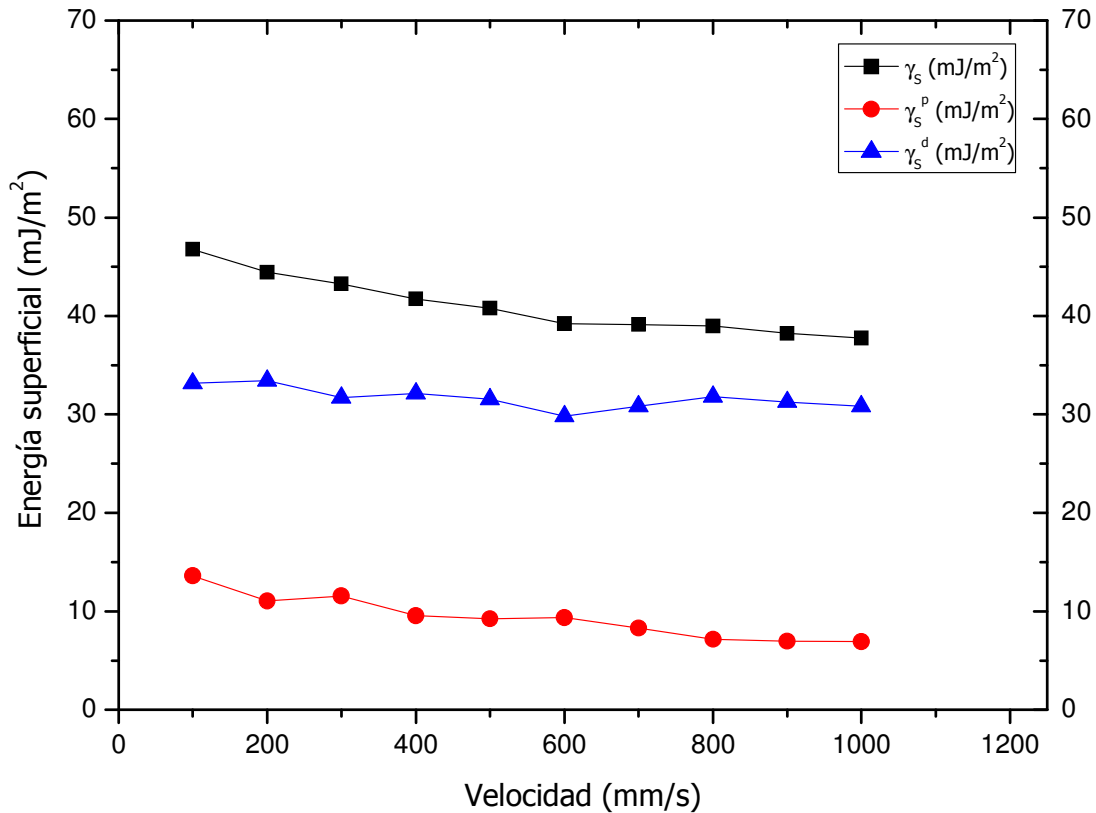


Figura 64. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}), para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera-sustrato de 20 mm y velocidad de pasada variable.

Al representar gráficamente los valores obtenidos de las energías superficiales totales (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) para distintas velocidades de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, manteniendo fija la distancia de tratamiento en 20 mm, se observa una muy leve disminución de la energía superficial total (γ_s). La componente polar presenta el mismo comportamiento, hay una suave tendencia a disminuir sus valores al aumentar las velocidades de pasada del plasma. Al igual que en los casos anteriores, la componente dispersiva de la energía superficial apenas se ve afectada por el aumento de la velocidad de tratamiento.

Para finalizar este apartado se muestra una representación tridimensional de la energía superficial y sus componentes polar y dispersiva para todas las distancias boquilla/sustrato y distintas velocidades de pasada utilizadas en el tratamiento superficial del PLA con plasma atmosférico. En las gráficas representadas en tres dimensiones se puede observar por medio de distintas tonalidades de color, las distintas energías alcanzadas en los ensayos realizados. En la Figura 65 y en la Figura

66 se observan las graficas correspondientes a la componente polar y la dispersiva, por último en la Figura 67 se observa la energía superficial total, siendo la suma de la componente polar y la dispersiva.

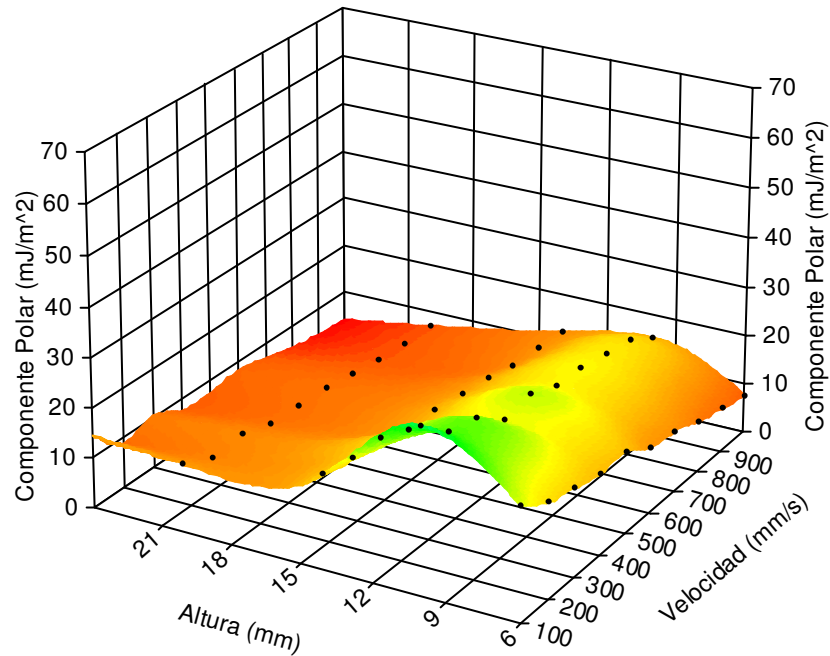


Figura 65. Representación gráfica en 3D de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.

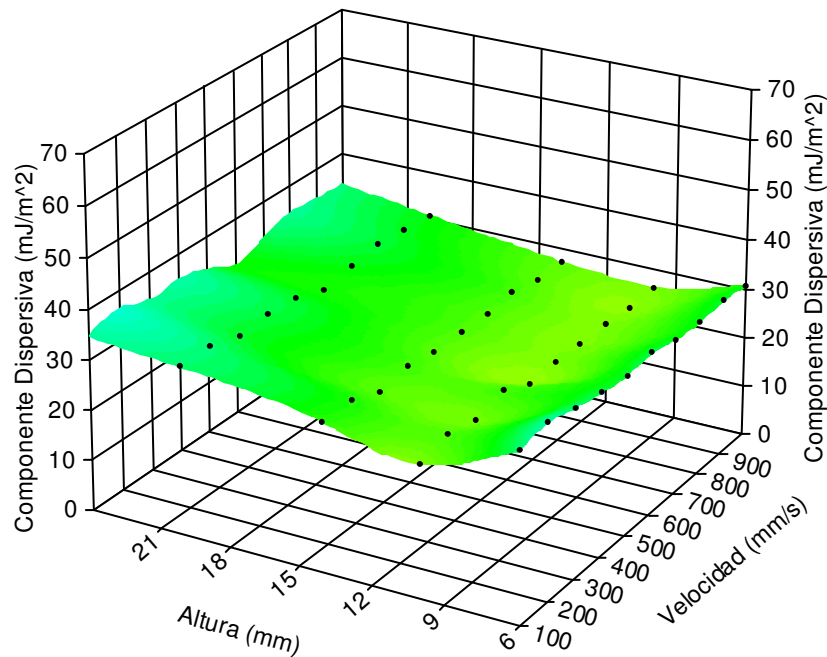


Figura 66. Representación gráfica en 3D de la componente dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.

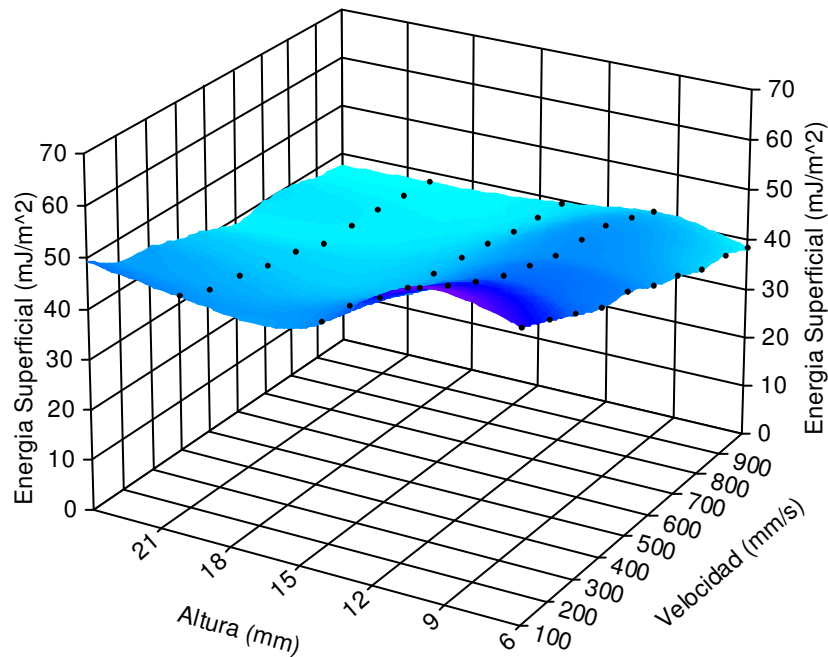


Figura 67. Representación gráfica en 3D de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.

En la Figura 65 se representan gráficamente los dos parámetros de proceso estudiados de la tecnología de plasma y su influencia sobre la componente polar de la energía superficial. En general se pueden observar los efectos ya comentados anteriormente: los mayores valores de la componente polar se obtienen para condiciones de tratamiento de plasma atmosférico de baja distancia tobera-sustrato de PLA y bajas velocidades de pasada (tonalidades verdes-amarillas). Al aumentar la distancia y la velocidad de pasada los valores de la componente polar disminuyen, tonalidades anaranjadas. Este efecto es debido a que en estas condiciones el tratamiento de plasma atmosférico es menos efectivo e influye menos en la polaridad de la superficie de PLA tratada. No obstante, para condiciones de tratamiento más efectivas hay que tener en cuenta que se produce una cierta discrepancia. Para velocidades de pasada bajas [100-500] mm/s y muy baja distancia tobera-sustrato, 6 mm, los valores obtenidos experimentalmente para la componente polar son menores que para los valores a distancia 10 mm. Después de estudiar exhaustivamente las condiciones de proceso, llegamos a la conclusión de que a estas bajas distancias, el plasma atmosférico es muy agresivo sobre la superficie del PLA, y no aumenta la polaridad de la superficie como era de esperar, por lo que se debe estudiar este fenómeno.

Respecto a la componente dispersiva de la energía superficial representada del mismo modo en la Figura 66 la misma tonalidad cromática de la superficie 3D pone de manifiesto que apenas presenta variaciones representativas en función de los parámetros del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie del PLA.

En la Figura 67 se puede observar una gama cromática de azules, que representan (γ_s) como resultado de la suma de la energía polar (γ_s^p) y la dispersiva (γ_s^d). En color azul oscuro se encuentra la zona con mejores resultados obtenidos en el presente estudio, siendo para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades de pasada bajas entre 100 y 500 mm/s. También se podría incluir los valores de distancia boquilla/sustrato de 6 mm y velocidades comprendidas entre 300 y 400 mm/s, con valores de energía superficial mayores a 50 mJ/m². De color azul medio se observa una zona con resultados buenos pero de menor intensidad. Son los valores obtenidos en muestras de distancia boquilla/sustrato de [6-10] mm pero con velocidades de pasada altas, entre 600 y 1000 mm/s para la primera y entre 800 y 1000 mm/s para la segunda, con un valor de la energía superficial entorno a 40 mJ/m².

A distancias boquilla/sustrato elevadas, 14 y 20 mm, la gamas de azules se suaviza llegando a colores turquesas en velocidades altas, a partir de los 500 mm/s. Eso significa que las propiedades de humectabilidad disminuyen, debido a que el efecto del plasma atmosférico no es tan efectivo a distancias boquilla/sustrato elevadas.

En la representación de la energía superficial total también se aprecia la misma discrepancia observada en la componente polar. Para distancias de 6 mm y velocidades de pasada bajas [100-300] mm/s se obtienen aumentos en la energía superficial de alrededor del 50 al 37%, mientras que en las mismas condiciones pero a 10 mm de distancia, suponen del 59 al 42%.

Es de suponer que la agresividad del plasma atmosférico a muy baja distancia entre la tobera del plasma y el PLA, produce una degradación de la superficie del PLA. En la superficie del PLA y en polímeros en general se pueden encontrar especies de muy bajo peso molecular oxidadas debido al contacto con el aire atmosférico. Estas especies pueden ser eliminadas o actuar como iniciadores del proceso de degradación tras el tratamiento con plasma atmosférico.

Para analizar este fenómeno se utiliza una cámara térmica para determinar si el haz del plasma atmosférico produce un excesivo calentamiento sobre el PLA, aunque sea prácticamente instantáneo debido a la velocidad de pasada, pero que produzca cierta degradación de la superficie polimérica. [Cheng, C. et al. 2006; Noeske, M. et al. 2004; Park, S.J. and Lee, H.Y. 2005; Rasal, R.M. and Hirt, D.E. 2009; Rasal, R.M. et al. 2010; Takemura, Y. et al. 2008]

De forma experimental se realiza este ensayo para las condiciones de procesado más agresivas. Concretamente se han comprobado qué sucede en el instante que el

plasma atmosférico actúa sobre la superficie del sustrato de PLA, a distintas distancias y velocidad constante de 100 mm/s. Se ha elegido esta velocidad, por ser la más lenta, y por tanto la que más tiempo está el plasma atmosférico actuando sobre el sustrato. En las figura 68, Figura 69, Figura 70 y Figura 71, se observa cómo la temperatura que alcanza en la superficie polimérica disminuye conforme aumenta la distancia boquilla/sustrato. En las cuatro figuras se adjunta un gráfico representativo de la variación de la temperatura con la distancia, donde se observa como disminuye la temperatura a los pocos instantes de tratar la muestra. Además se observa una gama cromática de cinco franjas, donde se analiza como varían los colores conforme cambia la temperatura. A bajas temperaturas los colores son fríos, azules, y a altas temperaturas los colores son cálidos, rojos, las temperaturas mayores de 100°C se representan en color blanco.

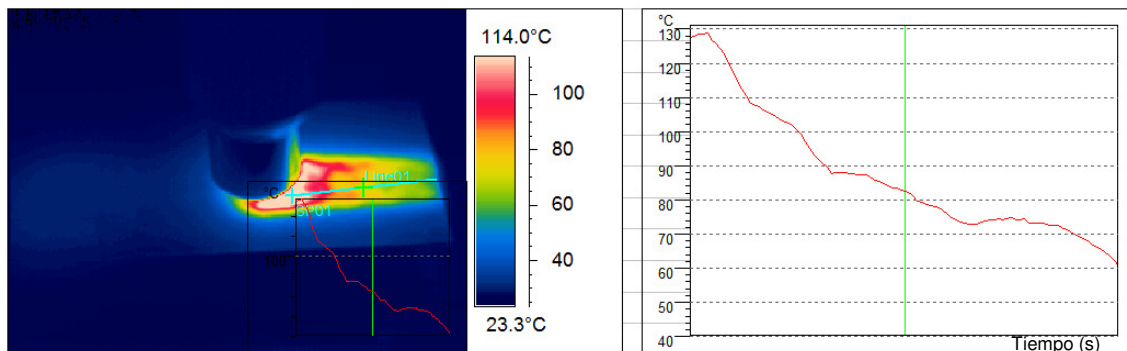


Figura 68. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

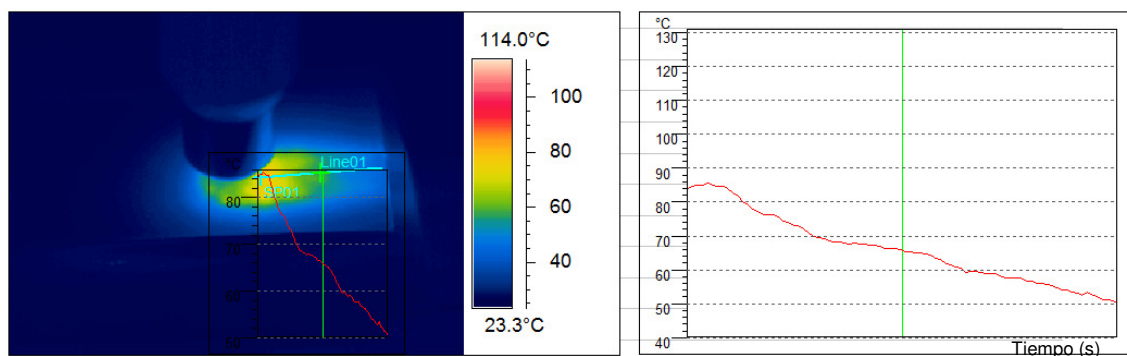


Figura 69. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

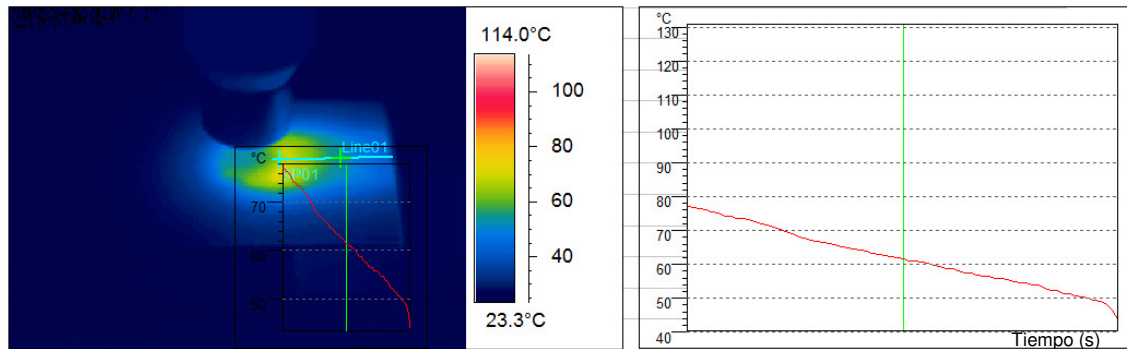


Figura 70. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

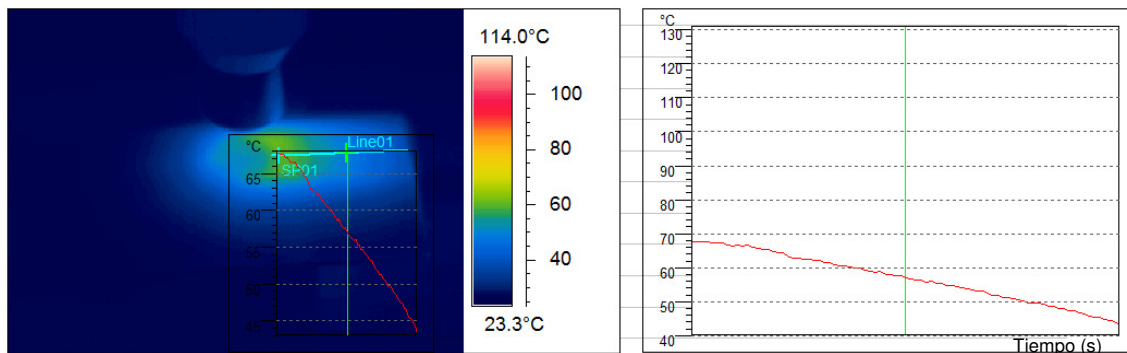


Figura 71. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

El caso más extremo es cuando la distancia boquilla/sustrato es de 6 mm y como se esperaba, la temperatura máxima alcanzada es la más elevada de los cuatro ensayos obtenidos, con un valor de 127,6 °C. A los pocos instantes esta temperatura disminuye hasta alcanzar los 61°C. Al realizar el mismo análisis pero a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm, la temperatura máxima disminuye considerablemente, un 33% frente a la muestra tratada a 6 mm, alcanzando los 84,6°C, y a los pocos instantes disminuyendo hasta los 50°C de temperatura aproximadamente. Cuando tratamos la muestra a una distancia de 14 mm, la temperatura disminuye hasta alcanzar los 74,4°C, a los pocos instantes disminuye hasta valores menos de 40°C, y por último a una distancia de 20 mm, la temperatura disminuye alcanzando tan solo los 67,6°C.

El alto calentamiento en condiciones de tratamiento de bajas distancias 6 mm, aunque sea de forma instantánea, produce una degradación de tipo térmico sobre la superficie

del PLA, y que influye negativamente sobre los valores de la energía superficial obtenidos en estas condiciones.

1.3. ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ACTUACIÓN DEL PLASMA ATMOSFERICO SOBRE LA SUPERFICIE DEL PLA

1.3.1. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS SUPERFICIES DE PLA TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES.

Puesto que en la bibliografía analizada respecto a la tecnología de modificación superficial por plasma atmosférico, uno de los mecanismos responsables del aumento de la energía superficial del material es el microarranque, en este apartado se pretende analizar este fenómeno sobre la superficie del PLA. Después de haber analizado la influencia de las condiciones de aplicación: distancia sustrato/tobera y la velocidad de pasada del plasma atmosférico, sabemos que se produce una disminución del ángulo de contacto y por tanto aumenta la energía superficial. Para verificar cuales son los mecanismos de actuación que hacen que existan estos cambios, se analizan en primer lugar los posibles cambios en la morfología superficial de las muestras tratadas. En primer lugar se ha realizado un análisis de la superficie mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) con el cual se han obtenidos una serie de imágenes que nos pueden permitir analizar el ataque superficial que ha sufrido el sustrato de PLA con el tratamiento con plasma atmosférico. Se han obtenido imágenes de superficies de PLA tratadas a distintas distancias sustrato/tobera 6 y 10 mm y a cuatro velocidades de pasada 100, 300, 700, 1000 mm/s, elegidas como representación de las diez velocidades planteadas inicialmente; además de la muestra de PLA sin tratar para tenerla como patrón.

En la Figura 72 se observa la superficie de la muestra de PLA sin tratamiento o superficie de partida.

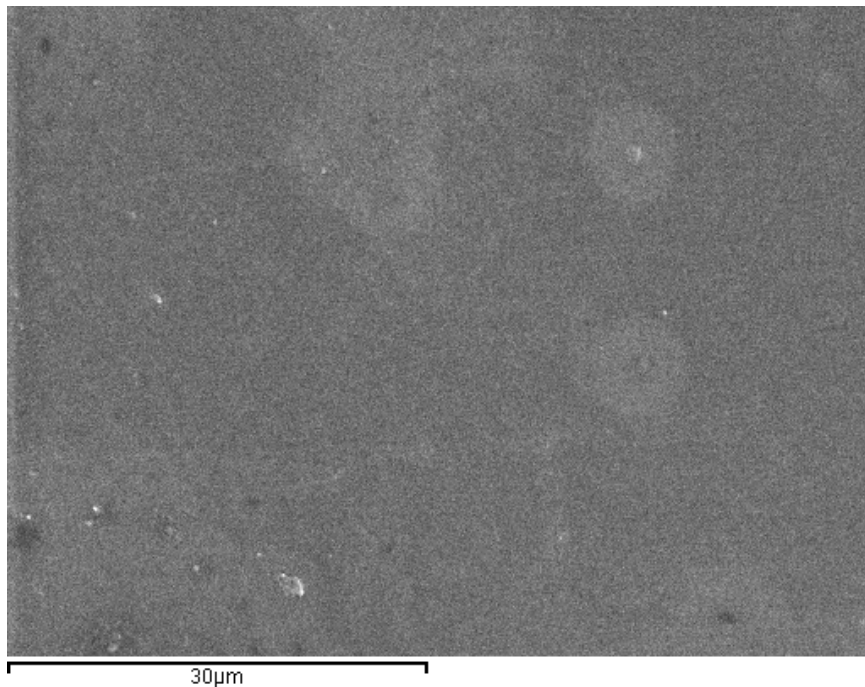


Figura 72. Imagen del PLA virgen obtenida en el SEM a 2000 aumentos.

La micrografía anterior se caracteriza por presentar una superficie homogénea, lisa y con aspecto uniforme. No se aprecia ningún tipo de rugosidad superficial. No se observa ninguna morfología destacable, ni ninguna discontinuidad sobre la superficie. Hay que tener en cuenta que esta superficie se obtiene tras un proceso de inyección en un molde de acabado espejo, que le aporta la uniformidad superficial.

La siguiente serie de imágenes son correspondientes a muestras de PLA tratado a una distancia fija, 6 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s. La imagen de la superficie de la PLA muestra tratada a 100 mm/s y 6 mm de distancia se observa en la Figura 73. En esta micrografía se puede ver una morfología superficial distinta a la anterior. Concretamente se observan discontinuidades sobre una superficie no homogénea. Presenta un aspecto menos uniforme que en la muestra sin tratamiento y con diferente aspecto a las figuras siguientes. Esto es debido al fenómeno de degradación superficial por calentamiento, y que en estas condiciones el tratamiento de plasma atmosférico es más agresivo, en concreto, a velocidad de 100 mm/s y a una distancia sustrato/tobera de 6 mm, como se ha visto anteriormente. El calentamiento localizado, aunque sea prácticamente instantáneo, es el responsable de estos cambios en la superficie del PLA.

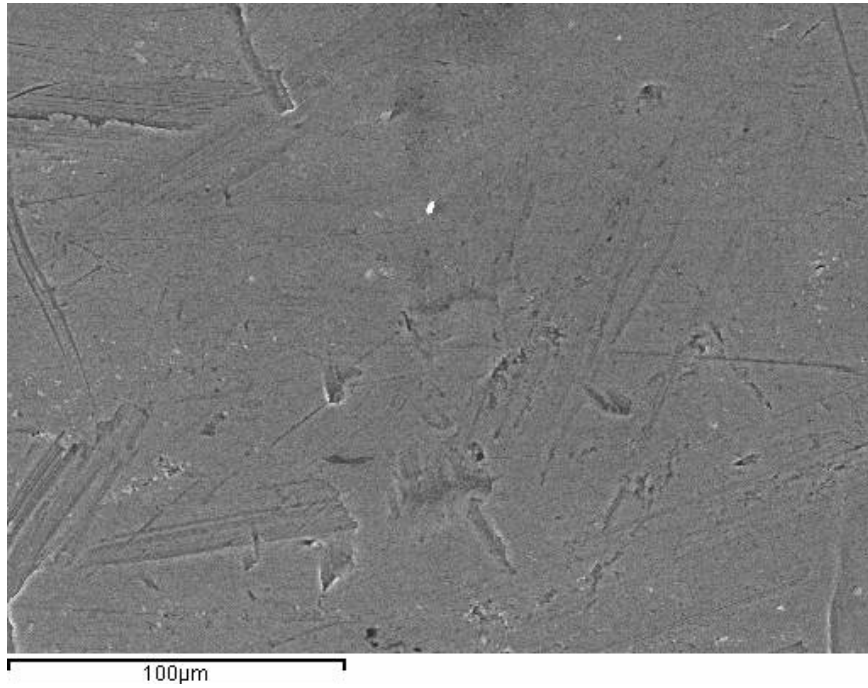


Figura 73. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 100 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

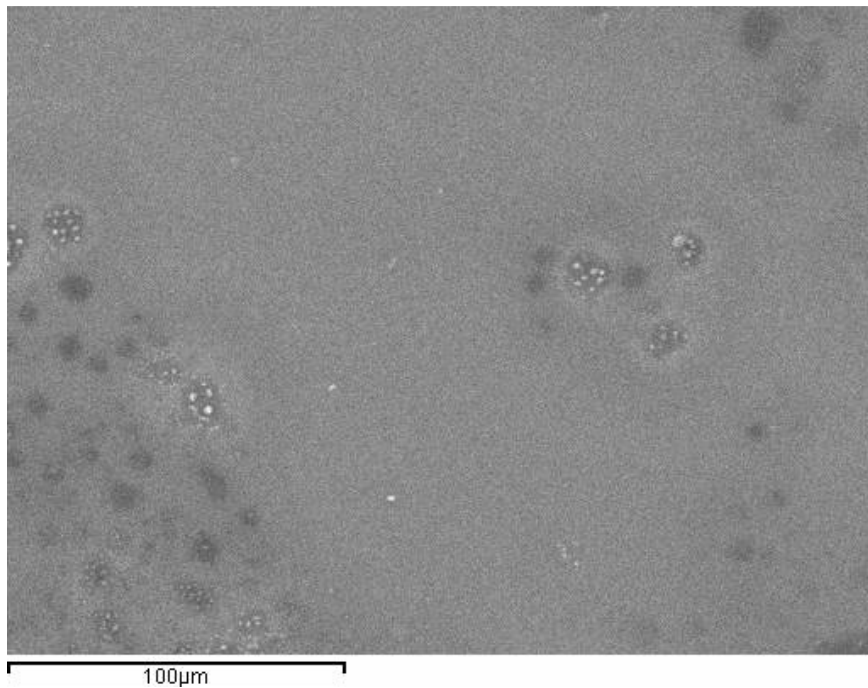


Figura 74. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 300 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

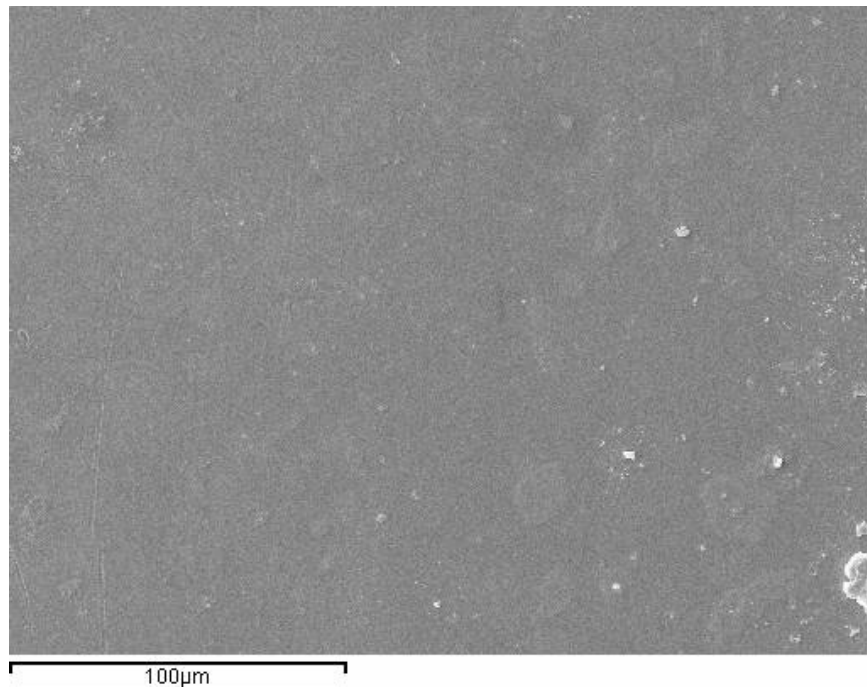


Figura 75. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 700 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

La superficie obtenida para una muestra de PLA tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 300 mm/s y una distancia de 6 mm se observan en la Figura 74. En la micrografía se aprecia una superficie menos uniforme que la superficie de PLA de partida, pero con menos irregularidades que la tratada a velocidad menor. Se observan unas pequeñas manchas donde el sustrato a sufrido arranque de material, se ha producido un microarranque y por tanto de forma general una cierta rugosidad. Hay que tener en cuenta que al utilizar mayor velocidad de pasada el tratamiento de plasma atmosférico es menos agresivo y presumiblemente habrá menos arranque de material.

En la Figura 75 se observa una muestra tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 700 mm/s y una distancia boquilla/sustrato de 6 mm.

Para estas condiciones de tratamiento, se observa una morfología superficial bastante homogénea, con zonas donde puede haber algo de arranque de material. En general presenta un aspecto uniforme debido a la baja agresividad del tratamiento de plasma.

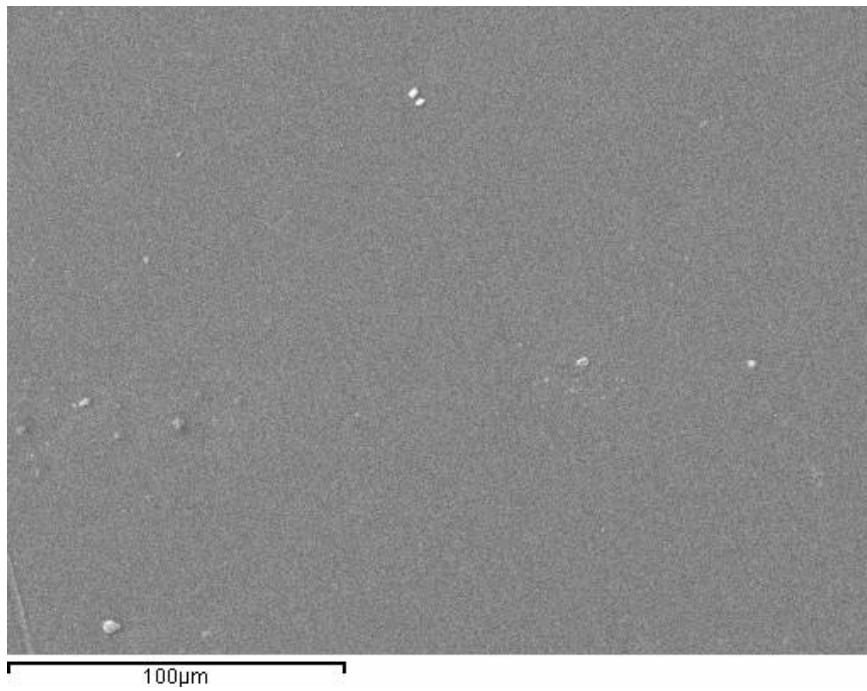


Figura 76. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 1000 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

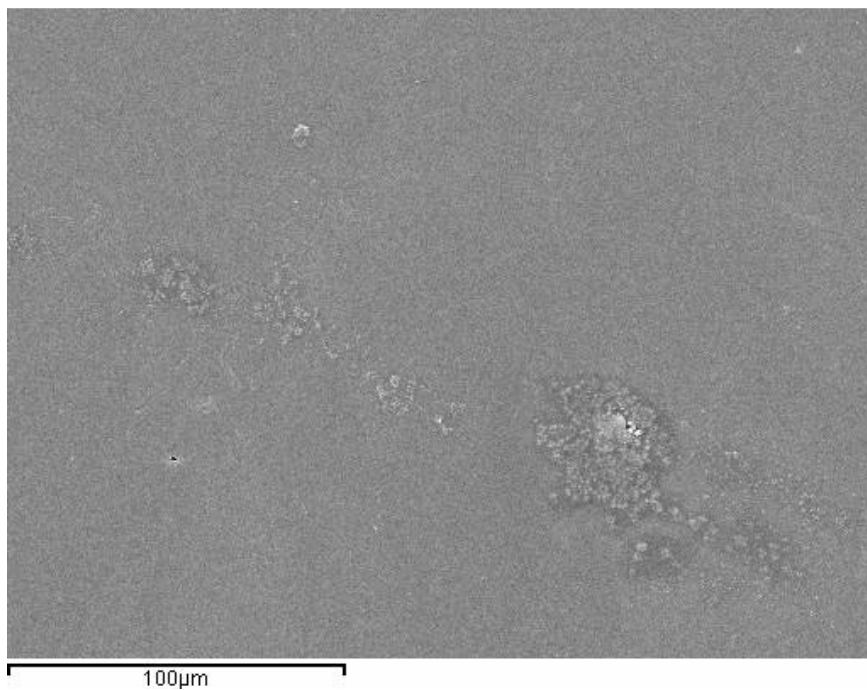


Figura 77. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 100 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

En la Figura 76 se observa una muestra tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 1000 mm/s, y una distancia boquilla/sustrato de 6 mm. En este caso, no se observan con detalle cambios importantes en la morfología superficial respecto a la muestra virgen, debido a que el tratamiento realizado ha sido a altas velocidades de pasada, 1000 mm/s. La micrografía muestra una superficie uniforme y homogénea.

De la misma forma, y por comparar el efecto del plasma atmosférico aplicado a otra distancia o distancia tobera-sustrato, se estudia la serie de PLA tratado a una distancia fija, 10 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En la Figura 77 se observa con detalle la superficie de una muestra de PLA tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 100 mm/s y una distancia boquilla/sustrato de 10 mm. Al comparar las micrografías de la superficie de la muestra de PLA tratada a 100 mm/s, condición más agresiva de esta serie, con la superficie de la muestra de PLA sin tratamiento, se observa una zona de arranque de material, debido al plasma atmosférico, lo que da lugar a una morfología con cierta irregularidad.

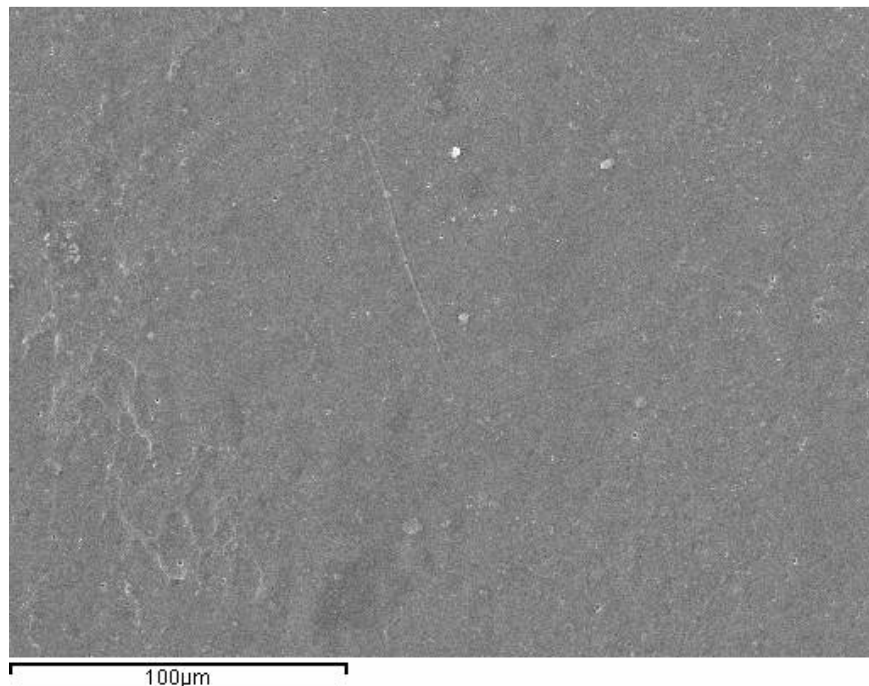


Figura 78. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 300 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

La Figura 78 muestra la superficie de PLA tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 300 mm/s y una distancia boquilla/sustrato de 10 mm. En esta imagen, de la morfología superficial del PLA tratado, se ve una rugosidad continua en toda la superficie, pero no podemos cuantificar la rugosidad producido en el microarranque. Es una superficie menos lisa y menos homogénea que la superficie de partida.

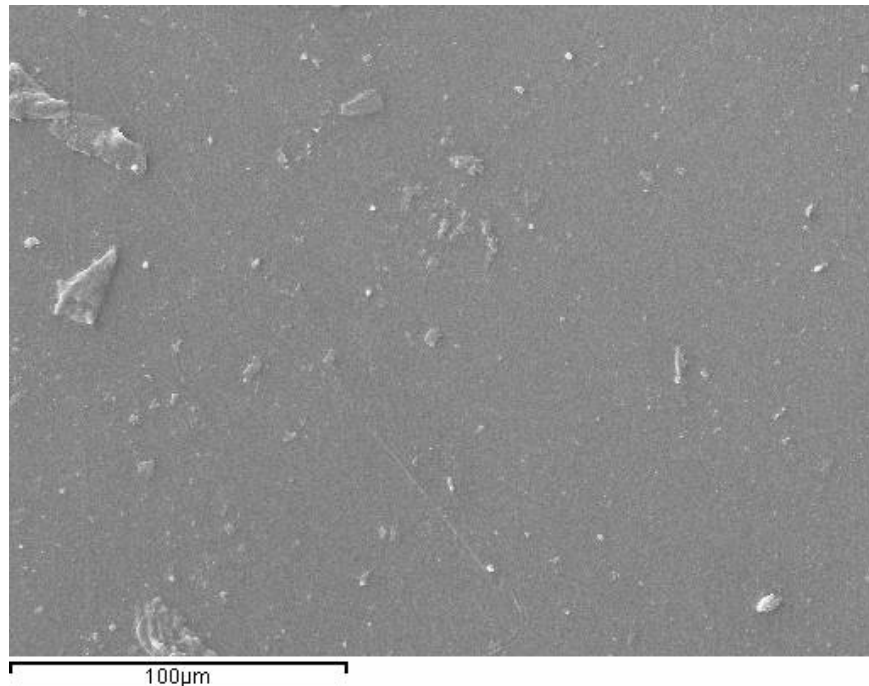


Figura 79. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 700 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

En la Figura 79 se observa una muestra tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 700 mm/s y una distancia boquilla/sustrato de 10 mm. Se vuelve a observar una morfología superficial con muestras de arranque de material, pero menos agresiva que en los casos anteriores, debido a que la velocidad del tratamiento ha aumentado. De la misma forma, la Figura 80 presenta la superficie de una muestra de PLA tratada con plasma atmosférico a una velocidad de pasada de 1000 mm/s y una distancia boquilla/sustrato de 10 mm. En este caso, no se observan prácticamente cambios en la morfología superficial de la muestra, respecto a la muestra de PLA sin tratamiento, debido a las altas velocidades aplicadas en el tratamiento. [Borcía, G. et al. 2004]

De la misma forma que el análisis previo, el estudio de las morfologías de las superficies del PLA tratado con plasma atmosférico en condiciones de tratamiento

menos agresivas, o lo que es lo mismo, a mayores distancias de aplicación del tratamiento y/o mayores velocidades de pasada, no revelan ningún cambio significativo. Por este motivo no se incluyen en este apartado, porque no presentan morfologías superficiales distintas. La baja agresividad del tratamiento en estas condiciones, disminuye el efecto del microarranque, y las morfologías presentan todas un aspecto liso y homogéneo.

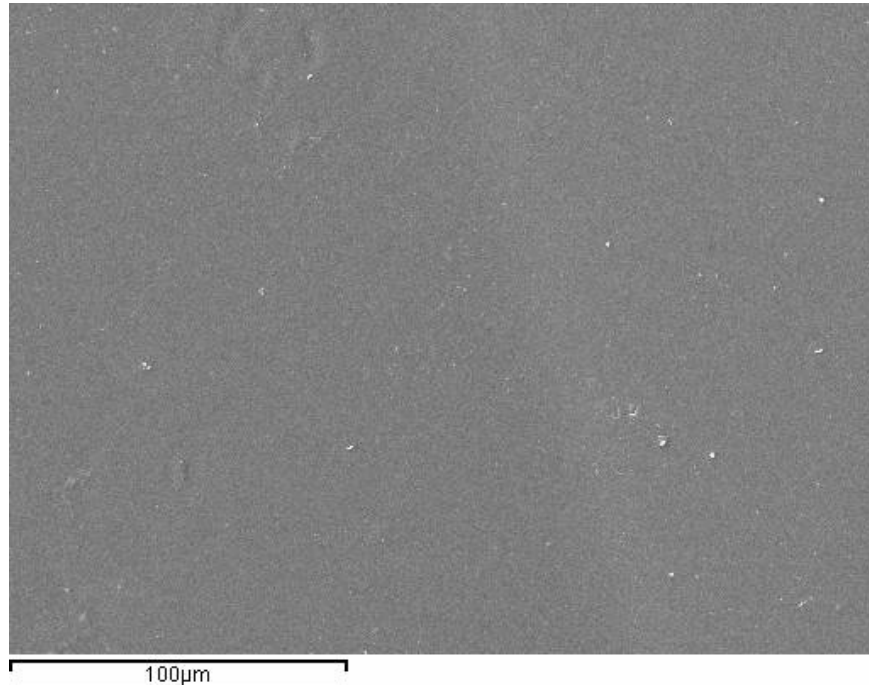


Figura 80. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 1000 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.

En definitiva, se observa como a medida que disminuye la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia de boquilla/sustrato fija, va aumentando la rugosidad y el aspecto irregular de las muestras de PLA tratadas, debido al bombardeo de partículas producido por el plasma y a su efecto de microarranque. De todas formas, la información que nos ofrecen estas imágenes no se pueden cuantificar para poder analizar adecuadamente los efectos, esto hace necesaria la utilización de técnicas más sensibles que nos ayuden a caracterizar dichos efectos del tratamiento de plasma atmosférico sobre los sustratos de PLA, y que se desarrollan a continuación. [Hwang, Y.J. et al. 2004; Kim, J.K. et al. 2003]

1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES

Puesto que como se ha visto en el apartado anterior, el microarranque de material es uno de los mecanismos de actuación del plasma atmosférico sobre la superficie de PLA. Por tanto, es necesaria su correcta cuantificación para analizar con detalle este fenómeno. Las limitaciones de la técnica de microscopía electrónica de barrido en cuanto a esta cuantificación hace necesario el uso de técnicas experimentales más adecuadas, concretamente la microscopía de fuerza atómica (AFM).

Esta técnica experimental puede obtener información cuantitativa del proceso de abrasión sobre la superficie del sustrato de PLA tratado, mediante el valor de rugosidad media (R_{rms}) y la rugosidad máxima (R_{max}), que más tarde será comparado mediante el arranque de material por pérdida de peso en el estudio de pérdida de masa de las planchas tratadas con plasma atmosférico. Esta abrasión o eliminación del material superficial de las muestras o microarranque proporciona mejoras en las propiedades humectantes y por lo tanto en las propiedades adhesivas. [De Geyter, N. et al. 2008; De Geyter, N. et al. 2008; Esena, P. et al. 2005; Pascual, M. et al. 2008; Teraoka, F. et al. 2006] [Wang, H. et al. 2002]

Para realizar un estudio comparativo, se realiza el análisis mediante AFM de la superficie de la muestra de PLA sin tratamiento. En la Figura 81 se observan las imágenes en 2D y en 3D de esta superficie en muestras de $(20 \times 20)\mu\text{m}$. En la imagen 2D es difícil determinar los picos y los valles. Los picos aparecen de color más claros y los valles de un color más oscuro. Mientras que en la imagen 3D se detalla claramente la topografía de la superficie. En este caso se caracteriza por presentar una suave rugosidad superficial, con poca diferencia de distancia entre los picos y valles. Los valores concretos de esta rugosidad se observan en la Tabla 34.

Tabla 34. Rugosidad media y rugosidad máxima de un sustrato de PLA sin tratamiento.

	R_{rms} (20x20) (nm)	$R_{m\acute{a}x.}$ (nm)
PLA Virgen	12,07	195,39

En primer lugar se exponen las imágenes obtenidas mediante la técnica de AFM de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico con unas velocidades de paso

de la muestra de 100, 300, 700 y 1000 mm/s (Figura 81, Figura 82, Figura 83, Figura 84 y Figura 85) y una distancia fija sustrato/tobera de 6 mm. La escala que se representa de las muestras es de 20 μm x 20 μm .

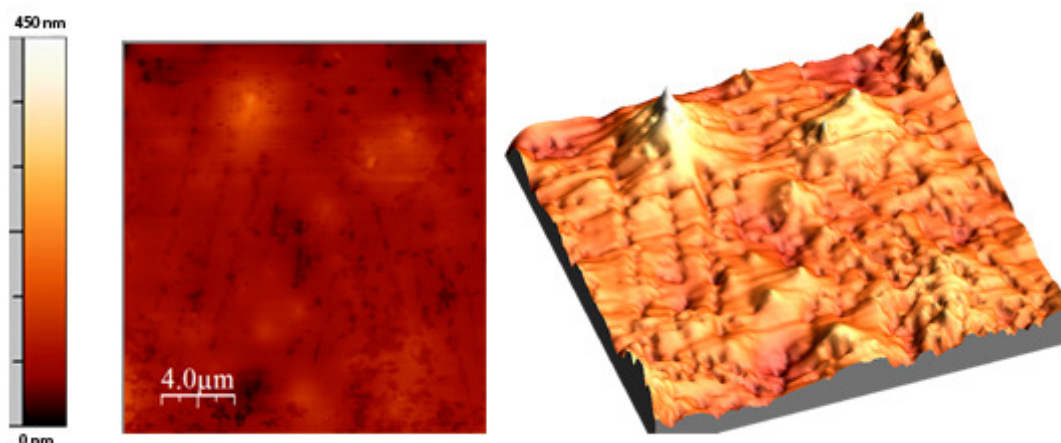


Figura 81. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA sin tratamiento. (Escala 20 μm x 20 μm)

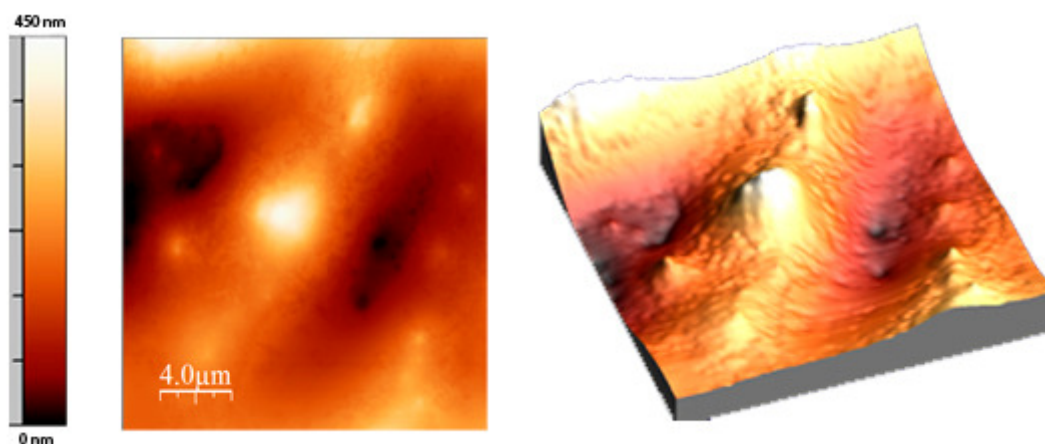


Figura 82. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

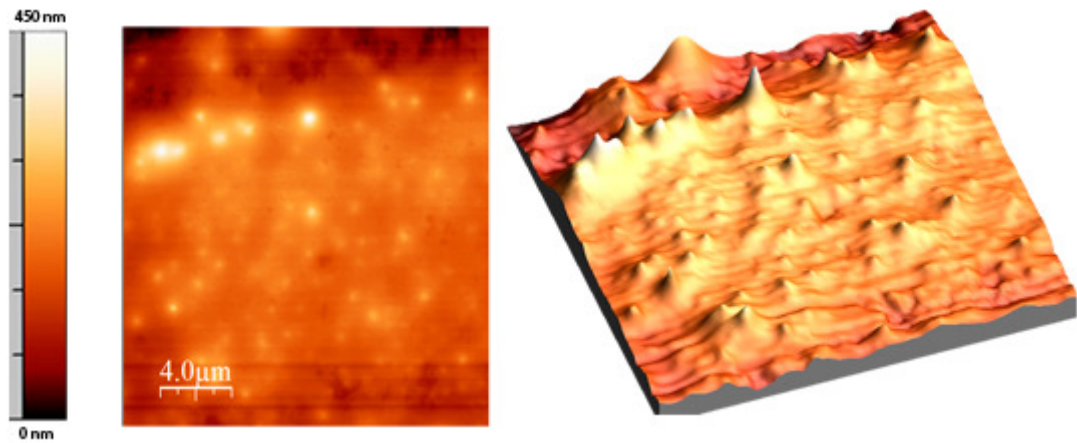


Figura 83. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

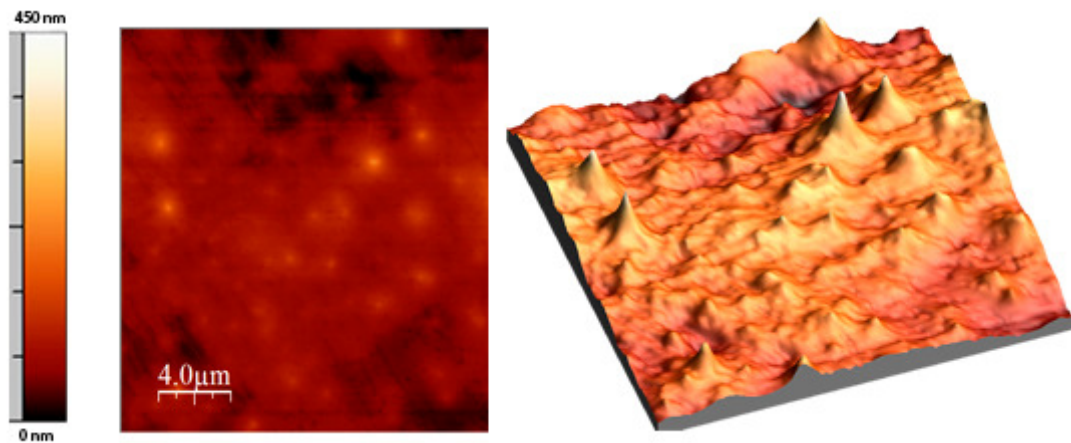


Figura 84. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

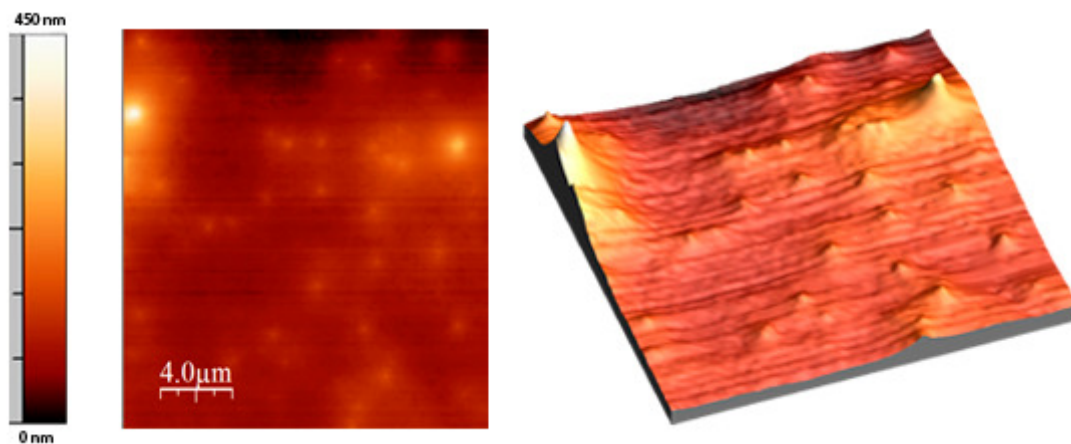


Figura 85. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

Comparativamente, en las imágenes anteriores se pueden observar importantes cambios en la morfología superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a 6 mm de distancia de tobera, en función de la velocidad de pasada. La topografía de la muestra tratada a baja velocidad de pasada muestra una marcada profundidad entre valles y picos al compararla con la muestra sin tratar.

Observando las imágenes anteriores se puede afirmar cómo a velocidades de paso pequeñas existe una mayor abrasión sobre la superficie del sustrato. Esto es debido a que a la velocidad de 100mm/s, el tiempo de exposición del polímero al tratamiento con plasma es mayor que a velocidades de paso elevadas, y por tanto el arranque de material o “etching” se puede apreciar en mayor proporción. Esto se observa con una mayor diferencia de distancia entre los picos y valles generados en el material. Conforme aumenta la velocidad de paso del sustrato, se puede observar como la abrasión del material es mucho más atenuada, dando lugar a una serie de picos de menor profundidad y por tanto a una rugosidad media adquirida menor que a velocidades de paso menores. [Wei, Q.F. et al. 2005], [Jung, C.K. et al. 2006] [Zanini, S. et al.]

Al cuantificar numéricamente estos cambios en la topografía superficial del PLA con la medida de la rugosidad se puede destacar la rugosidad producida para las condiciones más agresivas del estudio del tratamientos superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA, que es para una distancia boquilla/sustrato de 6mm y velocidades de pasada bajas, en concreto, para 100 mm/s, siendo esta rugosidad media (Rrms) de 120,57 nm. Esto supone valores de la rugosidad 10 veces superior al compararla con la muestra de PLA de partida sin tratamiento.

En la Tabla 35, se muestran los valores obtenidos para la rugosidad media (Rrms) y la rugosidad máxima (Rmax), de las superficies de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y velocidades de pasada variables.

Tabla 35. Rugosidad media y rugosidad máxima de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 6 mm a distintas velocidades de pasada.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (nm)	Rmáx (nm)
6	100	120,5	666,2
6	300	38,34	328,4
6	700	38,25	425,6
6	1000	22,53	227,0

La rugosidad media (Rrms), a velocidades bajas es la máxima si se compara con la muestra del polímero sin tratar, el cual tiene un valor de rugosidad media de 12,07 nm. A velocidades bajas de pasada, aporta una rugosidad importantísima y conforme se va

aumentando la velocidad de pasada, la rugosidad disminuye. Para velocidades intermedias, el aumento de la rugosidad media prácticamente triplica el valor inicial sobre la muestra sin tratamiento y es el doble para altas velocidades de pasada. En cuanto a la rugosidad máxima o máxima distancia de los picos la tendencia seguida es la misma, y se corresponde con lo observado en el análisis de la morfología de las superficies.

No obstante, es muy significativo el salto obtenido en los valores R_{rms} a velocidades lentas, 100 mm/s, y el resto de velocidades. Para 300, 700, 1000 mm/s, los valores de R_{rms} están entre [38, 22] nm, y para baja velocidad 120,6 nm. Esta marcada diferencia es indicativa del fenómeno de degradación sufrido por el PLA en estas condiciones de tratamiento, por el alto calentamiento, como se ha visto en el apartado 1.2.

El procedimiento experimental con el microscopio de fuerza atómica, permite la representación de perfil de rugosidad de la muestra de forma gráfica al seleccionar una línea de representación sobre perfil superficial. Estas gráficas son una herramienta de comparación de cómo es la rugosidad de distintas superficies. Cabe mencionar que este tipo de análisis mediante la técnica de AFM, solo se analiza una muestra por cada configuración de parámetros escogidos en el estudio, y por lo tanto, algún valor obtenido, no sigue la tendencia esperada. Debido a que la aplicación del tratamiento no es del todo homogénea y es por eso que aparecen zonas más degradadas y zonas más lisas, dentro de una misma muestra. Si en el estudio, se toma siempre la línea para representar el perfil de rugosidad en el centro, por ejemplo, puede darse el caso que una muestra que se supone que tendría que tener un perfil más agresivo, no lo tiene. En primer lugar, la

Figura 86 86 representa el perfil de rugosidad del PLA sin tratamiento. La rugosidad generada en las muestras después del tratamiento de plasma atmosférico puede apreciarse en la Figura 87, donde se observa el perfil de rugosidad de cada una de las muestras tratadas de forma comparativa.

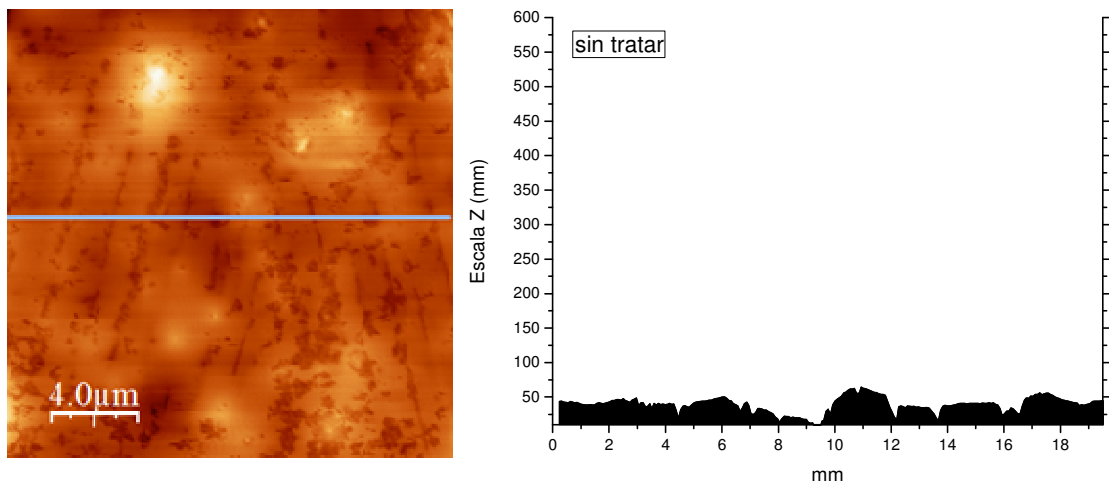
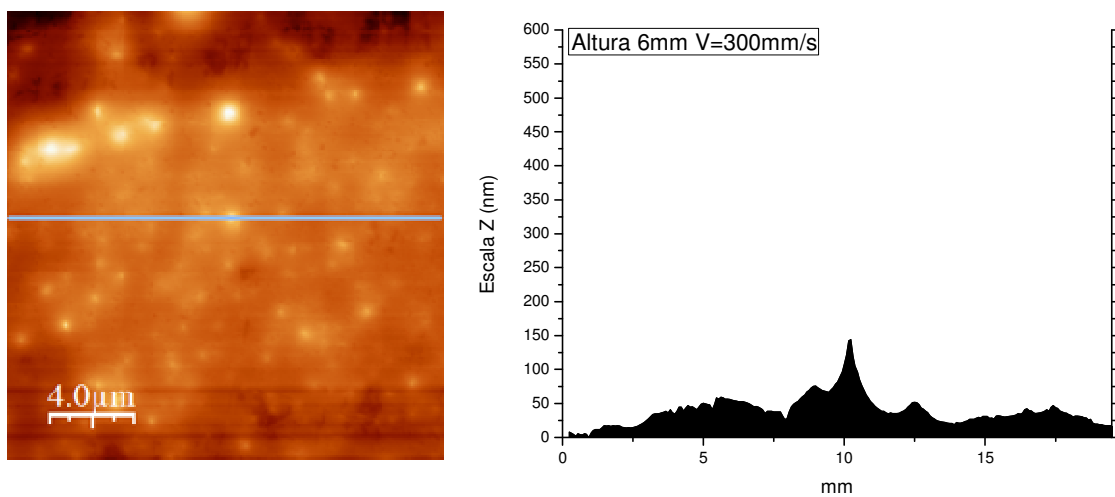
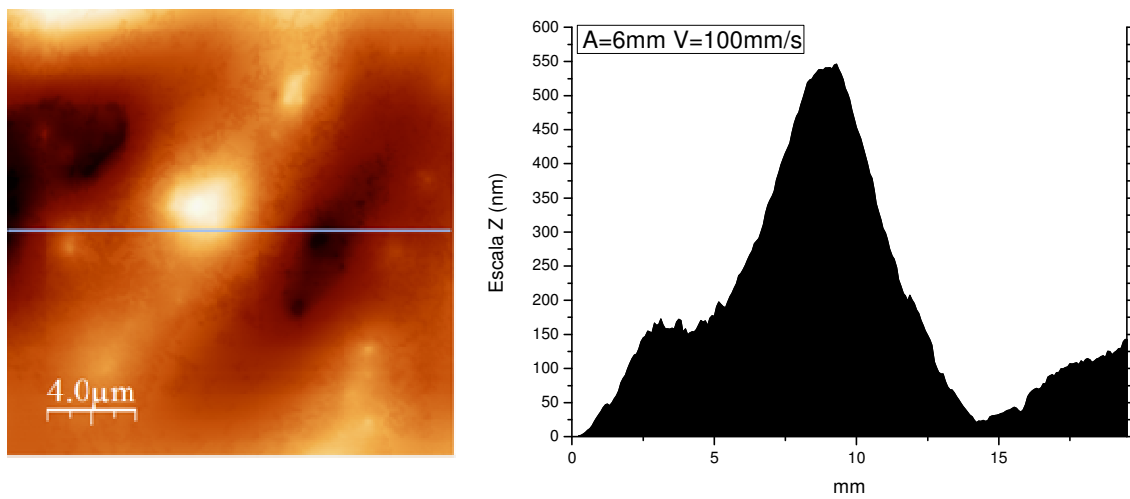


Figura 86. Perfil de rugosidad de la superficie del PLA sin tratamiento. (Escala 20 μm x 20 μm)



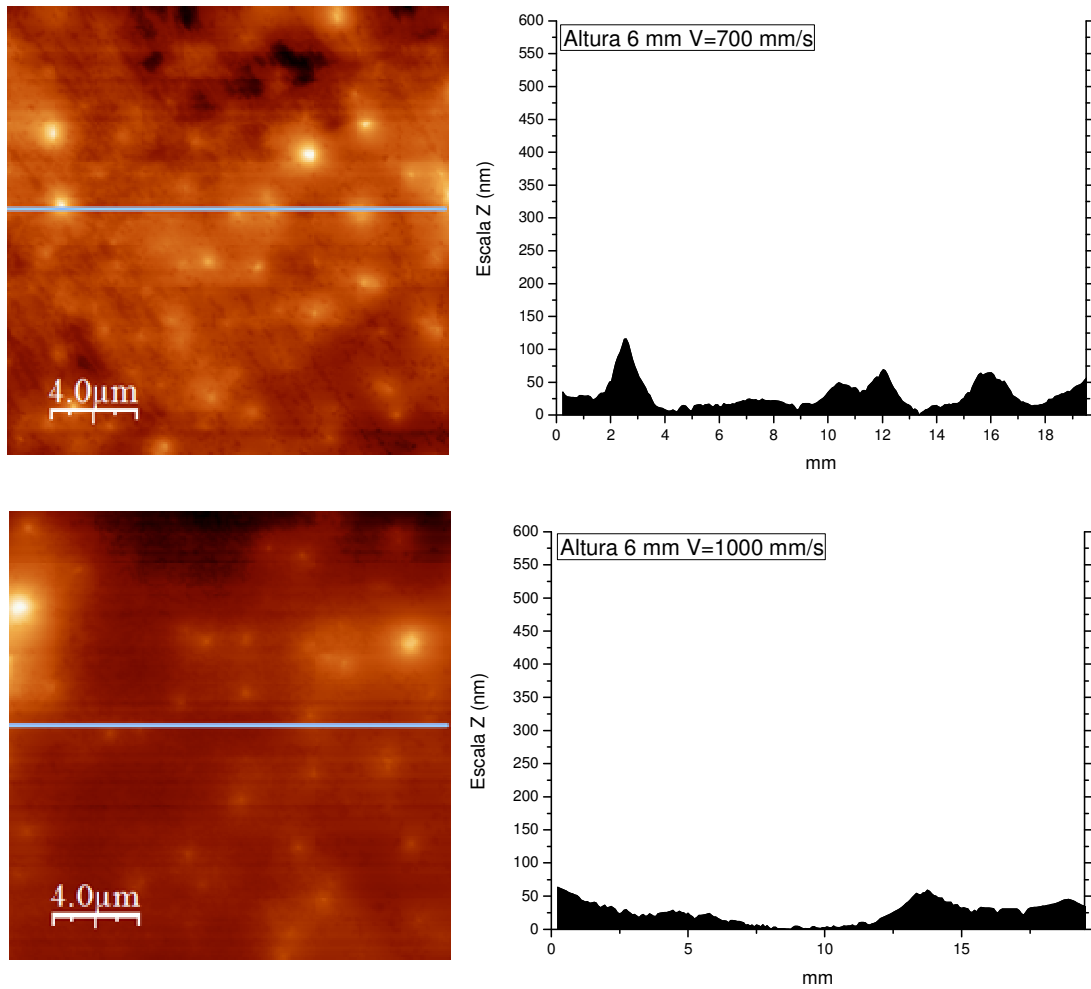


Figura 87. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 6 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)

A la vista de los perfiles de rugosidades obtenidas, se observa cómo la muestra sin tratar se caracteriza por presentar un perfil regular sin picos ni valles destacables, de ahí que su rugosidad media sea muy baja (12,07 nm). Por el contrario, la muestra tratada a bajas velocidades de pasada presenta distancias de pico considerables que hacen aumentar el valor de la rugosidad de la muestra tratada en estas condiciones. A medida que aumenta la velocidad de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico van disminuyendo las distancias de los picos obtenidos en los perfiles de rugosidad, aunque la densidad de los mismos es elevada como se ve en la imagen 2D. El perfil correspondiente a 100 mm/s de velocidad de pasada, vuelve a desviarse de la tendencia general seguida en las demás muestras. Esto es debido a la agresividad del

tratamiento en estas condiciones que por un exceso de calentamiento local e instantáneo ha degradado la superficie del PLA.

En las figuras siguientes se muestran las imágenes obtenidas mediante AFM sobre el sustrato de PLA después de realizarles un tratamiento superficial con plasma atmosférico a una distancia sustrato/boquilla de 10 mm para las mismas velocidades que el caso anterior, 100, 300, 700 y 1000 mm/s. De la misma forma que en el caso anterior, las imágenes 3D obtenidas para las superficies de PLA muestran la variación en la topografía superficial obtenida en función de la velocidad de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. En general, para bajas velocidades de paso se forman morfologías caracterizadas por grandes diferencias de distancia entre picos y valles. Esta diferencia se va atenuando al aumentar la velocidad de paso, dando lugar a topografías más regulares y suaves.

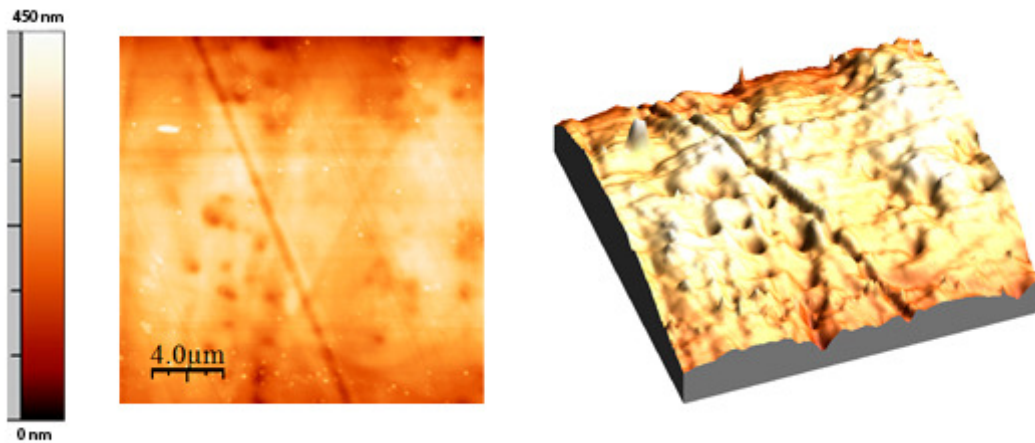


Figura 88. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

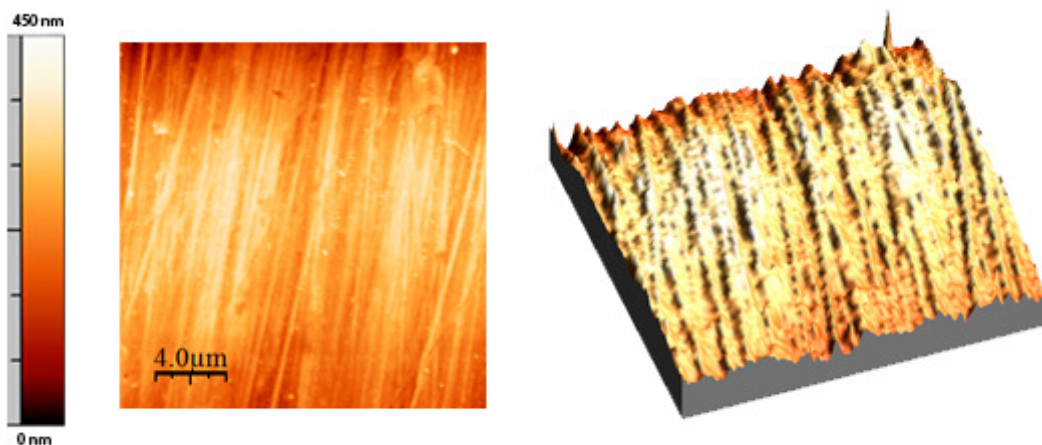


Figura 89. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

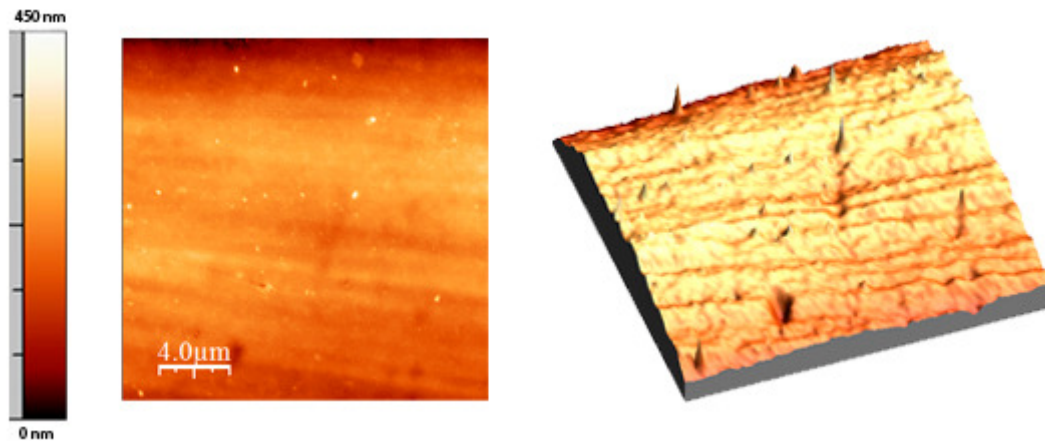


Figura 90. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

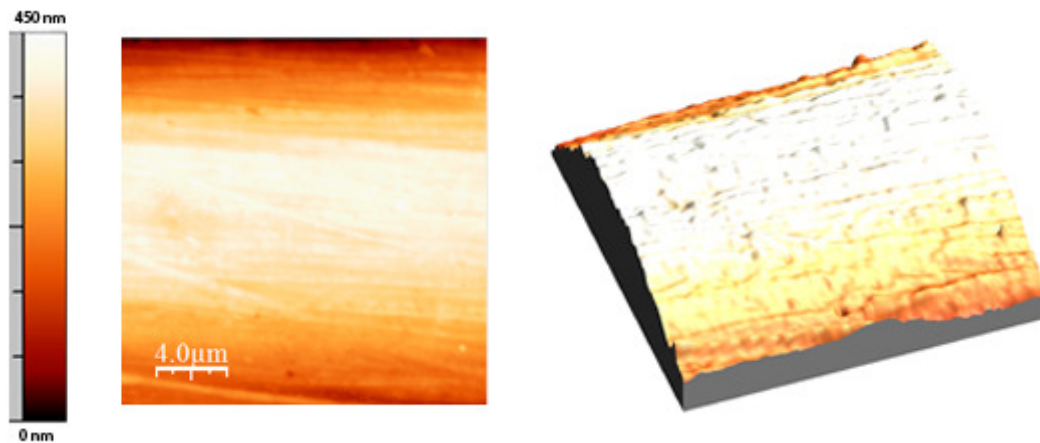


Figura 91. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

Conforme va aumentando la distancia boquilla/ sustrato, el efecto abrasivo producido por el tratamiento superficial con plasma atmosférico, se va atenuando. Mientras que para velocidades bajas, la agresividad del plasma produce microarranque de material que genera la formación de valles.

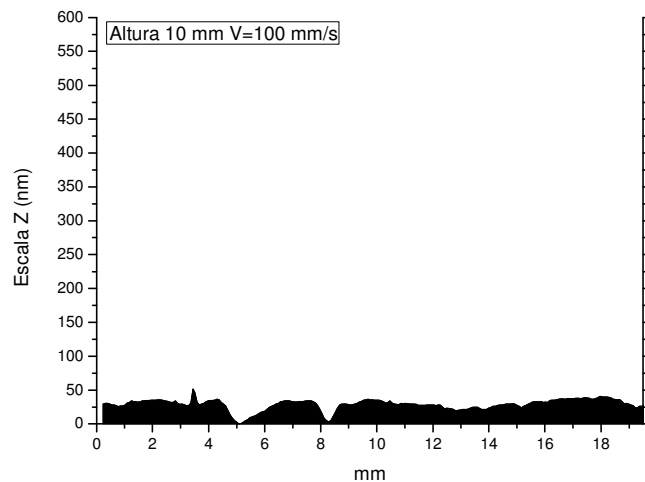
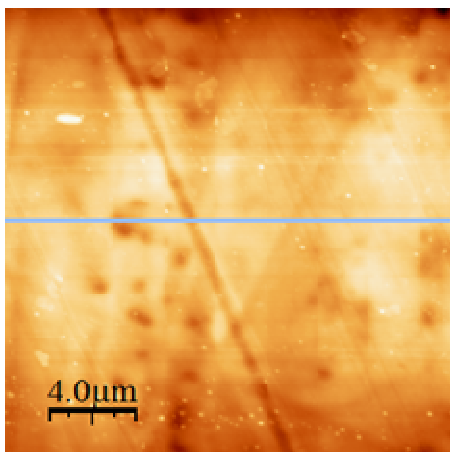
En la siguiente Tabla 36, se muestra la variación de la rugosidad media (R_{rms}) y rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$), de las superficies tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y velocidades de pasada variables.

Tabla 36. Rugosidad media (R_{rms}) y rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$) de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 10 mm a distintas velocidades de pasada.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	R_{rms} (nm)	$R_{m\acute{a}x}$ (nm)
10	100	56,88	266,6
10	300	23,45	179,7
10	700	21,38	167,2
10	1000	21,28	156,9

La cuantificación de la rugosidad media a esta distancia de tratamiento es muy alta para velocidades de paso pequeñas. Se alcanzan valores de 56,88 nm en comparación con 12,07 nm de la muestra sin tratar. Al aumentar la velocidad de paso, el valor de la rugosidad media (R_{rms}) se mantiene entre valores de [23-21] nm que prácticamente duplican el valor inicial. Esto indica la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico en cuanto al microarranque de material, como se ha visto en las figuras anteriores. Respecto a los valores de rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$), la tendencia es la misma: bajas velocidades de paso provocan picos altos (266 nm) que van disminuyendo en distancia al aumentar la velocidad de pasada.

La rugosidad generada en las muestras se aprecia en la Figura 92, donde se presenta un perfil de rugosidad de cada una de las muestras tratadas a una distancia de 10 mm y diferentes valores de pasada, 100, 300, 700 y 1000 mm/s. En los perfiles de rugosidad se puede observar como a bajas velocidades de paso de la muestra, aumenta la rugosidad, debido a que aumenta la distancia entre valles y picos creados en el sustrato. La distancia crece más si se compara con la muestra virgen que apenas tiene rugosidad superficial. A medida que la velocidad de paso aumenta, la diferencia de distancia entre picos y valles disminuye, siguiendo la misma tendencia que se ha analizado anteriormente.



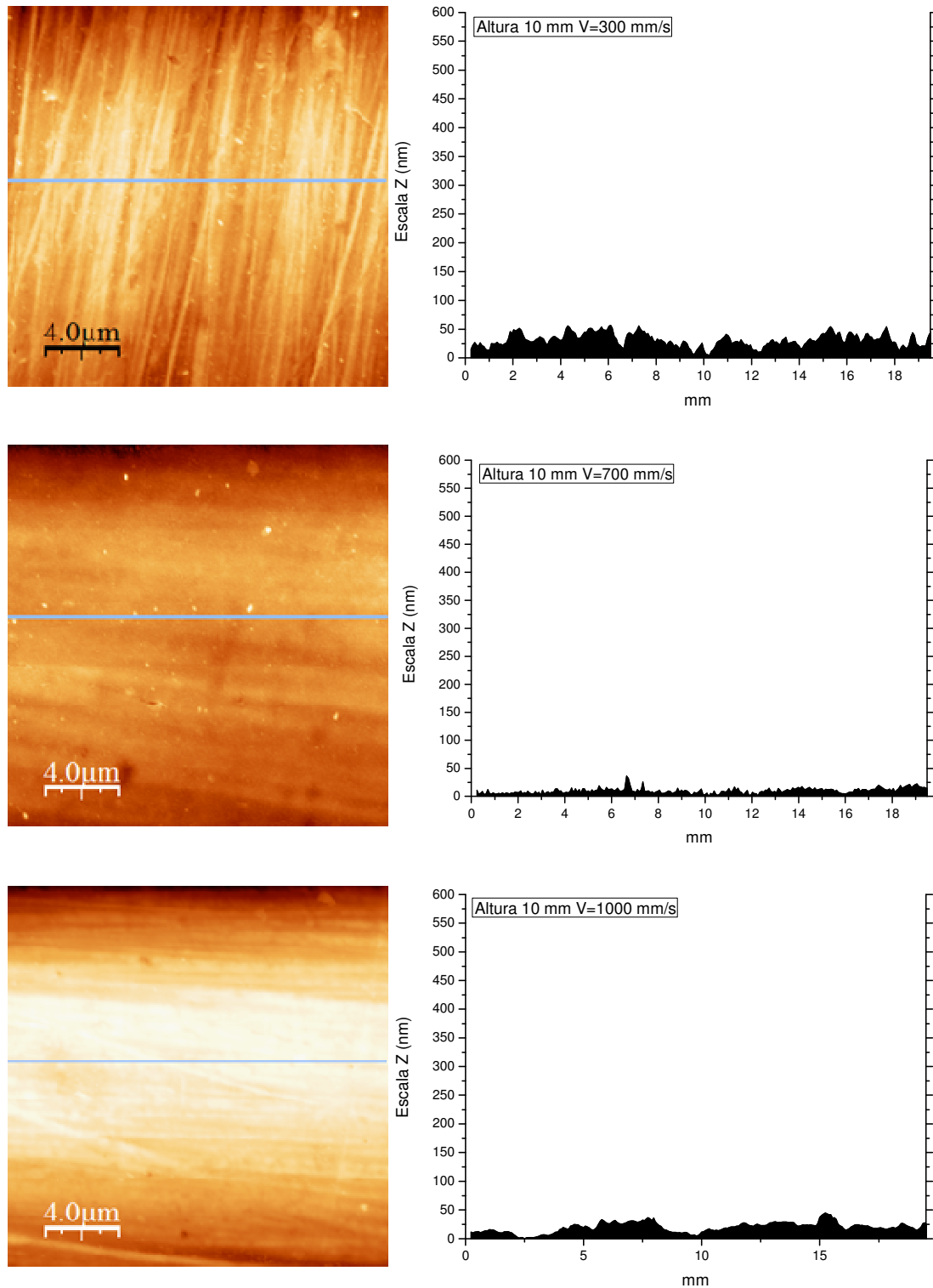


Figura 92. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 10 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)

Seguidamente en las Figura 93, Figura 94, Figura 95 y Figura 96 se muestran las imágenes obtenidas con AFM para la muestra de PLA tratada con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 14 mm y las mismas velocidades de pasada. En las siguientes imágenes, se observa como a velocidades de pasada pequeñas, existe una mayor abrasión sobre la superficie del polímero, que genera una topografía superficial irregular y accidentada. A medida que aumenta esta velocidad de paso del sustrato de PLA, se puede ver como la abrasión del polímero es menor, dando lugar a una serie de picos y valles de menor profundidad y por tanto, una morfología en la superficie tratada algo más suave, pero manteniendo la aparición de picos y valles. Esto da lugar a una rugosidad media obtenida menor que a velocidades de paso pequeñas.

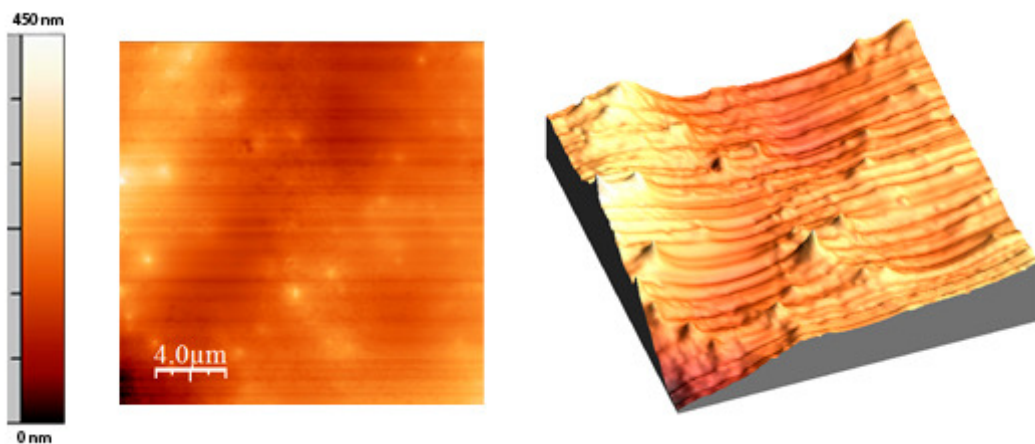


Figura 93. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

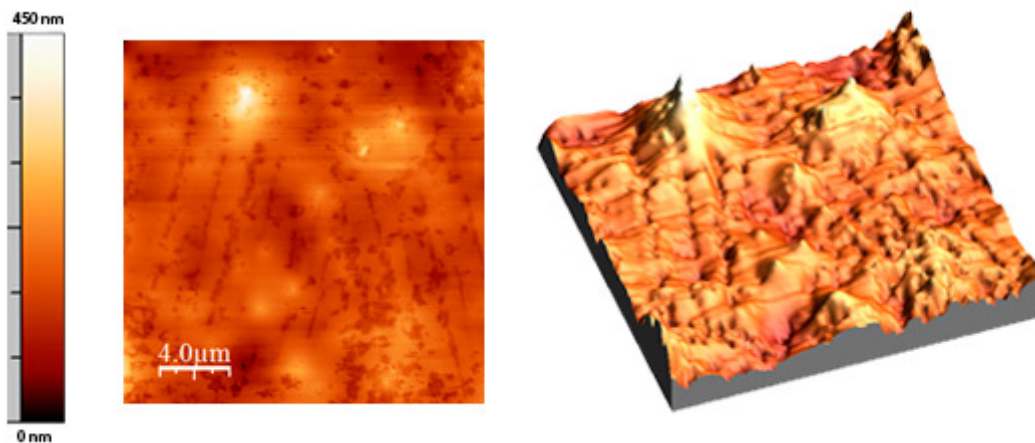


Figura 94. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

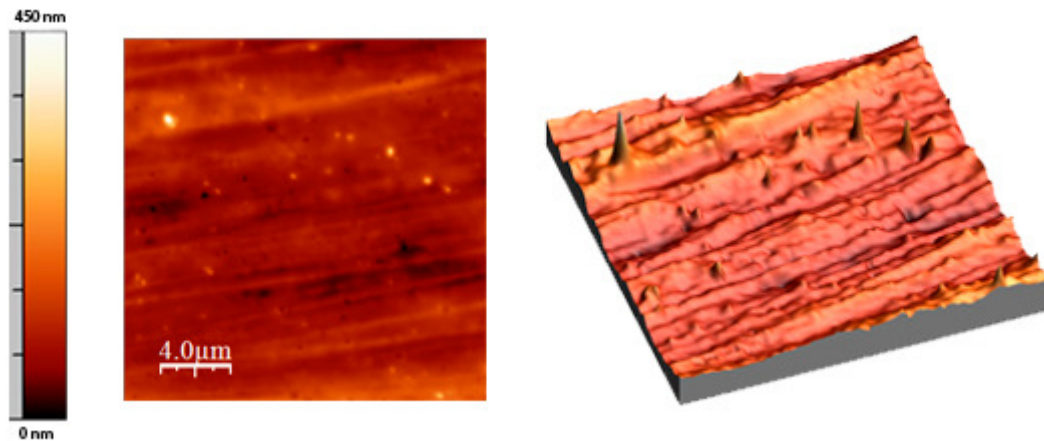


Figura 95. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

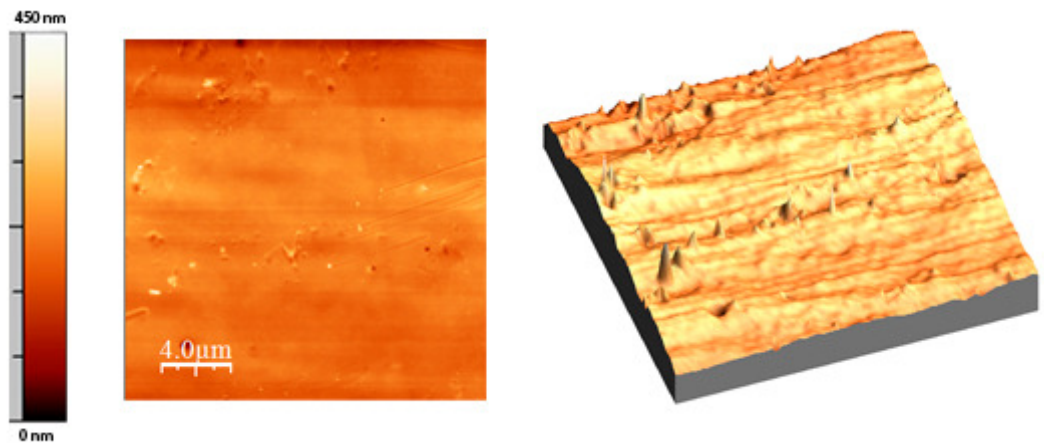


Figura 96. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

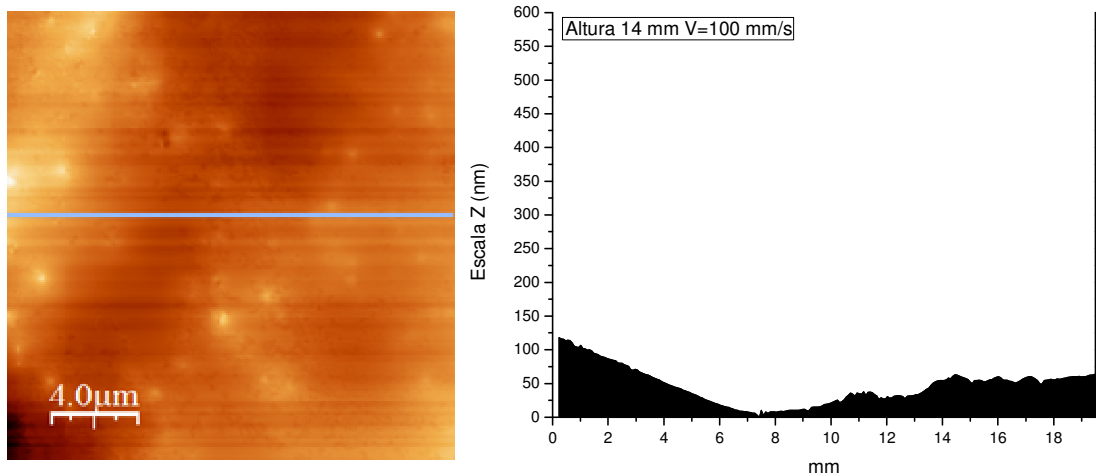
En la siguiente Tabla 37, se muestra la variación de la rugosidad media (R_{rms}) y de la rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$) de las superficies tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 14 mm y velocidades de pasada variables.

Tabla 37. Rugosidad media (R_{rms}) y rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$) de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 14 mm a distintas velocidades de pasada.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	R_{rms} (nm)	$R_{m\acute{a}x}$ (nm)
14	100	33,64	347,7
14	300	28,87	328,3
14	700	26,59	155,0
14	1000	24,92	367,5

De la misma forma que en los estudios anteriores, el efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de PLA aumenta la rugosidad aunque la distancia boquilla-sustrato haya aumentado a 14 mm. Para velocidades de pasada de 100 mm/s se triplica el valor inicial de rugosidad de la muestra sin tratamiento. A medida que aumenta la velocidad de pasada, el efecto de microarranque disminuye, dando lugar a menores valores de la rugosidad, como se ha visto en las topografías superficiales correspondientes.

La rugosidad generada en las muestras se aprecia en la Figura 97, donde se representa el perfil de rugosidad de cada una de las muestras tratadas a una distancia 14 mm y distintas velocidades de pasada, 100, 300, 700 y 1000 mm/s. En los perfiles de rugosidad de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico se puede observar como a bajas velocidades de paso de la muestra, aumenta la rugosidad debido a que aumenta la distancia entre picos y valles creados en el sustrato. La distancia entre valles y picos crece más en relación con el PLA sin tratar. Conforme aumenta la velocidad de paso de las muestras, la diferencia entre picos y valles, va disminuyendo. La evolución del perfil de rugosidades sigue exactamente la misma tendencia respecto a la velocidad de pasada, que en los casos estudiados anteriormente. Para esta distancia de 14 mm estos perfiles son mucho más suaves debido a que el plasma atmosférico va perdiendo efectividad en el mecanismo de microarranque.



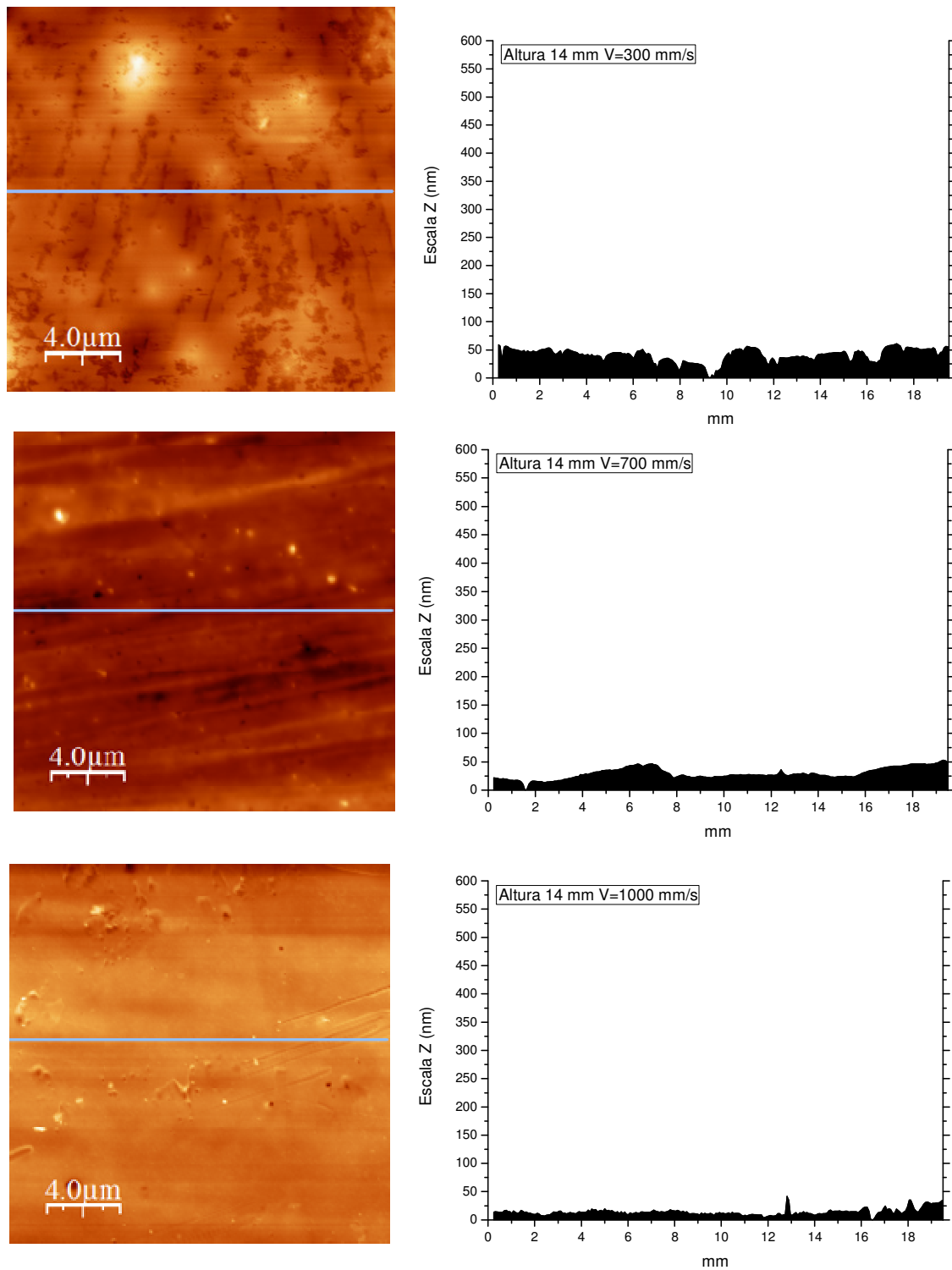


Figura 97. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 14 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)

Siguiendo el mismo planteamiento que en los casos anteriores, en las Figura 98, Figura 99, Figura 100 y Figura 101 se representan las imágenes 2D y 3D de las superficies de PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 20 mm entre la superficie del PLA y la boquilla generadora de plasma, y a distintas velocidades de pasada. Los cambios topográficos observados siguen la misma evolución ya analizada: a bajas velocidades de aplicación del tratamiento se forman numerosos picos de distancias considerables. A medida que aumenta la velocidad de paso bajo el plasma. Las distancias entre picos y valles de la superficie tratada va disminuyendo. Este efecto se cuantifica con la variación en la medida de la rugosidad media superficial y la rugosidad máxima. (Tabla 38)

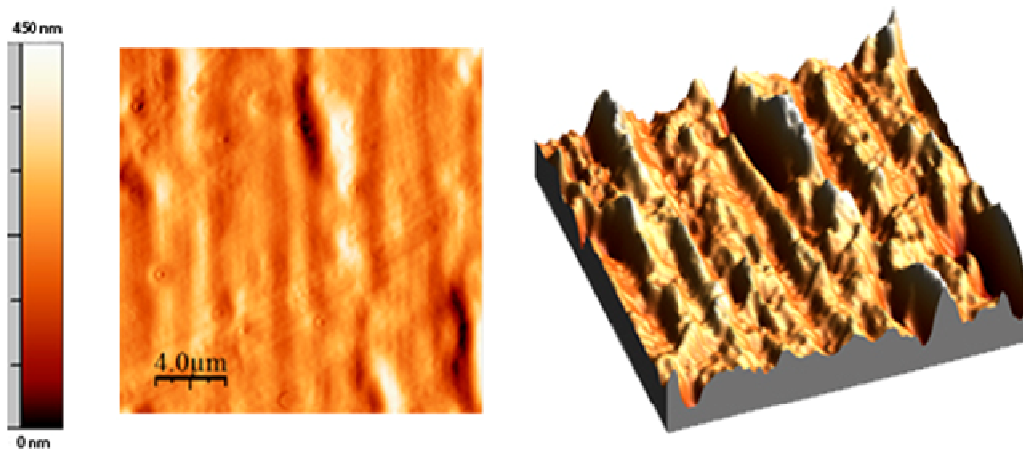


Figura 98. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

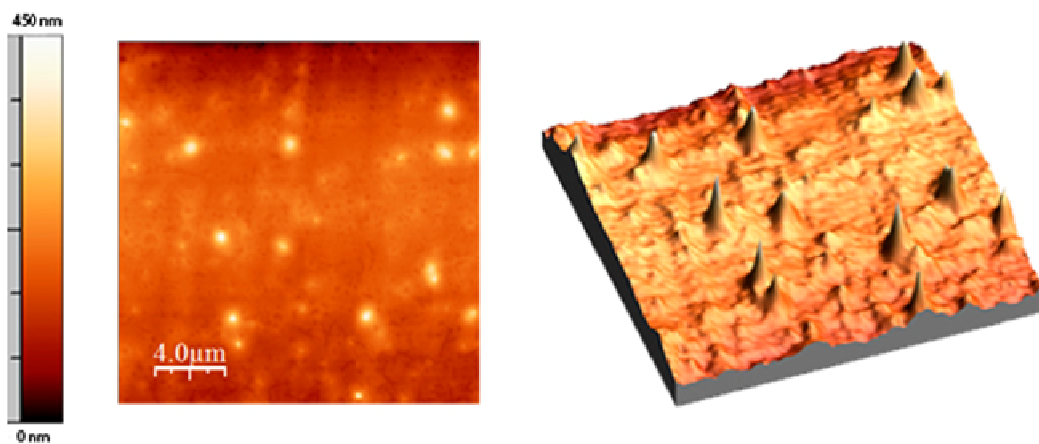


Figura 99. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

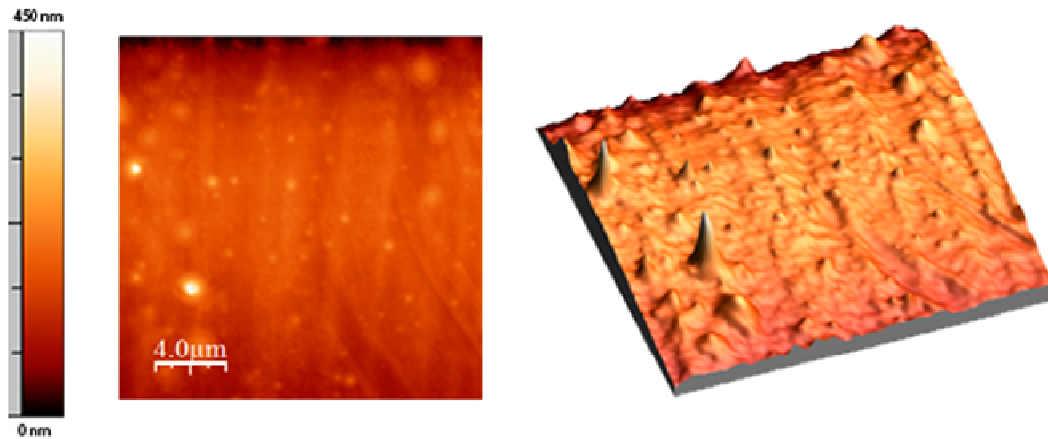


Figura 100. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

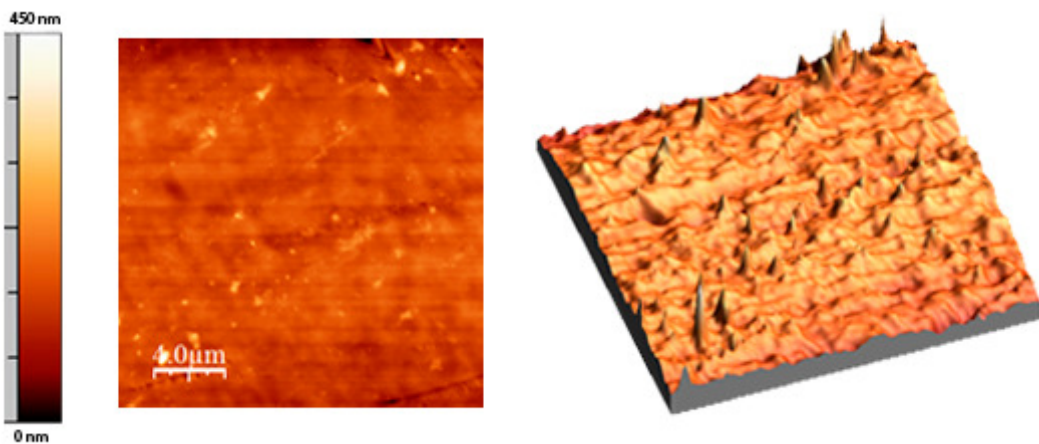


Figura 101. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)

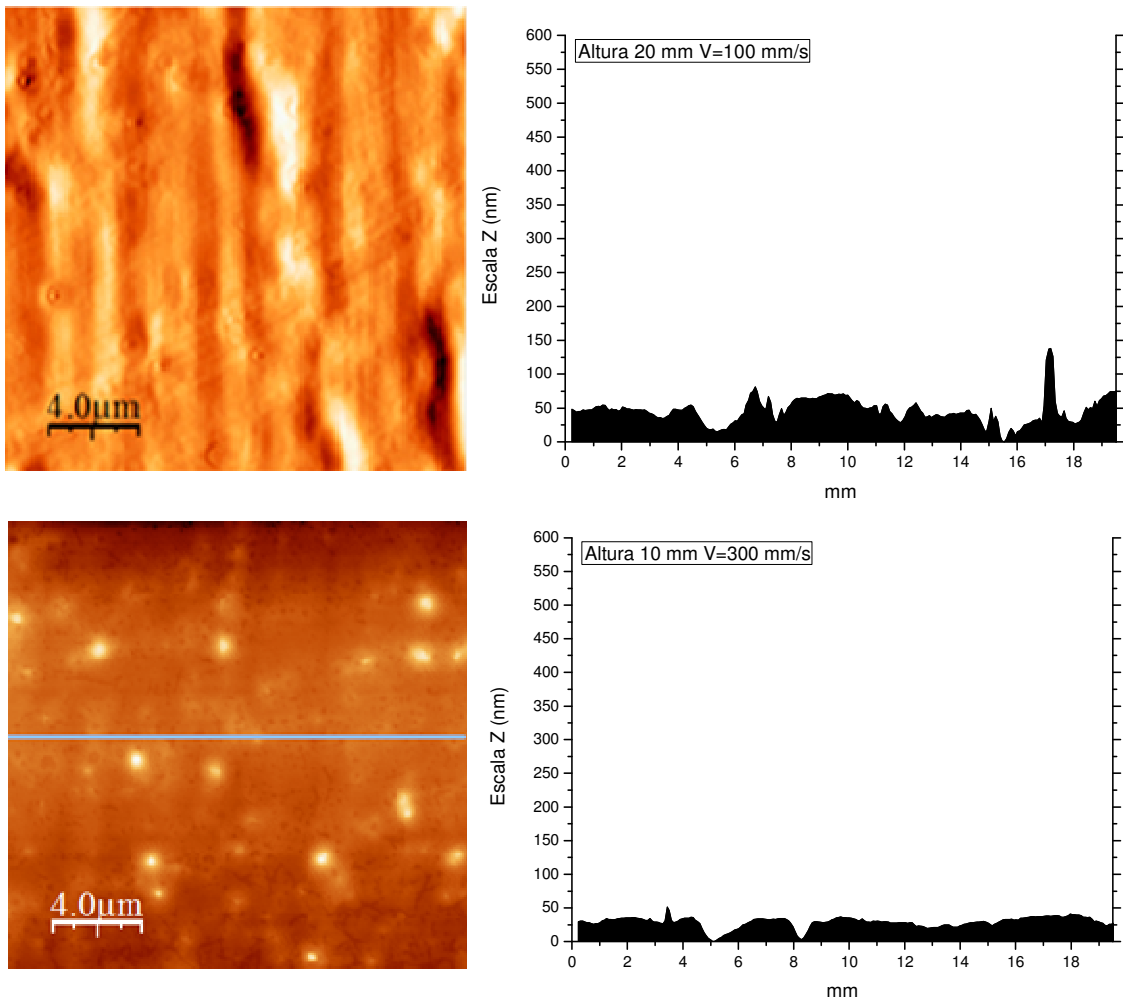
Tabla 38. Rugosidad media de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 20 mm a distintas velocidades de pasada.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (20 μm x20mm) (nm)	Distancia máx. (nm)
20	100	35,65	321,5
20	300	19,73	211,8
20	700	14,60	221,8
20	1000	13,82	208,4

De la misma forma que en las condiciones de tratamiento analizadas con anterioridad, se observa un interesante aumento en la rugosidad de la superficie de PLA. Concretamente se triplica la rugosidad inicial de la muestra en condiciones de baja

velocidad de pasada, o lo que es lo mismo, cuando la agresividad del tratamiento de plasma es mayor. Esta agresividad va disminuyendo al aumentar la velocidad de pasada, produciendo menor microarranque, y por lo tanto, disminuyendo los valores de rugosidad, como se observa en la tabla anterior.

El perfil de rugosidad de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico confirma lo explicado anteriormente, aunque al tratarse de una distancia boquilla/sustrato elevada, no existe gran diferencia entre velocidades altas y bajas. Se puede observar que para velocidades de paso de la muestra bajas, aumenta la rugosidad debido a que aumenta la distancia entre picos y valles creados en la superficie del polímero. La distancia entre ellos crece en comparación con el PLA sin tratar. Conforme va aumentando la velocidad de paso de las muestras, la distancia entre los picos y valles va disminuyendo.



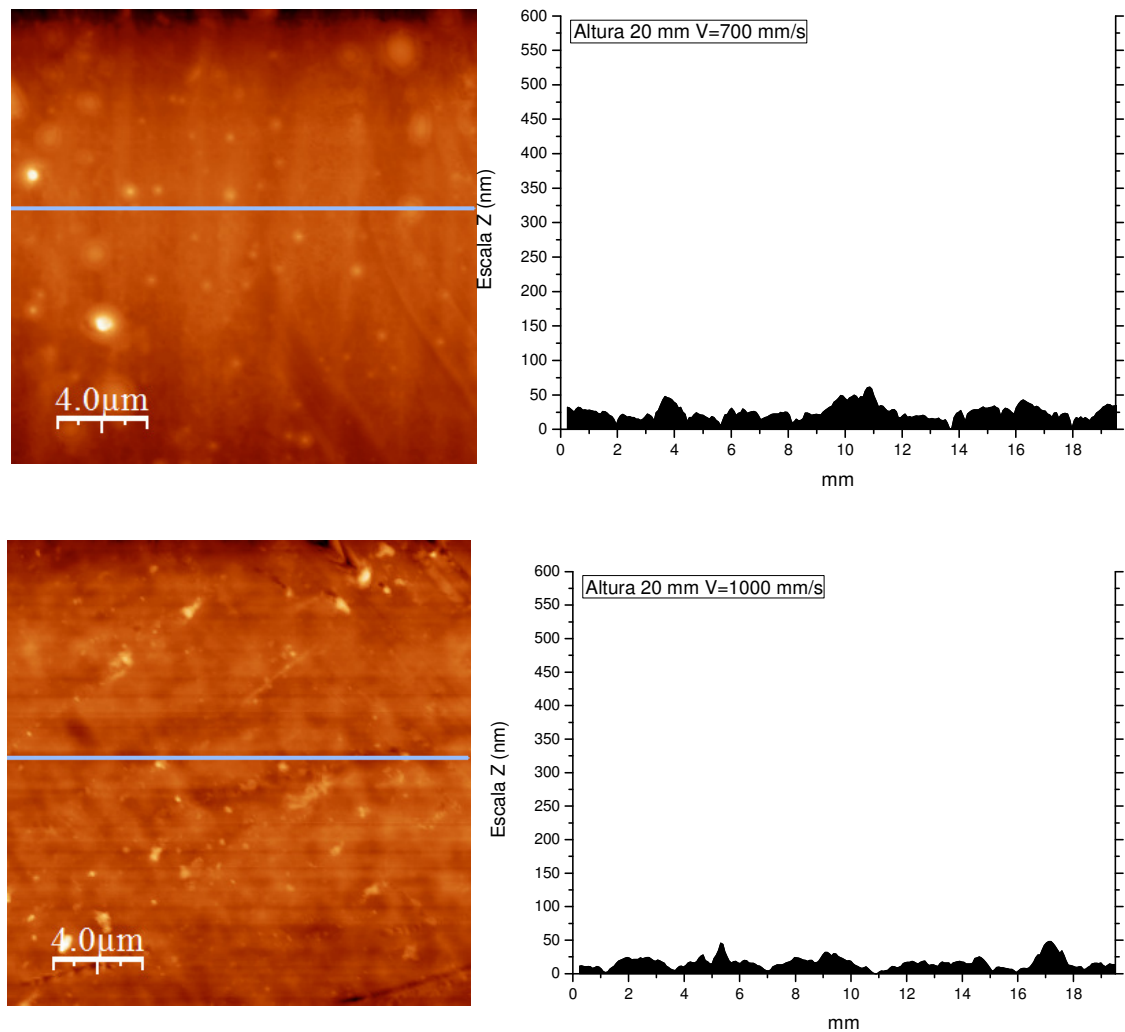


Figura 102. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 20 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)

En la Figura 102, se representa la variación de la rugosidad media superficial (R_{rms}) en función de la velocidad de pasada de la muestra bajo la tobera del plasma, para las cuatro distancias tobera-sustrato estudiadas, y se representa comparativamente la rugosidad de la muestra de PLA sin tratamiento. Como se ha expuesto anteriormente, las bajas distancias y bajas velocidades de pasada, son las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico que producen los mayores valores de las rugosidades sobre la superficie de PLA. Esto es debido a que se produce mayor microarranque de partículas de la superficie del polímero al incidir el haz de plasma. En esta representación gráfica se observa claramente como los valores de R_{rms} obtenidos para condiciones de 6 mm y 100 mm/s se salen de la tendencia general, debido a que la superficie analizada de PLA está degradada.

En condiciones de mayor velocidad de pasada, este efecto se va atenuando. El plasma es menos agresivo, produce menor arranque de material, y los valores de rugosidad superficial son menores. Para condiciones de muy alta velocidad de paso, la rugosidad superficial obtenida se aproxima a los valores iniciales sin tratamiento, pero continua siendo superior, es decir, hay algo de microarranque.

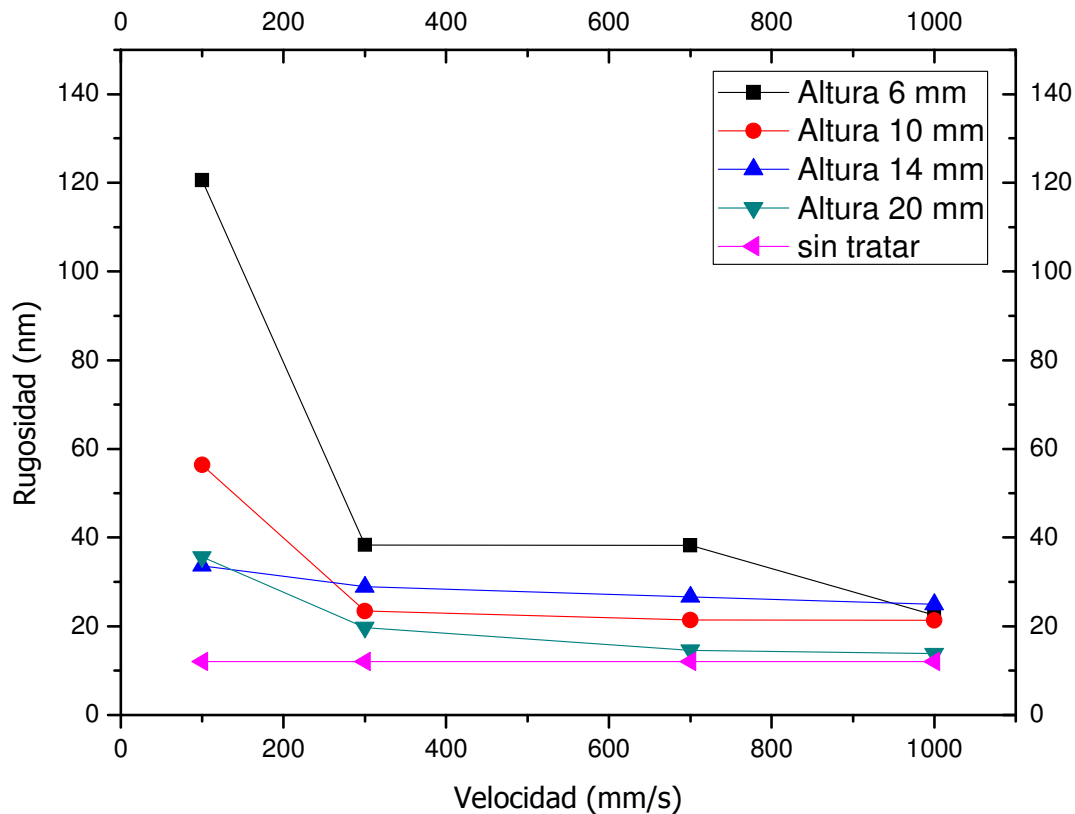


Figura 103. Gráfico comparativo: Velocidad vs Rugosidad del PLA tratado a distintas distancias.

En la Figura 103 se representa la rugosidad media (R_{rms}) frente a la distancia boquilla-sustrato para distintas velocidades de pasada, de forma comparativa. Gráficamente se puede analizar el mismo comportamiento que en la Figura 104. Las altas distancias entre la boquilla generadora del plasma y la superficie del PLA son las que menor aumento de la rugosidad superficial producen. Esto es indicativo de que en estas condiciones de tratamiento el fenómeno de arranque de partículas de la superficie del polímero es menor. En el caso de bajas distancias boquilla-sustrato, se obtienen los máximos valores de rugosidades, lo que corrobora un mayor arranque superficial de partículas, mucho más acentuado en condiciones de baja velocidad de pasada. Los datos numéricos obtenidos en las medidas de la rugosidad se corresponden perfectamente a las imágenes 2D y 3D analizadas con anterioridad,

sobre los cambios de la topografía superficial de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones.

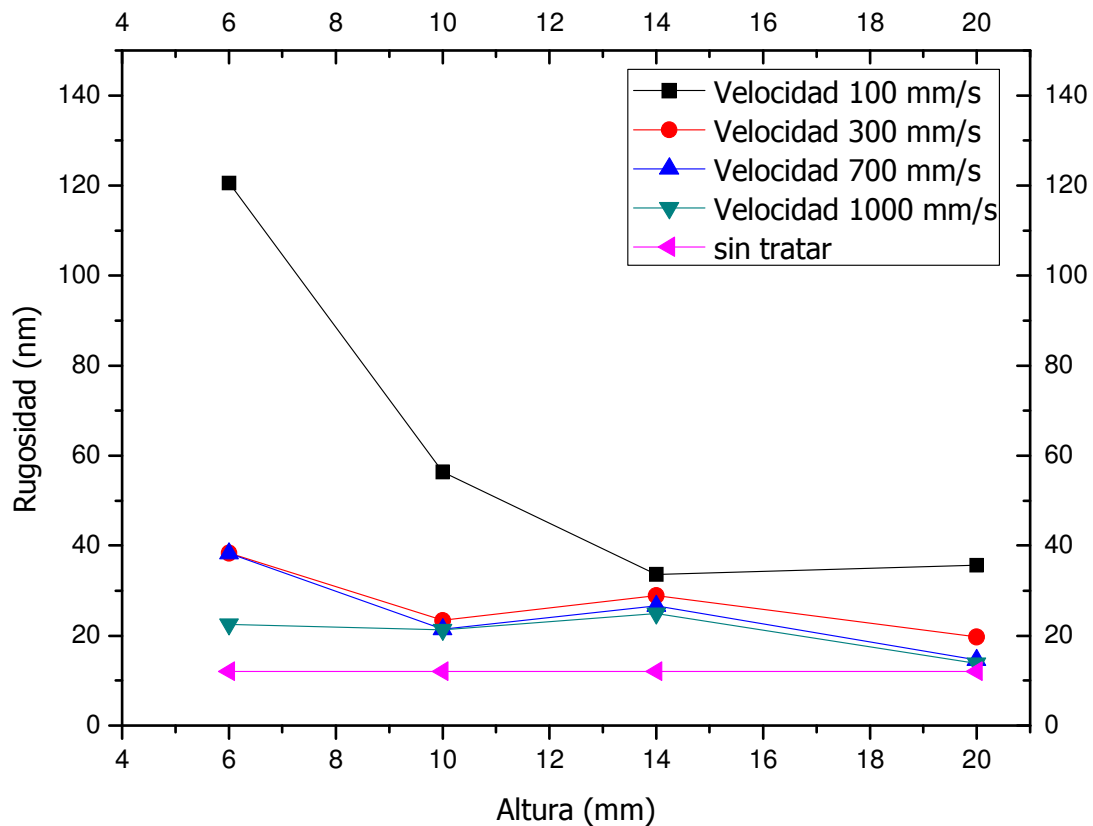


Figura 104. Gráfico comparativo: Distancia vs Rugosidad del PLA tratado a distintas velocidades.

1.3.3. ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE PESO DE LAS MUESTRAS DE PLA TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN DISTINTAS CONDICIONES.

Los cambios en las topografías de las superficies de PLA tratadas con plasma atmosférico, y cuantificadas con las variaciones de rugosidad, que se han analizado en el apartado anterior, se corresponden con el mecanismo de microarranque de material. Este mecanismo de actuación del plasma atmosférico supone la eliminación de material de la superficie del polímero de PLA, por lo que supondrá una pérdida de masa del mismo. Por este motivo, en este apartado se lleva a cabo el estudio de la variación de masa de las planchas de PLA tratadas con plasma atmosférico. Esta técnica nos aporta información sobre el arranque de material de la superficie. Este

efecto contribuye a una mejora de la humectabilidad en el material. [Esená, P. et al. 2005; Pascual, M. et al. 2008; Thurston, R.M. et al. 2007]

El porcentaje de pérdida de masa que supone el arranque de material, permite cuantificar la agresividad del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de planchas de PLA. Las planchas a medir tienen dimensiones de (10 x 10) mm y lo que se mide es la diferencia de masa antes y después del tratamiento. En la Tabla 39 se recogen las medidas de pérdida de peso obtenidas para distintas condiciones de tratamiento de plasma atmosférico.

Tabla 39. Media de la pérdida de masa en % de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a distancias boquilla/sustrato diferentes y una velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	% Pérdida de masa
6	100	0,098
	300	0,057
	700	0,053
	1000	0,046
10	100	0,053
	300	0,052
	700	0,052
	1000	0,041
14	100	0,057
	300	0,052
	700	0,049
	1000	0,035
20	100	0,050
	300	0,049
	700	0,032
	1000	0,015

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

en el caso anterior, ya que se trataba de rugosidades medias en las superficies muy pequeñas, del orden de nanómetros.

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

En primer lugar, es destacable que el mayor porcentaje se obtiene para distancias tobera/sustrato de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada, debido a que en estas condiciones, la superficie del PLA sufría un mayor calentamiento local, y por lo tanto, cierta degradación térmica. Para las demás condiciones analizadas, se observa claramente, como el mayor % en pérdidas de masa, se encuentran para velocidades bajas [100- 300] mm/s y bajas distancias boquilla/ sustrato. Esto es debido a que el bombardeo de especies es mucho más intenso y menos dispersado, produciendo así, muchas más roturas de cadenas poliméricas, que a su vez, forman especies de bajo peso molecular, que son arrancadas de la superficie. [Choi, W.Y. et al. 2006] [Cui, N.-Y. et al. 2007; Zhou, Z. et al. 2011] [Wang, C.Q. and He, X.N. 2006]

A medida que aumentamos la distancia tobera/sustrato y/o velocidad de pasada, el efecto de microarranque de material cuantificado con la pérdida de masa de la muestra tratada se va atenuando, debido a que en estas condiciones de proceso disminuye la efectividad.

1.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL PLA TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

En el análisis anterior sobre los resultados obtenidos experimentalmente sobre la variación de la energía superficial de la superficie de PLA tratado con plasma atmosférico, se ha comprobado el aumento de la humectabilidad de la misma, en función de los parámetros de proceso utilizados. Concretamente, se observa un importante aumento de la contribución polar de la energía superficial. Este aumento de la "polaridad" es uno de los mecanismos de actuación del plasma al insertar grupos de naturaleza polar sobre la superficie tratada provocando su activación/funcionalización. Puesto que la cuantificación de la componente polar de la energía superficial no permite conocer las especies que provocan su incremento, se utilizan otras técnicas experimentales más adecuadas.

En este apartado se utilizan técnicas de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, en modo de trabajo de reflectancia atenuada FTIR-ATR y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que permiten evaluar los posibles cambios químicos en la superficie del PLA como consecuencia del tratamiento de plasma atmosférico aplicado en distintas condiciones de distancias y velocidades de pasada bajo la tobera generadora del plasma.

1.4.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR-ATR DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, es una de las técnicas más fáciles para obtener información sobre la estructura de cualquier material polimérico, en este caso el PLA. En esta técnica se registra el porcentaje de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra, en función del número de onda. Para poder focalizar la zona de análisis en la superficie de la muestra, se aplica la Técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Mediante esta técnica se pretende evaluar los cambios estructurales y químicos producidos antes y después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico.

En la

Figura 105 se puede observar los espectros de FTIR-ATR del sustrato de PLA antes y después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico, para poder analizar de forma comparativa los efectos del tratamiento. Para ello se han elegido las condiciones de aplicación del plasma causantes de la mayor variación de humectabilidad, o lo que es lo mismo, las más efectivas: 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso. Estas condiciones corresponden a los mayores valores obtenidos en la componente polar de la energía superficial. Como ya se ha justificado en apartados anteriores, menores distancias entre la tobera generadora de plasma y la superficie del PLA, provocan degradación en la superficie, por lo que no se han elegido en este análisis FTIR-ATR.

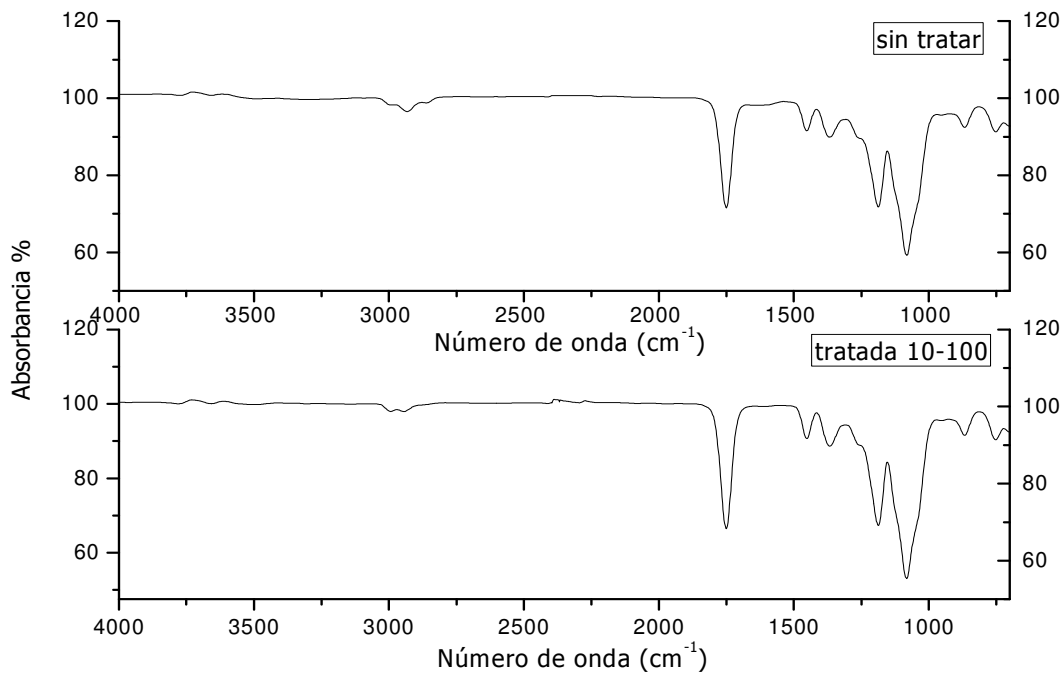


Figura 105. Espectros de FTIR-ATR del sustrato de PLA tratado con plasma a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s y el sustrato de PLA virgen.

Se comparan los dos espectros para determinar si existe alguna variación significativa en las longitudes de onda de los picos más importantes y representativos. Se observan 4 picos representativos:

- A 1750 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C=O
- A $1188\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O
- A $1452\text{-}1368\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O-H
- A 3000 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C-H

Si comparamos el espectro de PLA sin tratamiento y el espectro tratado a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, no se observan grandes cambios. Aparece un aumento de la intensidad del pico C-O, COO-H, C=O, es decir, picos del grupo O con contenido en oxígeno, provocando un aumento de la oxidación y como consecuencia, un aumento de la polaridad de la superficie. En ambos casos aparecen los mismos picos, que se cuantificarán más adelante mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica (XPS).

Aunque los espectros FTIR-ATR permiten identificar las especies características de la estructura química del PLA, no permite la cuantificación adecuada respecto a grupos o enlaces con presencia de oxígeno que funcionalizan la superficie polimérica.

Paralevar a cabo este análisis se requiere una técnica con mayor sensibilidad en el rango de espesores de la superficie tratada, en los que ocurre el fenómeno de inserción de moléculas polares o funcionalización por el tratamiento de plasma atmosférico. [Balart, J. et al. 2012; Cui, N.Y. et al. 2007; Green, M.D. et al. 2002; Jung, Y.K. et al. 2010; Pascual, M. et al. 2008; Ren, C.S. et al. 2008; Wang, C.Q. and He, X.N. 2006]

1.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XPS DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

La marcada disminución del ángulo de contacto en las muestras tratadas con plasma atmosférico comparándolas con las muestras sin tratar, y el aumento considerable de la humectabilidad que ello conlleva, puede ser debido a una fuerte polarización de la superficie o una alta activación superficial. El tratamiento de plasma atmosférico ioniza las especies presentes en el aire, siendo estas, las que dan lugar a la rotura de radicales libres. Como consecuencia de esta interacción, se produce un importante aumento de la hidrofiliidad de la superficie tratada con plasma atmosférico, efecto que se analizará seguidamente con los datos obtenidos durante el análisis XPS de las muestras. [Cheng, C. et al. 2006; De Geyter, N. et al. 2008; Hwang, Y.J. et al. 2004; Hwang, Y.J. et al. 2003; Teraoka, F. et al. 2006]

Mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica (XPS), se pretende comprobar de forma extensiva en la caracterización, los efectos de la contribución polar de la energía superficial, técnica que nos aporta información cuantitativa y cualitativa del proceso de funcionalización de las láminas de PLA tratado con plasma atmosférico en distintas condiciones. [Sarra-Bournet, C. et al. 2006; Sarra-Bournet, C. et al. 2006]

En la Figura 106 y Figura 108 se muestran los espectros XPS de baja resolución del sustrato de PLA sin tratar y de distintos sustratos de PLA tratados con plasma atmosférico a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y distintas velocidades de pasada.

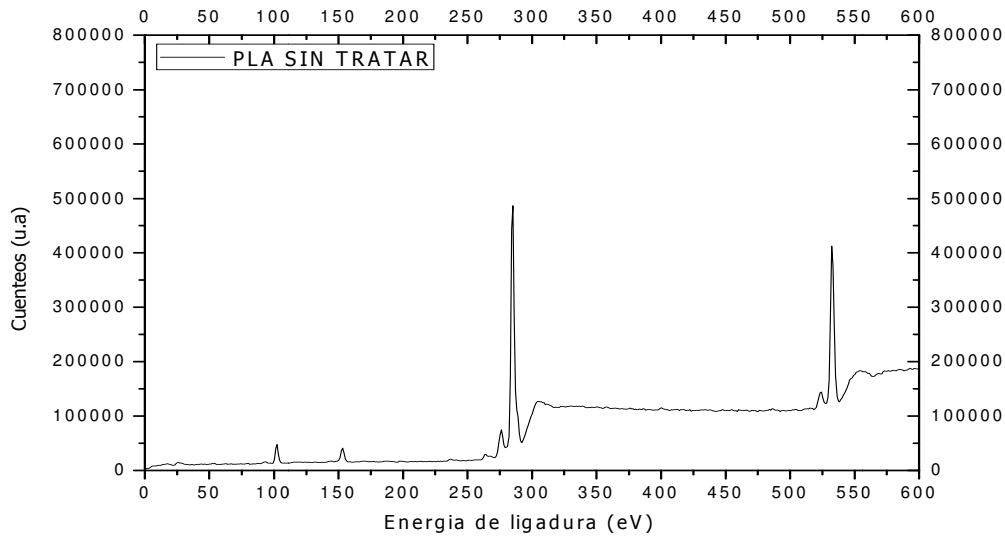


Figura 106. Espectro XPS de baja resolución del sustrato de PLA virgen.

El espectro obtenido para la muestra de PLA de partida, se caracteriza por la presencia de dos picos significativos; el primero y más grande, para una energía de ligadura entorno a 285 eV, corresponde a la contribución del carbono (C 1s); y el segundo, de menor intensidad, para una energía de ligadura entorno 533 eV que corresponde a la presencia de oxígeno (O 1s). Hay que tener en cuenta que la propia naturaleza química del ácido poliláctico se caracteriza por la presencia de oxígeno en la molécula polimérica, (Figura 107). [Averous, L. 2004] [Harris, A.M. and Lee, E.C. 2008; Harris, A.M. and Lee, E.C. 2010; Inkinen, S. et al. 2008; Lim, L.T. et al. 2008]

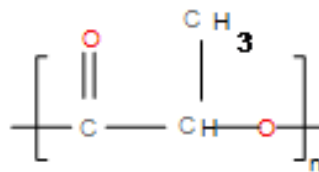
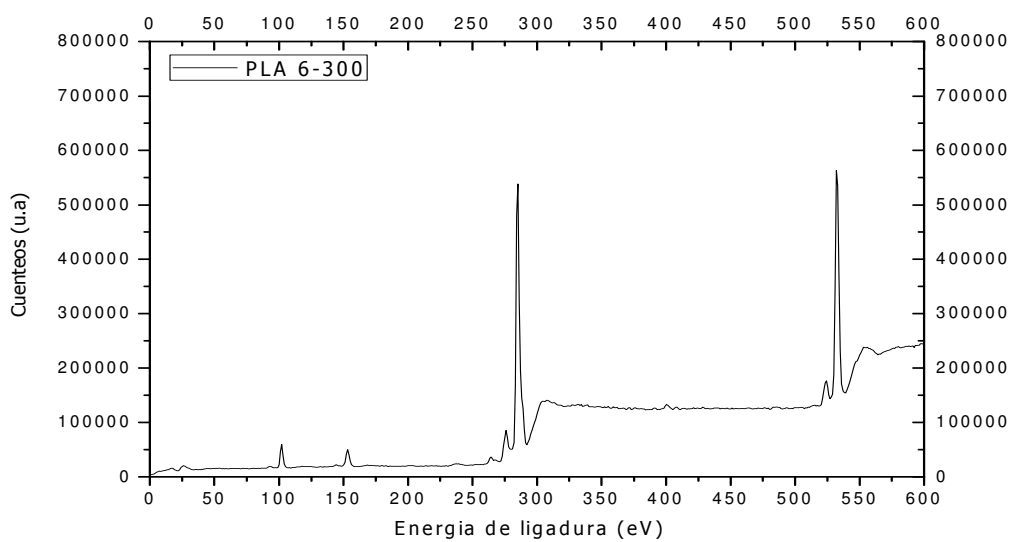
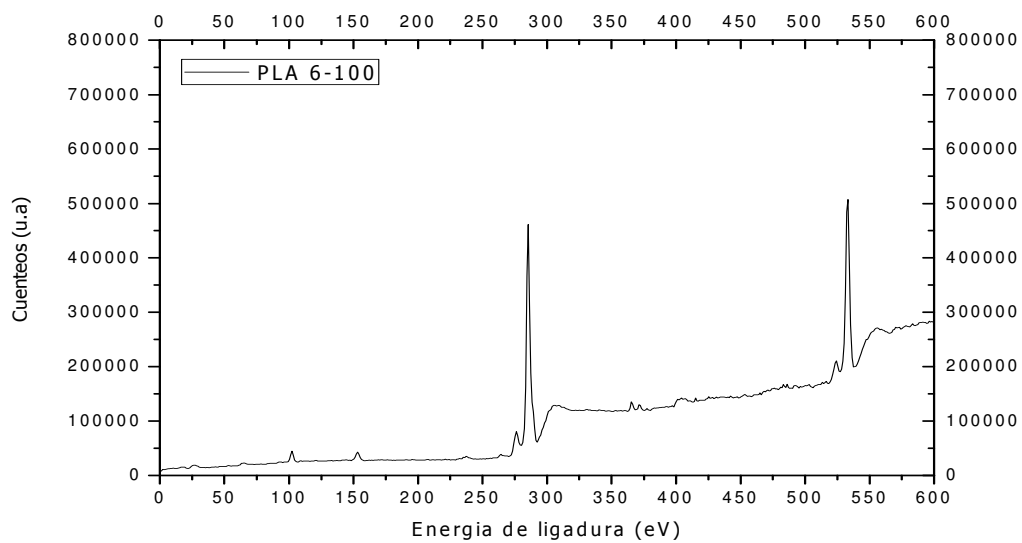


Figura 107. Fórmula general PLA



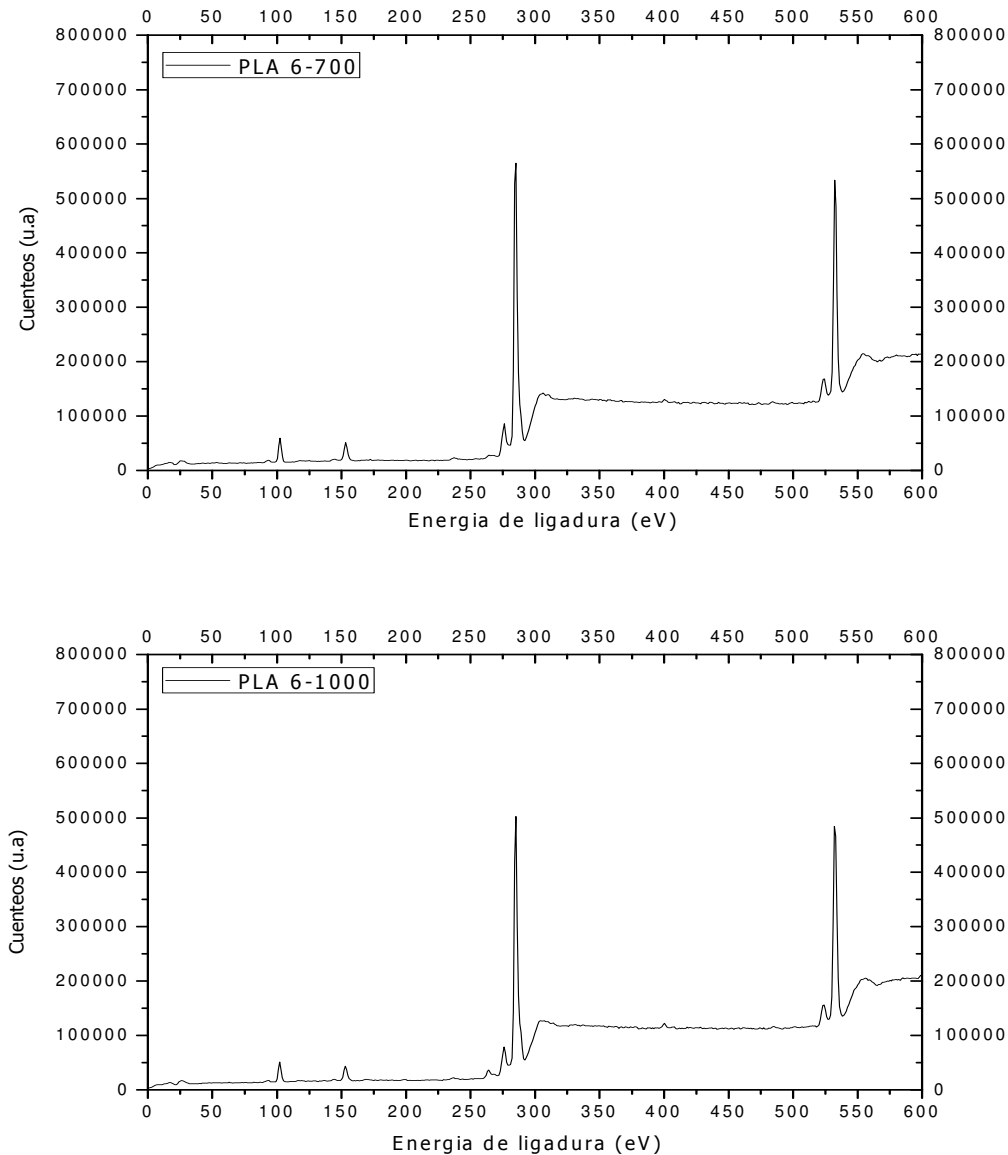


Figura 108. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s

En las figuras anteriores se observa como para una distancia sustrato/tobera de 6 mm y velocidades bajas 100 mm/s, comparándola con la muestra sin tratar, se aprecia claramente un incremento del pico correspondiente a la transición O 1s de oxígeno, con una energía de ligadura de aproximadamente 533 eV y un decremento del pico correspondiente a la transición C 1s de carbono, con una energía de ligadura de 285 eV aproximadamente. Además, se aprecia la aparición de un pequeño pico que corresponde a la contribución del nitrógeno, N 1s, para una energía de ligadura

alrededor de 399 eV, y que para la muestra sin tratar no aparecía. Esto es debido a que al tratarse de plasma atmosférico, la funcionalización se producirá por la inserción de especies presentes en el aire. Principalmente especies ricas en oxígeno, y en menor proporción, especies con presencia de nitrógeno.^[Borris, J. et al. 2009] Los espectros correspondientes a muestras de PLA tratadas a la misma distancia, pero con mayores velocidades de pasada, presentan las mismas características respecto a la muestra sin tratamiento. En todas ellas es característico el aumento del pico correspondiente a la energía de ligadura del oxígeno (533 eV). En estas muestras también se aprecia un pequeño pico entorno a 399 eV correspondiente al nitrógeno, que se va atenuando al aumentar la velocidad de pasada, por lo que es poco significativo.

Se pueden comprobar estos datos observando la Tabla 40 donde se muestran los valores, de la composición atómica obtenidos del análisis XPS, para distancia de 6 mm sustrato/boquilla y distintas velocidades de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

Tabla 40. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s)

Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
6	sin tratar	76,13	18,92	0,39	0,25	0,005
	100	74,41	22,35	0,81	0,30	0,010
	300	71,32	23,09	0,76	0,32	0,010
	700	72,02	22,60	0,68	0,31	0,009
	1000	73,52	21,15	0,50	0,29	0,006

En la Tabla 40 se puede observar el porcentaje atómico del carbono, oxígeno y nitrógeno en la muestra sin tratamiento y tratada a una distancia sustrato/tobera de 6 mm a distintas velocidades (100, 300, 700 y 1000 mm/s), además se comprara el ratio de oxígeno/carbono y el ratio de nitrógeno/carbono. La muestra de PLA sin tratamiento se caracteriza por presentar un porcentaje atómico de carbono del 76,13% y del 18,92% de oxígeno, se detecta una pequeña cantidad de nitrógeno, 0,39%, que puede deberse a impurezas acumuladas sobre la muestra durante la manipulación de las mismas en el proceso experimental, pero la cantidad es tan pequeña que carece de relevancia.

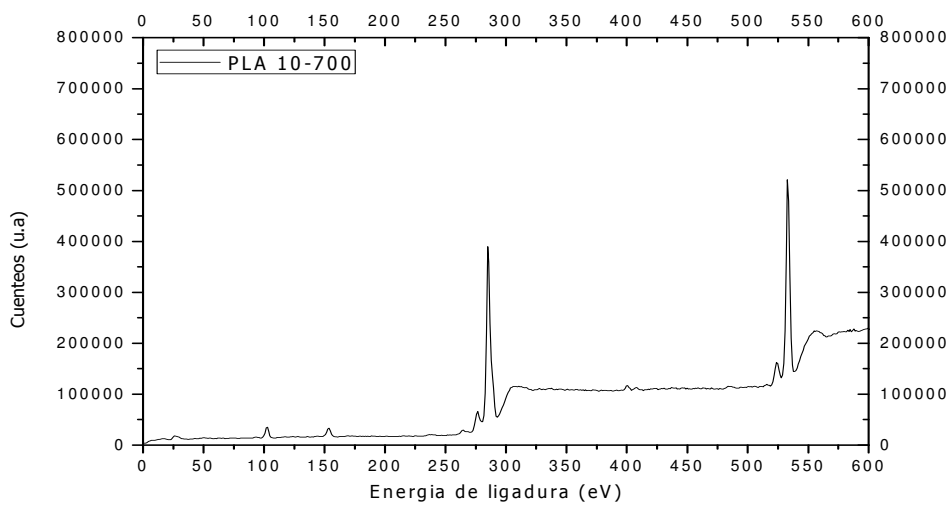
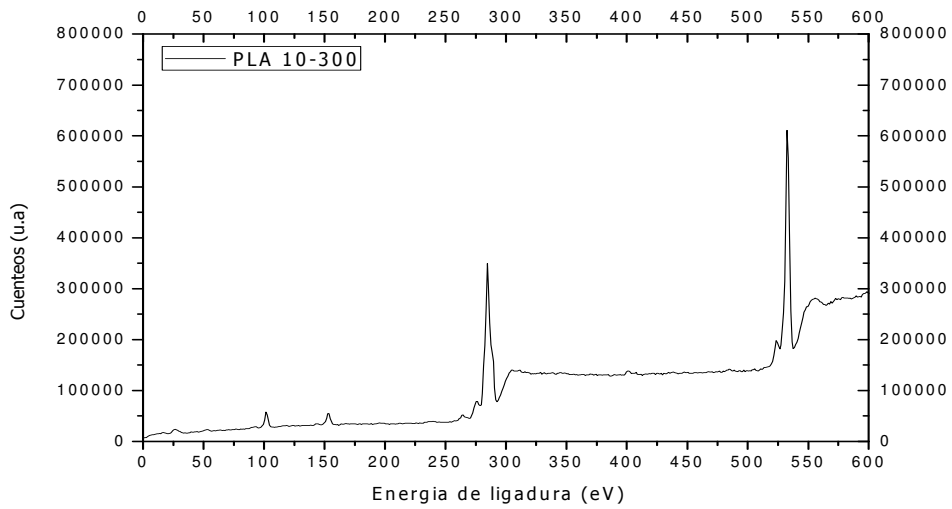
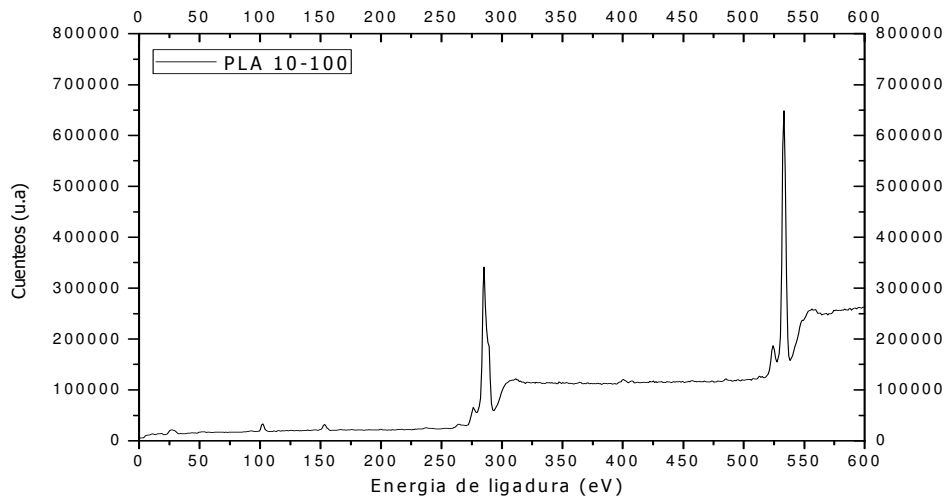
Respecto al porcentaje atómico del carbono de la muestra de partida, respecto a las tratadas con plasma a distancias de 6 mm, destaca la disminución de porcentaje atómico para todas las velocidades de pasada. Este efecto es debido al incremento de otras funcionalidades en la superficie y a la pérdida de especies de bajo peso molecular por oxidación (*LMWON-low molecular weight oxidized materials*) debido a la rotura de cadenas poliméricas de la superficie del PLA por la acción del plasma.^[De Geyter, N. et al. 2009; Lee, K.T. et al. 2009; Wielen, L.C.V. et al. 2005]

De forma general, la tendencia de la composición atómica de la superficie de PLA tratadas a 6 mm, en función de la velocidad de pasada es la disminución de oxígeno y el aumento del porcentaje atómico de carbono, al aumentar la velocidad. No obstante, los datos obtenidos ponen de manifiesto que para bajas velocidades de pasada, 100 mm/s, no se sigue esta tendencia general. Los valores de oxígeno atómico presente en la superficie de PLA, aunque son mayores que en la muestra sin tratamiento, son menores que para la muestra tratada a 300 mm/s. Esta discrepancia de valores en el análisis XPS corrobora el efecto analizado en el apartado 1.2, hay una degradación térmica en la muestra tratada en estas condiciones tan agresivas, debido al calentamiento localizado.

Respecto a la presencia de nitrógeno en la superficie del PLA tratado, en todos los casos es muy pequeña, obteniéndose los valores más altos, 0,81%, para las condiciones más agresivas de esta serie. Hay que tener en cuenta que estas especies provienen de las especies presentes en el aire del sistema de plasma atmosférico.

Los valores calculados como ratio O/C, representan el estado real de oxidación de la superficie de PLA, ya que al aumentar el porcentaje de oxígeno, disminuye el porcentaje de carbono, puesto que el análisis XPS de elementos químicos presentes se realiza en porcentaje total. A la vista de los resultados obtenidos, el ratio de oxidación del sustrato de PLA sin tratamiento es del 0,25, que aumenta hasta 0,32, como máximo valor de oxidación para condiciones de tratamiento de plasma de 300 mm/s de velocidad de pasada y 6 mm de distancia. El ratio N/C, es tan pequeño, y prácticamente invariante, que cabe pensar que hay muy poco anclaje de especies de nitrógeno provenientes del aire sobre la superficie del PLA. Se podría considerar en efecto secundario de poca influencia.

Siguiendo el mismo planeamiento anterior, a continuación se muestran los espectros de baja resolución obtenidos para sustratos de PLA tratados con plasma atmosférico a 10 mm de distancia tobera-sustrato y distintas velocidades de pasada.



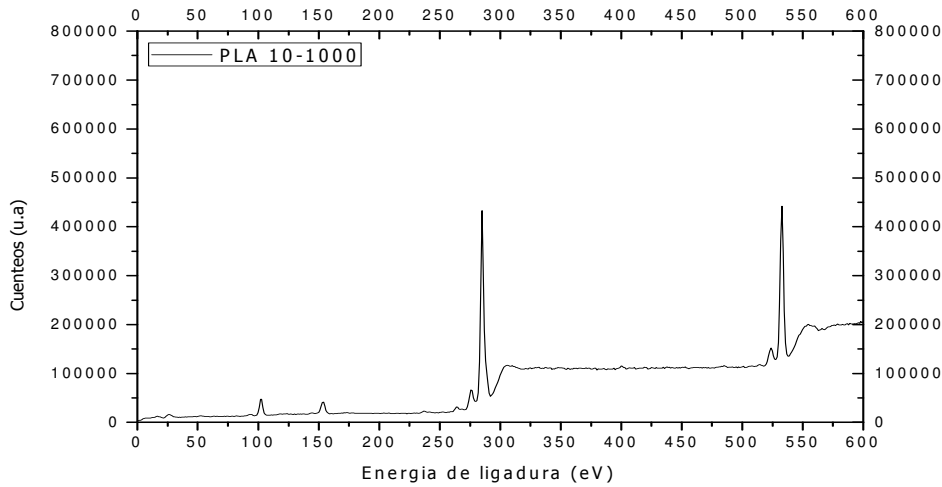


Figura 109. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s

De forma comparativa, los espectros XPS de baja resolución, presentan los mismos picos que en el análisis anterior: contribución de O 1s y la contribución de C 1s. La tendencia en esta serie de distancia 10 mm, es que a medida que aumenta la velocidad de pasada, va disminuyendo la distancia de los picos correspondientes a la transición de O 1s de oxígeno, y por el contrario, la transición del carbono C 1s, va aumentando. Además, vuelve a aparecer un pequeño pico a 399 eV del nitrógeno. Se pueden comprobar estos datos observando la Tabla 41 donde se muestran los valores, de la composición atómica obtenidos del análisis XPS, para una distancia de 10 mm sustrato/boquilla y distintas velocidades de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

Tabla 41. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 10 mm y distintas velocidades de pasada (100,300, 700 y 1000 mm/s)

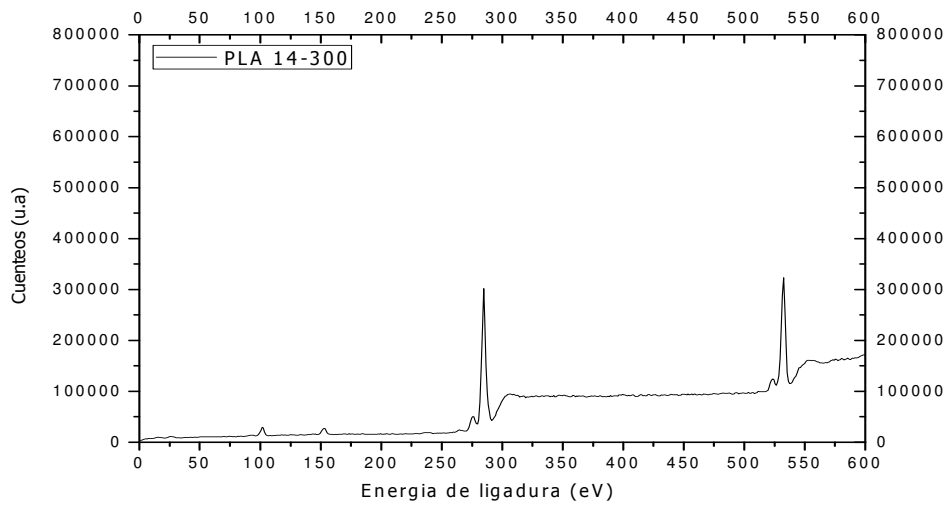
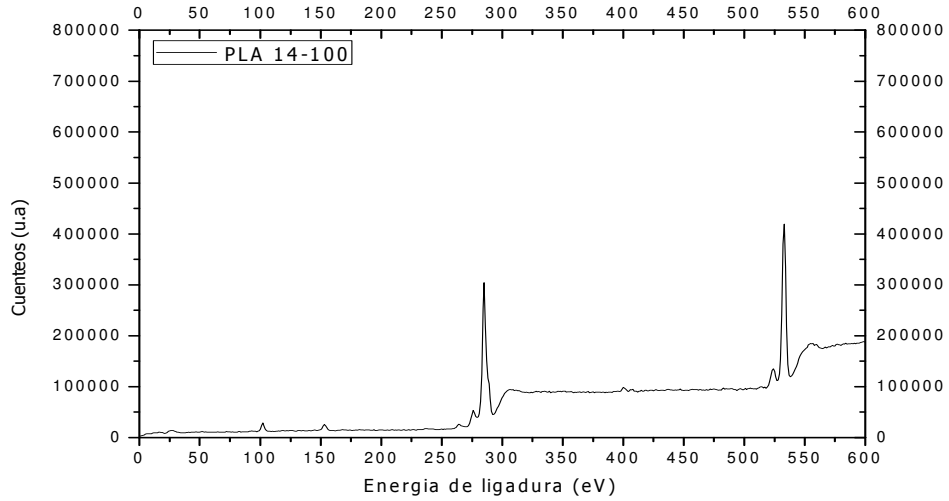
Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
sin tratar		76,13	18,92	0,39	0,25	0,005
10	100	66,64	32,63	0,73	0,49	0,010
	300	67,95	31,22	0,83	0,46	0,012
	700	71,48	27,37	1,15	0,38	0,016
	1000	75,59	23,62	0,78	0,31	0,010

En la Tabla 41 se observa el % atómico del carbono, oxígeno y nitrógeno en la muestra sin tratamiento y tratada a una distancia sustrato/tobera de 10 mm a distintas velocidades (100, 300, 700 y 1000 mm/s), además se comprara el ratio de oxígeno/carbono y el ratio de nitrógeno/carbono. Para estas condiciones de tratamiento, destaca el importante incremento del porcentaje atómico de oxígeno, con valores máximos que casi duplican el valor inicial. Pasamos de tener prácticamente 19% de oxígeno en la muestra de partida, a casi el 33% para la muestra tratada con plasma a 300 mm/s. En estas condiciones hay un alto estado de oxidación en la superficie de PLA, que va disminuyendo al aumentar la velocidad de paso. Respecto a la presencia de nitrógeno en la superficie, ocurre lo mismo que en el caso anterior, la contribución en porcentaje atómico es muy baja, al aplicarle el plasma, y es debida a alguna inserción de especies conteniendo nitrógeno procedente del aire del plasma atmosférico, pero es muy insignificante.

El ratio de oxígeno/carbono tiene valores más elevados a bajas velocidades de tratamiento, a 100 mm/s con un valor de 0,49 respecto 0,25 que teníamos inicialmente. Conforme va aumentando la velocidad el valor O/C va disminuyendo, hasta 0,31 para altas velocidades de pasada. Esto es debido a que a velocidades lentas el tratamiento es más efectivo.

Hay que destacar, que si el ratio O/C nos mide el estado de oxidación real, para esta serie de 10 mm de distancia, los valores obtenidos son mayores que para la serie 6 mm. Concretamente para velocidades entre [100-700] mm/s se obtienen valores O/C entre [0,49-0,38] para 10 mm. Mientras que en el mismo intervalo de velocidades, el ratio O/C era [0,32-0,31] para 6 mm. Esto corrobora los datos obtenidos en las contribuciones polares de la energía superficial, que también eran superiores para 10 mm de distancia, y por lo tanto presentaban mejor hidrofiliidad. En concreto, para distancia 10 mm y velocidades 100, 300 y 700 mm/s, los valores de la contribución polar de la energía superficial (y_s^p) eran: 32,83; 26,24 y 20,49 mJ/m², respectivamente. Para las mismas velocidades a 6 mm, los valores (y_s^p) eran: 22,56, 17,51 y 12,37 mJ/m², respectivamente. Para el mismo intervalo de velocidades, esto supone una diferencia en la energía superficial del PLA tratado a 6 mm entre 55,95 y 43,49 mJ/m²; frente a 58,92 y 46,43 mJ/m² para distancias mayores, 10 mm. Esta mayor humectabilidad o hidrofiliidad de la superficie del PLA tratada a 10 mm, es provocada por la mayor funcionalización de la misma, principalmente por especies ricas en oxígeno, a tenor de los porcentajes de oxígeno atómico obtenidos en el análisis XPS, observados en la tabla anterior. El ratio C/N permanece prácticamente invariante en función de la velocidad de paso, y es inapreciable.

La figura siguiente representa los espectros XPS de baja resolución para la serie tratada a una distancia de 14 mm entre la superficie de PLA y la tobera generadora de plasma.



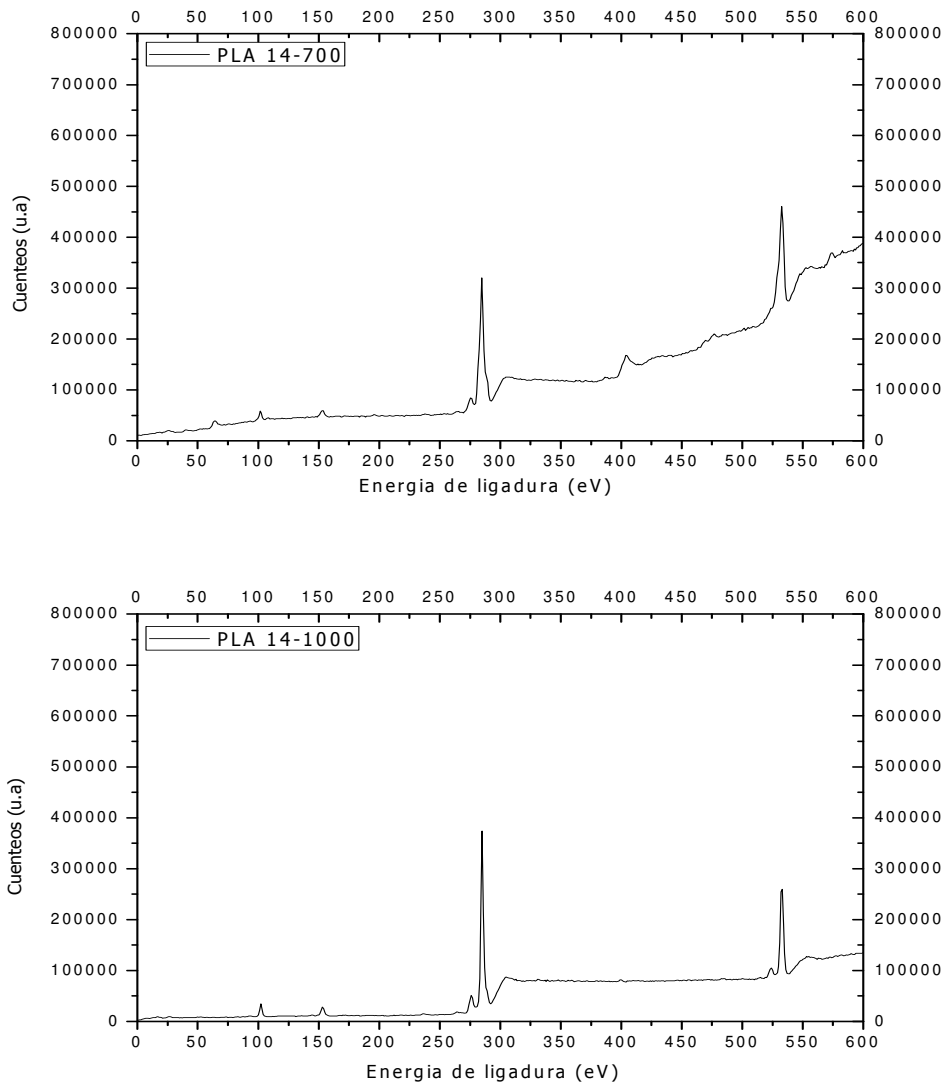


Figura 110. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 14 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s

En las figuras anteriores se observan como para una distancia sustrato/tobera de 14 mm y distintas velocidades de paso, el pico correspondiente a la transición O 1s de oxígeno, con una energía de ligadura de aproximadamente 533 eV y el pico correspondiente a la transición C 1s de carbono, con una energía de ligadura de 285 eV aproximadamente. En este caso, la contribución por parte del nitrógeno N 1s, solo se aprecian en determinados casos, como es el gráfico de velocidad 700 mm/s. Al aumentar las velocidades de pasada se observa un aumento del pico correspondiente a la transición del carbono y una disminución del tamaño del pico de la transición del oxígeno.

Se pueden comprobar estos datos observando la Tabla 42 donde se muestran los valores, de la composición atómica obtenidos del análisis XPS, para una distancia de 14 mm sustrato/boquilla y velocidades de pasada distintas en el tratamiento de plasma atmosférico.

Tabla 42. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 14 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s)

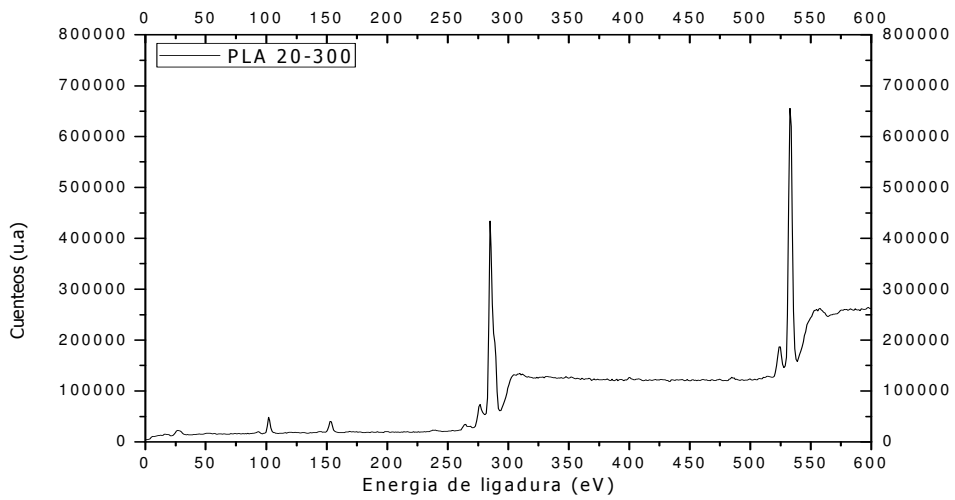
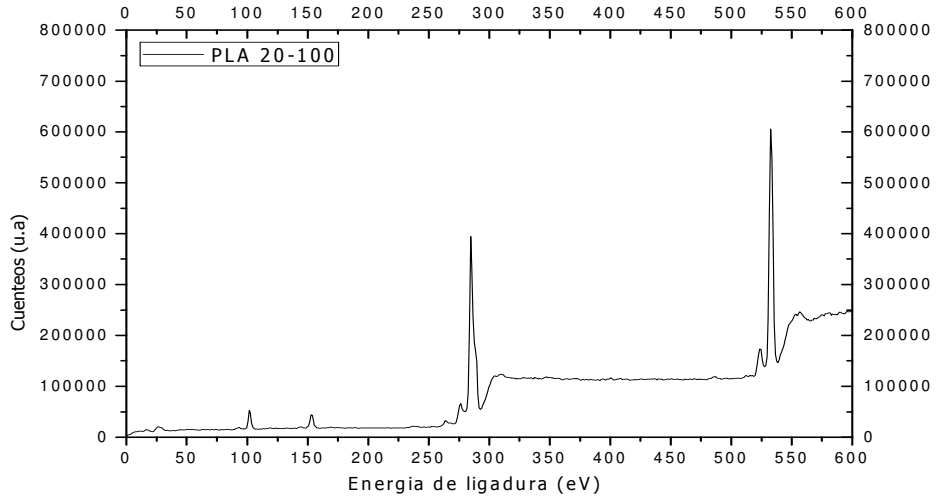
Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
sin tratar		76,13	18,92	0,39	0,25	0,005
14	100	70,79	27,81	1,40	0,39	0,019
	300	76,87	22,70	0,43	0,29	0,005
	700	77,32	22,56	0,11	0,29	0,001
	1000	81,66	17,92	0,42	0,22	0,005

En la Tabla 42 se observa el % atómico del carbono, oxígeno y nitrógeno en la muestra sin tratamiento y tratada a una distancia sustrato/tobera de 14 mm a distintas velocidades (100, 300, 700 y 1000 mm/s), además se comprara el ratio de oxígeno/carbono y el ratio de nitrógeno/carbono. A medida que aumenta la velocidad de pasada, los efectos de funcionalización por inserción de grupos ricos en oxígeno disminuyen. La efectividad del tratamiento del plasma atmosférico respecto a este mecanismo de actuación va disminuyendo por efecto de la velocidad de paso. Concretamente el porcentaje atómico obtenido para 100 mm/s es prácticamente del 28%, que disminuye hasta un 18% para velocidades de 1000 mm/s.

El ratio de oxígeno/carbono tiene valores más elevados a bajas velocidades de tratamiento. A 100 mm/s presenta un valor de 0,39, es la condición del tratamiento más efectiva, y pasa a 0,2 a 1000 mm/s. Conforme va aumentando la velocidad de pasada el valor del ratio de oxidación va disminuyendo, si lo comparamos con la muestra sin tratar esta tiene un valor de 0,25. El ratio de nitrógeno/carbono es prácticamente inapreciable, por lo que se supone que apenas hay inserción de especies de nitrógeno.

Finalmente se realiza el mismo análisis anterior mediante XPS, para la serie de PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 20 mm entre la superficie de éste y

la tobera generadora del plasma, a distintas velocidades de paso de la muestra de PLA bajo ésta.



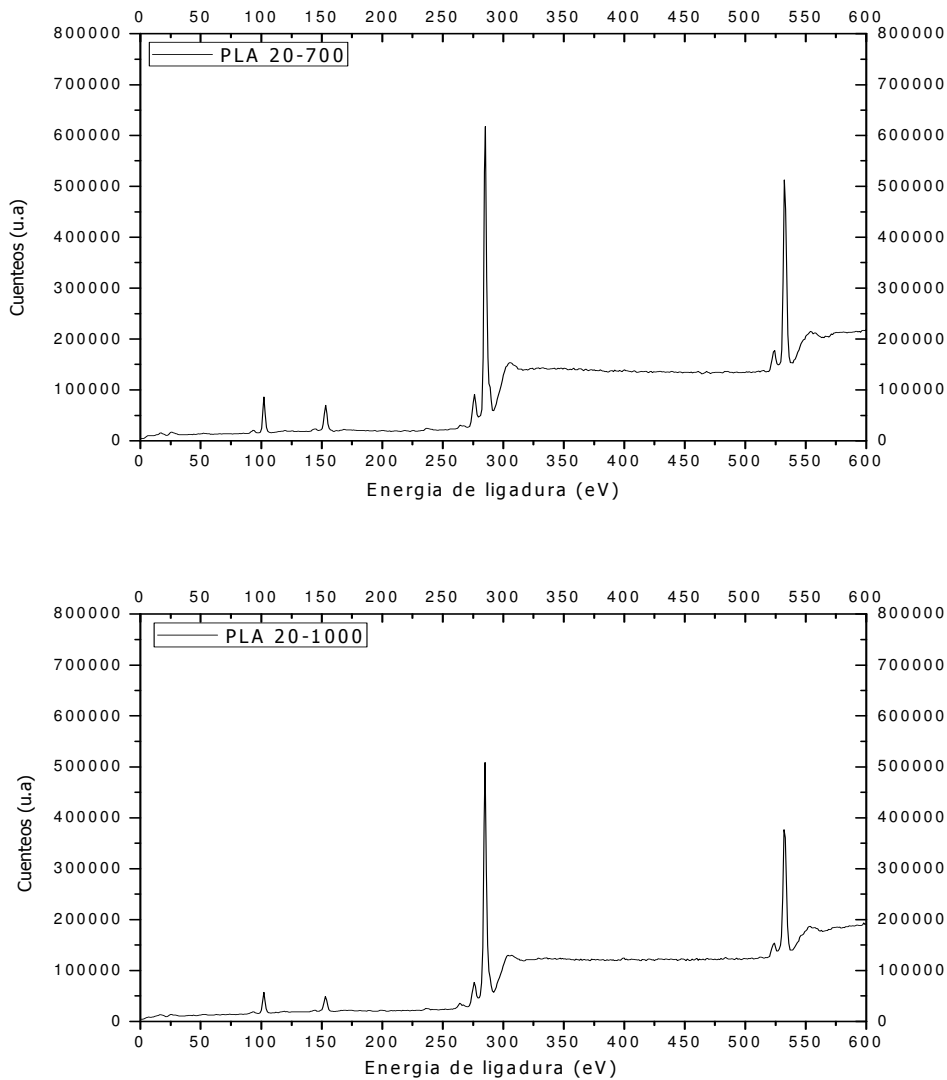


Figura 111. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 20 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s

Si se observan las figuras los espectros que aparecen a distancia sustrato/tobera de 20 mm y distintas velocidades, son muy similares a los valores obtenidos con la muestra sin tratar, se aprecia claramente un incremento del pico correspondiente a la transición O 1s de oxígeno, con una energía de ligadura de aproximadamente 533 eV y un decremento del pico correspondiente a la transición C 1s de carbono, con una energía de ligadura de 285 eV aproximadamente. La contribución por parte del nitrógeno N 1s, sigue siendo muy baja y en determinados caso casi nula. La tendencia general observada en esta serie realizada a alta distancia entre la superficie del PLA y la tobera del plasma, es similar a la de las series anteriores. A medida que aumenta la

velocidad de pasada, la efectividad de los mecanismos de actuación del plasma atmosférico se va atenuando, que se aprecia gráficamente en una disminución progresiva del pico correspondiente a la energía de ligadura del O 1s, y un crecimiento del pico correspondiente a la energía de ligadura del C 1s.

Se pueden comprobar estos datos observando la Tabla 43 donde se muestran los valores, de la composición atómica obtenidos del análisis XPS, para una distancia sustrato/boquilla de 20 mm y distintas velocidades de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

Tabla 43. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 20 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s)

Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	% atómico C	% atómico O	% atómico N	ratio O/C	ratio N/C
sin tratar		76,13	18,90	0,39	0,25	0,005
20	100	69,28	30,32	0,39	0,44	0,005
	300	69,09	30,52	0,39	0,44	0,005
	700	79,56	20,09	0,35	0,25	0,004
	1000	81,79	17,82	0,38	0,22	0,002

En la Tabla 43 se observa el % atómico del carbono, oxígeno y nitrógeno en la muestra sin tratamiento y tratada a una distancia sustrato/tobera de 20 mm a distintas velocidades (100, 300, 700 y 1000 mm/s), además se comprara el ratio de oxígeno/carbono y el ratio de nitrógeno/carbono. De la misma forma que en las series analizadas anteriormente para menores distancias de tratamiento, los máximos valores de porcentaje atómico de oxígeno se obtienen para velocidades de paso pequeñas. Concretamente 30,3% de oxígeno atómico para velocidades de paso pequeñas. Concretamente 30,3% de oxígeno atómico para velocidades de 100 mm/s, frente a 18,90% de la muestra sin tratar. A medida que disminuye la velocidad de paso, a estas altas distancias de tratamiento, la muestra de PLA alcanza valores en el análisis XPS similares, del mismo orden de magnitud, que la muestra sin tratamiento. El ratio de oxígeno/carbono tiene valores más elevados a bajas velocidades de tratamiento: a 100 mm/s con un valor de 0,44 donde el tratamiento es más efectivo y de 0,22 a 1000 mm/s, conforme va aumentando la velocidad el valor va disminuyendo.

Puesto que el bajo ratio O/C indica el estado de oxidación de la superficie para altas velocidades y altas distancias, no hay gran diferencia respecto a la muestra sin tratamiento. Por este motivo, las componentes polares e incluso las energías superficiales medidas en estas condiciones son similares a la de la muestra sin tratamiento. Concretamente obtenemos valores de $6,92 \text{ mJ/m}^2$ para la componente polar (γ_s^p) y $37,76 \text{ mJ/m}^2$ para la energía superficial en condiciones de tratamiento de 20 mm y 1000 mm/s; frente a $6,79 \text{ mJ/m}^2$ para la componente polar (γ_s^p) y $37,10 \text{ mJ/m}^2$ para el PLA sin tratamiento. Esto indica la baja funcionalización de la superficie, y por lo tanto, no hay mejora hidrofílica. El ratio de nitrógeno/carbono tiene una variación casi inapreciable.

A medida que las condiciones del tratamiento son más agresivas, se produce un aumento del % atómico del oxígeno y una disminución del % atómico del carbono. Conforme se van suavizando esas condiciones ocurre lo contrario, pareciéndose cada vez más a la composición de la muestra virgen. Como se ha comentado con anterioridad, el % del nitrógeno no se ve prácticamente afectado. [Dorai, R. and Kushner, M.J. 2003; Matsunaga, M. and Whitney, P.J. 2000]

Por lo tanto se puede afirmar que el proceso de funcionalización de la superficie, relacionado con la componente polar de la energía superficial, que provoca el tratamiento de plasma atmosférico, mayoritariamente se basa en la inserción de diferentes especies que contiene oxígeno como pueden ser: grupos hidroxilo, peróxido, hidropéroxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc. El ratio O/C sirve para obtener el estado real de oxidación de la superficie. Los ratios obtenidos son similares a los obtenidos por otros autores, el material incrementa de forma considerable la humectabilidad. [De Geyter, N. et al. 2009; Jones, V. et al. 2005; Zhou, Z. et al. 2011]

Una vez analizados los espectros de baja resolución del XPS, y reconocidos los diferentes picos con los elementos presentes, se analizan para cada uno de ellos los espectros de alta resolución correspondientes. Mediante la deconvolución de cada uno de los picos se permite el análisis de las funcionalidades y los tipos de especies químicas que las provocan, a través de sus energías de enlace características.

En primer lugar, la contribución correspondiente al C 1s con energías de ligadura entorno a 285 eV, en el espectro de alta resolución muestra tres picos característicos, para el PLA sin tratamiento. El primero de ellos entorno a 284,6 eV, se ajusta perfectamente a la contribución de las especies del tipo C-C y C-H. El segundo pico alrededor de 286 eV corresponde a especies formadas por átomos de carbono con enlaces sencillos con átomos de oxígeno del tipo C-O, y finalmente aparece un tercer pico más pequeño con energías de ligadura superiores a 288,5 eV correspondiente a especies en las que el átomo de carbono se une con enlaces dobles a átomos de

oxígeno (C=O, O-C=O) [Abenojar, J. et al. 2009; De Geyter, N. et al. 2009; Teraoka, F. et al. 2006; Wang, C.Q. and He, X.N. 2006]

En la Figura 112 se muestra el espectro de alta resolución para la muestra de PLA sin tratamiento, donde se puede observar la deconvolución de los picos C 1s.

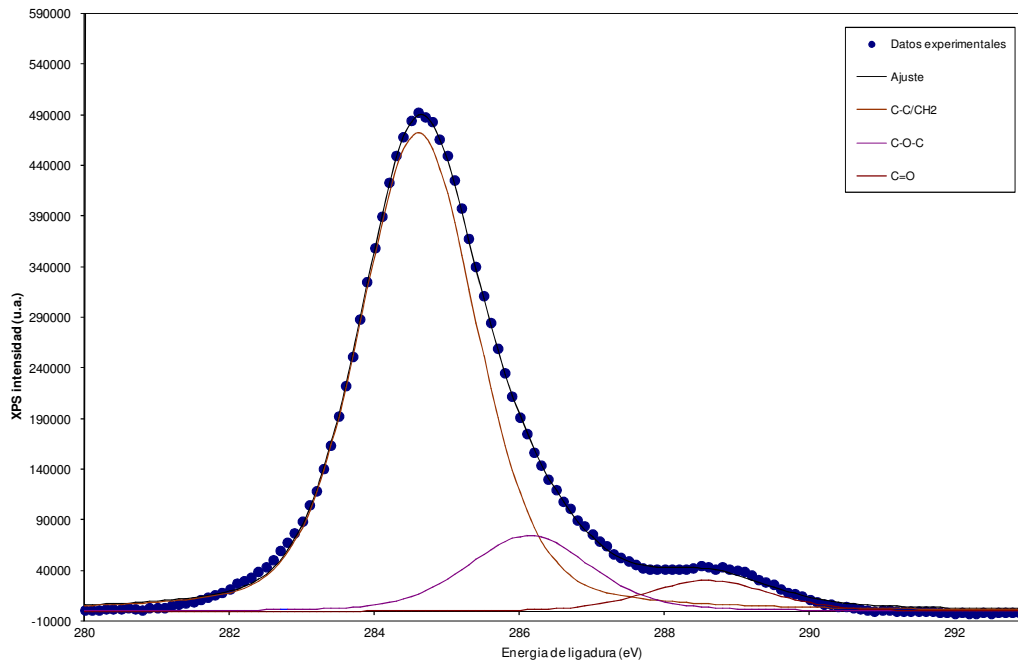


Figura 112. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA sin tratar.

En segundo lugar, la contribución correspondiente al O 1s con energías de ligadura entorno a 533 eV, en el espectro de alta resolución muestra dos picos característicos. El primero de ellos entorno a 532 eV de energía de ligadura, se ajusta perfectamente a la contribución de las especies oxigenadas del tipo C=O, mientras que el segundo pico con una energía de ligadura alrededor de 533,8eV se atribuye a especies formadas por átomos de oxígeno con enlaces simples con átomos de carbono, del tipo C-O, C-O-C y C-O-H, aunque hay que tener en cuenta que las contribuciones de distintas especies se solapan. En la Figura 113 se muestra el espectro de alta resolución para la muestra de PLA sin tratamiento, donde se puede observar la deconvolución de los picos O 1s.

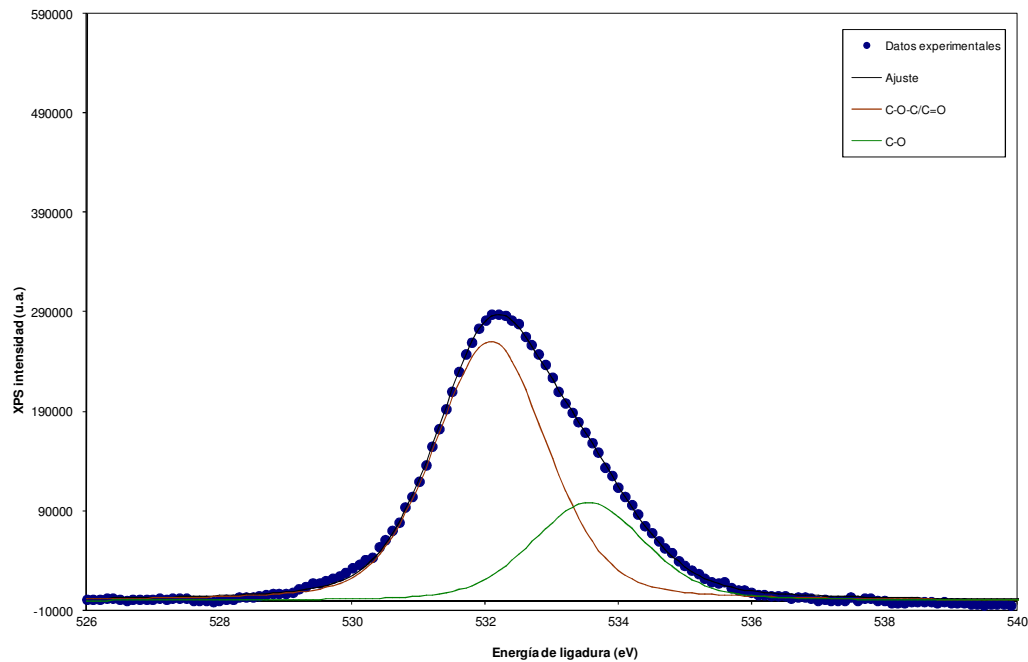


Figura 113. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA sin tratar.

Puesto que a lo largo del estudio experimental del presente trabajo de investigación se ha analizado la influencia de los parámetros de procesado del plasma atmosférico, velocidad de pasada de la muestra de PLA bajo la tobera generadora de plasma junto con la distancia entre ésta y la superficie a tratar, de la misma manera se analiza el efecto de dichos parámetros sobre los resultados obtenidos en este análisis de espectros de alta resolución. En primer lugar se analiza el efecto de la velocidad de pasada para una distancia fija de tratamiento de 6 mm, cuyas deconvoluciones correspondientes a C 1s se observan en las Figura 114, Figura 115, Figura 116 y Figura 117.

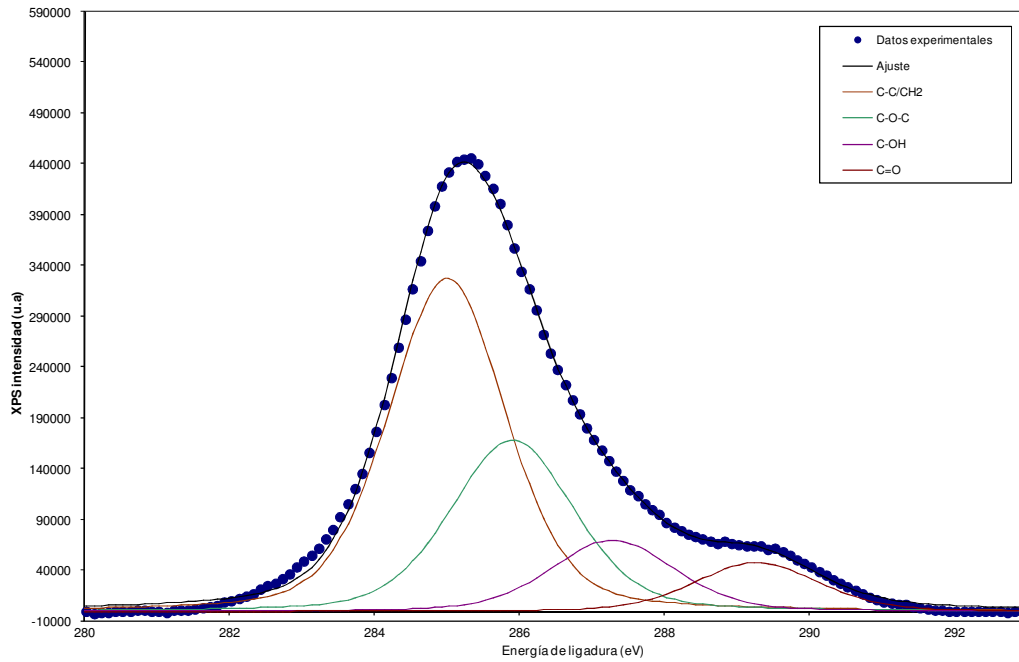


Figura 114. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 mm/s.

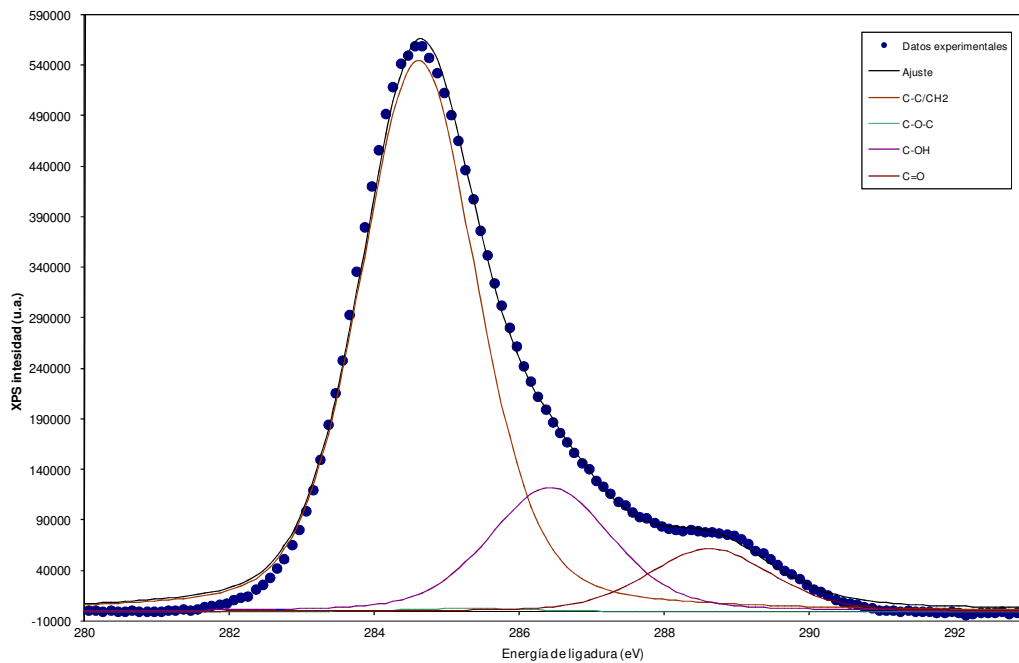


Figura 115. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 300 mm/s.

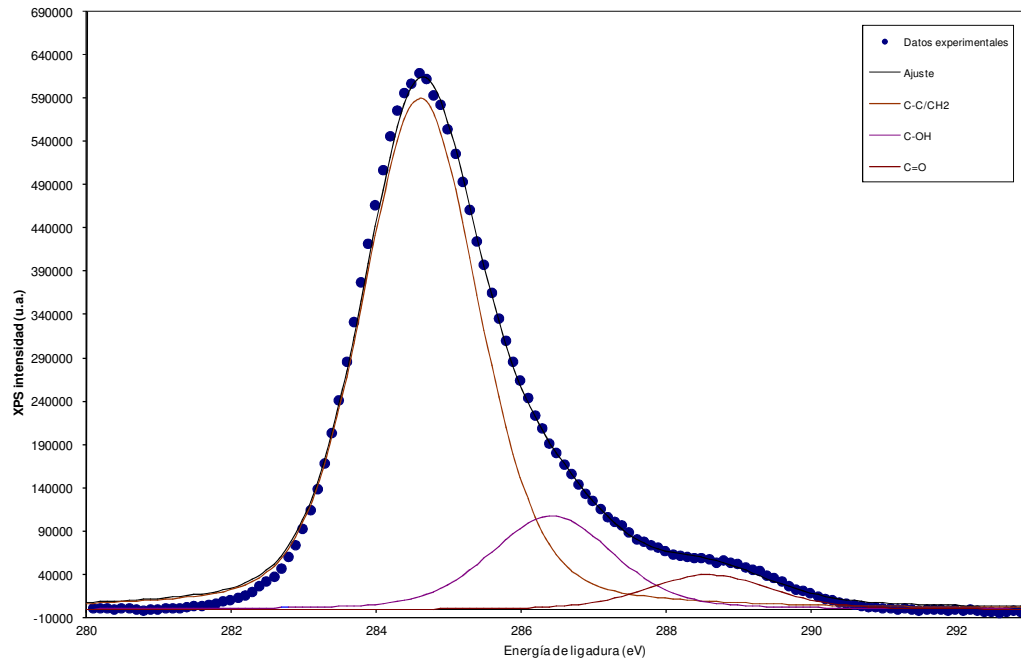


Figura 116. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 700 mm/s.

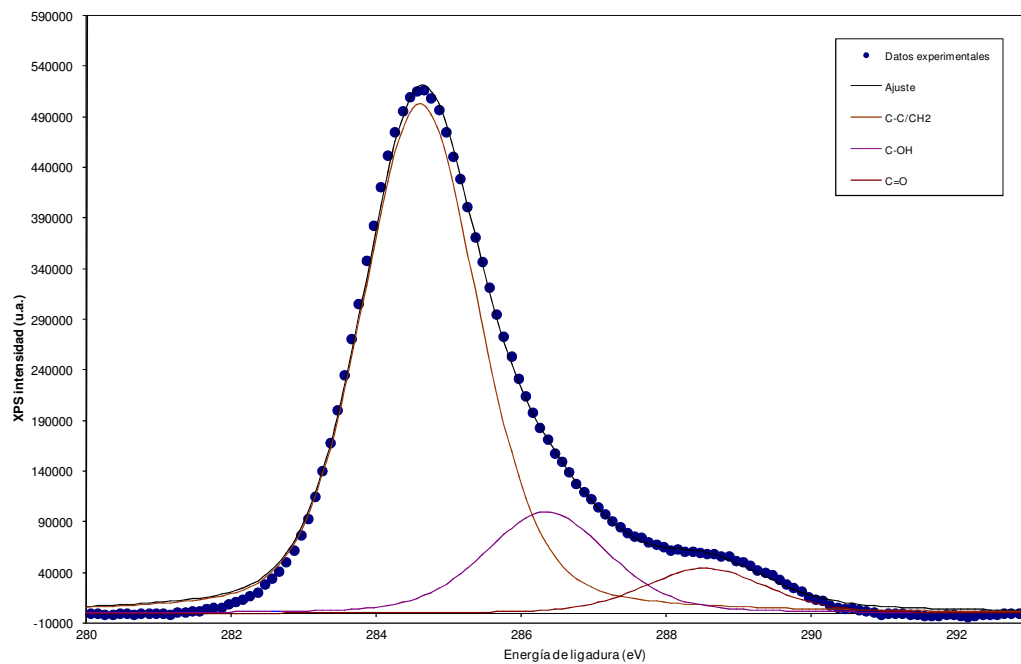


Figura 117. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 1000 mm/s.

Al comparar las gráficas obtenidas para la serie tratada a la misma distancia, 6 mm, con la de la muestra sin tratamiento, se observa una marcada similitud exceptuando la muestra correspondiente a bajas velocidades de pasada. Para las demás velocidades de tratamiento, se observan los tres picos característicos para las mismas energías de enlace, que ya aparecían en el caso del PLA sin tratamiento.

La gráfica correspondiente a 100 mm/s de velocidad de pasada es algo distinta, si bien presenta los mismos tres picos para las mismas especies de energías de ligadura de 284,6eV (C-C y C-H), 286eV (C-O) y 288,5eV (C=O, O-C=O), presenta un pico distinto que en las anteriores no aparece con energías de ligadura cercanas a 287eV y que corresponde a funcionalidades de grupos imina (C=N). [De Geyter, N. et al. 2009; Wang, K. et al. 2010] Hay que tener en cuenta que en apartados anteriores del presente estudio ya se justificó que estas condiciones concretas de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico (6 mm y 100 mm/s) provocaban una degradación térmica en el PLA, por lo que todos los indicadores estudiados en cuanto a los efectos del tratamiento no siguen la misma tendencia o patrón que para las demás condiciones del tratamiento de plasma atmosférico. Por lo que esta diferenciación en el resultado del espectro XPS de alta resolución viene a corroborar esta discrepancia. Puesto que en estas condiciones de aplicación del plasma se provoca un aumento de la temperatura superficial del PLA es muy probable que la agresividad del tratamiento permita el anclaje de especies ricas en nitrógeno presentes en el aire, sobre la superficie del PLA, dando origen a la funcionalidad imina anteriormente citada, y que se corresponderían con los datos analizados anteriormente en los espectros de baja resolución con un porcentaje atómico de nitrógeno de 0,81%.

En la Tabla 44 se muestran las contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes con sus energías de ligadura correspondientes, obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico C 1s, en este caso para distancia boquilla/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada, y comparadas con los valores de la muestra de PLA de referencia.

Tabla 44. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una distancia boquilla/sustrato a 6 mm y en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

Energía de ligadura (eV) Especies (%)		284,6	286	288,6
		C-C C-H	C-O-C C-O	O-C=O C=O O-C-O
Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	C _I	C _{II}	C _{III}
6	sin tratar	80,95	13,50	5,55
	100*	52,10	28,13	8,01
	300	73,47	17,34	8,77
	700	77,63	15,91	6,43
	1000	76,63	16,18	7,07

Numéricamente se observa cómo al aplicar el tratamiento de plasma atmosférico aumentan los contenidos en especies ricas en oxígeno y disminuye la concentración de enlaces tipo [C-C, C-H], fenómeno más evidente en condiciones de menores velocidades de aplicación del tratamiento. En estas condiciones los mecanismos de actuación del plasma por funcionalización superficial son más efectivos a la vista de los resultados de la tabla anterior con un crecimiento en los porcentajes de las especies oxidadas. A medida que aumenta la velocidad, este efecto tiende a decrecer pero se mantiene más alto respecto a la muestra sin tratamiento. Hay que tener en cuenta, que para la velocidad de pasada de 100 mm/s en los datos porcentuales obtenidos en la tabla faltaría el correspondiente a 287 eV, que estaría entorno al 11,7%. En este caso destaca el dato del 28% en funcionalidades del tipo C-O muy superiores en orden de magnitud a las obtenidas para velocidades más altas, y que se deben a la degradación térmica del PLA en estas condiciones.

Para todas las demás condiciones de tratamiento de plasma analizadas, éste proporciona un aumento de la oxidación en los sustratos de PLA tratados a cualquier distancia y velocidad de pasada. Se observa como aumenta esa oxidación, de forma más importante, conforme las condiciones del tratamiento van siendo más agresivas. De hecho para velocidades lentas y/o bajas distancias aparecen más grupos [C-O], [O-C-O], [C-O-C], [C=O], [O=C-O], estas contienen enlaces dobles y aportan al sustrato tratado una mayor polaridad. En la muestra sin tratar el pico C_I contiene un enlace [C-C, C-H] tiene un valor del 80,95 %, frente al 73,47% de la muestra tratada a velocidad 300 mm/s o 76,63% en la muestra tratada a 1000 mm/s, observando un aumento de porcentaje con el aumento de la velocidad. Esta variación en el valor de C_I es

indicativo de que el tratamiento de plasma rompe enlaces del tipo [C-C, C-H] e introduce grupos funcionales con contenido en oxígeno en la cadena polimérica. En el pico C_{II} aparece un enlace [C-O] con un valor de 13,5% para la muestra sin tratar frente a los 17,34% de la muestra tratada a bajas velocidades. El tercer pico aparece en una energía de ligadura de 288,6 eV, y con un enlace [C=O] con un porcentaje de 5,55% frente a los 8,77% de la muestra tratada. [Abenojar, J. et al. 2009; Cui, N.-Y. et al. 2007; Wang, K. et al. 2010]

A modo de ejemplo, en la Tabla 45 se muestran las contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes con sus energías de ligadura correspondientes, obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico C 1s, en este caso para distancia boquilla/sustrato variable y velocidad de pasada fija, y se comparan con los valores de la muestra de PLA de referencia. En esta serie hemos descartado la velocidad 100 mm/s porque como ya se ha visto con anterioridad es la que presenta cierta discrepancia en los resultados. Del mismo modo que en caso anterior, el tratamiento de plasma aumenta el contenido en especies oxidadas del tipo [C=O, O-C=O] correspondientes a 288,6 eV de energía de ligadura, respecto a la muestra sin tratar. Puesto que estas funcionalidades presentan altas polaridades, es interesante observar que la superficie de PLA sin tratamiento presenta un 5,55% para C_{III}, y una componente polar de la energía superficial de 6,79 mJ/m², mientras que la muestra tratada a 10 mm de distancia y 300 mm/s presenta el máximo porcentaje en la contribución C_{III} con un prácticamente 15% y una componente polar de la energía superficial de 26,24 mJ/m².

Tabla 45. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función de la distancia boquilla/sustrato y para una velocidad fija del tratamiento de plasma atmosférico.

		284,6	286	288,6
Energía de ligadura (eV)		C-C	C-O-C	O-C=O
Especies (%)		C-H	C-O	C=O O-C-O
Velocidad de pasada (mm/s)	Distancia boquilla/sustrato (mm)	C _I	C _{II}	C _{III}
sin tratar		80,95	13,50	5,55
	6	73,47	17,34	8,77
300	10	65,1	19,93	14,98
	14	79,03	12,85	8,09

Siguiendo el mismo estudio del efecto de la velocidad de pasada para una distancia fija de tratamiento de 6 mm, se analizan las deconvoluciones correspondientes a la

contribución del oxígeno, O 1s, representadas en la Figura 118, Figura 119, Figura 120 y Figura 121.

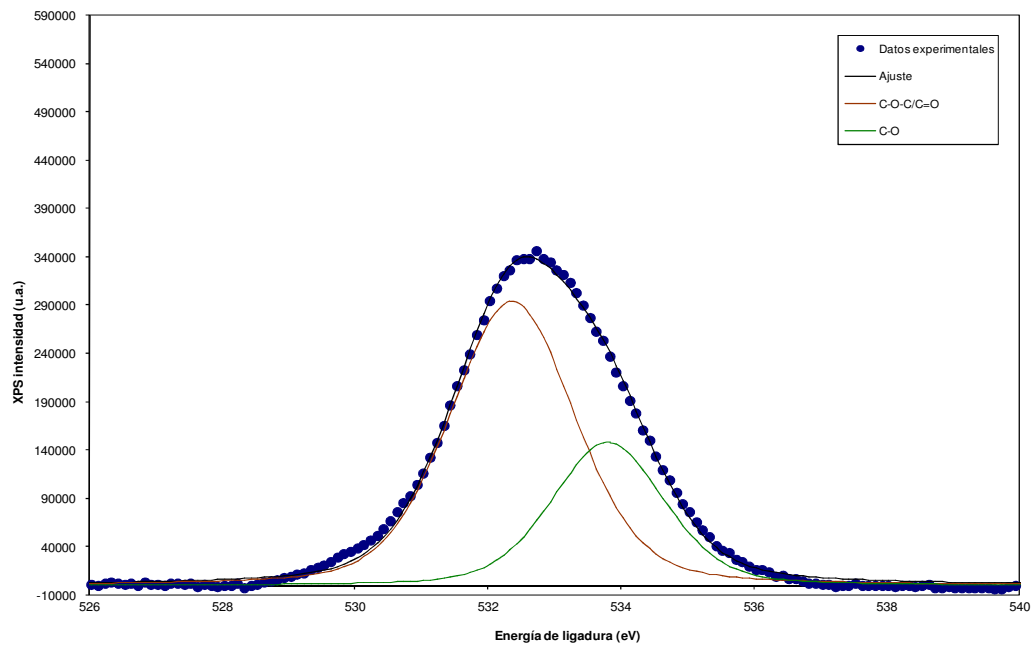


Figura 118. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 mm/s.

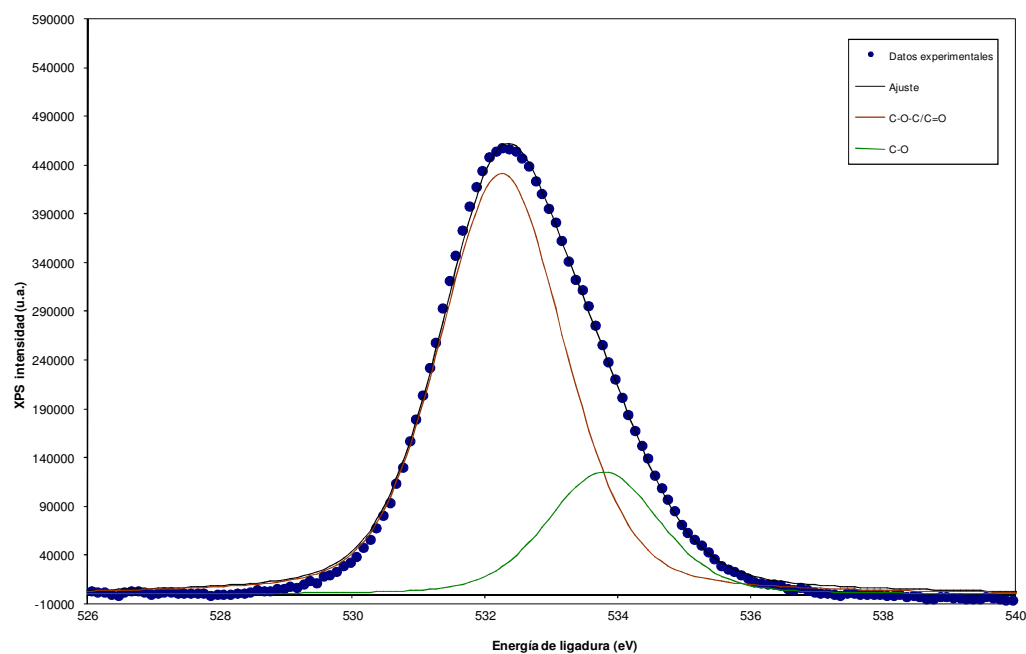


Figura 119: Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 300 mm/s.

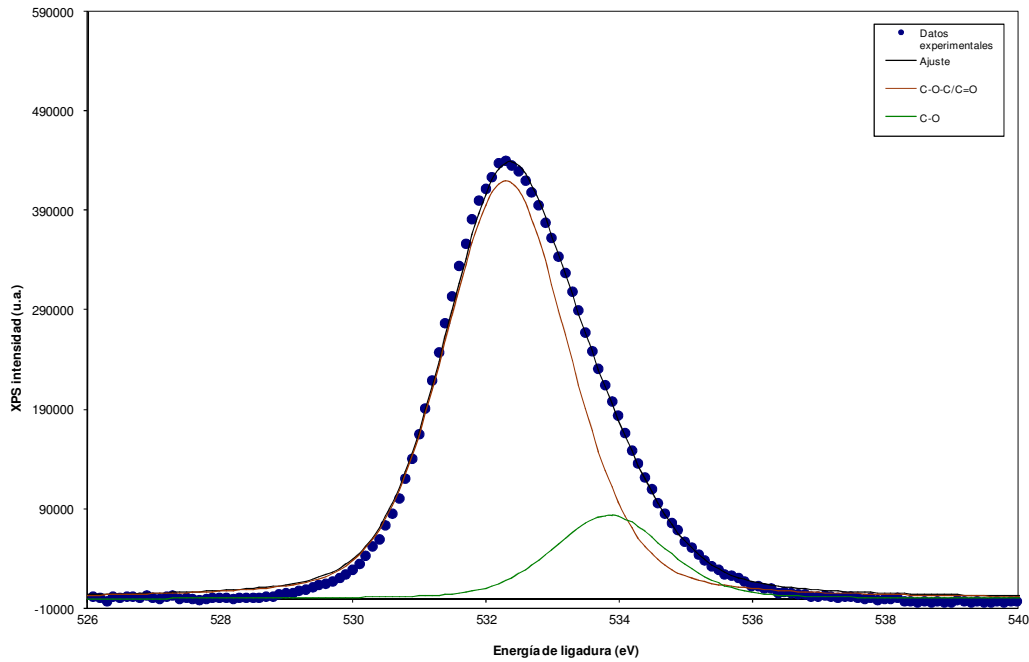


Figura 120. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 700 mm/s.

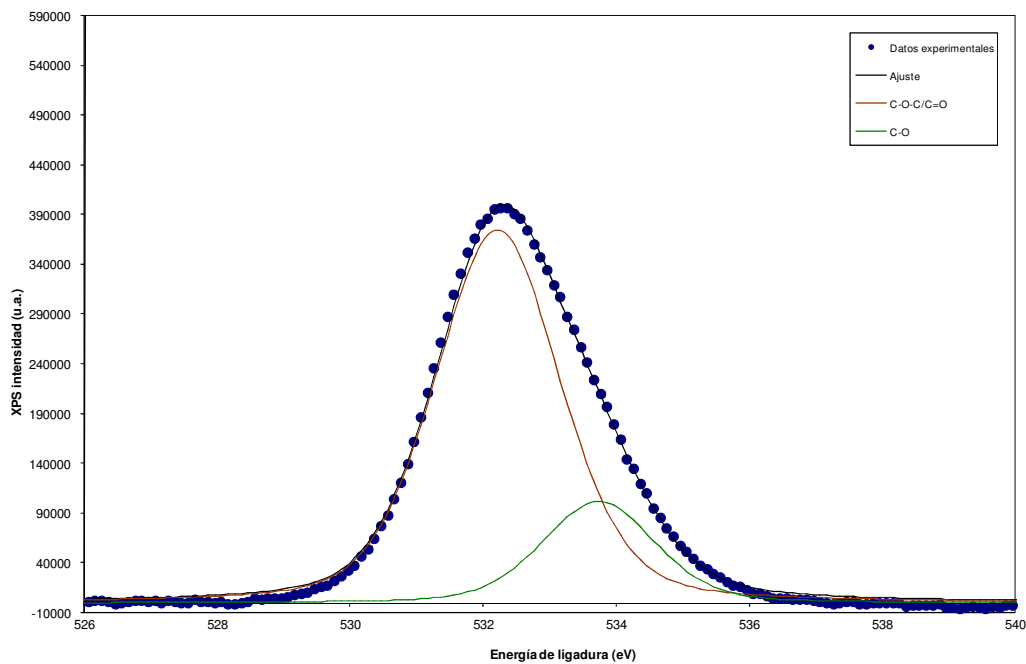


Figura 121. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 1000 mm/s.

Del mismo modo que ocurría en las contribuciones del C 1s, las figuras anteriores muestran para el O 1s los mismos dos picos representativos de los enlaces con

oxígeno, 532 eV y 533,6 eV, que los observados en la muestra sin tratar. Gráficamente se puede observar en esta serie una cierta tendencia a disminuir el pico correspondiente a energías de ligadura de 533,6 eV [C-O, C-O-C] a medida que aumenta la velocidad de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, hay una disminución de las especies oxidadas al aplicar condiciones de tratamiento de plasma atmosférico menos agresivas.

En la Tabla 46 se aprecian numéricamente estos resultados al obtener los porcentajes relativos de las contribuciones correspondientes al O 1s en su deconvolución. Las energías de ligadura correspondientes a 533,6 eV [C-O, C-O-C] presentan un 27,48% en el PLA de referencia que aumenta hasta 31,30% para la muestra tratada en las condiciones más agresivas y responsables de cierto deterioro en el PLA. Para condiciones menos agresivas van disminuyendo los valores porcentuales conforme aumenta la velocidad de tratamiento. Respecto a la contribución correspondiente a energías de ligadura entorno a 532 eV [C=O], todas las muestras tratadas en condiciones que no provocan degradación presentan mayores porcentajes que los de la muestra patrón. Concretamente partíamos de 72,52% para el PLA de referencia y pasamos a valores entorno a 80% para las velocidades tomadas como ejemplo a distancia 6 mm. Hay que recordar que este segundo grupo de funcionalidades con dobles enlaces aportan mayor polaridad a la superficie polimérica. Numéricamente se observa cómo al aplicar el tratamiento de plasma atmosférico aumentan los contenidos en especies ricas en oxígeno. En estas condiciones los mecanismos de actuación del plasma por funcionalización superficial son más efectivos a la vista de los resultados de la Tabla 46 con un crecimiento en los porcentajes de las especies oxidadas. A medida que aumenta la velocidad, este efecto tiende a decrecer pero se mantiene más alto respecto a la muestra sin tratamiento.

Tabla 46. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico O 1s para la distancia boquilla/sustrato a 6 mm y en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.

Energía de ligadura (eV) Especies (%)		532 C=O	533,6 C-O C-O-C
Distancia boquilla/sustrato (mm)	Velocidad de pasada (mm/s)	O _I	O _{II}
6	sin tratar	72,52	27,48
	100*	68,69	31,30
	300	79,12	20,88
	700	84,67	15,32
	1000	80,21	19,79

A modo de ejemplo, en la Tabla 47 se muestran las contribuciones con sus energías de ligadura correspondientes, obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico O 1s, en este caso para distancia boquilla/sustrato variable y velocidad de pasada fija, y se comparan con los valores de la muestra de PLA de referencia. En esta serie hemos descartado la velocidad 100 mm/s porque como ya se ha visto con anterioridad es la que presenta cierta discrepancia en los resultados. Respecto a la contribución correspondiente a energías de ligadura entorno a 532 eV [C=O], todas las muestras tratadas en condiciones que no provocan degradación presentan mayores porcentajes que los de la muestra patrón. Concretamente partíamos de 72,52% para el PLA de referencia y pasamos a valores algo inferiores a 80% para las distancias tomadas como ejemplo a velocidad de 300 mm/s, manteniendo los mismos órdenes de magnitud que en la tabla anterior. Hay que recordar que este segundo grupo de funcionalidades con dobles enlaces aportan mayor polaridad a la superficie polimérica.

Tabla 47. Contribuciones relativas presentes en la deconvolución del pico O 1s en función de la distancia boquilla/sustrato y para una velocidad fija del tratamiento de plasma atmosférico.

Energía de ligadura (eV) Especies (%)		532 C=O	533,6 C-O C-O-C
Velocidad de pasada (mm/s)	Distancia de pasada (mm/s)	O _I	O _{II}
300	sin tratar	72,52	27,48
	6	79,12	20,88
	10	78,40	21,59
	14	77,91	22,09

El tratamiento de la superficie de PLA con plasma atmosférico consigue un aumento de la funcionalización de la superficie polimérica por la inserción de especies activas. En este caso puesto que el plasma se realiza en atmósfera de aire la funcionalización se consigue principalmente con especies polares ricas en oxígeno. Además, hay que tener en cuenta que la acción del plasma sobre el PLA provoca rotura de cadenas poliméricas y formación de grupos alquilo que permiten la inserción de especies procedentes del aire. La deconvolución del pico C 1s es el indicador más directo del grado de oxidación conseguido tras un tratamiento, en este caso de plasma atmosférico. Los mayores niveles de oxidación se consiguen cuando aparecen grupos carboxílicos en la superficie del polímero, las energías de ligadura de este tipo de especies está por encima de 288 eV del tipo [C=O, O-C=O]. En el caso que nos ocupa, estas especies aparecen en mayor cantidad en condiciones de bajas distancias de aplicación del plasma y con bajas velocidades de pasada, o lo que es lo mismo, en condiciones muy agresivas. [De Geyter, N. et al. 2009; Pascual, M. et al. 2008; Selli, E. et al. 2001; Teraoka, F. et al. 2006]

Este comportamiento está en concordancia con los valores obtenidos en los cálculos realizados para las energías superficiales, y sus componentes polar y dispersiva, a partir de los valores de los ángulos de contacto. Es decir a bajas distancias boquilla/sustrato y/o velocidades de pasada lentas, se obtienen mejores resultados en cuanto a funcionalización superficial, que a altas distancias boquilla/sustrato y/o velocidades de pasada más rápidas. O lo que es lo mismo, se obtiene un mayor comportamiento hidrófilo de la superficie del PLA con el tratamiento de modificación superficial con plasma atmosférico.

1.5. CONCLUSIONES PARCIALES

1.5.1. RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL PLA

Como conclusiones parciales de este aparatado, dedicado al estudio de la influencia de la distancia entre la boquilla generadora del plasma y la superficie del PLA, y la velocidad de pasada de ésta bajo la tobera del tratamiento superficial con plasma atmosférico, sobre la humectabilidad de la superficie de las láminas de PLA, en la primera parte dedicada a la medición de los ángulos de contacto, se observa que al aumentar la distancia y la velocidad de pasada, aumenta el valor del ángulo de contacto. Para pequeñas distancias y menores velocidades, el valor del ángulo de contacto es menor. La disminución de los ángulos de contacto en las superficies de PLA tratadas con plasma atmosférico, en comparación con la superficie no tratada, significa un importante aumento de la humectabilidad superficial. Los resultados óptimos se consiguen para velocidades de pasada bajas [100-300 mm/s] junto con distancias boquilla/sustrato bajas, de alrededor de 10 mm, condiciones en las que el tratamiento de modificación superficial es más efectivo.

Por otra parte, los valores de las energías superficiales también presentan importantes cambios, concretamente desde valores de 37,10 mJ/mm² (γ_s) para la superficie de PLA sin tratamiento hasta valores máximos de 60 mJ/mm² (γ_s) para la superficie tratada a distancias de 10 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada. El tratamiento de plasma atmosférico ha permitido obtener un importante incremento en las energías superficiales del PLA. Los mejores resultados obtenidos en el presente estudio, son para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades de pasada bajas entre 100 y 500 mm/s. También se podría incluir los valores de distancia boquilla/sustrato de 6 mm y velocidades comprendidas entre 300 y 400 mm/s, con valores de energía superficial mayores a 50 mJ/m². Al analizar las contribuciones polar y dispersiva de la energía superficial, se comprueba que la componente polar es la que más influencia presenta sobre el valor de la energía superficial total, mientras que la componente

dispersiva de la misma o no polar, se mantiene en valores prácticamente invariantes para todas las condiciones de proceso estudiadas. En general se puede concluir que los mayores valores de la componente polar se obtienen para condiciones de tratamiento de plasma atmosférico de baja distancia tobera-sustrato de PLA y bajas velocidades de pasada. Al aumentar la distancia y la velocidad de pasada los valores de la componente polar disminuyen. Este efecto es debido a que en estas condiciones el tratamiento de plasma atmosférico es menos efectivo e influye menos en la polaridad de la superficie de PLA tratada. No obstante, para condiciones de tratamiento más efectivas hay que tener en cuenta que se produce una cierta discrepancia. Para velocidades de pasada bajas [100-500] mm/s y muy baja distancia tobera-sustrato, 6 mm, los valores obtenidos experimentalmente para la componente polar son menores que para los valores a distancia 10 mm. Después de estudiar exhaustivamente las condiciones de proceso, se llega a la conclusión de que a estas bajas distancias, el plasma atmosférico es muy agresivo sobre la superficie del PLA, no aumenta la polaridad de la superficie como era de esperar debido a que se produce una degradación térmica en la superficie del PLA.

1.5.2. RESPECTO A LOS CAMBIOS EN LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA POR TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Para evaluar los mecanismos de actuación del plasma atmosférico sobre la superficie del PLA se han observado los cambios de la morfología de dicha superficie. Se concluye que a medida que disminuye la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia de boquilla/sustrato fija, va aumentando la rugosidad y el aspecto irregular de las muestras de PLA tratadas, debido al bombardeo de partículas producido por el plasma y a su efecto de microarranque.

Al cuantificar numéricamente estos cambios en la topografía superficial del PLA con la medida de la rugosidad se puede destacar la rugosidad producida para las condiciones optimizadas del estudio del tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA (distancias de tratamiento de 10 mm), se alcanzan valores de 56,88 nm en comparación con 12,07 nm de la muestra sin tratar. Al aumentar la velocidad de paso, el valor de la rugosidad media (R_{rms}) se mantiene entre valores de 23-21 nm que prácticamente duplican el valor inicial. Esto indica la efectividad del

tratamiento de plasma atmosférico en cuanto al microarranque de material. A velocidades de paso pequeñas existe una mayor abrasión sobre la superficie del sustrato; al aumentar la velocidad de paso del sustrato la abrasión del material es mucho más atenuada, dando lugar a una serie de picos de menor profundidad y por tanto a una rugosidad media adquirida menor que a velocidades de paso menores. Para condiciones de muy alta velocidad de paso y/o alta distancia tobera-sustrato, la rugosidad superficial obtenida se aproxima a los valores iniciales sin tratamiento, pero continua siendo superior, es decir, hay algo de microarranque.

Este mecanismo de microarranque se ha cuantificado mediante la pérdida de peso de la lámina de PLA tratada con plasma atmosférico bajo distintas condiciones de procesado. Se observa claramente, como el mayor % en pérdidas de masa, se encuentran para velocidades bajas [100- 300] mm/s y bajas distancias boquilla/ sustrato. Esto es debido a que el bombardeo de especies es mucho más intenso y menos dispersado, produciendo así, muchas más roturas de cadenas poliméricas, que a su vez, forman especies de bajo peso molecular, que son arrancadas de la superficie. A medida que aumentamos la distancia tobera/sustrato y/o velocidad de pasada, el efecto de microarranque de material cuantificado con la pérdida de masa de la muestra tratada se va atenuando, debido a que en estas condiciones de proceso disminuye la efectividad.

1.5.3. RESPECTO A LA ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE LA LÁMINA DE PLA POR TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Se puede concluir en este apartado que hay un evidente aumento de los grupos funcionales con presencia de oxígeno, o lo que es lo mismo grupos polares, en la superficie del ácido poliláctico producido por la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, y que es distinto en función de la variación de los parámetros de dicho tratamiento. Concretamente estos grupos funcionales se han localizado mediante el espectro FTIR-ATR en 4 picos representativos: a 1750 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C=O; a $1188\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O; a $1452\text{-}1368\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O-H; y a 3000 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C-H. Al comparar el espectro de PLA sin tratamiento y el espectro tratado a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, no se observan

grandes cambios. Aparece un aumento de la intensidad del pico C-O, COO-H, C=O, es decir, picos del grupo O con contenido en oxígeno, provocando un aumento de la oxidación y como consecuencia, un aumento de la polaridad de la superficie.

Estos picos se cuantifican mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica (XPS), obteniendo que a medida que las condiciones del tratamiento son más agresivas, se produce un aumento del % atómico del oxígeno y una disminución del % atómico del carbono. Conforme se van suavizando esas condiciones ocurre lo contrario, pareciéndose cada vez más a la composición de la muestra virgen. Teniendo en cuenta que el ratio O/C nos mide el estado de oxidación real, para la serie de 10 mm de distancia, los valores obtenidos son mayores que para la serie 6 mm. Concretamente para velocidades entre [100-700] mm/s se obtienen valores O/C entre [0,49-0,38] para 10 mm. Mientras que en el mismo intervalo de velocidades, el ratio O/C era [0,32-0,31] para 6 mm. Esto corrobora los datos obtenidos en las contribuciones polares de la energía superficial, que también eran superiores para 10 mm de distancia, y por lo tanto presentaban mejor hidrofiliidad. En concreto, para distancia 10 mm y velocidades 100, 300 y 700 mm/s, los valores de la contribución polar de la energía superficial (γ_s^p) eran: 32,83; 26,24 y 20,49 mJ/m², respectivamente. Para las mismas velocidades a 6 mm, los valores (γ_s^p) eran: 22,56, 17,51 y 12,37 mJ/m², respectivamente. Para el mismo intervalo de velocidades, esto supone una diferencia en la energía superficial del PLA tratado a 6 mm entre 55,95 y 43,49 mJ/m²; frente a 58,92 y 46,43 mJ/m² para distancias mayores, 10 mm. Esta mayor humectabilidad o hidrofiliidad de la superficie del PLA tratada a 10 mm, es provocada por la mayor funcionalización de la misma, principalmente por especies ricas en oxígeno, a tenor de los porcentajes de oxígeno atómico obtenidos en el análisis XPS. El ratio C/N permanece prácticamente invariante en función de la velocidad de paso, y es inapreciable.

Respecto al porcentaje atómico del carbono de la muestra de partida, respecto a las tratadas con plasma, destaca la disminución de porcentaje atómico para todas las velocidades de pasada. Este efecto es debido al incremento de otras funcionalidades en la superficie y a la pérdida de especies oxidadas de bajo peso molecular (LMWON-low molecular weight oxidized materials) debido a la rotura de cadenas poliméricas de la superficie del PLA por la acción del plasma. En este caso puesto que el plasma se realiza en atmósfera de aire la funcionalización se consigue principalmente con especies polares ricas en oxígeno. Además, hay que tener en cuenta que la acción del plasma sobre el PLA provoca rotura de cadenas poliméricas y

formación de grupos alquilo que permiten la inserción de especies procedentes del aire. Los mayores niveles de oxidación se consiguen cuando aparecen grupos carboxílicos en la superficie del polímero, las energías de ligadura de este tipo de especies está por encima de 288 eV del tipo [C=O, O-C=O]. En el caso que nos ocupa, estas especies aparecen en mayor cantidad en condiciones de bajas distancias de aplicación del plasma y con bajas velocidades de pasada, o lo que es lo mismo, en condiciones muy agresivas. Al aplicar el tratamiento de plasma atmosférico aumentan los contenidos en especies ricas en oxígeno y disminuye la concentración de enlaces tipo [C-C, C-H], fenómeno más evidente en condiciones de menores velocidades de aplicación del tratamiento. En estas condiciones los mecanismos de actuación del plasma por funcionalización superficial son más efectivos con un crecimiento en los porcentajes de las especies oxidadas. A medida que aumenta la velocidad, este efecto tiende a decrecer pero se mantiene más alto respecto a la muestra sin tratamiento.

Todo ello lleva a concluir que el proceso de funcionalización de la superficie del PLA que provoca el tratamiento de plasma atmosférico, relacionado con la componente polar de la energía superficial, mayoritariamente se basa en la inserción de diferentes especies que contiene oxígeno como pueden ser: grupos hidroxilo, peróxido, hidroperóxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc., por lo que el material incrementa de forma considerable la humectabilidad.

2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL PLA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

En los procesos experimentales llevados a cabo en el apartado 1 de este trabajo, se ha evaluado el aumento de la humectabilidad o mojabilidad superficial en lámina de PLA al tratarlo con plasma atmosférico en distintas condiciones. Este aumento de mojabilidad favorecerá la aplicabilidad de adhesivos, y por lo tanto, mejorará las propiedades de adhesión de la superficie de PLA. [Chung, Y.M. et al. 2004; Kim, E.J. et al. 2009; Noeske, M. et al. 2004; Novak, I. et al. 2008; Novak, I. et al. 2006; Park, K.I. and Xanthos, M. 2009; Park, S.J. and Lee, H.Y. 2005; Thurston, R.M. et al. 2007] [Kim, J.K. et al. 2003]

Este aumento de la hidrofiliidad de la superficie de PLA se ha cuantificado con las medidas de ángulos de contacto, y han puesto de manifiesto la notable mejora en la mojabilidad de las superficies del polímero tratado, incluso en condiciones de aplicación del tratamiento de distancias altas entre la tobera generadora del plasma y la superficie polimérica y/o altas velocidades de paso del polímero bajo el haz del plasma. Esta mejora de la humectabilidad se traduce en un aumento de la energía superficial. Hay que recordar que la muestra del PLA sin tratamiento de modificación superficial, presenta valores alrededor de 37 mJ/m^2 , y las muestras tratadas en condiciones óptimas presentan energías superficiales superiores a 58 mJ/m^2 . Este considerable aumento de la energía superficial debe contribuir a la mejora de las propiedades adhesivas de las uniones PLA/PLA pretratadas con plasma atmosférico, que es una de las principales finalidades que se pretende alcanzar en el presente trabajo.

Para evaluar de forma experimental esta mejora de las propiedades adhesivas de las superficies de PLA tratado con plasma atmosférico, bajo distintas condiciones de proceso, se cuantifica la resistencia a cizalla. Este proceso requiere la formación de uniones adhesivas PLA/PLA mediante un adhesivo, en el caso que nos ocupa, de carácter biodegradable. En primer lugar se determina el tiempo de curado óptimo del adhesivo. Seguidamente se realizan los ensayos de cizalla en bloque, para las diferentes condiciones de tratamiento superficial. Y finalmente se analizan las topografías obtenidas en la superficie de fractura para analizar los mecanismos de fallo de la unión adhesiva.

2.1. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE CURADO DEL ADHESIVO BIODEGRADABLE

Para obtener el tiempo óptimo de curado se ha realizado un estudio previo, de la influencia del tiempo de curado sobre la resistencia mecánica de la unión adhesiva. Se ensayan las muestras antes y después de aplicar el tratamiento de plasma atmosférico, en este segundo caso a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, simplemente como ejemplo para comparar datos. Se unen las probetas con el adhesivo biodegradable, EcoPoxy Fast Hardener con 2 partes de resina por 1 de endurecedor, (según fabricante). Seguidamente se realiza el ensayo de cizalla a distintos tiempos, en un intervalo entre [15,180] min, obteniendo el tiempo óptimo de curado como el que mayor resistencia adhesiva alcanza.

En la Tabla 48 se observan los tiempos de curado para las muestras ensayadas, obteniendo distintos valores de resistencia mecánica en cizalla.

Tabla 48. Tiempo óptimo de curado del adhesivo en uniones PLA/PLA.

Tiempo de curado (min)	Fuerza máxima (N)	
	Probeta PLA Sin plasma	Probeta PLA con tratamiento de plasma a A=6mm V=100 mm/s
15	65,20	58,80
30	99,10	78,00
45	107,50	101,30
60	120,10	227,50
75	151,90	342,70
90	150,15	450,10
105	147,70	449,70
120	148,20	447,60
135	143,20	450,20
150	145,10	448,30
165	147,30	447,20
180	146,20	449,40

Según los valores obtenidos en el ensayo de cizalla, se deduce claramente que las mejores prestaciones del adhesivo se consiguen cuando el tiempo de curado esta cercano a los 90 minutos.

En la Figura 122 se representa gráficamente la influencia del tiempo de curado del adhesivo sobre la resistencia a cizalla de la unión PLA/PLA, para superficies sin y con tratamiento de plasma atmosférico. En el caso de la superficie no tratada, se observa un aumento progresivo de la fuerza máxima de la unión adhesiva hasta alcanzar un máximo de 150,51N para 90 minutos de curado. Para tiempos superiores, los valores de la resistencia permanecen prácticamente constantes. En el caso de las probetas tratadas con plasma atmosférico el efecto observado es similar. Los valores máximos de resistencia 450,10 N se obtienen para tiempos de curado de 90 minutos. Mayores tiempos de curado no aportan mejores resistencias en la unión adhesiva, ya que se mantienen en rangos entre [450-447] N con tiempos de hasta 180 minutos. Por lo que se determina un tiempo de curado óptimo de 90 minutos para ensayos posteriores.

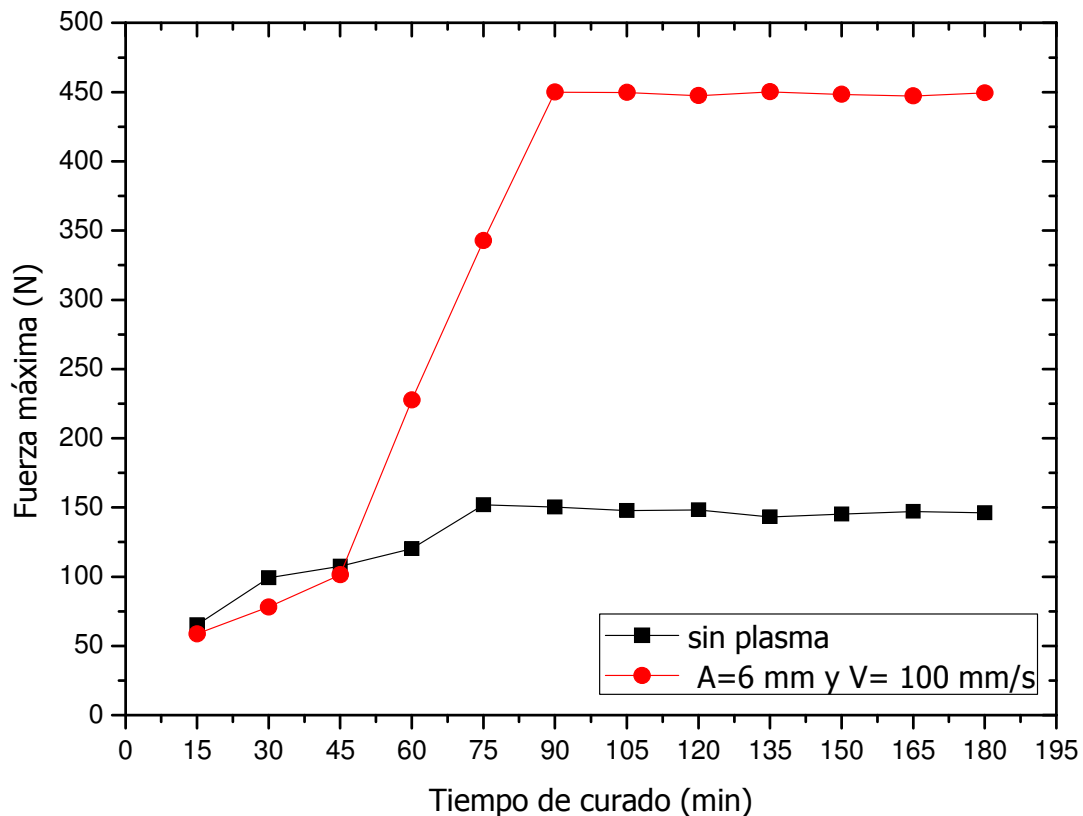


Figura 122. Variación de la fuerza máxima de los ensayos de cizalla en bloque en función del tiempo de curado del adhesivo.

2.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DEL PLA

Para poder observar la efectividad del tratamiento de modificación superficial por plasma atmosférico y la influencia de la variación de los parámetros de procesado, sobre láminas de PLA en aplicaciones tecnológicas que requieren buenas características de adhesión, se ha realizado el ensayo de cizalla en bloque de muestras tratadas a velocidades de paso de 100, 300, 700 y 1000 mm/s y distancias boquillas/sustrato diferentes 6, 10, 14 y 20 mm.

En dicho ensayo se cuantifica la respuesta mecánica de las uniones adhesivas PLA-PLA para las diferentes condiciones del tratamiento de plasma atmosférico. Las muestras de PLA para el ensayo mediante el método de cizalla en bloque, siguen las indicaciones de la normativa UNE-EN ISO 13445. Las muestras tienen unas dimensiones de (25 x 25) mm siendo la parte pegada de (10 x 25) mm.

Las muestras han sido ensayadas después de la aplicación del tratamiento superficial con plasma atmosférico en distintas condiciones, y tras la adhesión de las dos probetas en bloque, manteniendo el tiempo de curado optimizado anteriormente a temperatura ambiente de 90 minutos.

Seguidamente se representan en tablas y gráficas, los resultados obtenidos en la máquina de tracción. En primer lugar se exponen los resultados de la fuerza obtenida, viendo la influencia que existe con la velocidad de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, manteniendo constante la distancia entre la superficie del PLA y la tobera del plasma. En la Tabla 49 se enumeran los valores de la fuerza máxima de la unión adhesiva para distancias bajas de tratamiento: 6 mm.

Tabla 49. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 6 mm y velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
6	100	450,06	8,46
	300	400,45	8,21
	700	395,45	10,59
	1000	342,70	7,02

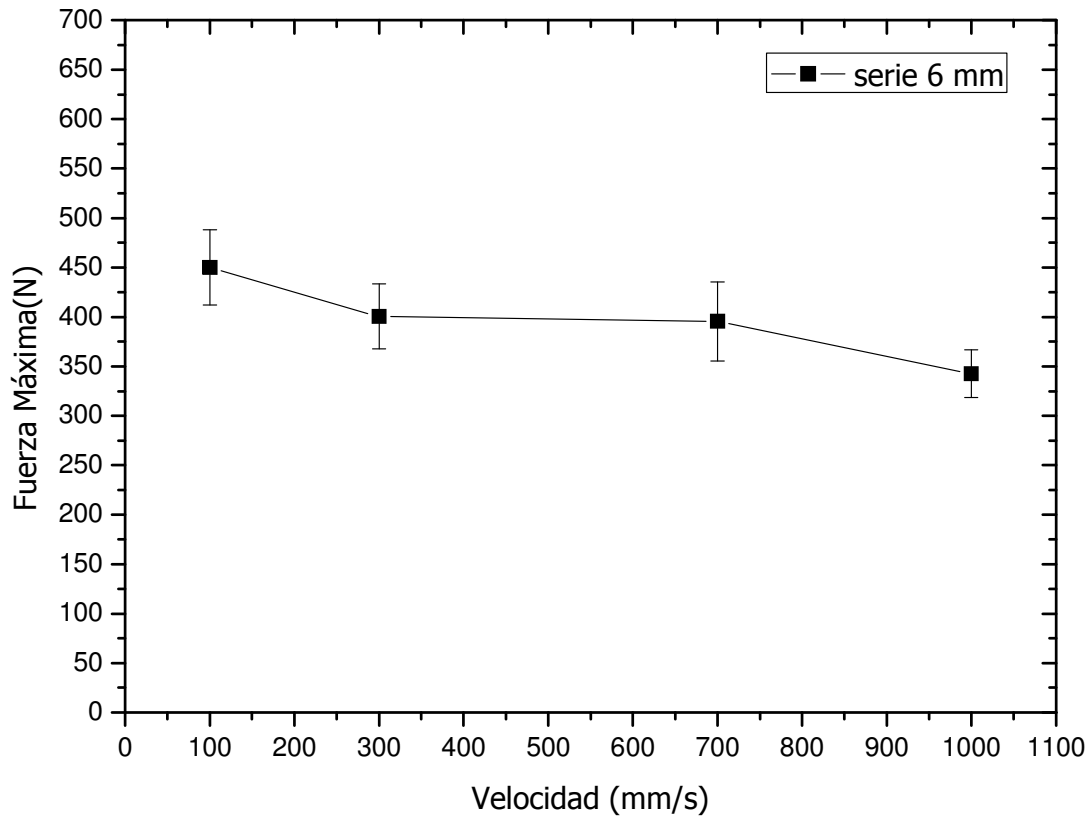


Figura 123. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 6 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En la Figura 123 que representa la variación de la fuerza máxima de adhesión en función de la velocidad de pasada, se observa cómo disminuye la fuerza máxima al aumentar la velocidad. Para velocidades lentas, 100 mm/s, se obtienen los máximos valores de adhesión, prácticamente 450,06 N frente a 150 N que presenta la muestra sin tratar lo que supone prácticamente triplicar la resistencia de la unión adhesiva. A medida que aumenta la velocidad de pasada, la resistencia disminuye debido a que en estas condiciones los mecanismos de actuación del plasma pierden efectividad. No obstante, a altas velocidades, la resistencia continúa siendo más del doble que la de la muestra sin tratar.

En la Tabla 50 se representan los valores de fuerza máxima de adhesión en cizalla obtenidos para velocidades de pasada variables a 10 mm de distancia boquilla-PLA.

Tabla 50. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 10 mm y velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad mm/s	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
10	100	505,95	8,87
	300	466,65	6,62
	700	423,55	4,59
	1000	341,73	4,74

La representación gráfica de estos valores se observa en la Figura 124. De la misma forma que en el caso anterior, las bajas velocidades de pasada permiten obtener mayores valores de la resistencia de la unión adhesiva PLA-PLA, en concreto 506 N, en comparación con los 150 N de la unión de superficies sin tratamiento. Esto supone algo más que triplicar la resistencia de adhesión, ya que en estas condiciones de tratamiento el plasma es muy efectivo. Al aumentar la velocidad de pasada, disminuyen los efectos del plasma atmosférico que se traduce en una disminución de la fuerza máxima de adhesión. No obstante aunque la velocidad sea alta, 1000 mm/s, la resistencia es superior a la de la muestra sin tratamiento, ya que alcanza 342 N frente a los 150 N iniciales.

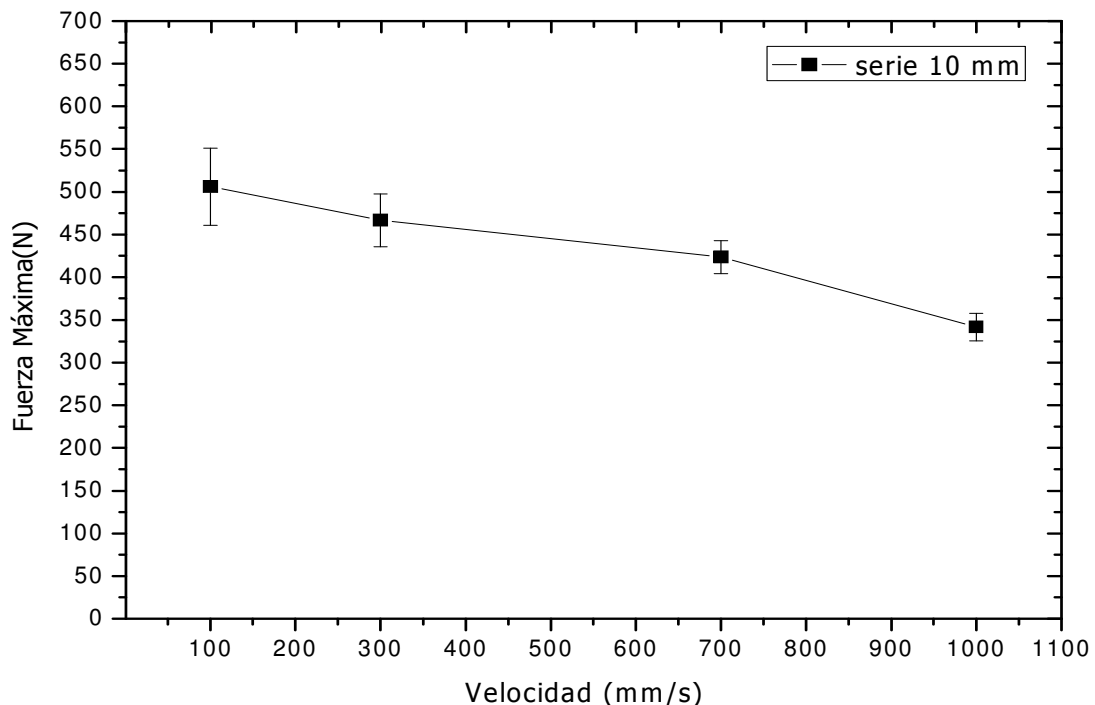


Figura 124. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 10 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s

Siguiendo el mismo planteamiento anterior, en la Tabla 51 se listan los resultados obtenidos para uniones de superficies PLA-PLA tratadas con plasma atmosférico a distintas velocidades de pasada y a una distancia de 14 mm. Estos mismos datos se representan gráficamente en la Figura 125, para analizar cómo influye la velocidad de tratamiento del plasma sobre la fuerza máxima a cizalla.

Tabla 51. Fuerza máxima obtenida del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 14 mm y velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
14	100	366,10	7,25
	300	356,65	8,74
	700	337,05	7,41
	1000	294,97	7,89

Esta serie a mayores distancias presenta la misma tendencia que en las dos anteriores. Las velocidades bajas de pasada del PLA bajo el plasma son las óptimas para mejorar la adhesión. Concretamente se alcanzan resistencias de 366 N respecto a 150 N de la unión adhesiva de las muestras sin tratamiento. Al aumentar la velocidad de pasada, se atenúan los mecanismos de actuación del plasma y su repercusión sobre la adhesión es menor. Pero aunque la velocidad de pasada sea alta, 1000 mm/s, la resistencia obtenida por cizalla es prácticamente el doble que sin tratamiento de plasma atmosférico.

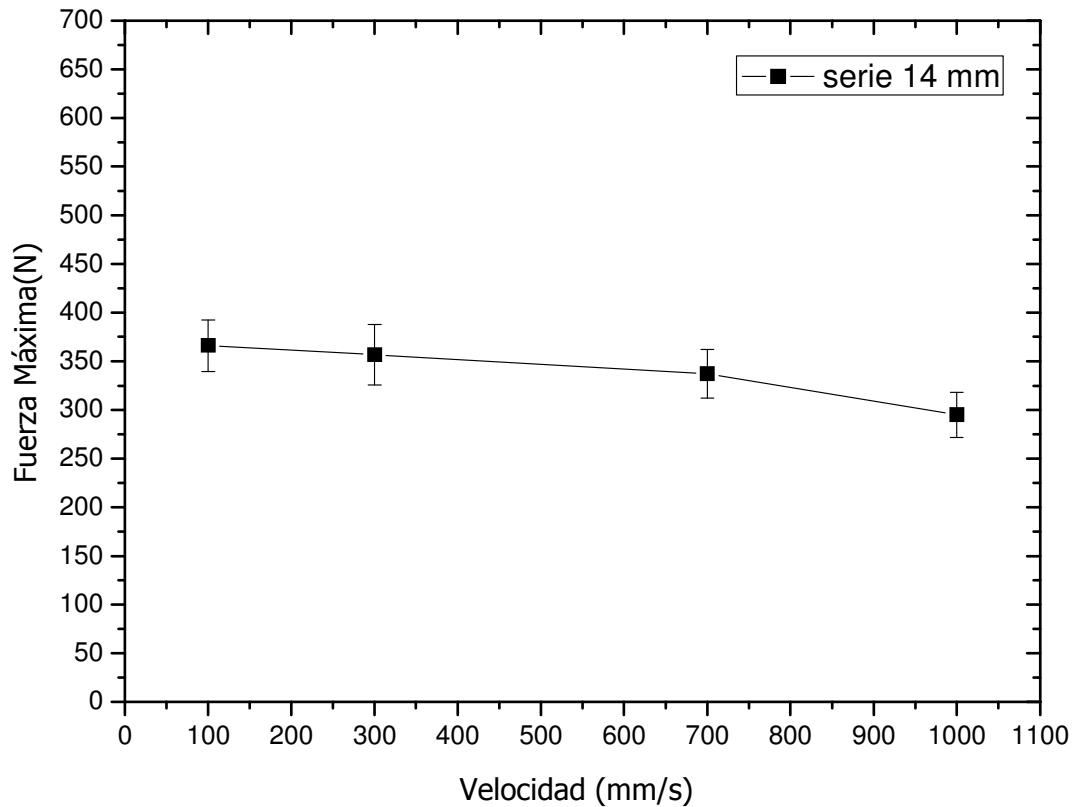


Figura 125. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 14 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Finalmente se estudia la serie tratada a 20 mm de distancia boquilla-sustrato y velocidades variables, cuyos resultados se observan en la Tabla 52 y se representan gráficamente en la Figura 126.

Tabla 52. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 20 mm y velocidad de pasada variable.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
20	100	307,85	3,47
	300	254,43	2,35
	700	186,05	4,37
	1000	150,40	6,02

A altas distancias de tratamiento, el comportamiento del sistema frente a la velocidad de pasada es el mismo. Las bajas velocidades de pasada optimizan la respuesta

resistente de la unión adhesiva a cizalla, debido que en estas condiciones de procesado los mecanismos de actuación del plasma son muy efectivos. Al aumentar la velocidad de pasada disminuyen las fuerzas máximas de adhesión. En esta última serie hay que destacar que para velocidades de pasada superiores a 300 mm/s se obtienen resistencias de la unión adhesiva similares a las de las probetas sin tratamiento superficial. Lo que indica la pérdida de efectividad del tratamiento de plasma atmosférico en estas condiciones.

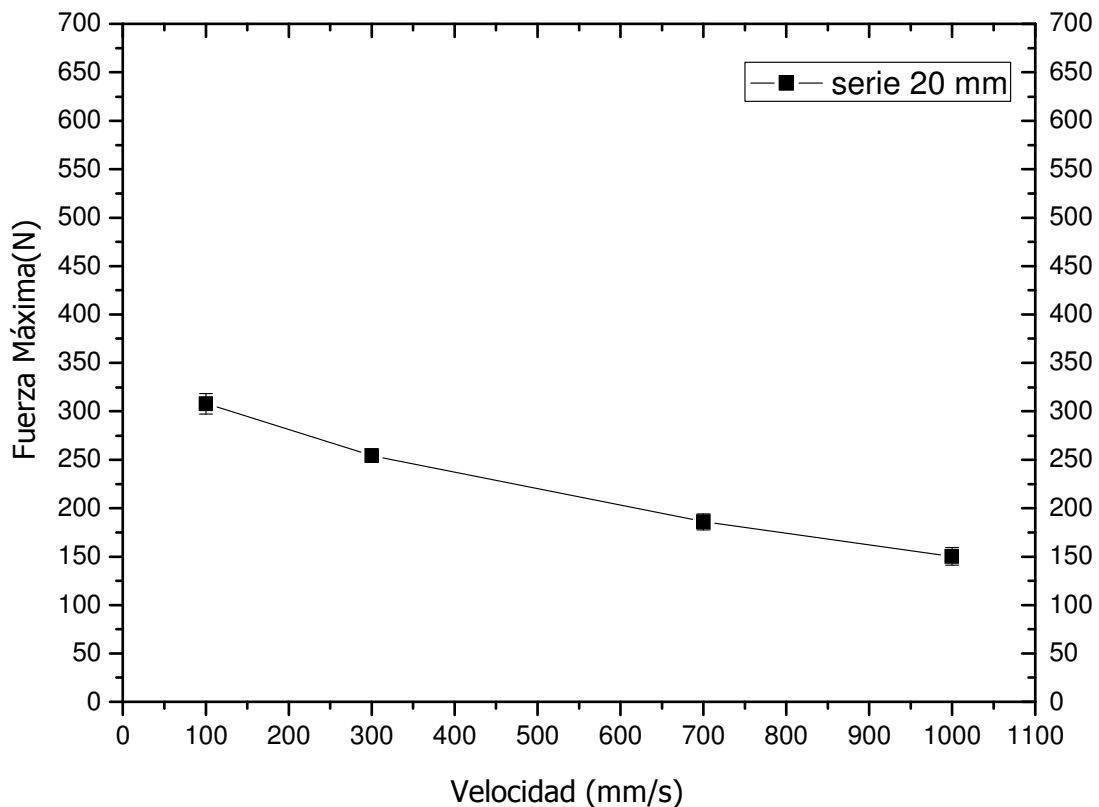


Figura 126. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 20 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

De forma comparativa, en la Figura 127, se representa la variación de la fuerza máxima a cizalla de la unión adhesiva PLA/PLA en función de la velocidad de pasada, y para las cuatro distancias tobera-sustrato estudiadas. En general, se observa como las mejores respuestas de adhesión se consiguen para bajas velocidades y/o bajas distancias de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. [Noeske, M. et al. 2004] [Sanchis, R. et al. 2008] [Balart, J. et al. 2012]

No obstante, hay que destacar cómo los valores de la fuerza máxima obtenidos para distancias de 6 mm, son inferiores a los correspondientes a mayor distancia, 10 mm.

Este efecto difiere del comportamiento esperado respecto a los parámetros de actuación del plasma atmosférico. Como se ha analizado en el apartado 1.2, estas bajas distancias entre la superficie de PLA y la tobera generadora del plasma, provocan un calentamiento importante de la superficie de PLA, alrededor de 127°C. Este calentamiento es el responsable de que los mecanismos de actuación del plasma atmosférico no se optimicen en estas condiciones de bajas distancias. El calentamiento produce una degradación en la superficie de PLA, que aunque aumenta la adhesión de forma considerable respecto al PLA sin tratamiento, no optimiza la respuesta del polímero frente a la adhesión, que sí que se consigue para distancias de 10 mm.

Los máximos valores de adhesión se consiguen para distancias tobera-sustrato de PLA de 10 mm, y para velocidades de pasada entre 100 y 300 mm/s. Para velocidades mayores el efecto del plasma atmosférico no es tan efectivo, y se pierden características de adhesión.

Estos resultados de mejora de adhesión, se corresponden con los resultados obtenidos en la cuantificación de la humectabilidad superficial, ángulos de contacto, y con el aumento de la energía superficial del PLA, para exactamente las mismas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico: 10 mm y 100-300 mm/s. [Noeske, M. et al. 2004; Thurston, R.M. et al. 2007] [Kim, J.K. et al. 2003]

Para estas condiciones óptimas de procesado, la efectividad del tratamiento de modificación superficial es máxima. Los mecanismos de actuación del plasma, analizados anteriormente, microarranque junto con la inserción de grupos polares, presentan una interesante sinergia, que da lugar al aumento de las propiedades adhesivas.

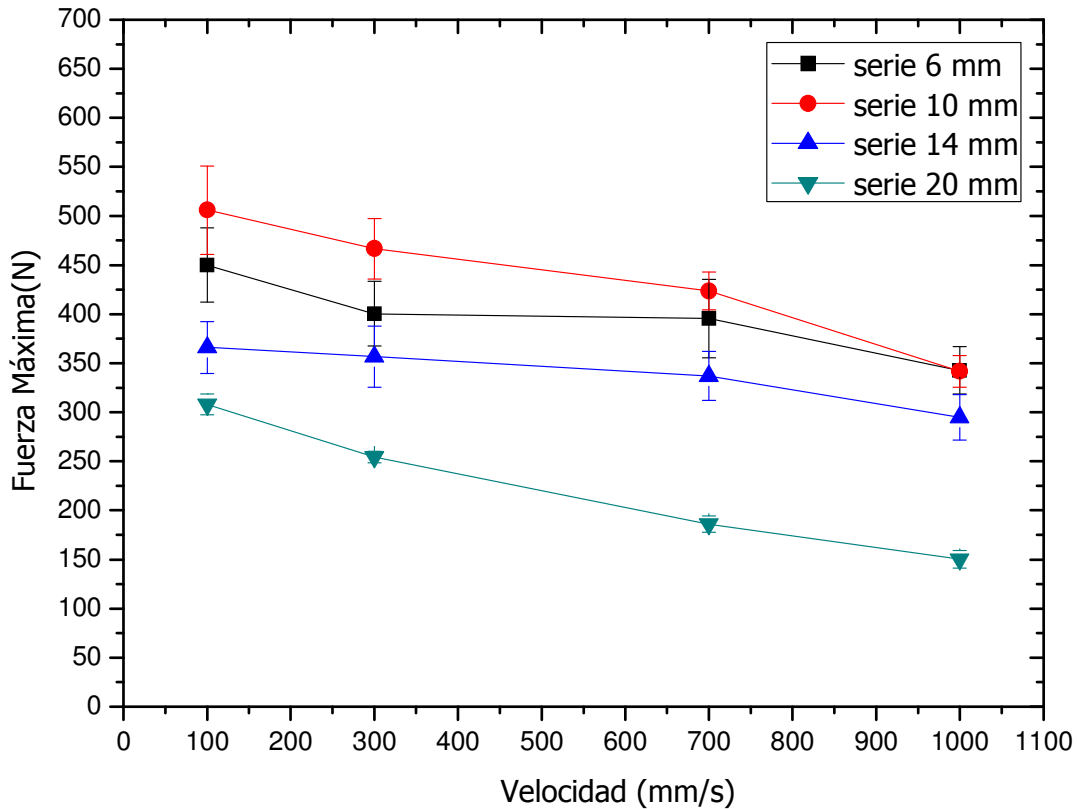


Figura 127. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a distintas distancias boquilla/sustrato 6, 10, 14 y 20 mm y velocidades distintas 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

2.3. ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA TRAS EL ENSAYO DE CIZALLA.

Para poder observar e identificar los mecanismos de adhesión en las interfases sustrato/adhesivo y poder así explicar la variación de las resistencias obtenidas, se analizan las superficies de rotura por cizalla de forma macroscópica. El aspecto visual de las muestras es diferente, lo que es indicativo de un diferente comportamiento del material en función de las condiciones en las que se le aplica el tratamiento de plasma atmosférico.

En general, se observa como la morfología de la unión adhesiva PLA/PLA tras el ensayo de cizalla va variando conforme aumenta la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, cambiando sobretodo su rugosidad. En las

muestras aparece una morfología más o menos regular. No obstante se pueden distinguir dos tipos de morfologías más concretas en la zona de fractura donde se ha colocado el adhesivo. Hay unas zonas de la superficie de fractura totalmente lisas, sin rugosidad superficial, y muy uniformes que se caracterizan por presentar toda la capa de adhesivo en una de las dos superficies de PLA de la unión. El otro tipo de morfología presenta un aspecto más irregular, con cierta rugosidad y con formación de pequeños nódulos redondeados.

Este tipo de morfologías observadas en la zona de rotura de la unión adhesiva por cizalla, están relacionadas con el tipo de rotura en adhesión. Las morfologías de tipo irregular, donde hay parte del adhesivo en las dos superficies de la probeta despegada, corresponden a una rotura de tipo cohesivo del adhesivo. Mientras que las morfologías lisas y uniformes, con todo el adhesivo en una única superficie de la probeta despegada corresponde a un fallo de tipo adhesivo. [Thurston, R.M. et al. 2007]

A la vista de los resultados obtenidos en el análisis de las superficies de rotura tras el ensayo de cizalla, la mayoría de ellas presentan fallos intermedios, es decir, mezcla de los dos tipos de morfologías, y por lo tanto parte de rotura tipo cohesiva junto con parte de tipo adhesiva. En ninguno de los casos estudiados se ha obtenido rotura por fallo de sustrato.

En el análisis experimental de este estudio morfológico es algo complejo debido a que el adhesivo empleado es incoloro, por lo que hay muy poco contraste en lo que a color se refiere. Además el PLA de la lámina de sustrato también es prácticamente transparente, lo que dificulta este análisis. En la Figura 128 se representa un modelo gráfico de las imágenes macroscópicas que se recogen a continuación, y que resume las zonas de fractura de las muestras.

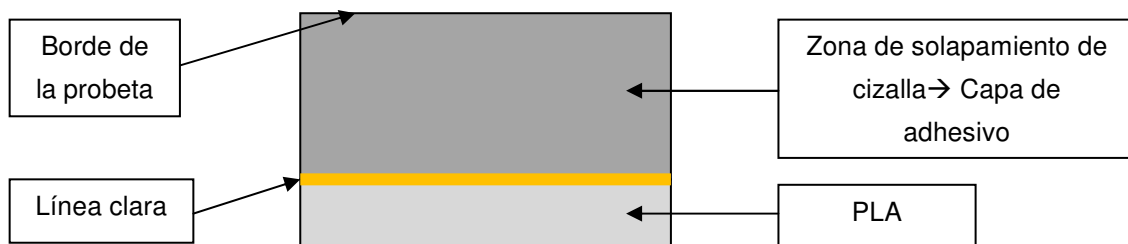


Figura 128. Modelo gráfico de las zonas de fractura.

En la Figura 129, se muestra la imagen macroscópica de la superficie de las muestras tratadas a un distancia boquilla/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s).

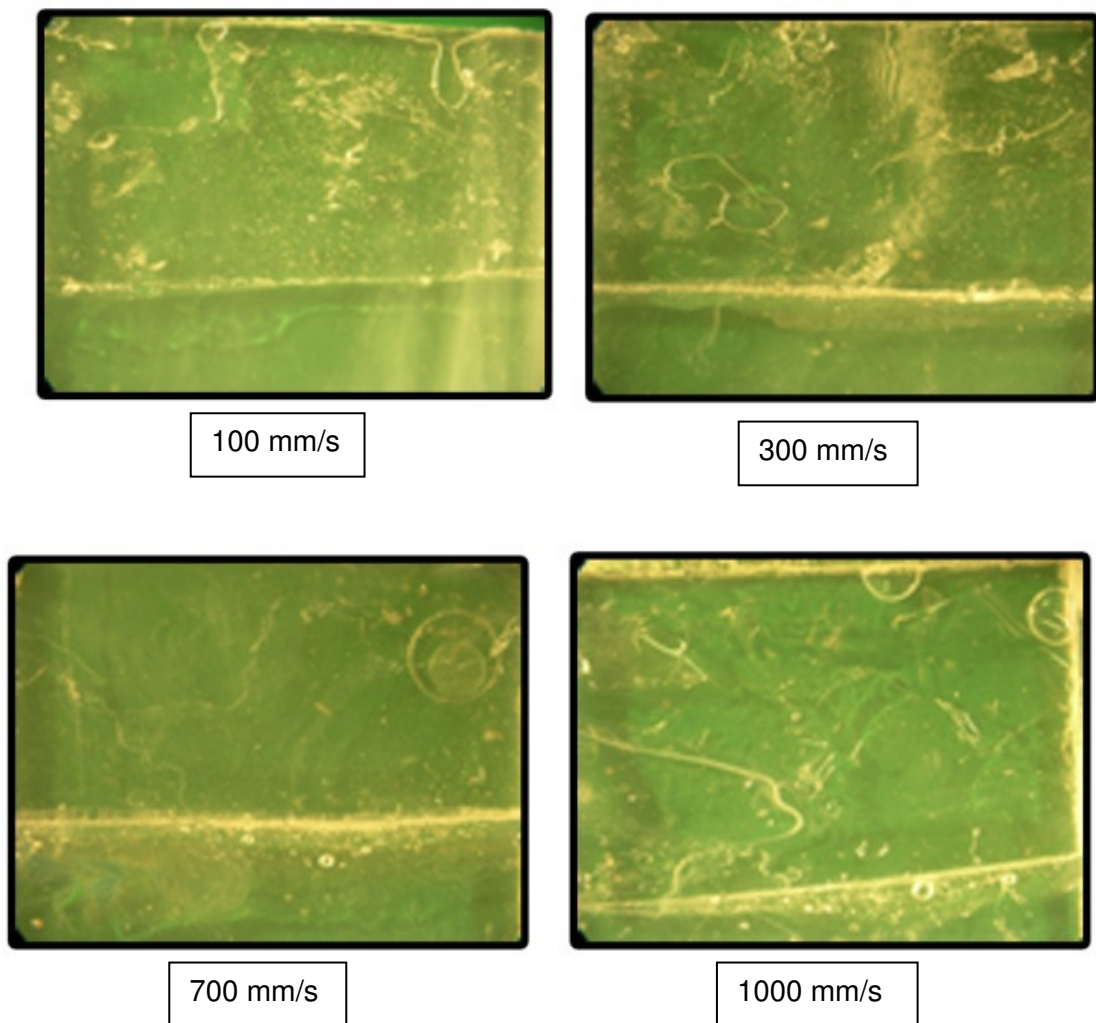


Figura 129. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 6 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En las dos primeras muestras, a velocidades bajas, 100 y 300 mm/s se observa una morfología poco uniforme, de tipo irregular, con cierta rugosidad en la zona donde se produce el despegue de la unión adhesiva del propio adhesivo. Hay que tener en cuenta que hay parte del adhesivo en las dos superficies de la unión. Las zonas más rugosas presentan la formación de nódulos o “burbujas” con zonas redondeadas que se producen durante la rotura de la unión adhesiva. Este tipo de aspecto morfológico de la sección de rotura corresponde al tipo de rotura cohesiva del adhesivo que aporta una buena adhesión de las muestras. Las muestras tratadas con plasma a 700 y 1000 mm/s, presentan una superficie de rotura en la que aparecen dos tipos de morfología:

lisa y uniforme, junto con la irregular y rugosa. Las zonas lisas y sin defectos, se caracterizan por presentar el adhesivo sólo en una de las superficies de las láminas unidas en la adhesión. Este tipo de fallo adhesivo es indicativo de menor adherencia. Hay que tener en cuenta que este tipo de morfología corrobora el dato obtenido en el apartado anterior para la fuerza máxima de la unión adhesiva que estaba en torno a los 370 N, frente a los [450-400 N] para el caso de baja velocidad de pasada [100-300 mm/s] con morfologías típicas de fallo tipo cohesivo.

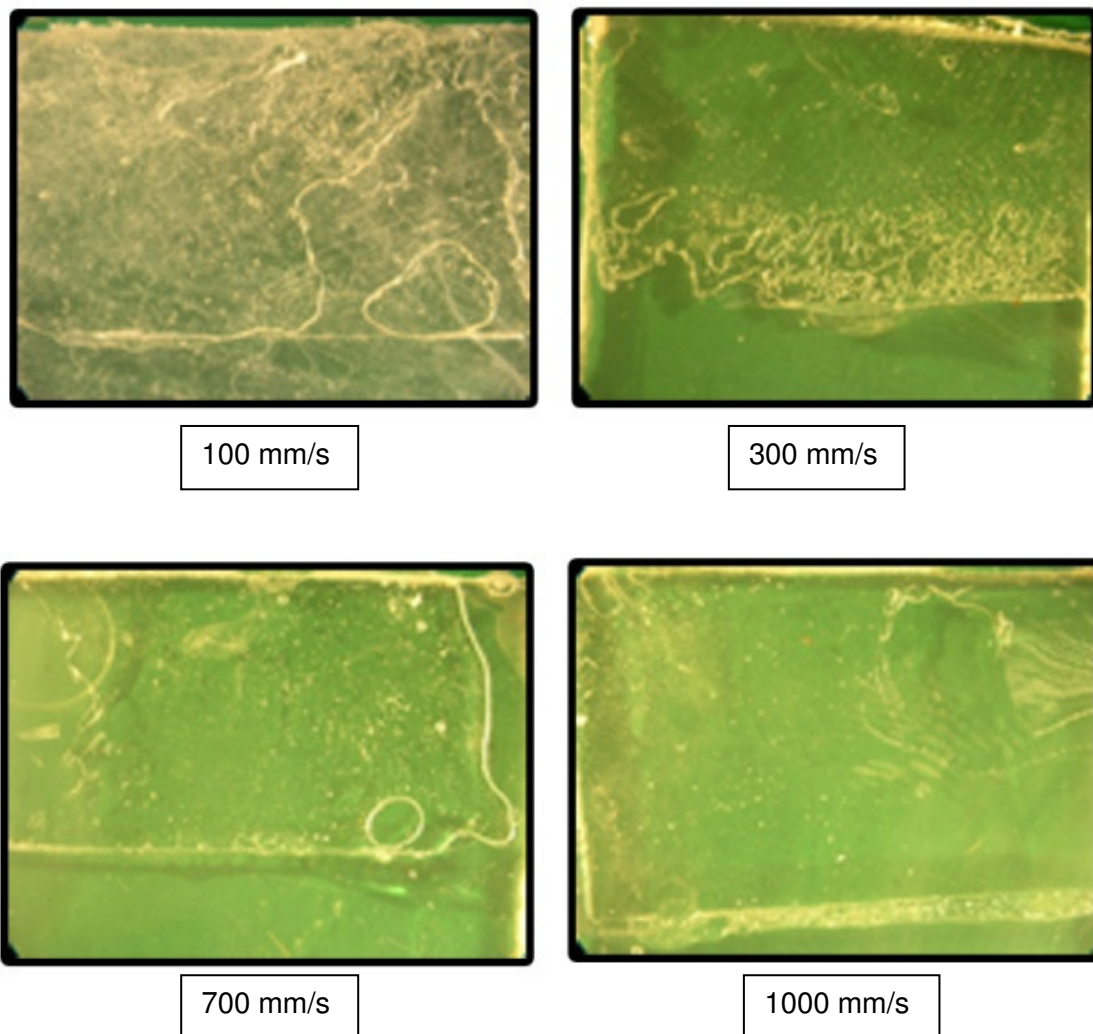


Figura 130. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 10 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Las tres primeras imágenes, se caracterizan por presentar morfologías superficiales bastante irregulares. Hay mezcla de morfologías lisa y rugosas, pero predomina la

irregular abarcando más área de la superficie de rotura. Comparándolas físicamente con la serie anterior, estas presentan más rugosidad, mayor formación de nódulos redondeados, y presencia de adhesivo en las dos superficies de la unión. A diferencia de las anteriores, la muestra correspondiente a 1000 mm/s de velocidad de tratamiento, tiene un aspecto liso y homogéneo típico de una rotura de tipo adhesivo. A la vista de los resultados numéricos del apartado anterior, se comprueba cómo las morfologías heterogéneas, con rugosidad, correspondientes a fallo cohesivo de la unión adhesiva presentan los mayores valores de fuerza máxima, superiores a 450 N, mientras que las morfologías lisas y uniformes indican baja adherencia, con valores de fuerza máxima por debajo de 350 N.

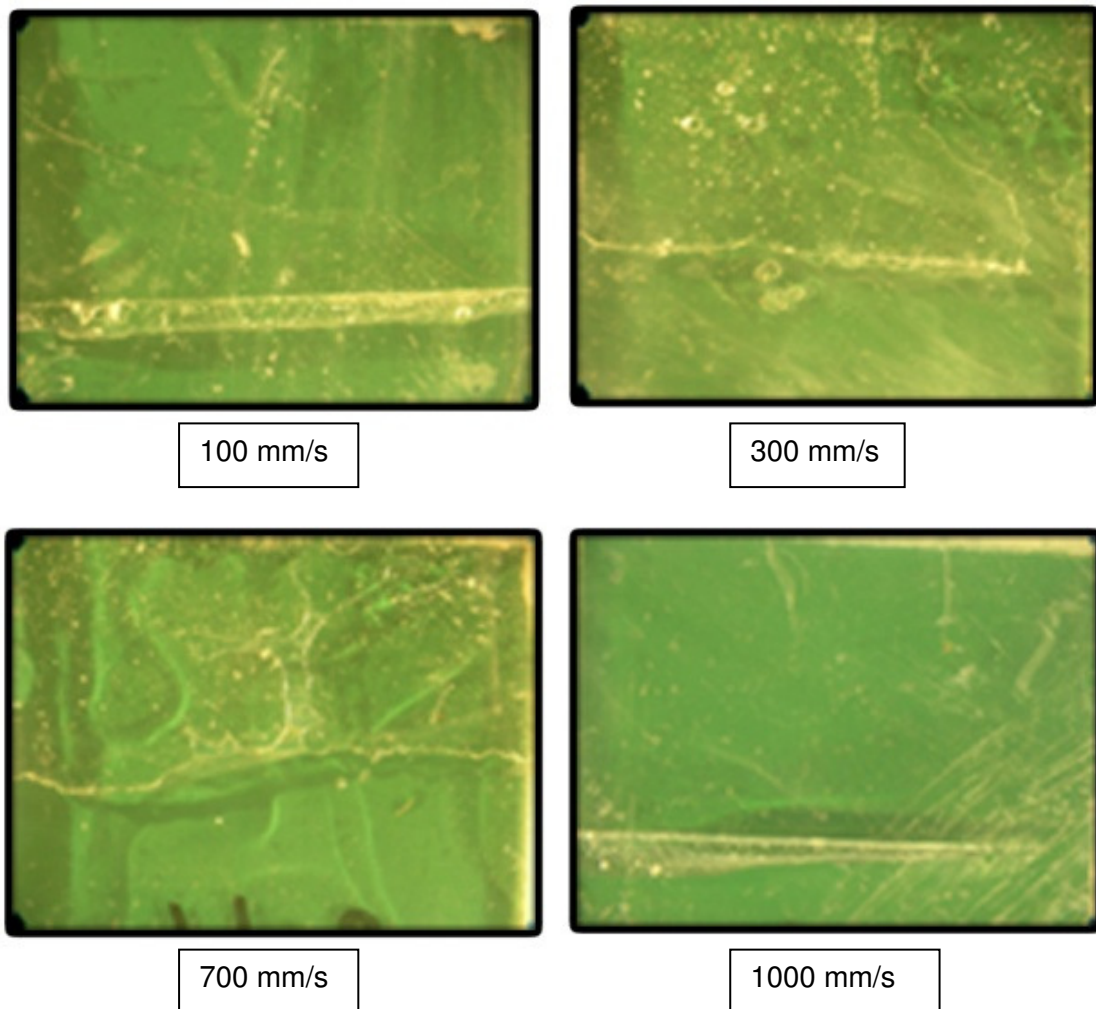


Figura 131. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 14 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En la Figura 131, se muestra la imagen macroscópica de la superficie de las muestras tratadas a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s).

Esta serie de imágenes presentan para bajas velocidades de paso, morfologías mixtas, pero con muy poca superficie de tipo rugoso. Esto indica que prevalece más el fallo del tipo adhesivo, de ahí que los valores de fuerza máxima estén alrededor de 360 N. Para altas velocidades de paso, el aspecto morfológico es prácticamente todo liso y uniforme. Al aumentar las distancias entre la superficie del PLA y la tobera generadora de plasma, se atenúan los mecanismos de éste que favorecían la mejora de la adhesión de la superficie tratada.

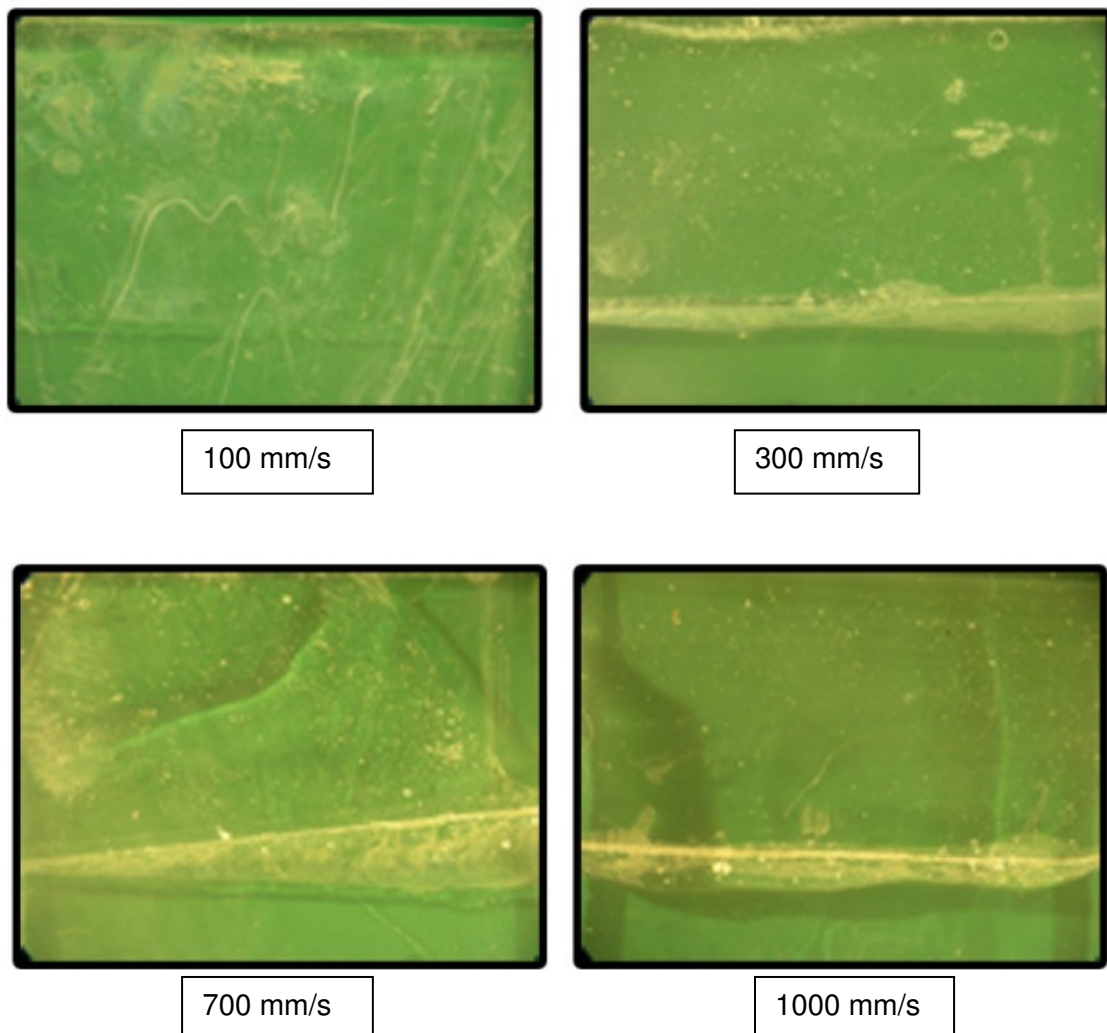


Figura 132. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 20 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

Si se comparan las imágenes de la Figura 132, tratadas con plasma atmosférico a una distancia de 20 mm con el resto de distancias, se observan que las muestras son muy lisas y homogéneas sin presencia de morfologías rugosas. Esto es debido a que el plasma no interactúa de la misma forma a distancias bajas que a grandes distancias. Hay que destacar que para estas condiciones tan poco efectivas del tratamiento del plasma atmosférico, los valores de la fuerza máxima de unión adhesiva por cizalla son similares, en orden de magnitud, a los obtenidos en la muestra sin tratamiento. En todas las superficies de rotura analizadas en esta serie, prácticamente todo el adhesivo quedaba en una sola de las superficies de la unión PLA/PLA ensayada en cizalla.

Debido a la complejidad de este análisis morfológico del aspecto macroscópico de las roturas de las uniones adhesivas, por la transparencia del PLA y del adhesivo, se complementa con el microscopio electrónico de barrido.

En el estudio macroscópico de las superficies de rotura de las uniones adhesivas PLA-PLA tras el ensayo de cizalla ha permitido identificar dos tipos de morfologías características: una primera de aspecto liso, homogéneo y uniforme; y una segunda más irregular y con aspecto rugoso. Mediante la técnica experimental de microscopía electrónica se pretende resolver con mayor detalle estos tipos de morfologías, su aspecto y sus características topográficas. [Thurston, R.M. et al. 2007] [Balart, J. et al. 2012]

La Figura 133 muestra varias micrografías correspondientes al primer tipo de morfología lisa y uniforme. Se han tomado imágenes representativas sobre probetas experimentales, ya que este tipo de morfología es igual en las superficies de rotura por cizalla en las que se forma, y no depende de las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. La variación de estas condiciones de proceso sólo influye en la cantidad de superficie de rotura que cubre la morfología lisa o la morfología rugosa, como se ha visto anteriormente, y consecuentemente en la respuesta resistente de la unión adhesiva.

En la figura inferior se observan dos zonas al azar correspondientes a la morfología lisa tomadas a 500 y 1000 aumentos las dos. Estas imágenes ponen de manifiesto la uniformidad del aspecto superficial de la zona de rotura de la unión adhesiva. Es totalmente liso, uniforme, homogéneo, sin ninguna característica representativa. Esta morfología es debida a una rotura por fallo adhesivo, la capa de adhesivo tras la rotura se queda toda en una única de las superficies de PLA de la probeta ensayada. Puesto que las láminas de PLA se han obtenido por inyección en un molde acabado espejo, la capa de adhesivo “copia” esta superficie y da lugar a esa uniformidad observada.

Este tipo de morfologías se encuentran principalmente y ocupando toda la superficie de rotura, en las probetas de adhesión con bajo comportamiento resistente en la unión. El adhesivo, literalmente se despega presentando muy poca resistencia.

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

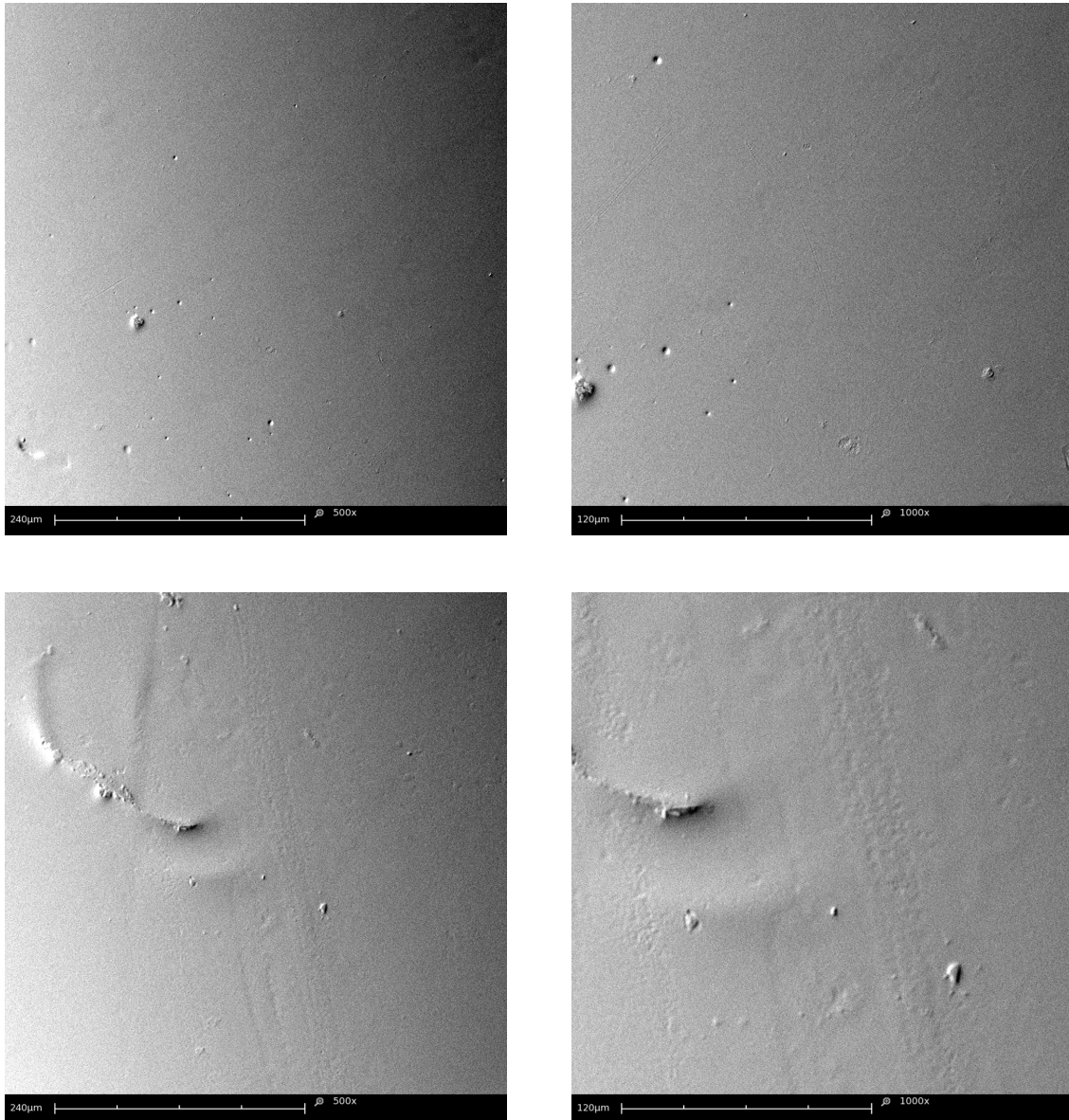
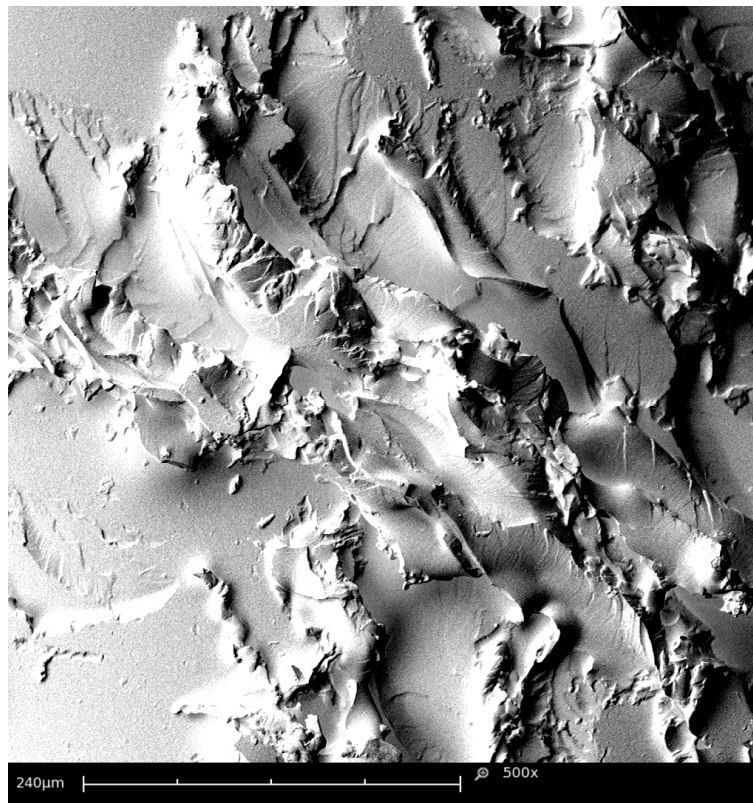


Figura 133. Micrografías con morfología lisa y uniforme (500x, 1000x, 1500x).

El segundo tipo de morfologías definido en el análisis macroscópico anterior es la denominada morfología rugosa. De la misma forma que en el estudio de la morfología

lisa, se toma algunas micrografías representativas de este tipo de superficies para analizar con detalle sus características principales.

En la Figura 134 se observa a 500, 1000 y 1500 aumentos cómo es la topografía abrupta de este tipo de morfologías. El aspecto superficial es altamente rugoso, sin uniformidad y con una marcada irregularidad. La misma superficie a mayores aumentos pone de manifiesto que esta densa rugosidad es producida por la formación de crestas y valles en la capa del adhesivo. La formación de crestas es típica de roturas frágiles en materiales de naturaleza polimérica, y en este caso del adhesivo biodegradable utilizado. Durante el ensayo de cizalla se produce la rotura física de la capa de adhesivo, o lo que es lo mismo, rotura de tipo cohesivo. Debido a la naturaleza del mismo, no se observan zonas de deformación plástica, toda la superficie presenta alta densidad de crestas que se forman por el crecimiento de microgrietas que en su avance forman estas topografías tan agrestes. Hay que tener en cuenta que este tipo de morfologías corresponden a roturas por cizalla con altos valores en la fuerza de adhesión cuantificada en el apartado anterior.



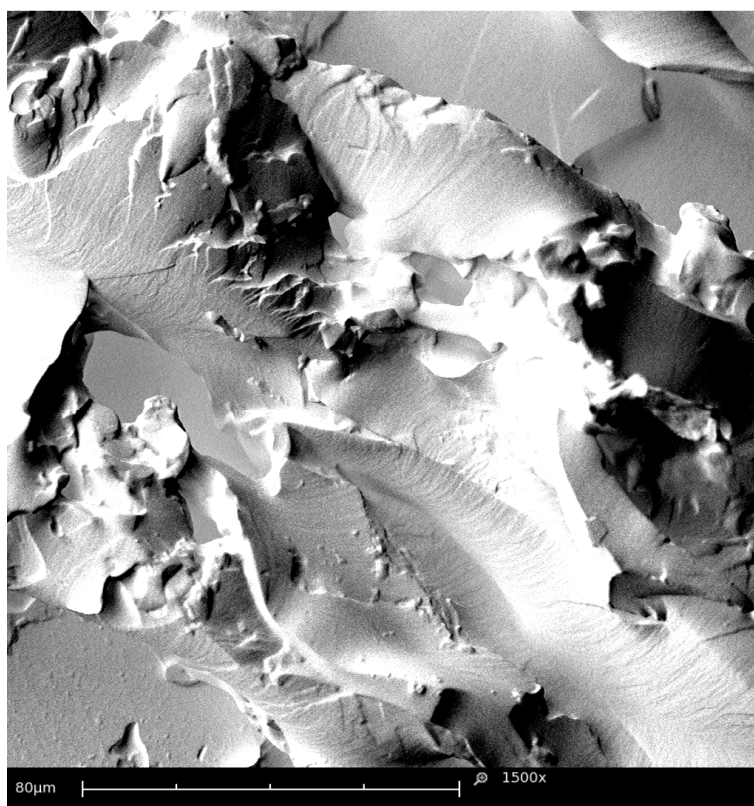
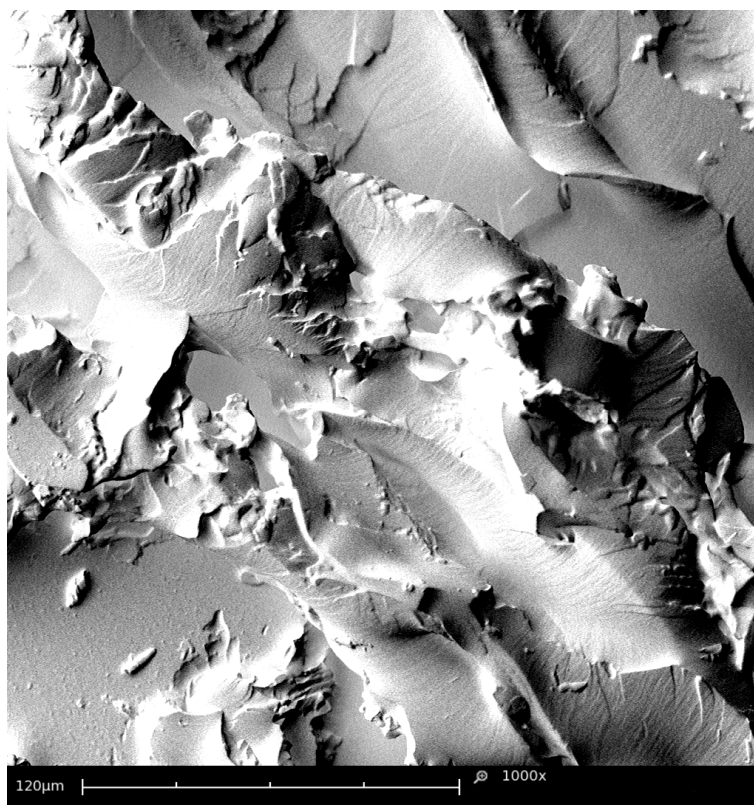
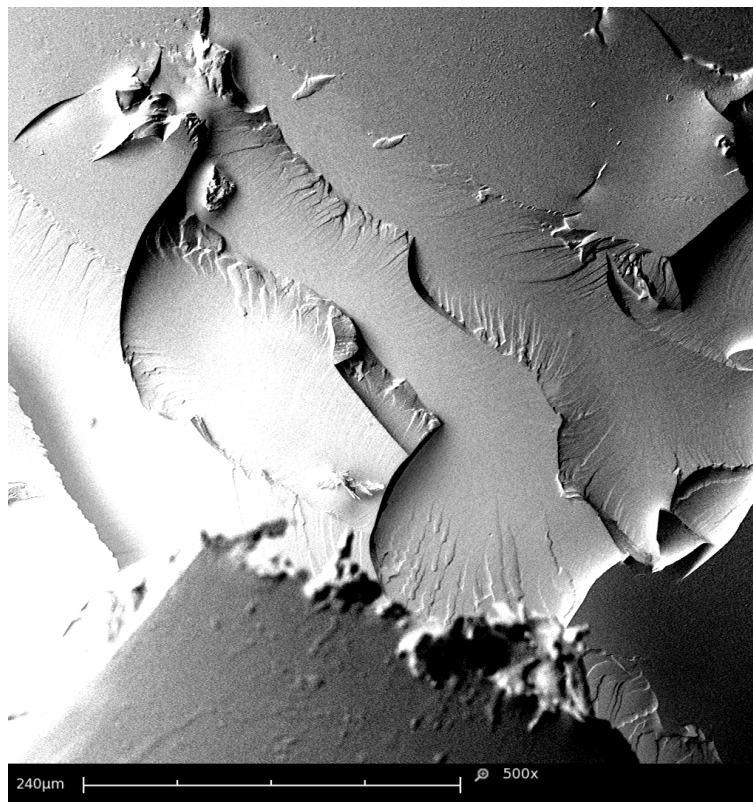


Figura134. Micrografías con morfología rugosa (500x, 1000x, 1500x).

En las Figura134 y Figura 135 se observa con detalle otra zona correspondiente a morfología rugosa. Estas micrografías se caracterizan por la presencia de crestas agudas, indicativas de la rotura de tipo frágil del adhesivo. Los vértices tan acentuados indican que no hay deslizamiento o deformación plástica del material. Este tipo de topografía corresponde a fallo de tipo cohesivo del adhesivo empleado.

La formación y avance de microgrietas durante el proceso de rotura provoca la creación de topografías superficiales con pequeñas crestas con formas de olas. El crecimiento casi paralelo de estas crestas es el responsable de la rugosidad observada en este tipo de superficies de rotura como se puede observar, a distintos aumentos, en las micrografías de la Figura 136.



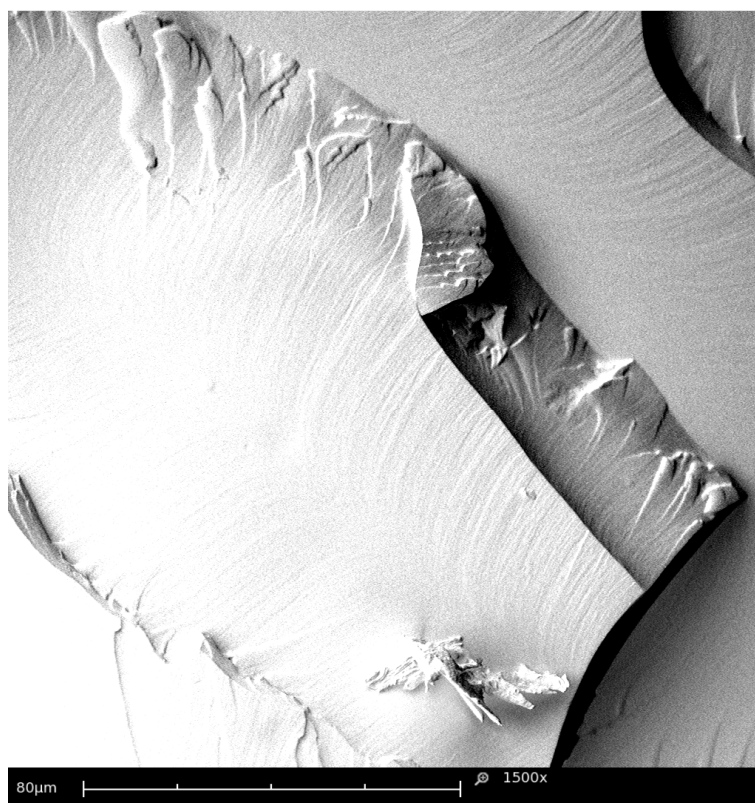
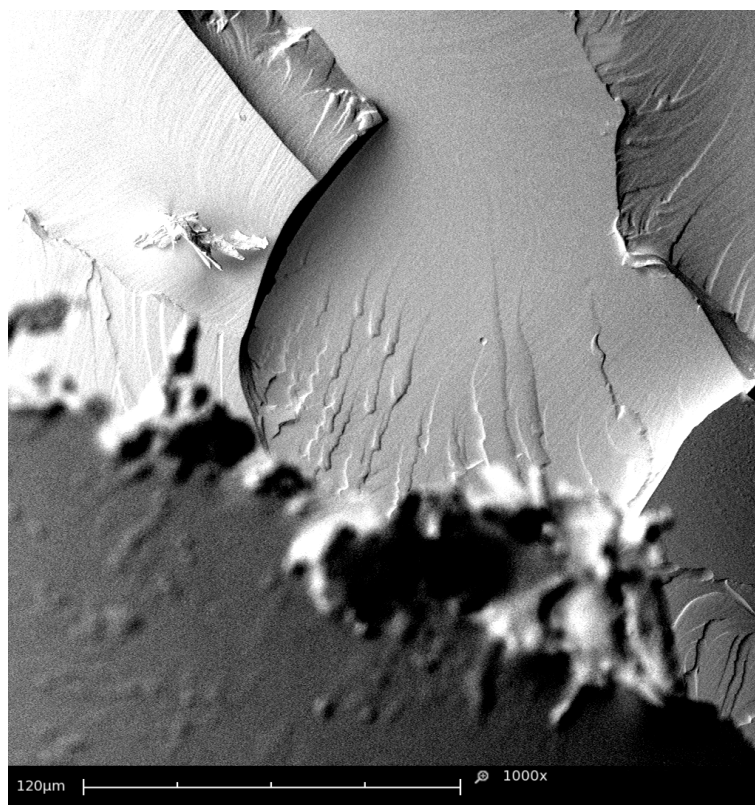
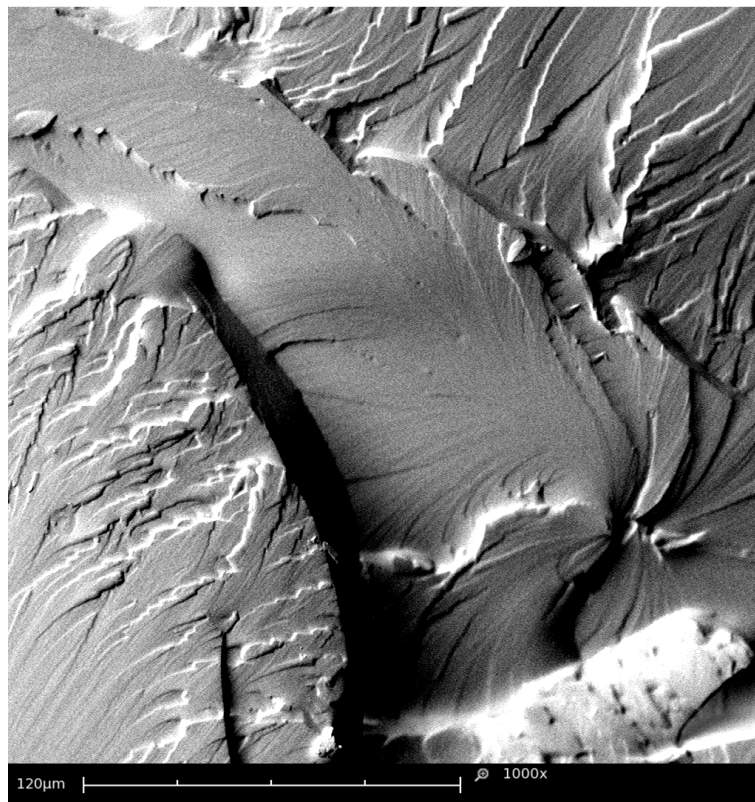
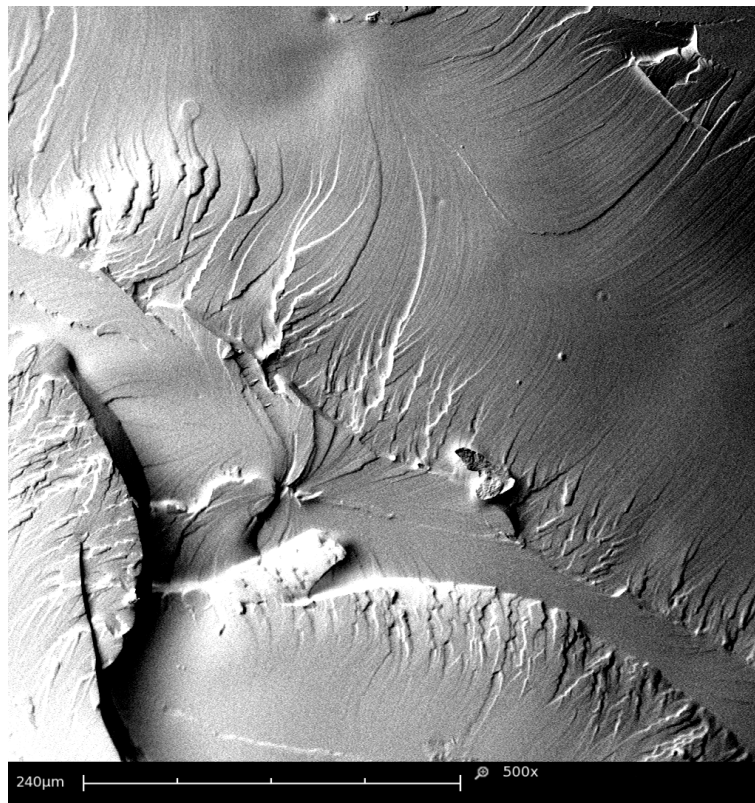


Figura 135. Micrografías con morfología rugosa. (500x, 1000x, 1500x).



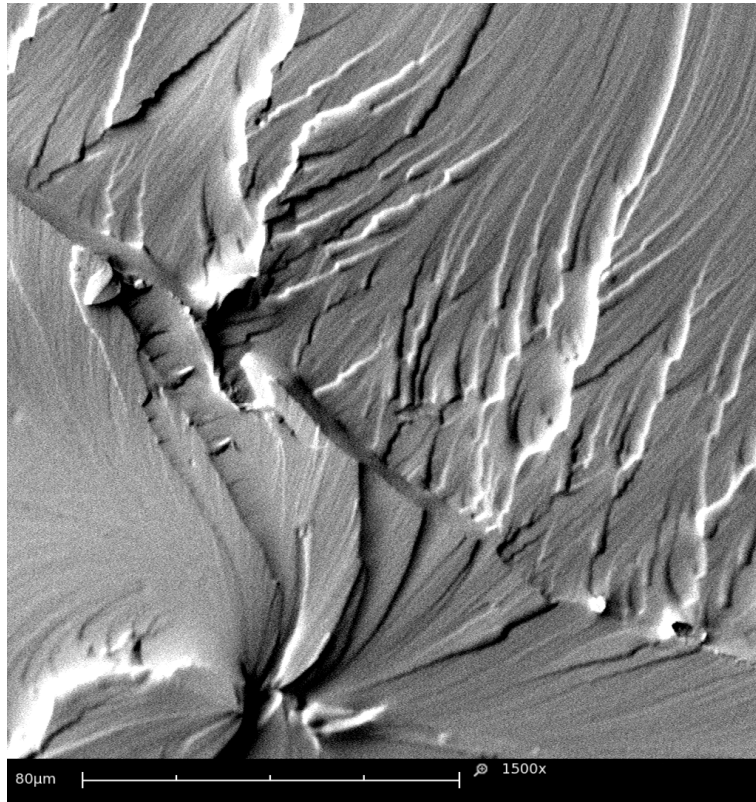
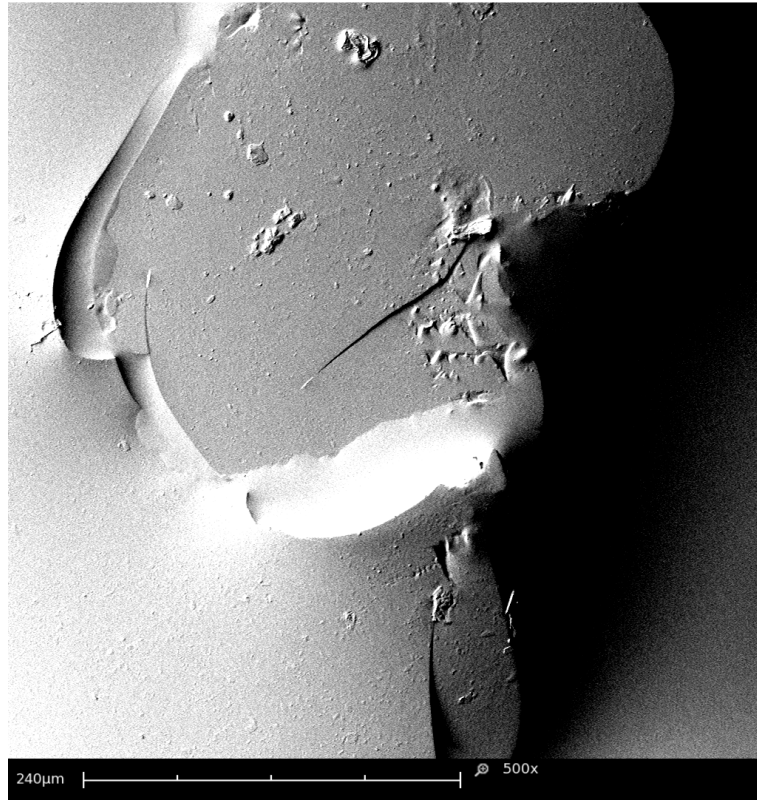
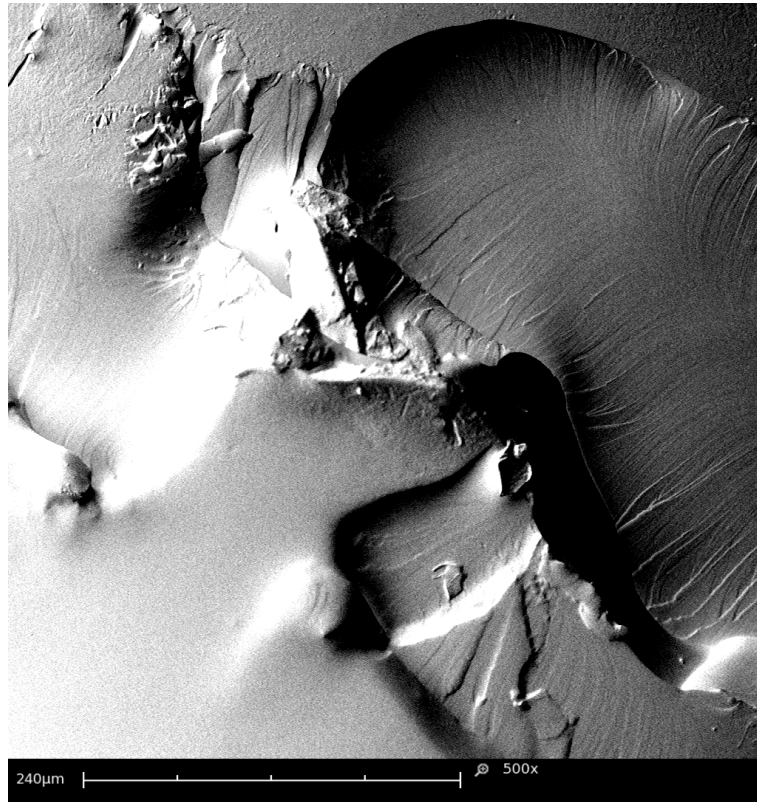


Figura 136. Micrografías, ejemplo de otra zona con morfología rugosa (500x, 1000x, 1500x).

Durante el análisis macroscópico de las superficies de rotura se observan, dentro de la morfología rugosa, algunas zonas con formas redondeadas como nódulos o parecidas a “burbujas”. Los altos aumentos y el poder de resolución de la microscopía electrónica de barrido, permite identificarlos con detalle. En la Figura 137 se pueden observar algunos ejemplos de este tipo de formaciones especiales observadas en las morfologías rugosas. La zona de rotura de la capa de adhesivo biodegradable, da lugar a estas formaciones de bordes redondeados. De la misma forma que se ha visto anteriormente, corresponde a un comportamiento frágil, en este caso del adhesivo, que provoca el “despegue” de parte del mismo, o fallo cohesivo.



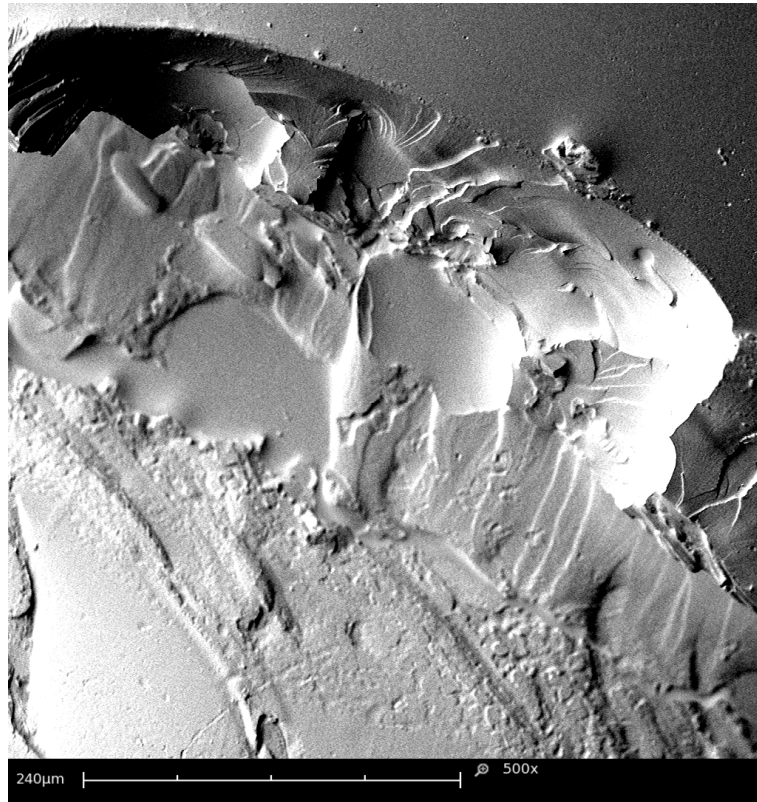
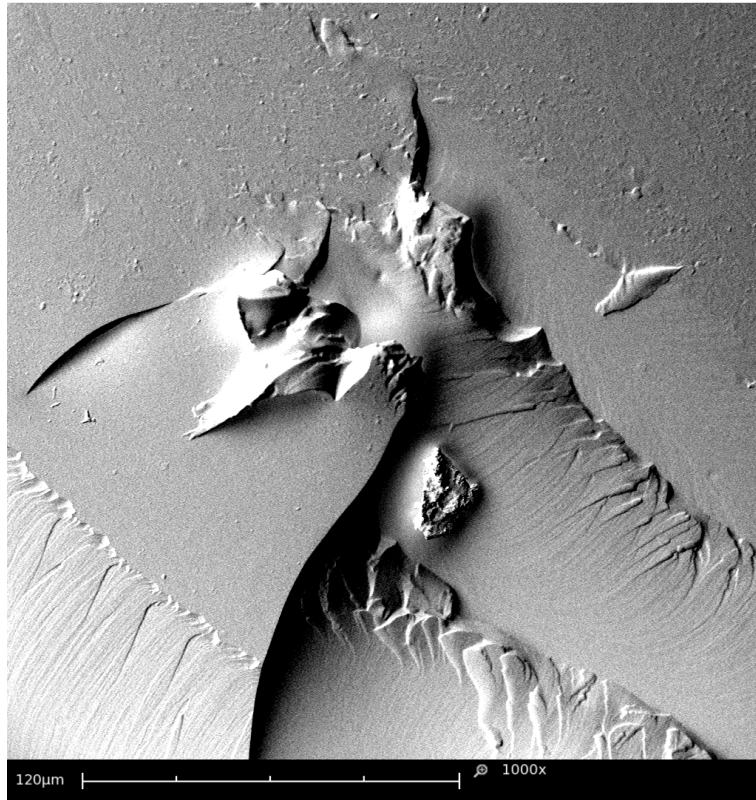
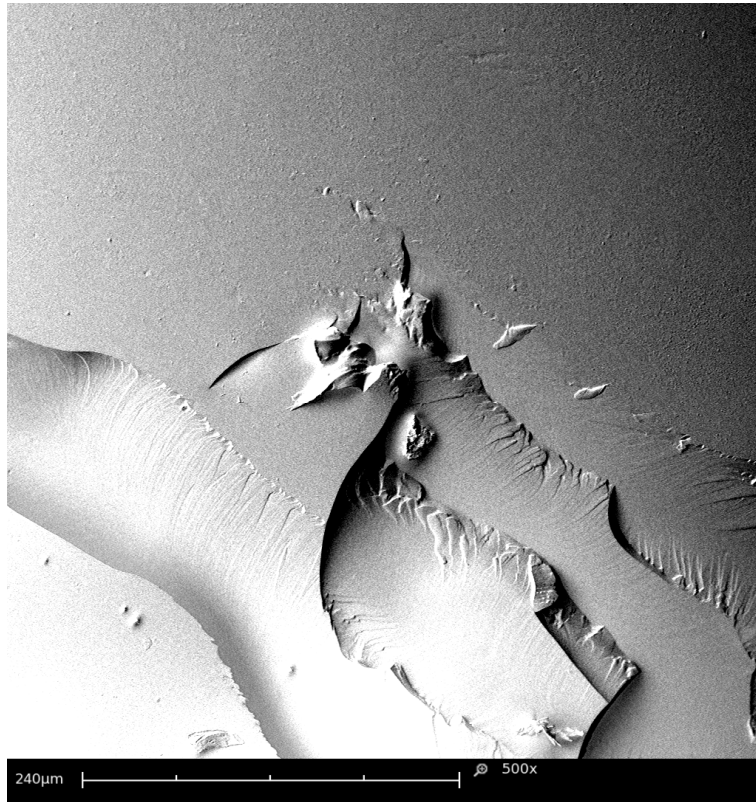


Figura 137. Micrografías del detalle de los nódulos en la morfología rugosa.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, los dos tipos de morfologías identificados: lisa y rugosa, están presentes conjuntamente en la mayoría de las superficies de rotura de las uniones adhesivas analizadas. Una vez estudiadas por separado cada una de ellas, en las imágenes siguientes se muestran algunos ejemplos de las zonas de la rotura de la unión PLA/PLA donde coexisten ambas. En la Figura 138, se observan las micrografías obtenidas a distintos aumentos de este tipo de topografías conjuntas. Sobre todo a 500 aumentos, se ven perfectamente los dos tipos de formaciones superficiales: las zonas lisas, indicativas de baja adhesión, y las zonas rugosas, indicativas de mejora de la adhesión superficial.



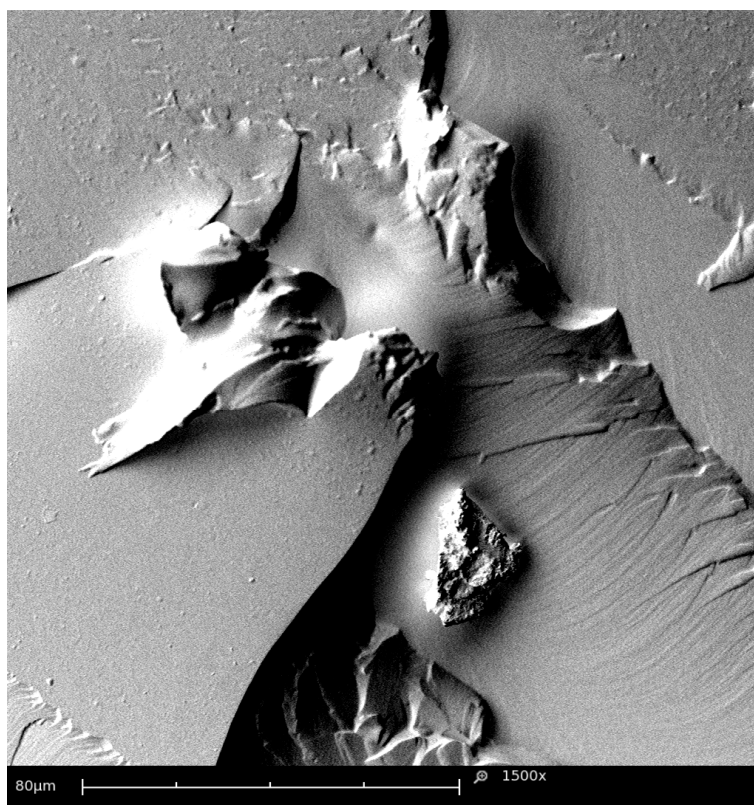
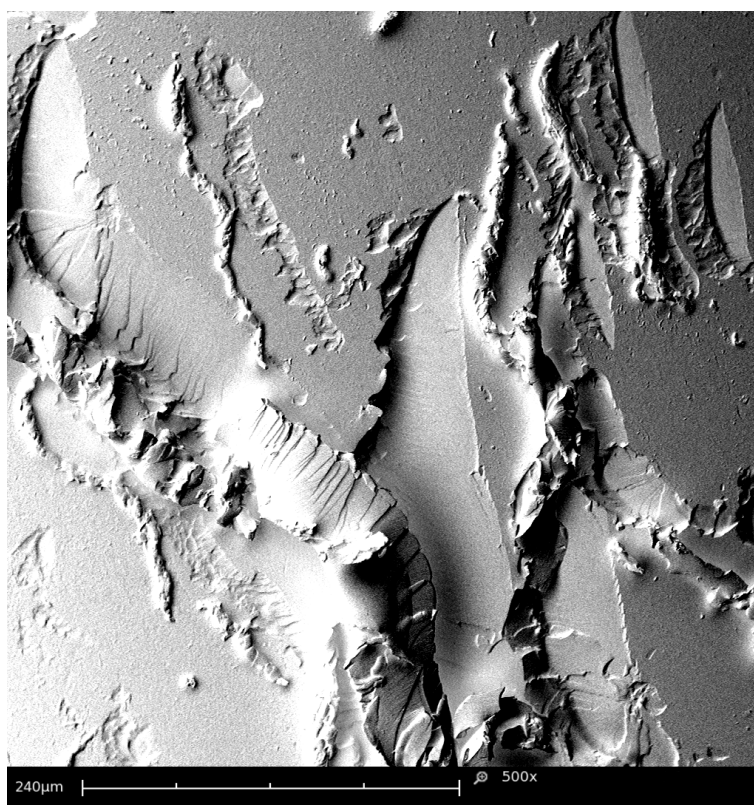


Figura 138. Ejemplo 1 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.



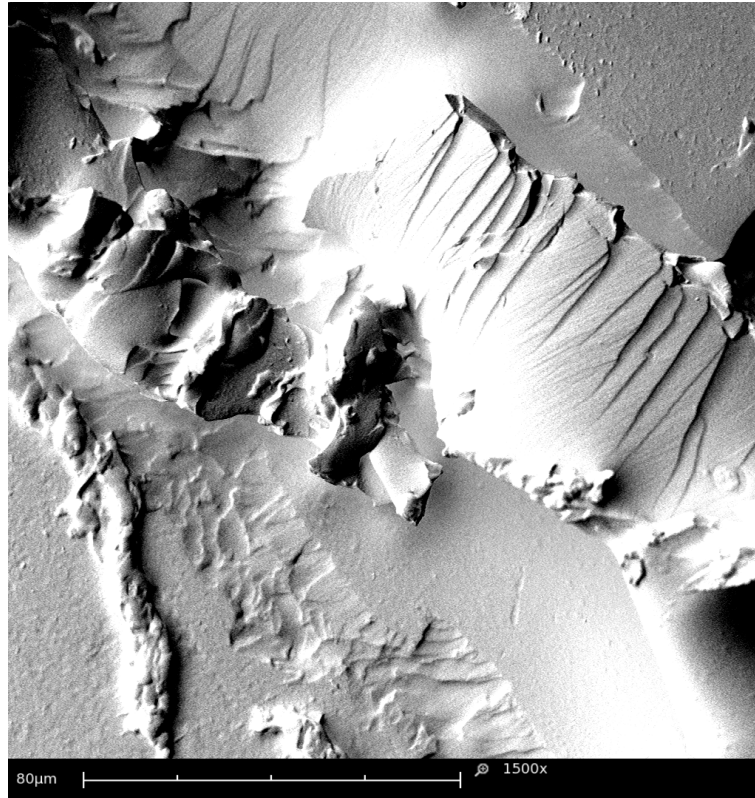
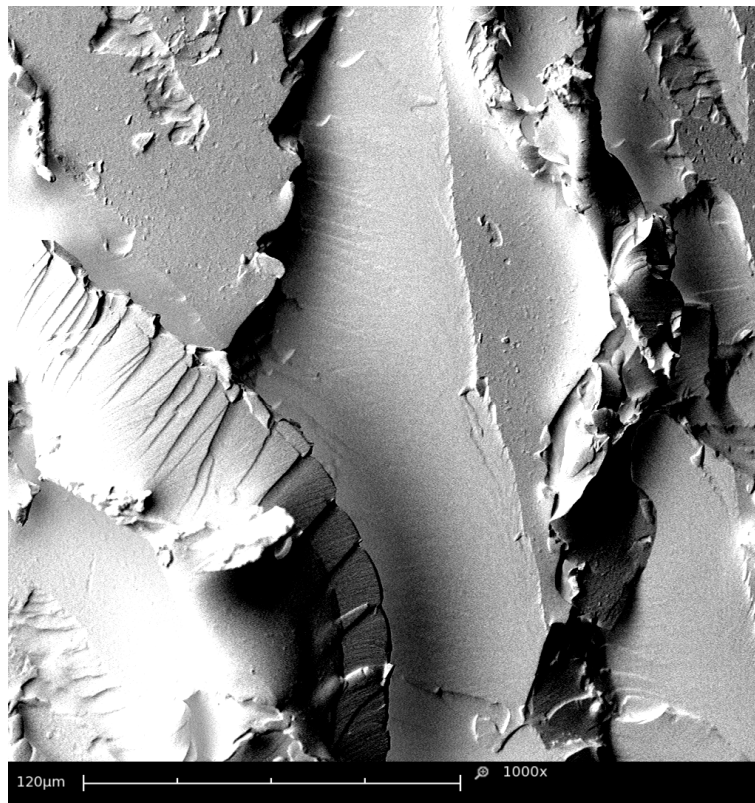
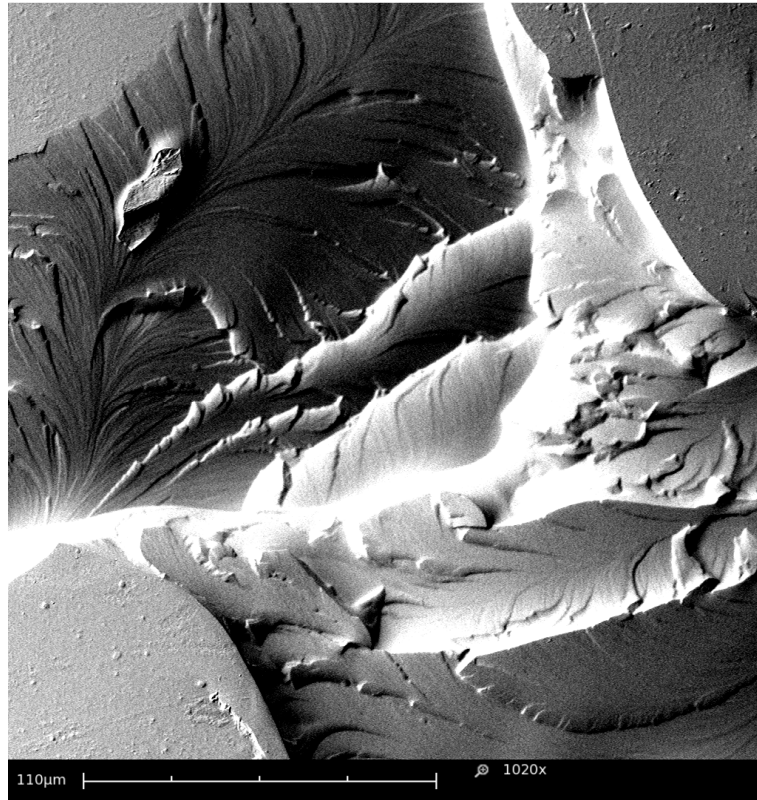
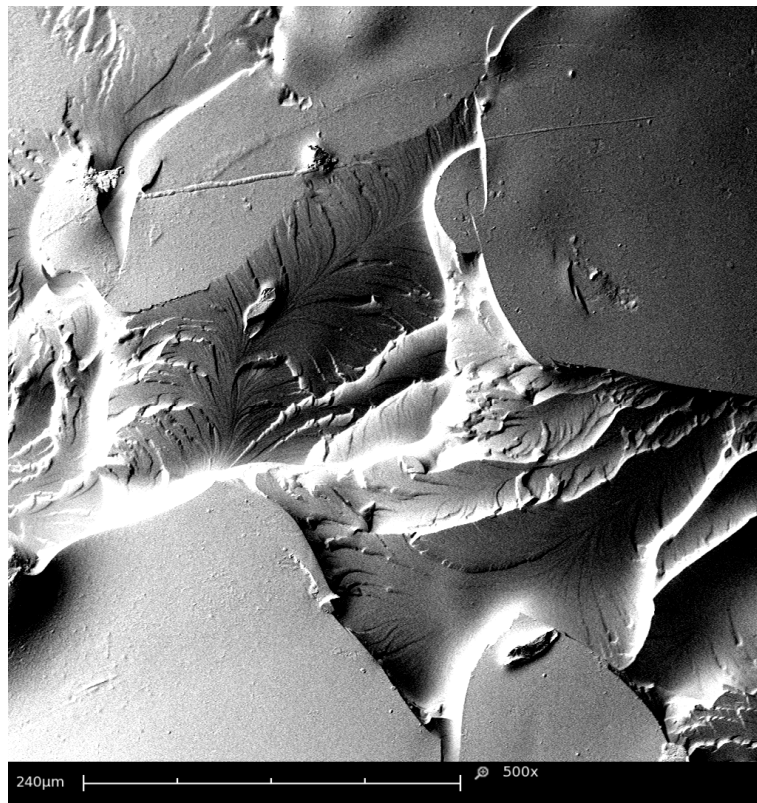


Figura 139. Ejemplo 2 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.



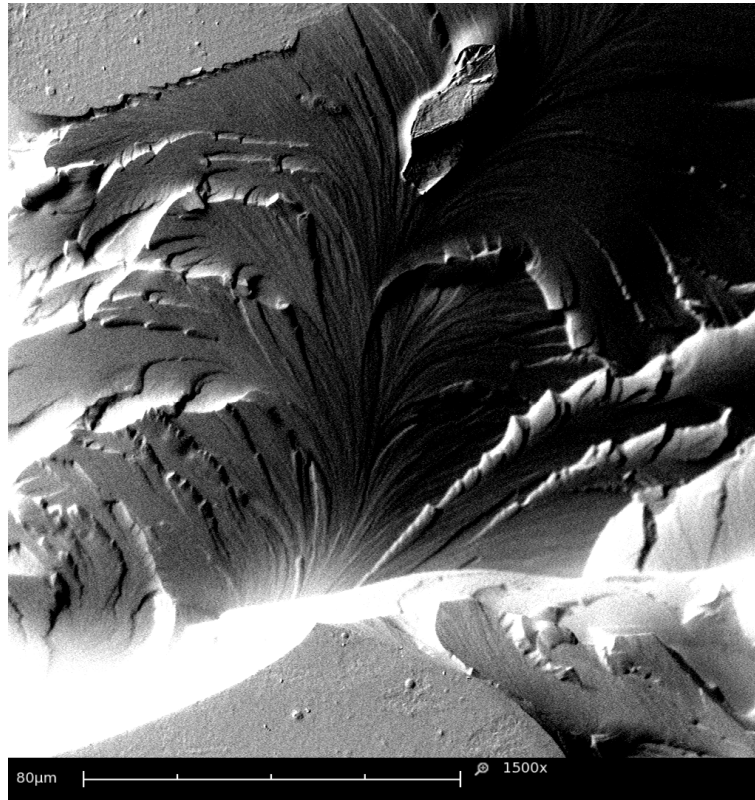
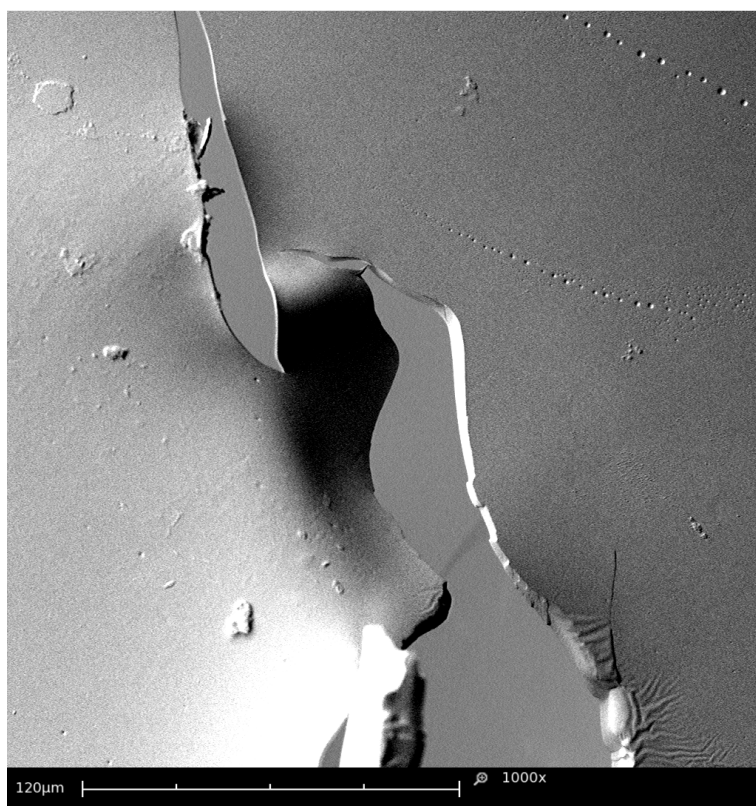
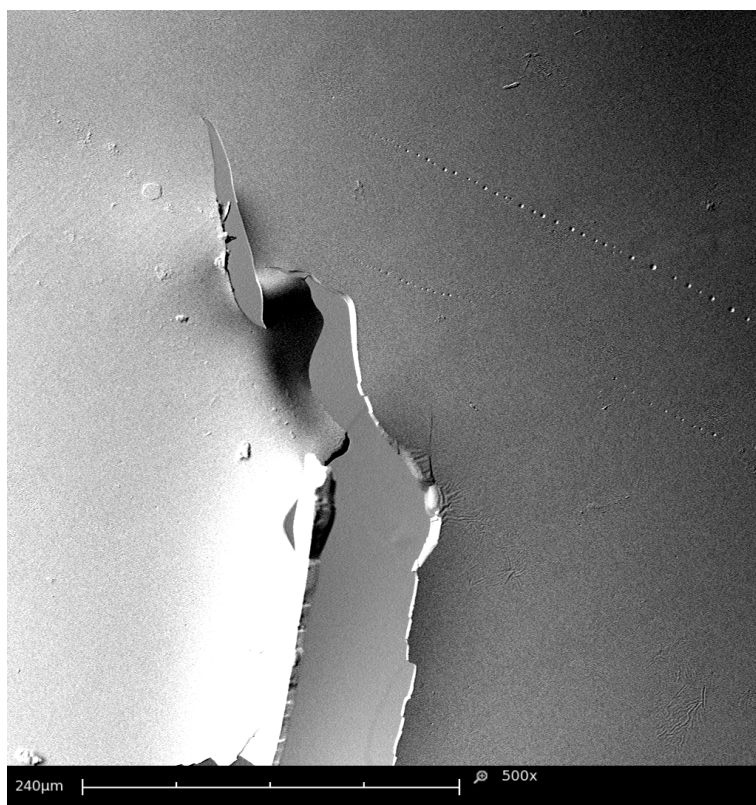


Figura 140. Ejemplo 3 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.

Dentro de estas observaciones de las superficies de rotura por cizalla de las uniones de láminas PLA/PLA mediante la adición de adhesivo, se han detectado zonas de despegue de la capa de adhesivo de la lámina o sustrato de PLA. En la Figura 141, se representan algunos ejemplos de esta zona muy concreta del fallo de la unión. Estas micrografías ponen de manifiesto que efectivamente hay un “despegue” limpio de la capa de adhesivo. Este se depende del sustrato sin dejar residuo o parte del mismo sobre la superficie de PLA, lo que indica una falta de adhesión importante, o lo que es lo mismo, fallo de tipo adhesivo en la superficie de PLA.



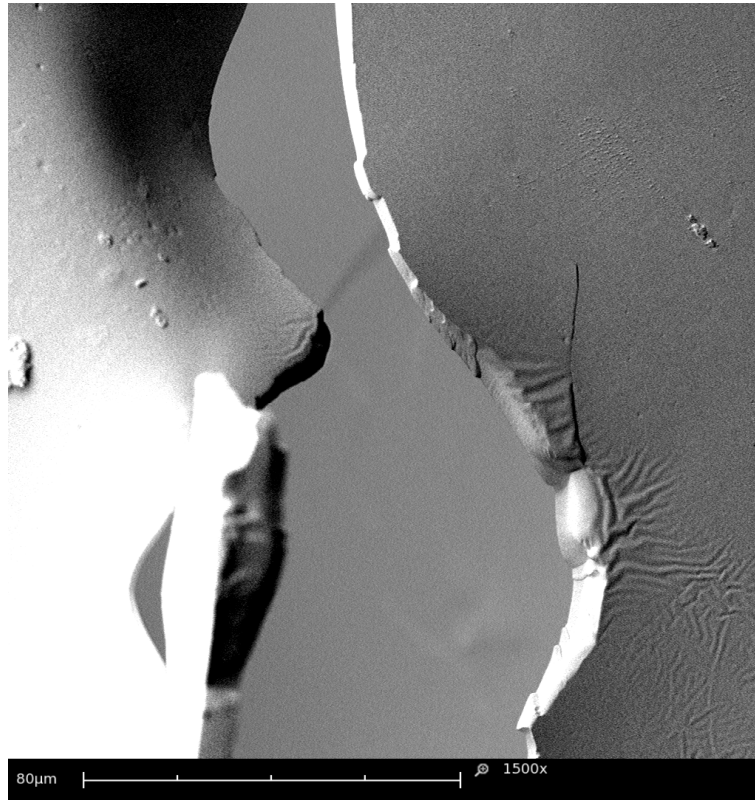
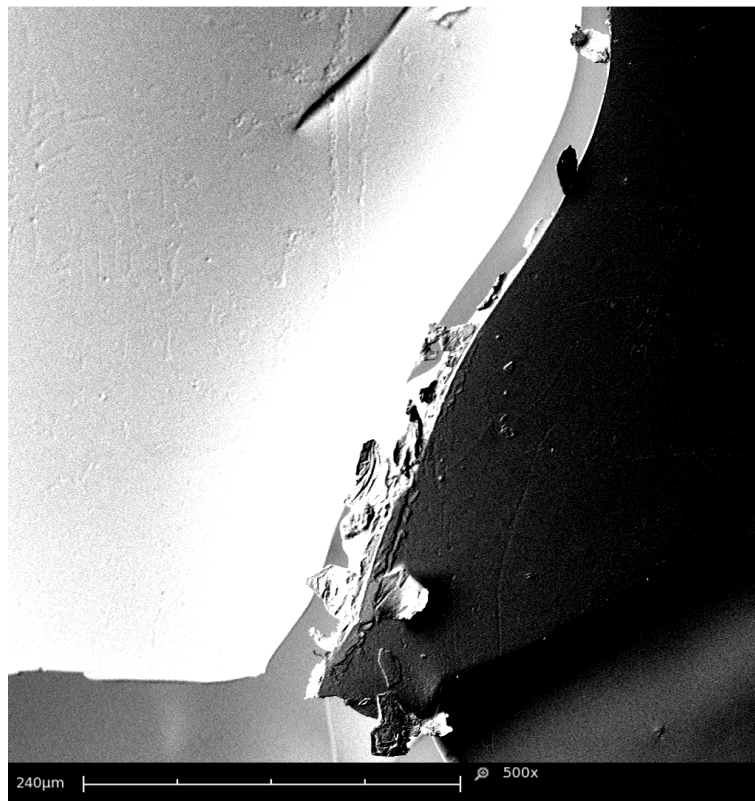


Figura 141. Crecimiento de grieta por despegue de la capa de adhesivo en la rotura por cizalla de la unión PLA/PLA (500x, 1000x, 1500x).



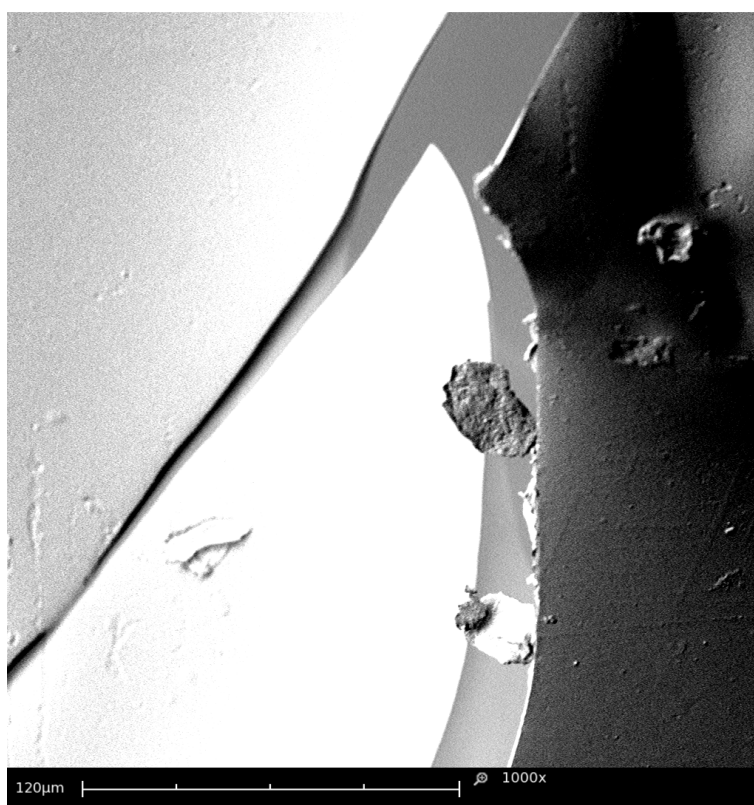
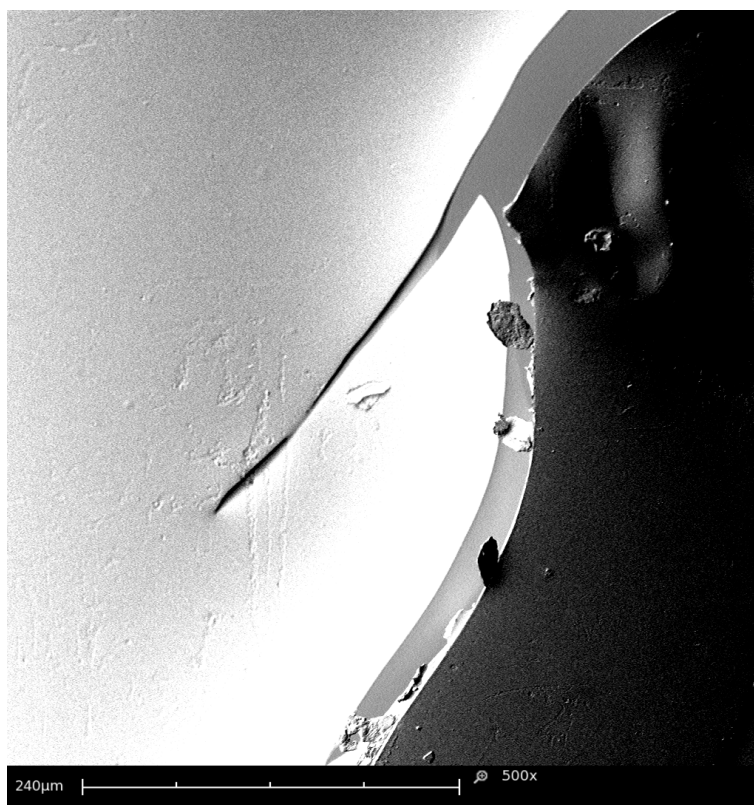


Figura 142. Otra zona con crecimiento de grieta por despegue de la capa de adhesivo en la rotura por cizalla de la unión PLA/PLA (500x, 1000x, 1500x).

Como aplicación en un proceso en continuo, observar la morfología de la unión adhesiva aleatoriamente nos puede dar información sobre la calidad de la unión adhesiva. Lo que sería aplicable a cualquier producto final de envase y embalaje fabricado con PLA y greenpoxy.

2.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Las mejores respuestas de adhesión se consiguen para condiciones de procesado de bajas velocidades y/o bajas distancias de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Los valores de la fuerza máxima obtenidos para distancias de 6 mm, son inferiores a los correspondientes a mayor distancia, 10 mm. Las muy bajas distancias entre la superficie de PLA y la tobera generadora del plasma, provocan un calentamiento importante de la superficie de PLA, alrededor de 127°C, que produce una degradación en la superficie de PLA, que aunque aumenta la adhesión de forma considerable respecto al PLA sin tratamiento, no optimiza la respuesta del polímero frente a la adhesión, que sí que se consigue para distancias de 10 mm.

Los máximos valores de adhesión se consiguen para distancias tobera-sustrato de PLA de 10 mm, y para velocidades de pasada entre 100 y 300 mm/s. Para velocidades mayores el efecto del plasma atmosférico no es tan efectivo, y se pierden características de adhesión.

Estos resultados de mejora de adhesión, se corresponden con los resultados obtenidos en la cuantificación de la humectabilidad superficial, ángulos de contacto, y con el aumento de la energía superficial del PLA, para exactamente las mismas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico: 10 mm y 100-300 mm/s. Para estas condiciones óptimas de procesado, la efectividad del tratamiento de modificación superficial es máxima. Los mecanismos de actuación del plasma, analizados anteriormente, microarranque junto con la inserción de grupos polares, presentan una interesante sinergia, que da lugar al aumento de las propiedades adhesivas.

Se pueden distinguir dos tipos de morfologías en la zona de rotura de la unión adhesiva por cizalla. Una totalmente lisas, sin rugosidad superficial y muy uniforme que se caracterizan por presentar toda la capa de adhesivo en una de las dos superficies del PLA de la unión, y que está relacionada con el tipo de rotura por adhesión. Y la otra morfología con un aspecto más irregular, con cierta rugosidad y con formación de pequeños nódulos redondeados, corresponde a una rotura de tipo

cohesivo del adhesivo. Las morfologías heterogéneas, con rugosidad, correspondientes a fallo cohesivo de la unión adhesiva presentan los mayores valores de fuerza máxima, superiores a 450 N, mientras que las morfologías lisas y uniformes indican baja adherencia, con valores de fuerza máxima por debajo de 350 N.

3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

El tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre la superficie de PLA da lugar a la aparición de nuevas especies muy inestables que con el tiempo varían hasta alcanzar situaciones más estables, infiriendo de forma negativa en las propiedades de humectabilidad alcanzadas con el tratamiento. El principal mecanismo de actuación del tratamiento superficial con plasma atmosférico es la funcionalización de la superficie tratada, por este motivo es importante determinar la durabilidad del tratamiento y poder cuantificar los cambios de humectabilidad a lo largo del tiempo, provocando un proceso de envejecimiento o "aging". [Abenojar, J. et al. 2009; Safinia, L. et al. 2007; Xie, F. et al. 2008; Xie, X.M. et al. 1992] [Borcía, C. et al. 2008; Cheng, C. et al. 2006] [Jacobs, T. et al. 2009; Stewart, R. et al. 2005]

Para determinar la durabilidad del tratamiento se ha realizado un estudio de envejecimiento del sustrato de PLA después de tratarlo con plasma atmosférico. Mediante la toma de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo sobre el sustrato de PLA usando 4 líquidos de contacto con distinta polaridad en muestras envejecidas a diferentes tiempos hasta alcanzar los 21 días, en condiciones normales, 25°C y una humedad relativa cercana al 25%. Observando la inestabilidad de las especies polares activas que se generan por la funcionalización de la superficie del sustrato de PLA después del tratamiento y cómo influirá sobre las propiedades hidrofílicas de las muestras analizadas.

[Leroux, F. et al. 2008] [Lee, K.T. et al. 2009] [Lei, J.X. and Liao, X. 2001; Lei, J.X. and Liao, X. 2001] Al finalizar el estudio se comprueba la humectabilidad de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico y se compara con una muestra de PLA sin tratar, observando valores muy parejos, aminorando el efecto logrado en el tratamiento de plasma atmosférico. [Lachmann, K. et al. 2009] [Bronco, S. et al. 2004; Truica-Marasescu, F. et al. 2008]

Es importante tener en cuenta este factor a la hora de implantar esta tecnología en un proceso industrial, porque afecta al tiempo de almacenaje del producto en espera de un posterior proceso. Si se realiza un estudio de cuantificación del proceso de recuperación hidrofóbica y una correcta puesta a punto de la tecnología utilizada, se puede determinar el tiempo de almacenamiento de las muestras antes de realizarse el siguiente proceso de adhesión de los sustratos poliméricos. Además se cuantificará este efecto mediante los valores de fuerza máxima necesarios para separar dos

sustratos ensayados en cizalla, debido a que un aumento de la hidrofobicidad es directamente proporcional a un comportamiento erróneo de los materiales en los procesos que requieren una perfecta adhesión.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en apartados anteriores, desde el punto de vista de la modificación superficial, topográfica, propiedades adhesivas y de la humectabilidad, las condiciones óptimas de tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA son velocidades de pasada lentas y las distancias cortas entre la tobera y el sustrato.

3.1. VARIACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO MEDIANTE EL ESTUDIO DE ÁNGULOS DE CONTACTO

Sabiendo de antemano que las velocidades bajas del tratamiento superficial con plasma atmosférico y distancias cortas entre la tobera y el sustrato de PLA son las más efectivas, se han elegido las distancias 6 y 10 mm y las velocidades 100, 300 y 700 mm/s para cuantificar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre el sustrato polimérico de PLA.

En la Tabla 53 se observan los resultados obtenidos tras medir el ángulo de contacto, con cuatro líquidos de medida, a distintos tiempos de envejecimiento sobre un sustrato de PLA tratado previamente con plasma atmosférico a 6 mm de distancia y una velocidad de 100 mm/s. Como el sustrato ha sido tratado en las condiciones más extremas, los valores del ángulo de contacto son bastante pequeños.

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

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	°	desv	°	desv	°	desv	°	desv
0 horas	44,02	2,10	21,64	2,85	21,48	2,86	36,90	4,73
3 horas	44,12	2,03	21,74	0,83	20,48	0,11	36,30	2,70
6 horas	44,28	1,92	22,00	0,59	29,50	1,12	38,58	0,08
9 horas	44,66	1,84	23,64	0,11	31,12	1,26	38,36	1,32

12 horas	45,74	0,30	24,62	1,40	31,64	1,92	45,28	1,19
1 día	45,86	0,42	24,28	0,74	31,98	1,75	45,58	1,90
2 días	46,06	0,67	24,30	0,10	34,74	0,23	47,56	0,05
3 días	46,66	0,40	24,46	0,15	35,36	0,32	47,92	1,67
4 días	48,76	0,93	24,60	0,93	36,00	2,71	48,28	2,81
5 días	48,92	0,64	27,62	0,47	36,66	0,84	48,38	1,64
6 días	48,90	2,73	28,08	0,16	37,60	0,28	53,56	0,15
7 días	49,38	2,17	29,72	0,95	37,34	0,53	56,94	0,21
8 días	49,90	1,59	29,72	0,93	37,38	0,41	60,26	3,97
9 días	52,92	2,44	37,54	2,37	38,12	0,79	61,24	4,40
10 días	53,74	2,71	39,12	3,56	38,68	4,48	61,40	4,32
11 días	55,30	0,82	41,00	1,27	38,94	0,47	63,66	0,96
12 días	55,95	0,85	41,22	0,40	39,24	0,89	64,02	1,76
13 días	56,70	1,11	41,36	0,87	40,14	1,00	66,18	1,08
14 días	62,34	4,09	43,78	0,59	40,60	0,72	68,40	0,80
21 días	68,76	0,73	43,94	0,34	40,78	0,25	70,38	6,63

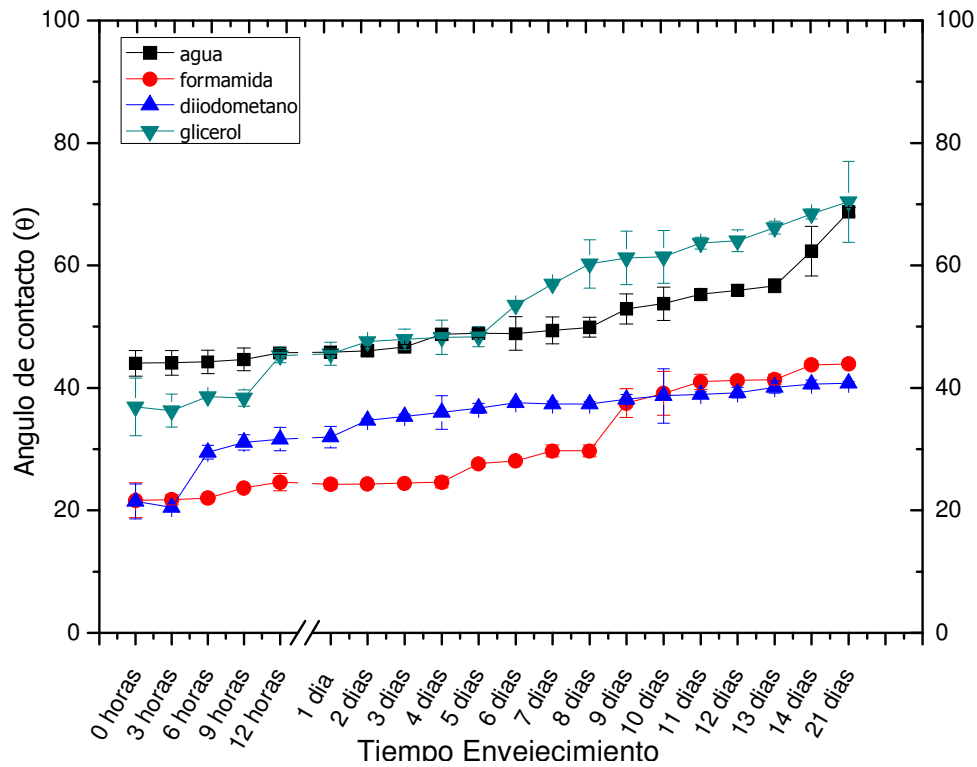


Figura 143. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.

Gráficamente se puede observar la tendencia creciente de los ángulos de contacto medidos con los 4 líquidos de distintas polaridades. Cabe destacar una primera estabilidad de los ángulos en las primeras horas. Luego sigue una tendencia ascendente progresiva durante los 21 días del ensayo de envejecimiento realizado, y que se observa en los cuatro líquidos de medida utilizados. Este efecto es producido por la reordenación e incluso desaparición de las especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico sobre el sustrato, reduciendo la polaridad de la superficie y la humectabilidad del PLA, estos efectos han sido cuantificados por el aumento de los ángulos de contacto. [Rasal, R.M. and Hirt, D.E. 2009; Rasal, R.M. et al. 2010]

[Cheng, C. et al. 2006] [Morent, R. et al. 2007] [Xie, F. et al. 2008]

Cogiendo como referencia los valores de los ángulos de contacto obtenidos con el agua, y si los comparamos con la muestra virgen (sin tratamiento) $73,37^\circ$, con una muestra tratada y analizada inmediatamente después, el valor se reduce en un 40% respecto al valor inicial, como se había comentado en apartados anteriores. Transcurridas 24 horas, se analiza de nuevo el ángulo de contacto, y prácticamente no ha variado respecto a la muestra tratada y analizada al mismo instante. Sin embargo respecto a la muestra sin tratar ha variado en un 37,5% aún no aparece el fenómeno de pérdida de humectabilidad en la superficie tratada del PLA. Si se cuantifica la pérdida de mojabilidad de la superficie o recuperación hidrofóbica, con los aumentos en los ángulos de contacto, tomando como ejemplo los valores de estos obtenidos para el agua se observa: transcurridos 5 días desde el tratamiento, el ángulo sufre un aumento del 11%. A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, este aumento pasa al 22% para 10 días y al 56% para 21 días. Hay una pérdida progresiva en la humectabilidad. Al llegar al día 21, se observa que el ángulo de contacto obtenido en el agua es de $68,76^\circ$, siendo un 6% inferior respecto a la muestra sin tratar. Esto pone de manifiesto que aunque haya una pérdida de humectabilidad por la pérdida de la funcionalización superficial del PLA provocada por la actuación del plasma atmosférico inicialmente, este tratamiento no sólo produce una modificación química sino que además produce un microarranque de material, el cual provoca un aumento de la humectabilidad del sustrato por la modificación física llevada a cabo. Por tanto, aunque se deje el tiempo suficiente para el que exista un total reordenamiento molecular a nivel superficial, ha existido un arranque de material dando lugar a cambios físicos que repercuten en un aumento de la humectabilidad de las muestras de manera permanente. [Inagaki, N. et al. 2004; Liu, C.Z. et al. 2006; Thurston, R.M. et al. 2007] [Morent, R. et al. 2007]

En la tabla siguiente, Tabla 54, aparecen los resultados la evolución del ángulo de contacto con el tiempo de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de

distancia tobera/sustrato y a una velocidad de 300 mm/s, utilizando cuatro líquidos de medida de distintas polaridades.

Tabla 54. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia y a una velocidad de 300 mm/s.

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	°	desv	°	desv	°	desv	°	desv
0 horas	53,40	2,80	24,38	2,36	29,54	2,13	48,68	1,05
3 horas	53,54	2,82	24,84	1,24	29,80	1,93	54,84	1,15
6 horas	53,66	2,24	27,32	0,28	29,98	1,77	55,64	2,29
9 horas	53,78	1,78	32,08	0,97	30,42	5,27	56,18	0,18
12 horas	53,88	1,96	33,04	1,50	30,64	5,63	56,76	2,81
1 día	54,08	2,36	33,94	1,26	31,16	5,07	57,92	3,85
2 días	54,26	0,59	35,52	1,03	31,68	0,42	60,78	1,61
3 días	54,34	0,58	35,84	0,50	33,40	1,96	60,94	0,18
4 días	55,40	1,00	37,80	0,23	34,00	1,47	61,52	1,94
5 días	56,10	0,77	37,92	0,26	34,14	1,67	61,44	1,01
6 días	56,24	0,94	37,78	0,39	34,32	1,79	62,60	3,10
7 días	56,26	0,86	37,54	1,36	34,84	0,77	63,28	3,20
8 días	56,28	0,48	39,12	2,96	35,24	0,56	63,42	3,16
9 días	59,76	1,18	40,48	0,77	35,38	1,36	63,80	0,66
10 días	60,14	3,61	41,52	0,48	36,82	1,30	65,92	1,01
11 días	61,54	0,77	42,94	0,44	37,86	0,59	66,14	1,06
12 días	61,30	0,87	43,76	1,11	38,70	0,86	67,32	2,03
13 días	64,36	1,73	44,66	1,77	38,58	1,25	71,80	3,49
14 días	64,66	1,99	44,92	1,86	39,70	0,52	72,28	3,38
21 días	73,34	2,69	52,08	1,60	40,10	0,61	73,70	2,59

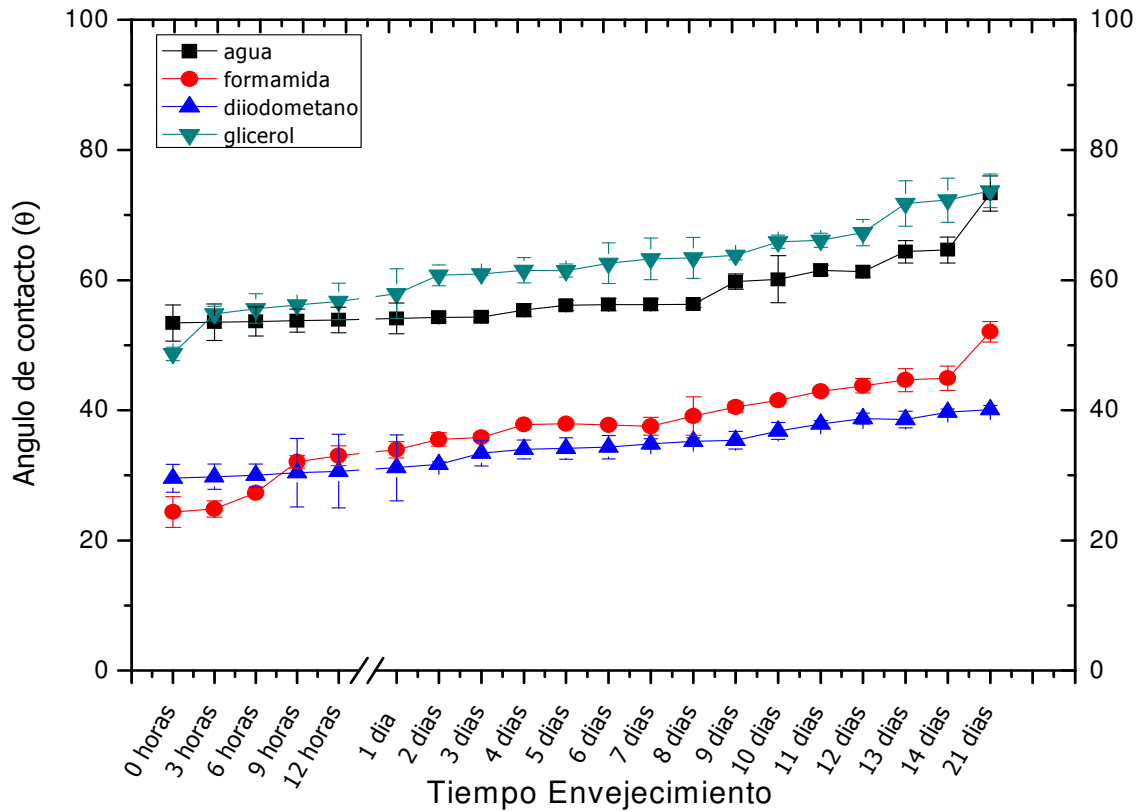


Figura 144. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Del mismo modo que en el caso anterior, la gráfica obtenida tiene una tendencia ascendente. La velocidad de variación del ángulo de contacto permanece constante conforme avanzan los días, con un aumento de 1 o 2° por día. Tomando el ángulo de contacto del agua como referencia, se observa que durante las primeras horas no disminuye mucho, pero a partir de las 9h empieza el envejecimiento. El ángulo va creciendo hora a hora. En concreto, una muestra tratada a una distancia de 6 mm y velocidad de 300 mm/s, el valor del agua es de 53,40°, mientras que si la muestra es analizada a las 12h, el valor del ángulo de contacto no ha variado prácticamente nada. El ángulo de contacto va aumentando progresivamente día a día, hasta llegar a análisis del día 14 dando un salto significativo que representa prácticamente el 21% de aumento de ángulo de contacto respecto a la muestra recién tratada. En el análisis del día 21 alcanza un 37% de aumento, siendo el valor del ángulo de contacto del agua en el día 21 similar al de la muestra sin tratar^{[Borcia, G. et al. 2004] [Quitau, M. et al. 2009; Sanchis, R. et al. 2008; Xie, F. et al. 2008]}

De la misma forma que en los casos anteriores, en la Tabla 55 se analizan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos de medida utilizados,

durante los 21 días de ensayo de envejecimiento. En este caso, el pretratamiento con plasma atmosférico se realiza a 6 mm de distancia tobera-sustrato de PLA y a 700 mm/s de velocidad de pasada. Estos mismos datos se representan gráficamente en la Figura 145, para analizar la evolución de los valores medidos en los ángulos de contacto con el tiempo tras el tratamiento.

Tabla 55. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia y a una velocidad de 700 mm/s.

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	̄	desv	̄	desv	̄	desv	̄	desv
0 horas	61,66	2,64	42,12	1,22	33,28	4,18	64,24	2,95
3 horas	62,06	2,30	42,38	0,93	33,70	1,61	64,26	3,35
6 horas	62,26	2,25	42,54	1,18	33,88	2,19	64,62	1,44
9 horas	62,62	2,18	42,86	1,02	34,08	2,84	64,56	4,49
12 horas	63,44	0,95	43,06	1,01	34,66	2,26	64,80	4,20
1 día	64,40	0,83	43,16	1,07	36,42	0,98	64,84	1,33
2 días	64,80	0,53	43,50	0,48	36,46	0,55	64,98	1,84
3 días	64,94	0,62	43,66	0,45	37,04	0,70	65,32	3,74
4 días	65,08	0,76	43,88	0,29	37,66	0,43	65,38	0,98
5 días	65,32	0,34	44,16	1,21	39,62	0,78	65,72	3,61
6 días	65,52	1,43	44,36	1,49	39,70	3,80	65,82	3,35
7 días	65,74	0,55	44,62	1,68	39,82	2,46	65,98	2,64
8 días	65,94	1,05	44,86	1,84	39,82	2,15	66,72	1,47
9 días	66,10	1,22	45,10	1,97	40,12	1,94	66,98	0,68
10 días	66,96	0,34	45,56	5,00	40,12	1,50	67,42	0,28
11 días	67,64	0,80	49,88	0,98	40,30	1,40	67,70	1,92
12 días	67,40	0,60	50,44	1,38	40,36	1,10	67,82	1,95
13 días	71,88	0,33	50,62	4,99	40,58	1,01	68,20	0,21
14 días	72,32	0,35	50,90	4,77	40,68	1,03	71,06	1,21
21 días	72,54	0,43	52,12	2,11	40,84	0,72	76,52	3,24

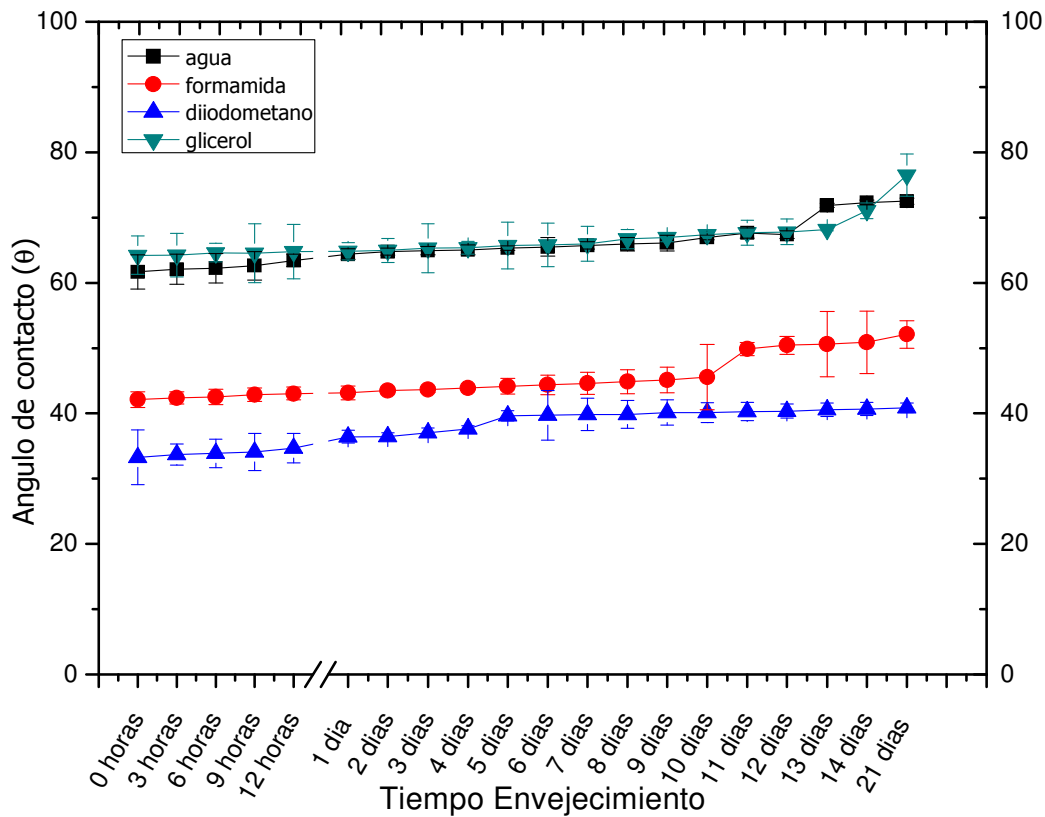


Figura 145. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.

La Figura 145 tiene la misma tendencia ascendente que las dos figuras analizadas anteriormente, la Figura 143, con velocidad de pasada de 100 mm/s y la Figura 144 con una velocidad de pasada de 300 mm/s. Conforme va pasando el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico, el ángulo de contacto aumenta, favorecido por la reorientación o desaparición de especies inestables en la superficie y repercutiendo en la hidrofilidad del sustrato de PLA, empeorando su mojabilidad. La variación del ángulo de contacto es de sólo 10° entre la gota de agua analizada en la superficie de PLA inmediatamente después de ser tratada, frente a la misma muestra analizada 21 días después. Inmediatamente después del tratamiento, el ángulo de contacto de una gota de agua es de $61,66^\circ$ y el ángulo analizado a los 21 días es de $72,54^\circ$. Si además se compara con una muestra virgen, la variación tras el periodo de envejecimiento es de tan sólo el 1%.

Después de finalizar el estudio de la recuperación hidrofóbica de las muestras tratadas a una distancia boquilla sustrato de 6mm, se procede a realizar el mismo estudio de las muestras tratadas a 10 mm de distancia tobera/sustrato. En la Tabla 56 se

representan los valores de los ángulos de contacto para 100 mm/s de velocidad de pasada.

Tabla 56. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia y a una velocidad de 100 mm/s.

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	°	desv	°	desv	°	desv	°	desv
0 horas	26,84	1,49	18,62	2,83	23,00	2,89	46,00	2,13
3 horas	34,76	2,51	19,40	0,16	28,84	1,45	47,24	1,25
6 horas	44,06	0,62	21,76	0,54	30,82	2,72	52,14	0,59
9 horas	44,74	1,20	25,94	0,21	31,28	1,42	55,28	0,97
12 horas	47,60	1,82	27,88	2,40	31,56	1,49	60,02	1,26
1 día	48,26	2,10	27,54	0,63	31,42	0,72	62,32	0,26
2 días	48,82	1,88	28,94	1,35	32,44	0,34	65,82	0,75
3 días	51,20	3,73	30,64	2,01	32,80	0,98	66,28	2,36
4 días	51,68	0,38	33,32	0,43	32,60	0,21	66,50	1,48
5 días	51,78	0,38	37,42	0,74	33,30	1,40	68,04	0,55
6 días	52,52	1,47	37,44	0,94	33,74	0,49	68,18	0,22
7 días	56,00	0,85	39,56	0,26	34,36	0,21	68,28	0,61
8 días	57,76	0,76	40,52	0,97	34,98	2,65	68,38	0,87
9 días	63,20	0,49	40,74	1,11	36,44	3,38	68,76	0,91
10 días	63,38	0,41	42,38	0,35	36,70	3,48	70,44	0,38
11 días	64,20	1,00	45,76	0,82	36,96	1,30	72,72	2,28
12 días	64,36	1,15	47,28	0,64	39,86	0,34	74,26	1,58
13 días	67,60	1,05	47,38	0,44	40,10	1,24	75,56	1,23
14 días	70,90	2,51	49,54	0,09	40,30	1,65	76,22	1,27
21 días	73,06	1,02	51,86	2,65	40,52	3,77	76,46	1,00

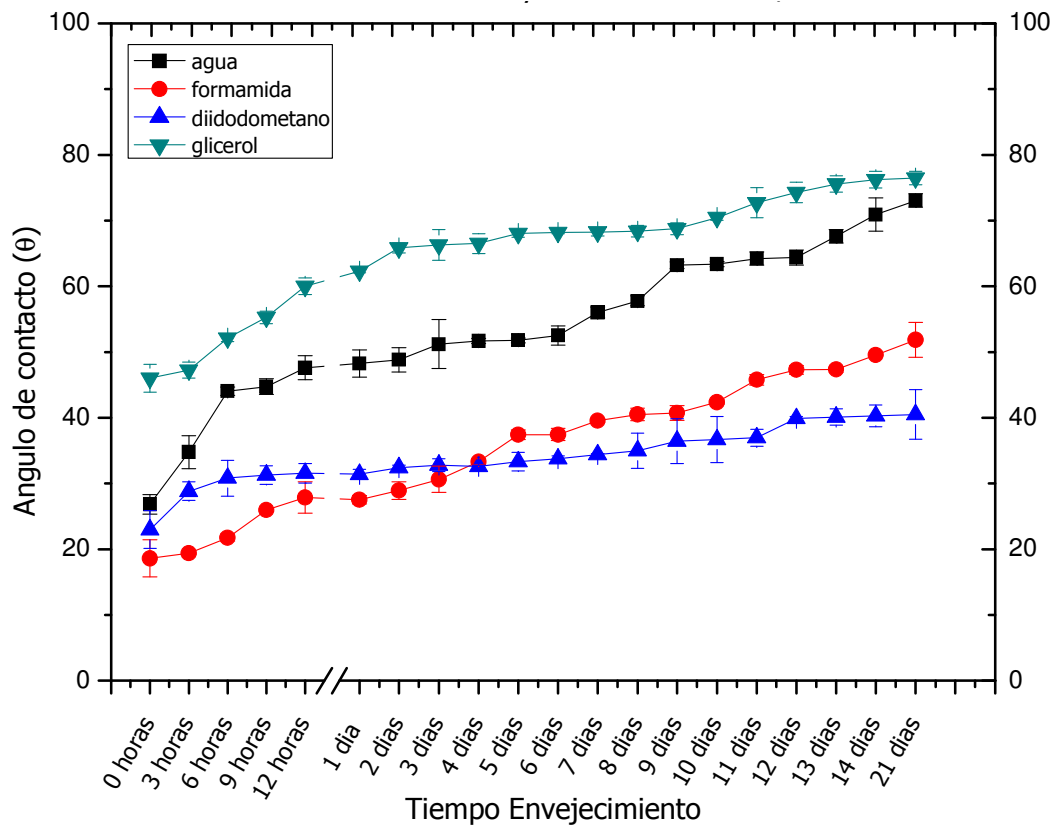


Figura 146. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.

En la Figura 146 se analiza la variación de los ángulos de contacto por los cuatro líquidos de medida, en función del tiempo de envejecimiento.

Si comparamos el ángulo de contacto del agua y de la formamida inmediatamente después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico, se observa, que los valores obtenidos son más bajos que cuando la muestra ha sido tratada a la distancia tobera sustrato de 6 mm/s. En este caso, los valores del ángulo del agua y de la formamida son 26,84° y 18,62° frente a los de la muestra tratada a menor distancia y misma velocidad son, 44,02° y 21,64°. Los menores valores de ángulos de contacto son indicativos de mayor mojabilidad de la superficie. A este respecto hay que tener en cuenta que en el apartado 1.2. del presente estudio, se justificó la distancia de tratamiento de 10 mm como óptima, ya que a menores distancias de tratamiento junto con velocidades lentas del mismo, la superficie del PLA sufría una degradación térmica.

Para el sistema tratado a distancia 10 mm y 100 mm/s, se observa en la gráfica una importante recuperación hidrofóbica en las posteriores horas tras el tratamiento con

plasma. Concretamente a las 3 horas de tratamiento aparece un aumento de 8° en el ángulo de contacto para el agua y de 10° de 3 a 6 horas. Esto supone que sólo transcurridas 3 horas desde el tratamiento, el aumento en el valor del ángulo de contacto del agua es del 29%, lo que es indicativo de una muy rápida recuperación hidrofóbica. Después de 6 horas tras el tratamiento este mismo ángulo ha aumentado un 64% respecto al valor inicial, que es prácticamente del 80% a las 24 horas. Este marcado aumento de los ángulos de contacto, tomando como ejemplo el agua, es debido a que en estas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma (condición óptima, 1.2.) se conseguía la máxima activación superficial o polaridad. Debido precisamente a la inestabilidad química de estas especies activas, reaccionan rápidamente a estados más estables con la misma atmósfera, y pierden rápidamente su funcionalidad al presentar mayores valores en el ángulo de contacto. Después se estabiliza aumentando a razón de 2° por día tras el tratamiento. En el día 6 tras el tratamiento aparece otro salto de 4°, al igual que en el día 9, con un aumento del ángulo de contacto de hasta 6°. Todos estos datos son referentes al ángulo de contacto producido por el agua. En el día 21 de envejecimiento el ángulo ha recuperado su valor, siendo prácticamente el mismo que el de la muestra sin tratar. [Rasal, R.M. and Hirt, D.E. 2009; Rasal, R.M. et al. 2010] [Borcía, G. et al. 2004; Cheng, C. et al. 2006]

Siguiendo con el análisis del ángulo de contacto de los cuatro líquidos de medida en las muestras tratadas a 10 mm de distancia, en la Tabla 57 y la Figura 147 se muestran los resultados obtenidos para las muestras tratadas a una velocidad de 300 mm/s.

Tabla 57. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia y a una velocidad de 300 mm/s.

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	?	desv	?	desv	?	desv	?	desv
0 horas	40,48	2,93	25,24	2,08	30,62	2,70	54,12	2,60
3 horas	44,68	2,74	25,52	2,10	30,71	0,87	55,22	1,16
6 horas	49,02	3,81	25,70	1,07	30,74	0,80	56,48	1,18
9 horas	50,22	0,58	26,04	0,56	30,82	2,72	56,88	1,65
12 horas	50,96	2,52	26,40	1,44	33,04	0,62	57,34	1,31
1 día	51,24	0,73	27,54	0,63	33,62	0,86	59,50	0,52
2 días	51,34	0,68	29,18	0,33	33,88	1,53	61,92	1,29
3 días	52,52	0,93	29,42	0,29	35,16	0,38	64,44	0,25

4 días	53,42	0,70	29,64	0,44	35,36	0,56	64,50	1,52
5 días	54,52	1,61	32,72	3,02	37,90	0,10	65,06	0,76
6 días	54,96	0,92	32,76	3,23	37,96	1,73	65,06	0,76
7 días	56,32	0,84	33,24	3,26	38,16	1,72	65,22	1,06
8 días	57,00	1,23	36,36	0,61	38,70	1,83	65,30	1,07
9 días	62,90	1,39	36,64	0,86	39,24	1,79	65,90	0,53
10 días	63,40	1,22	37,58	0,11	39,40	4,01	68,38	0,34
11 días	63,84	0,60	37,22	1,67	39,54	4,00	69,64	0,32
12 días	65,36	1,54	40,00	0,32	39,66	0,22	73,36	1,33
13 días	67,04	2,86	47,40	0,78	39,88	0,18	74,82	1,79
14 días	67,28	2,93	50,20	0,14	40,10	0,80	75,14	1,69
21 días	70,65	3,41	51,26	1,51	40,26	0,98	75,74	2,15

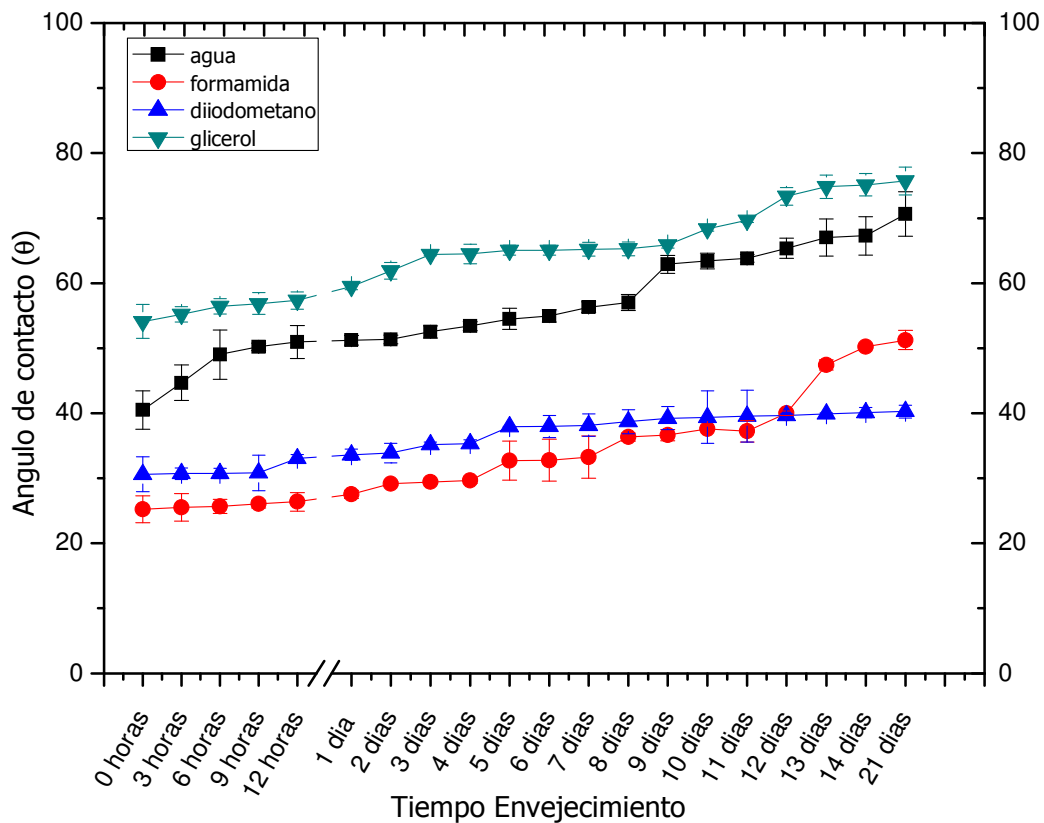


Figura 147. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Igual que sucede en el caso anterior, donde la muestra tratada a distancia tobera/sustrato de 10 mm y velocidad de 100 mm/s, los valores del ángulo de contacto del agua es bastante inferior al valor de la muestra tratada a menor distancias

tobera/sustrato. Si comparamos el valor del ángulo obtenido inmediatamente después de realizar el tratamiento, en el agua es de 40,48° frente a los 53,40° de la muestra tratada a una distancia de 6 mm y con la misma velocidad, obteniendo una variación de 10°. En el estudio del a representación gráfica de esta serie de envejecimiento presenta la misma tendencia ascendente que en los casos anteriores. A medida que transcurre el tiempo desde el tratamiento de modificación superficial con plasma atmosférico la superficie de PLA presenta una marcada recuperación hidrofóbica, algo más acentuada en las primeras horas del periodo de envejecimiento. Concretamente, tras 3 horas del tratamiento hay un aumento del ángulo de contacto obtenido para el agua (líquido de medida tomado como ejemplo representativo) de alrededor del 10%, que pasa al 21% tras 6 horas, y al 26% tras 12 horas. A partir de estos tiempos de envejecimiento el aumento de los valores de los ángulos de contacto es más paulatino pero siempre creciente, alcanzando valores similares a los 21 días que la muestra sin tratamiento.

Por último y para finalizar con el estudio de recuperación hidrofóbica con el tiempo, en distintas condiciones de tratamiento sobre la muestra de PLA mediante plasma atmosférico, se ha analizado la muestra a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.

Tabla 58. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia tobera/sustrato y a una velocidad de 700 mm/s.

Tiempo de envejecimiento	agua		formamida		diiodometano		glicerol	
	?	desv	?	desv	?	desv	?	desv
0 horas	51,92	2,53	29,70	2,47	39,54	1,26	62,52	0,55
3 horas	51,96	1,12	30,22	1,23	39,55	0,91	62,66	0,69
6 horas	52,20	1,00	32,10	0,96	39,61	1,22	62,78	3,98
9 horas	53,24	0,47	36,78	0,24	39,70	1,64	62,86	0,63
12 horas	54,00	0,98	36,92	0,28	39,70	1,64	63,02	0,63
1 día	54,18	1,64	37,02	0,20	39,77	1,83	63,18	0,38
2 días	54,92	2,86	37,34	0,26	39,78	1,82	63,34	0,69
3 días	56,42	0,75	37,86	1,21	39,86	0,55	63,14	3,85
4 días	57,00	1,07	37,96	1,33	40,10	0,54	65,36	2,11
5 días	57,98	0,81	38,64	0,80	40,18	1,99	65,26	2,76
6 días	59,42	1,72	38,72	0,83	40,34	0,74	65,36	2,11
7 días	62,92	2,21	39,52	1,67	40,26	0,51	65,48	2,12
8 días	63,42	0,24	41,76	0,84	40,36	2,02	65,46	2,06

9 días	64,38	0,54	41,54	0,22	40,54	1,59	67,30	0,63
10 días	65,02	1,51	42,70	0,76	40,58	3,17	69,70	1,83
11 días	66,36	0,96	43,68	0,33	40,62	3,18	69,74	1,65
12 días	70,60	1,13	48,16	4,14	40,62	3,18	70,52	1,46
13 días	71,06	1,19	50,70	0,95	40,72	3,04	71,00	1,95
14 días	72,54	1,59	50,86	1,55	40,82	2,88	72,20	3,70
21 días	73,60	2,60	51,32	0,98	40,92	2,73	73,16	2,99

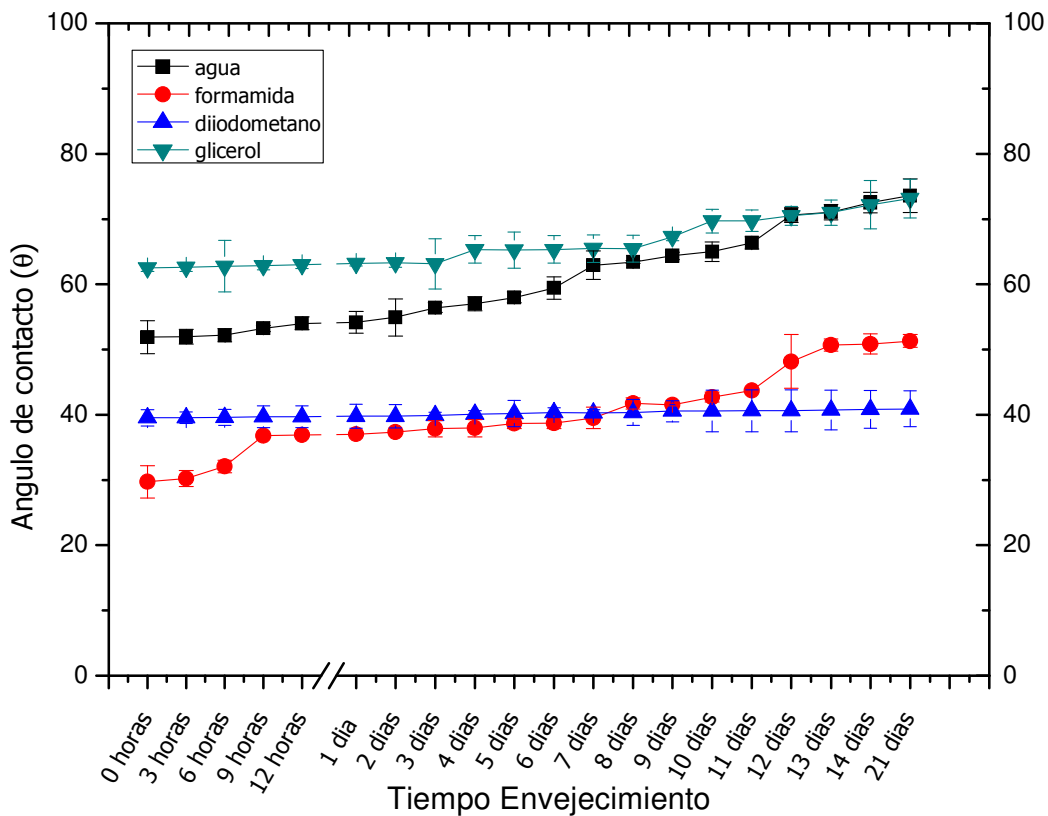


Figura 148. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.

En este último caso estudiado, se observa una gráfica con una pendiente muy ligera, donde las primeras horas prácticamente no sufren variaciones, concretamente en el diiodometano, la variación es prácticamente nula, en los 21 días de envejecimiento. Teniendo un ángulo inicial de $39,54^\circ$ a tiempo cero y un valor de $40,92^\circ$ después de 21 días de tratamiento. El ángulo de contacto producido por el glicerol tiene una pendiente ascendente pero de tan sólo 10° en todo el proceso de envejecimiento. Inmediatamente después de realizar el tratamiento el valor del ángulo de contacto producido por el glicerol es de $62,52^\circ$ y en el día 21 de tratamiento es de $73,16^\circ$,

provocando una recuperación del ángulo de contacto cercana al ángulo de la muestra sin tratar, siendo este de $76,71^\circ$. Como en los casos anteriores, el agua sufre un aumento de 1° o 2° día a día hasta alcanzar un valor de ángulo de contacto similar al de la muestra sin tratar.

De forma general, en este estudio del proceso de envejecimiento de la superficie de PLA tratado con plasma atmosférico, se ha puesto de manifiesto la baja durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma en lo que a humectabilidad se refiere. Esta baja durabilidad provoca una importante pérdida de humectabilidad de la superficie que repercutirá de forma negativa en las propiedades adhesivas de la misma. Después de analizar la variación del ángulo de contacto durante 21 días de envejecimiento sobre una muestra de PLA, se estudia la variación de las energías superficiales del mismo sustrato durante el mismo periodo de envejecimiento de 21 días.

3.2. VARIACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO MEDIANTE EL ESTUDIO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES

Siguiendo las mismas directrices que en los anteriores apartados de este estudio, los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, permiten el cálculo mediante modelos matemáticos simples de las energías superficiales (γ_s) de las muestras analizadas. De este modo se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro así como de sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), como medida de la pérdida de la hidrofiliidad de las superficies del PLA tratadas con plasma atmosférico por el efecto de envejecimiento, y que se observan en la Tabla 59 para 6 mm y 100 mm/s. [Novak, I. et al. 2008; Novak, I. et al. 2006] [Guimond, S. and Wertheimer, M.R. 2004; Novak, I. and Florian, S. 2004]

Tabla 59. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m²)	γ_s^p (mJ/m²)	γ_s^d (mJ/m²)
Sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	55,95	22,56	33,39
3 horas	56,10	22,34	33,76
6 horas	54,88	24,03	30,85
9 horas	54,51	24,19	30,33
12 horas	52,88	23,33	29,55
1 día	52,79	23,33	29,47
2 días	52,12	23,86	28,25
3 días	51,81	23,61	28,21
4 días	51,10	22,30	28,80
5 días	50,65	22,36	28,29
6 días	49,50	22,44	27,06
7 días	48,52	21,88	26,64
8 días	47,67	21,38	26,29
9 días	45,60	19,41	26,20
10 días	45,08	18,98	26,10
11 días	43,92	17,87	26,05
12 días	43,62	17,49	26,13
13 días	42,85	17,13	25,72
14 días	40,90	13,40	27,51
21 días	39,93	9,47	30,46

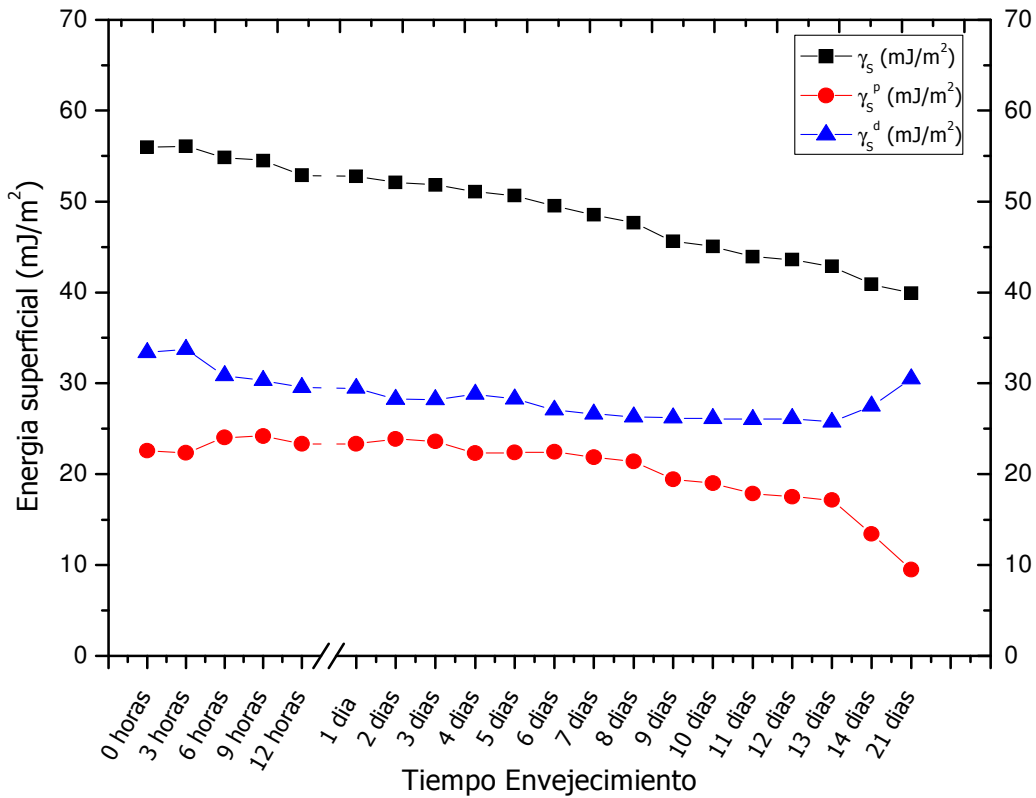


Figura 149. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.

Debido a la reestructuración producida en la superficie del sustrato de PLA tratado con plasma atmosférico, aparece un descenso lógico en la variación de la energía superficial durante los 21 días de envejecimiento. Los valores más elevados, aparecen inmediatamente después de realizar el tratamiento con plasma atmosférico, el denominado tiempo cero, con un valor de $55,95 \text{ mJ/m}^2$, si este valor lo comparamos con la muestra sin tratar, este desciende un 50,8%, con un valor de $37,10 \text{ mJ/m}^2$. La componente polar prácticamente se cuadruplica entre la muestra analizada inmediatamente después de ser tratada con un valor de $22,56 \text{ mJ/m}^2$ frente a los $6,79 \text{ mJ/m}^2$ de la muestra sin tratar. Estos altos valores de la energía superficial del PLA tratado con plasma, y sobretodo, de la componente polar de la misma (γ_s^p) van disminuyendo con el tiempo tras el tratamiento. Nueve horas después del tratamiento la energía superficial pasa de prácticamente 56 mJ/m^2 a $54,5 \text{ mJ/m}^2$, lo que supone una disminución del 2,6%, que pasa al 5,6% tras las primeras 24 horas. Para mayores periodos de tiempo, esta disminución se va atenuando alcanzando a los 21 días de envejecimiento valores en la energía superficial sólo alrededor del 8% superiores a los

de la muestra sin tratar. A los 21 días de envejecimiento, la componente polar desciende hasta alcanzar un valor de $9,47 \text{ mJ/m}^2$ cercano al de la muestra sin tratar. Sin embargo la variación de la componente dispersiva es más ligera, sufriendo tan solo una desviación de 3° de la muestra sin tratar, $30,31 \text{ mJ/m}^2$ a la muestra analizada en el tiempo cero, $33,39 \text{ mJ/m}^2$. Al llegar a los 21 días de tratamientos, la componente dispersiva alcanza un valor similar al de la muestra sin tratar, $30,46 \text{ mJ/m}^2$.

En general, la mayor pérdida de la humectabilidad se produce en las primeras horas tras el tratamiento ya que las especies activadas son altamente inestables y tienden a situarse en estados energéticos más estables, lo que repercute en una pérdida de humectabilidad.

Igual que en los apartados anteriores, la Tabla 60 y la Figura 150 muestran los valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Tabla 60. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	50,86	17,51	33,35
3 horas	49,48	17,25	32,23
6 horas	48,99	17,17	31,82
9 horas	48,20	17,15	31,05
12 horas	47,91	17,11	30,80
1 día	47,43	17,04	30,39
2 días	46,49	16,92	29,56
3 días	46,17	17,25	28,91
4 días	45,48	16,66	28,83
5 días	45,34	16,23	29,11
6 días	45,05	16,13	28,92
7 días	44,86	16,21	28,65
8 días	44,54	16,28	28,25
9 días	43,69	14,02	29,67

10 días	42,76	14,02	28,74
11 días	42,13	13,35	28,78
12 días	41,62	13,65	27,96
13 días	40,15	11,54	28,60
14 días	39,75	11,59	28,16
21 días	38,05	6,78	31,27

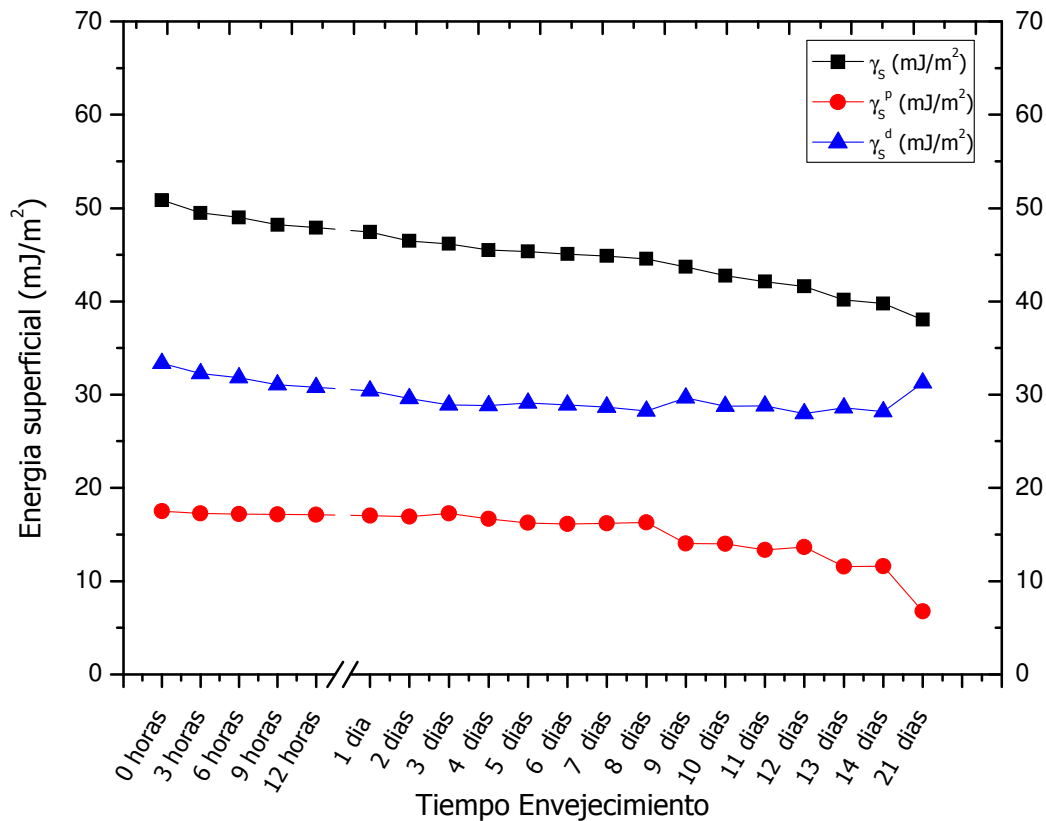


Figura 150. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Como en casos anteriores, la energía superficial disminuye su valor según aumento el tiempo de envejecimiento, inversamente proporcional a la forma en que aumenta el ángulo de contacto. Las condiciones de tratamiento siguen siendo agresivas, la componente dispersiva tiene mayor contribución que la componente polar en todos los tiempos de envejecimiento. Conforme aumenta el tiempo de envejecimiento existe un mayor reordenamiento de las moléculas polares insertadas y/o activadas en la superficie del polímero durante el tratamiento superficial de plasma atmosférico.

Si observamos los valores obtenidos en una muestra tratada y analizada inmediatamente y otra analizada a 24 horas, observamos que existe poca diferencia entre ambas, $50,86 \text{ mJ/m}^2$ y $47,43 \text{ mJ/m}^2$. Sin embargo a los 21 días el valor de la energía superficial disminuye considerablemente llegando a un valor similar al de la muestra sin tratar $38,05 \text{ mJ/m}^2$ y $37,10 \text{ mJ/m}^2$ respectivamente, aunque con diferente distribución de la componente polar y dispersiva. La componente polar casi se triplica respecto a la muestra sin tratar, que luego irá menguando hasta alcanzar los $6,78 \text{ mJ/m}^2$ valor cercano al de la muestra sin tratar, produciendo prácticamente una completa recuperación de la polaridad superficial. Por último la componente dispersiva, sufre menor variación, tan sólo de un 10%, si comparamos el valor inicial $33,35 \text{ mJ/m}^2$ frente a los $30,31 \text{ mJ/m}^2$ de la muestra sin tratar. A los 21 días de tratamiento de envejecimiento la muestra sufre recuperación hidrofóbica hasta alcanzar un valor de $31,27 \text{ mJ/m}^2$ en la componente dispersiva, valor muy cercano al de la muestra sin tratar. [Liu, Y. and Fu, Y. 2009; Takke, V. et al. 2009]

Tabla 61. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	43,49	12,37	31,12
3 horas	43,34	12,20	31,13
6 horas	43,18	12,11	31,08
9 horas	43,08	11,93	31,16
12 horas	42,84	11,54	31,30
1 día	42,41	11,31	31,10
2 días	42,29	11,07	31,22
3 días	42,06	11,10	30,97
4 días	41,88	11,14	30,74
5 días	41,33	11,40	29,93
6 días	41,25	11,29	29,95
7 días	41,13	11,18	29,95
8 días	40,91	11,03	29,88
9 días	40,74	10,99	29,74
10 días	40,52	10,46	30,05

11 días	39,62	10,08	29,54
12 días	39,48	10,23	29,25
13 días	39,35	7,77	31,58
14 días	38,65	7,48	31,17
21 días	37,13	7,23	29,89

Los valores de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA obtenidos tras el cálculo mediante el método de Owens-Wendt se pueden observar en la Tabla 61 y en la Figura 151, para tratamientos de plasma atmosféricos a 6 mm y 700 mm/s. Las tres componentes: la energía superficial total (γ_s), y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), disminuyen progresivamente durante los 21 días. Los últimos días la componente polar sufre una disminución bastante pronunciada, en contraposición la componente dispersiva sufre un cierto aumento. Como se ha observado ya en anteriores apartados, la muestra pasa de una energía superficial de 37,10 mJ/m² en una muestra de PLA sin tratar hasta valores de 43,49 mJ/m² para la muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s a tiempo cero. Pasadas las 24 horas de tratamiento la muestra tiene una energía superficial de 42,41 mJ/m² un valor muy similar a la muestra recién tratada.

La tendencia general es pérdida de los valores de la energía superficial en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma atmosférico. La diferencia respecto a los casos anteriores, es que al tratarse de velocidades de pasada más altas, el efecto del plasma es menor, por lo que las energías superficiales alcanzadas también son menores. Por este motivo, esta serie presenta gráficamente pendientes de disminución poco pronunciadas.

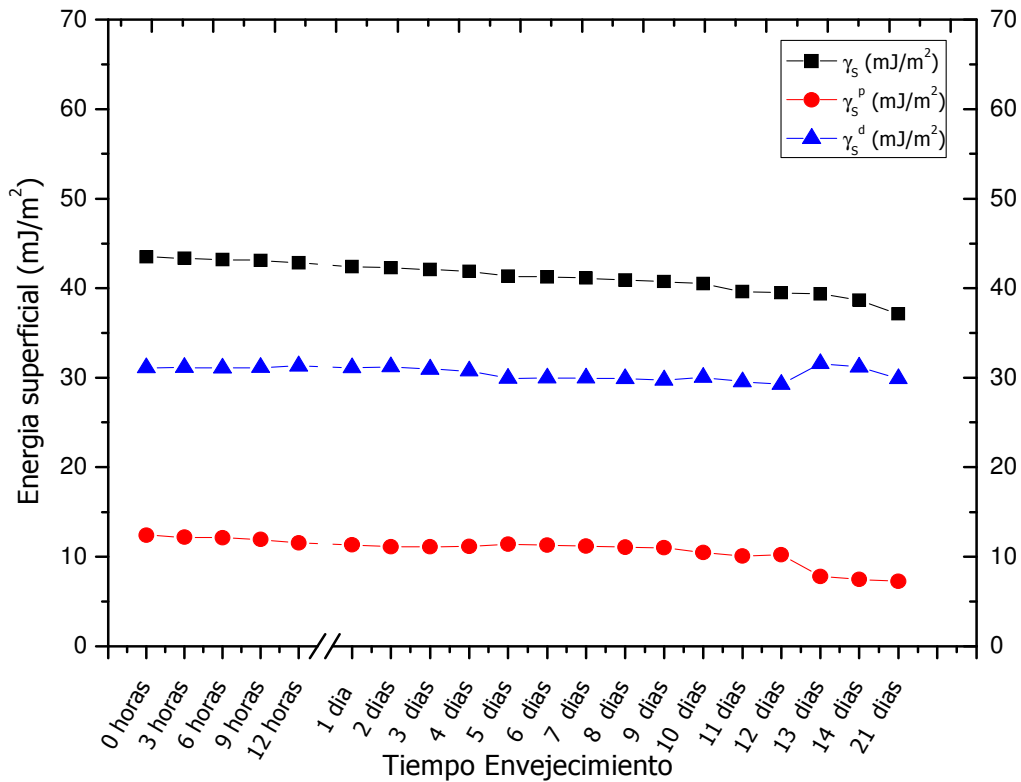


Figura 151. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.

De la misma forma que en el estudio de variación de los ángulos de contacto, se analiza el efecto del envejecimiento sobre las energías superficiales de muestras de PLA tratadas a mayores distancias tobera-sustrato, 10 mm. En la Tabla 62 se observan los valores calculados para la energía superficial y sus contribuciones polar y dispersiva, para PLA tratado a 10 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad de paso durante el periodo de envejecimiento atmosférico. La representación gráfica de esta evolución se observa en la Figura 152.

Tabla 62. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m²)	γ_s^p (mJ/m²)	γ_s^d (mJ/m²)
sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	58,92	32,83	26,09
3 horas	56,27	29,74	26,53
6 horas	52,33	23,99	28,34
9 horas	51,07	23,51	27,56
12 horas	49,08	21,43	27,65
1 día	48,46	20,84	27,61
2 días	47,29	20,56	26,73
3 días	46,38	19,01	27,37
4 días	45,91	18,62	27,29
5 días	44,92	18,64	26,28
6 días	44,67	18,25	26,42
7 días	43,55	16,06	27,49
8 días	43,00	15,05	27,95
9 días	41,98	11,91	30,07
10 días	41,27	11,79	29,48
11 días	40,07	11,26	28,81
12 días	38,90	11,73	27,17
13 días	38,32	9,81	28,51
14 días	37,74	8,00	29,74
21 días	37,31	6,92	30,39

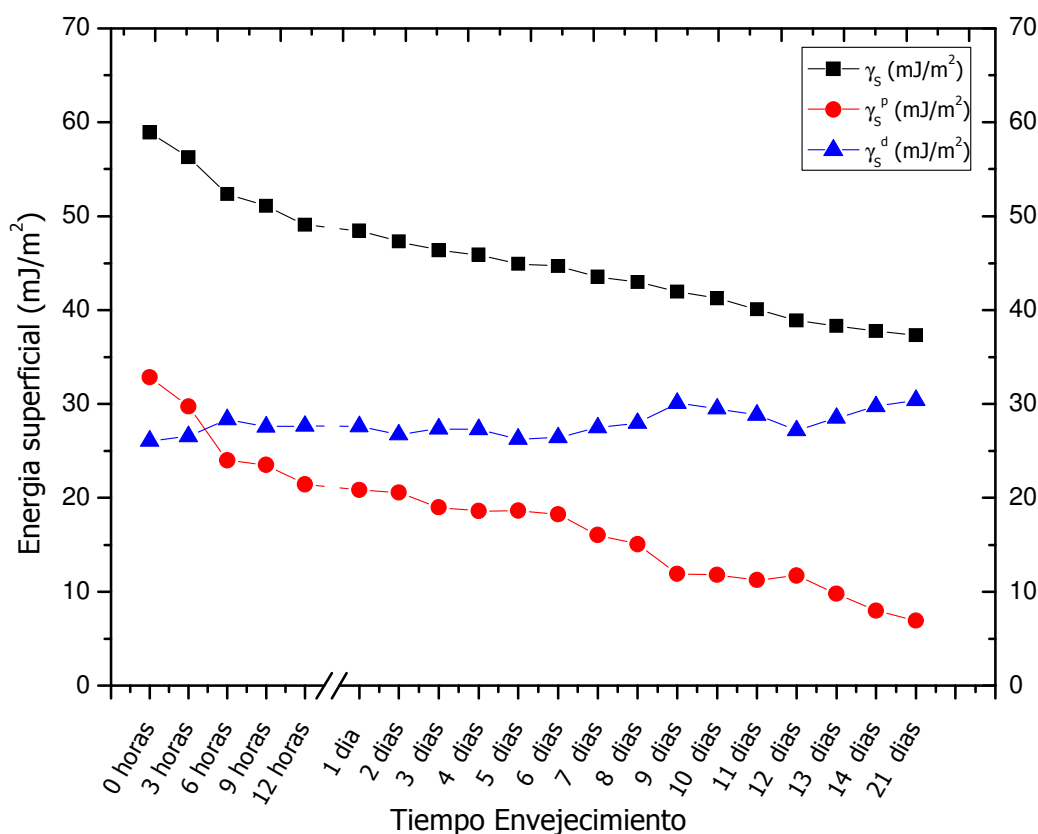


Figura 152. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.

La gráfica de la Figura 152 se caracteriza por presentar un marcado descenso de los valores de la energía superficial con el tiempo, prácticamente paralelo a la evolución de la componente polar (γ_s^p), mientras que los valores de la componente dispersiva (γ_s^d) permanecen prácticamente invariantes.

Hay que destacar que durante las primeras horas transcurridas desde el tratamiento de plasma atmosférico se observa una importante disminución de los valores de la energía superficial. Concretamente pasa de 59 mJ/m² de la superficie recién tratada a 52 mJ/m² a las 6 horas y 48,5 mJ/m² tras 24 horas de tratamiento. Esto supone reducciones entorno a 12% y 18%, respectivamente. A partir de este periodo de tiempo, la disminución de la energía superficial se va atenuando, alcanzando valores inferiores a 40 mJ/m² a partir de 12 días de envejecimiento al aire en condiciones atmosféricas.

El comportamiento observado en la componente polar (γ_s^p) es prácticamente el mismo. Hay que tener en cuenta, que estas condiciones de aplicación del tratamiento de

plasma atmosférico son las que producían efectos óptimos sobre la funcionalización y/o activación de la superficie del PLA. Por este motivo los valores iniciales de la componente polar de la energía superficial son tan elevados, prácticamente 33 mJ/m^2 frente a $6,8 \text{ mJ/m}^2$ de la muestra sin tratar.

Esta alta polaridad o funcionalización provoca una rápida reacción de las especies activas de la superficie del PLA con los elementos presentes en el aire, atmósfera del proceso de envejecimiento, por lo que disminuyen los valores de la componente polar (γ_s^p) medidos en los primeros periodos de tiempo analizados. Concretamente a las 6 horas de envejecimiento disminuye hasta 24 mJ/m^2 y a $21,4 \text{ mJ/m}^2$ tras 12 horas. Estas reducciones entorno a 27% y 35% respectivamente, se van atenuando con el aumento del tiempo de envejecimiento porque va disminuyendo la actividad superficial. Tras los 21 días de envejecimiento tanto la energía superficial total (γ_s) como sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) llegan a alcanzar valores cercanos a los de la muestra sin tratar.

Siguiendo las mismas directrices anteriores, a continuación se estudian los resultados obtenidos en el envejecimiento de PLA pretratado a 10 mm de distancia tobera-sustrato y a 300 mm/s (Tabla 63). La Figura 153 representa la variación de la energía superficial (γ_s), y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla 63. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m²)	γ_s^p (mJ/m²)	γ_s^d (mJ/m²)
sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	52,63	26,24	26,39
3 horas	51,18	23,41	27,78
6 horas	49,81	20,42	29,39
9 horas	49,42	19,61	29,80
12 horas	48,86	19,62	29,24
1 día	48,14	19,48	28,66
2 días	47,38	19,37	28,00
3 días	46,38	18,79	27,59
4 días	46,11	18,22	27,89
5 días	45,06	18,10	26,96

6 días	44,95	17,81	27,14
7 días	44,54	16,93	27,61
8 días	43,90	16,59	27,30
9 días	42,75	12,83	29,92
10 días	41,97	12,46	29,51
11 días	41,66	12,17	29,49
12 días	40,25	11,13	29,12
13 días	38,56	10,12	28,44
14 días	37,93	10,00	27,93
21 días	37,53	8,14	29,39

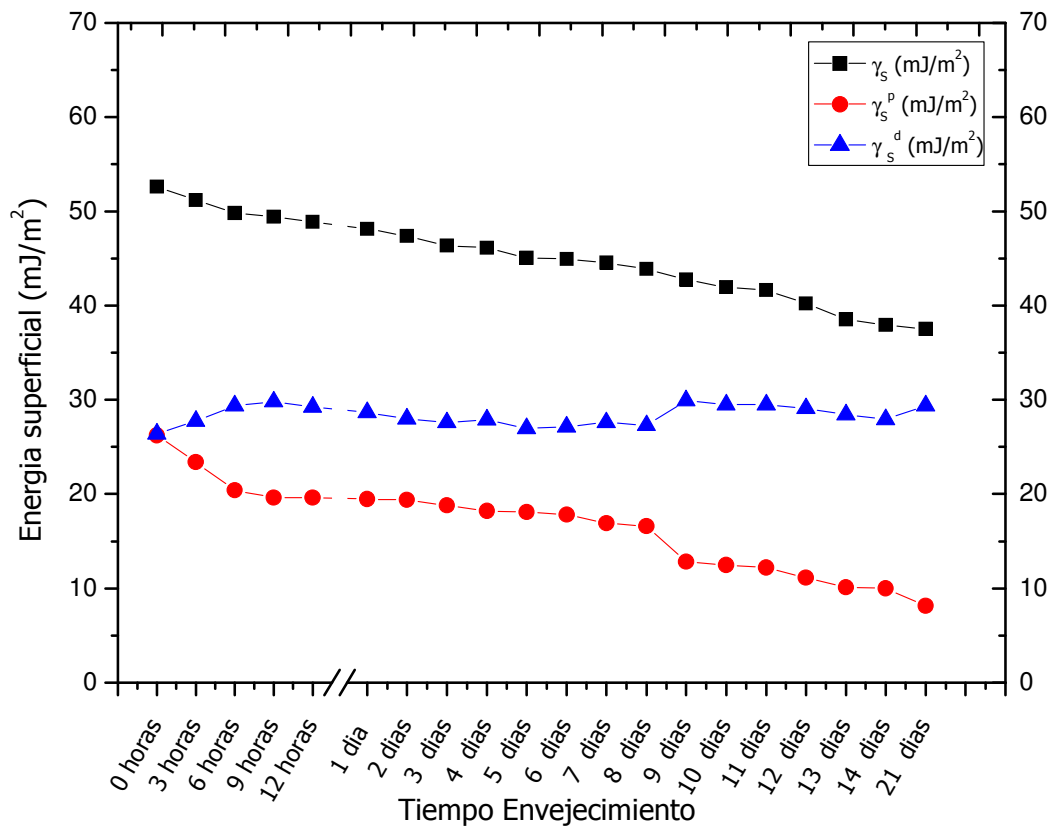


Figura 153. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.

Siguiendo con el análisis de la energía superficial y sus componentes polar y dispersivas, en este caso a distancia tobera sustrato 10 mm y velocidad de tratamiento

de 300 mm/s, la energía superficial total con un valor de 52,63 mJ/m² sigue teniendo un aumento de casi el 42%, frente a la muestra sin tratar, 37,10 mJ/m². La componente polar con un valor de 26,24 mJ/m² casi cuatricula el valor de la misma en el PLA de partida.

En la figura anterior se observa el mismo comportamiento en la evolución de los valores calculados para la energía superficial, que en el caso anterior, hay una marcada tendencia descendente y progresiva al aumentar el tiempo de envejecimiento.

Durante las primeras horas pasamos de valores de energía superficial de partida de 52,6 mJ/m² a 48,86 mJ/m², prácticamente es una disminución del 7%. Tras 21 días de envejecimiento en aire, esta disminución es del 28%.

Puesto que como ya se ha visto con anterioridad, esta menor energía superficial es debida a la pérdida principalmente de la polaridad del PLA tratado con plasma, la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial también presenta un claro descenso. Concretamente, de valores iniciales de 26,24 mJ/m² para la muestra recién tratada a 20,24 mJ/m² tras 6 horas al aire, y 19,48 mJ/m² tras las primeras 24 horas. Este importante descenso es por la estabilización de las especies activas al reaccionar con la atmósfera del proceso de envejecimiento. Para periodos de tiempo superiores, este proceso continua hasta alcanzar disminuciones de alrededor del 69% tras 21 días desde el tratamiento, lo que supone valores de la componente polar de la energía superficial del mismo orden de magnitud que los de la muestra sin tratamiento de plasma. Al llegar a los 21 días de envejecimiento la energía superficial se recupera hasta alcanzar los valores similares de las muestras sin tratamiento, lo mismo que ocurría en los casos anteriores.

Finalmente, para mayores velocidades de pasada, 700 mm/s, y la misma distancia de tratamiento de plasma, los resultados obtenidos se analizan en la Tabla 64.

Tabla 64. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.

Tiempo Envejecimiento	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
sin tratar	37,10	6,79	30,31
0 horas	46,43	20,49	25,94
3 horas	46,33	20,45	25,87
6 horas	46,01	20,29	25,72

9 horas	45,11	19,57	25,54
12 horas	44,86	19,03	25,84
1 día	44,76	18,91	25,85
2 días	44,50	18,39	26,11
3 días	44,12	17,38	26,74
4 días	43,47	16,96	26,51
5 días	43,18	16,31	26,86
6 días	42,85	15,38	27,47
7 días	42,22	13,06	29,15
8 días	41,80	12,76	29,03
9 días	41,29	12,14	29,15
10 días	40,50	11,66	28,84
11 días	40,23	10,86	29,37
12 días	39,22	8,40	30,82
13 días	38,63	8,15	30,48
14 días	38,37	7,36	31,01
21 días	38,12	6,81	31,31

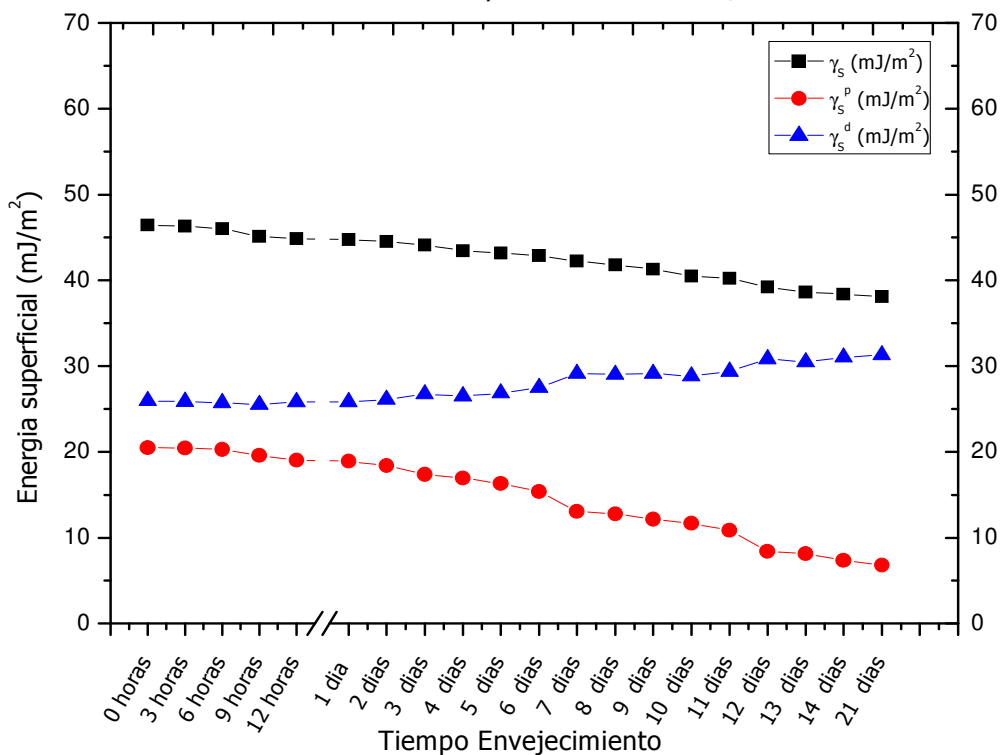


Figura 154. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.

Por último y para finalizar con el estudio de la energía superficial durante el proceso de envejecimiento, se representa gráficamente respecto al tiempo, la evolución de la energía superficial total y sus componentes, para una muestra de PLA trata a distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad menos agresiva, de 700 mm/s, Figura 154. En este caso al no ser un tratamiento en condiciones tan agresivas, la variación de la energía superficial es menor, con un valor de 46,43 mJ/m² tan sólo el 25% de la muestra analizada inmediatamente después del tratamiento, frente a la muestra sin tratar, con un valor de 37,10 mJ/m². Debido a que inicialmente estas condiciones del tratamiento de plasma atmosférico no son tan efectivas en cuanto al aumento de energía superficial se refiere, la disminución de ésta durante el envejecimiento al aire es menos acentuada. Gráficamente se observa cierta pendiente decreciente durante todo el intervalo de tiempo analizado. Numéricamente pasamos de 46,43 mJ/m² de la muestra de PLA recién tratada, a 46,01 mJ/m² a las 6 horas, 44,86 mJ/m² a las 12 horas y 44,76 mJ/m² a las 24 horas. Son disminuciones pequeñas y progresivas, hasta los 38,12 mJ/m² que presenta la superficie del PLA tratado transcurridos 21 días de envejecimiento al aire. Respecto a la contribución polar de la energía superficial (γ_s^p), el comportamiento es muy similar, al igual que en las series analizadas con anterioridad. Durante las primeras 24 horas, la componente polar (γ_s^p), disminuye alrededor de 7,7%, y transcurridos 11 días se sitúa prácticamente en la mitad de su valor inicial, 10,86 mJ/m². Tras 21 días presenta valores similares a los de la muestra sin tratamiento de plasma.

Este estudio de la variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento mediante el estudio de los cambios que sufren las energías superficiales, pone de manifiesto que los efectos de mejora de hidrofiliidad conseguidos en la superficie del PLA con plasma atmosférico no presentan durabilidad. Sin someter la muestra tratada a condiciones agresivas, sólo al aire en condiciones normales de temperatura y humedad relativa (25°C; 25%HR) hay una importante pérdida de mojabilidad superficial a medida que transcurre el tiempo.

Este fenómeno de envejecimiento se cuantifica con la disminución de los valores obtenidos para las energías superficiales. Al analizar con detalle esta disminución, la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial es la que más repercute en esta pérdida de humectabilidad. La disminución de los valores de la componente polar (γ_s^p) a medida que transcurre el tiempo tras la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, corrobora los efectos observados en cuanto a la pérdida de la funcionalización y/o activación superficial del PLA conseguida con el plasma atmosférico.

El proceso de envejecimiento está íntimamente ligado a la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma atmosférico, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura del PLA, que reducen de esta manera en la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, de ahí que el proceso de envejecimiento también se denomine recuperación hidrofóbica.

[Lei, J.X. and Liao, X. 2001; Lei, J.X. and Liao, X. 2001] [Guimond, S. and Wertheimer, M.R. 2004; Inagaki, N. et al. 2004; Kang, J.Y. and Sarmadi, M. 2004; Lee, S.J. et al. 2003]

3.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL PLA DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO

En anteriores apartados de este estudio se ha comprobado como la humectabilidad disminuye conforme disminuye la energía superficial del sustrato de PLA, estudiado a distintas condiciones de tratamiento, durante un periodo de envejecimiento de 21 días. Por este motivo se ha considerado interesante estudiar la influencia que tiene dicho proceso de recuperación hidrofóbica en las propiedades adhesivas del sustrato de PLA, ya que en apartados anteriores quedó demostrada la relación existente entre la humectabilidad y las propiedades adhesivas, estando relacionadas de forma directa. Por ello se necesita un estudio donde se observe la variación de estas propiedades frente al tiempo, concretamente en este estudio se ha fijado 21 días de ensayo. [Novak, I. et al. 2008] [Chen, Y. et al. 2003] [Cioffi, M.O.H. et al. 2005]

De la misma forma que en el apartado anterior dedicado al análisis de la durabilidad de los efectos del plasma atmosférico sobre la superficie del PLA, en el presente apartado se toman los mismos periodos de tiempo de ensayo: 21 días y en las mismas condiciones atmosféricas: 25 °C y 25% HR. Además, puesto que las condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico también influyen sobre el comportamiento hidrofílico de la superficie tratada, se toman las condiciones más efectivas de baja distancia tobera-sustrato, concretamente 6 y 10 mm, con distintas velocidades de pasada para cada una: 100, 300 y 700 mm/s.

En cada una de estas condiciones del tratamiento de plasma atmosférico, se deja transcurrir el tiempo de envejecimiento, para posteriormente hacer la unión adhesiva que tras el tiempo óptimo de curado del adhesivo, se ensaya mediante cizalla en bloque. Los resultados obtenidos para las muestras pertenecientes al grupo de 6 mm de distancia y 100 mm/s de velocidad, se resumen en la Tabla 65.

Tabla 65. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

Distancia(mm)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
6 mm 100 mm/s	0	450,10	5,83
	3	404,24	8,70
	6	381,87	8,41
	9	371,48	5,07
	12	366,82	9,25
	15	315,47	4,57
	18	298,24	3,38
	21	212,45	5,69

La Figura 155 representa la variación de la fuerza máxima de adhesión por cizalla en función del tiempo de envejecimiento.

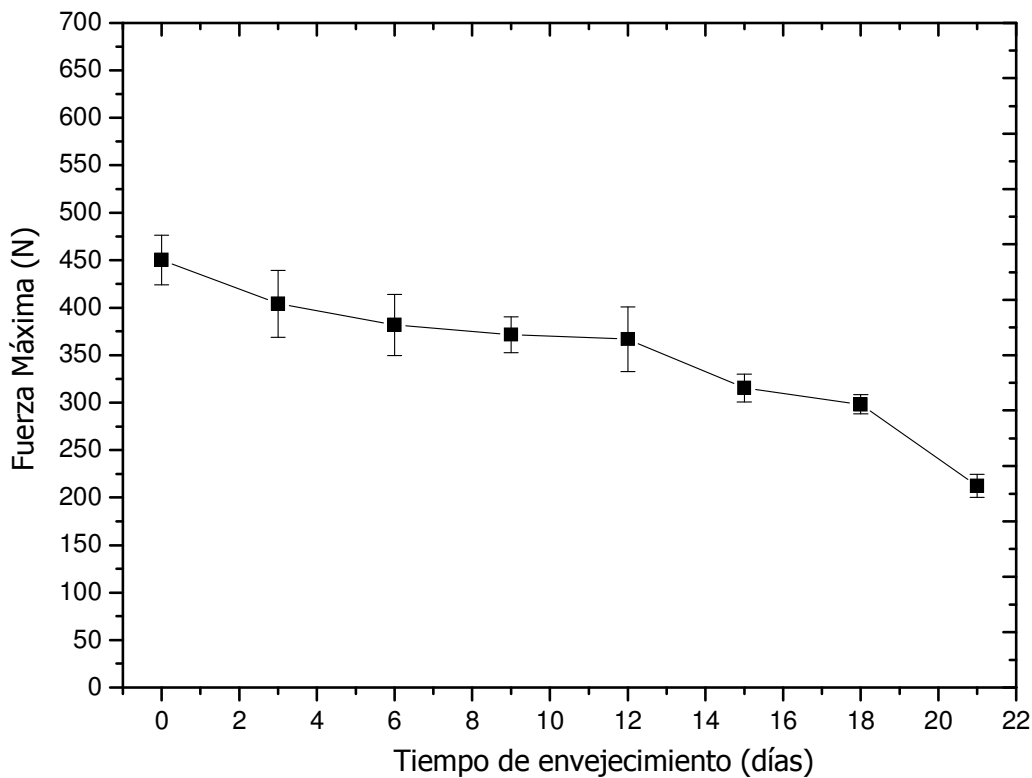


Figura 155. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

Analizando el gráfico obtenido a distancia tobera/sustrato 6 mm y 100 mm/s de velocidad, se observa que la máxima resistencia adhesiva de los dos sustratos de PLA sometidos a un ensayo de cizalla, se obtiene inmediatamente después de ser la muestra tratada con plasma atmosférico, alcanzando un valor de 450,10 N, a los 3 días este valor desciende en un 10%, hasta los 404,24 N, cayendo en picado el día 21 de envejecimiento, con un valor de 212,45 N, siendo prácticamente un 53% menor.

La tendencia marcadamente descendente de la fuerza máxima de unión adhesiva PLA-PLA, respecto al tiempo de envejecimiento, es similar a la analizada para la energía superficial para las mismas condiciones de tratamiento de plasma atmosférico. La pérdida de humectabilidad con el tiempo, repercute negativamente sobre la resistencia de la unión adhesiva. Al disminuir la mojabilidad del adhesivo con el tiempo transcurrido desde la aplicación del tratamiento superficial, disminuye la resistencia a cizalla de la unión adhesiva. No obstante, se puede apreciar cómo al final del periodo de envejecimiento en condiciones atmosféricas seguido en este estudio, 21 días, la resistencia de la unión es mayor que la que presenta la muestra de PLA sin tratamiento de plasma. Tras 21 días, la resistencia que presenta la unión adhesiva es algo menos de la mitad que la de la unión de PLA-PLA recién tratado con plasma. Esto

es de 450,10 N en tiempo de envejecimiento o desciende a 212,45 N tras 21 días, pero la unión de sustratos de PLA sin tratamiento con plasma atmosférico, sólo presentaba una resistencia a cizalla de 150,15 N.

Aunque los efectos de funcionalización de la superficie del PLA presentan baja durabilidad con el tiempo, como se ha visto anteriormente, otro de los efectos de modificación superficial del plasma atmosférico es el microarranque. En el apartado 1.3.2 de este estudio, hemos comprobado cómo este efecto aumenta la rugosidad superficial del PLA, y puesto que se trata de una modificación de tipo físico, es de tipo permanente con el tiempo. Por este motivo, al final del período de envejecimiento estudiado, la resistencia de la unión es superior a la de la muestra sin tratamiento.

[Friedrich, J. et al. 1995; Tendero, C. et al. 2006]

En la Tabla 66 y en la Figura 156, se muestran los resultados obtenidos en las muestras de PLA después de ser envejecidas durante 21 días y tratadas con plasma atmosférico en condiciones de distancia tobera/sustrato de 6 mm y velocidad de 300 mm/s, donde se observa la relación entre la fuerza máxima de la unión adhesiva y el tiempo de envejecimiento.

Tabla 66. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.

Distancia (mm)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
6 mm 300 mm/s	0	400,46	4,54
	3	393,30	6,62
	6	372,36	8,94
	9	347,58	9,47
	12	327,50	9,27
	15	303,11	6,94
	18	320,42	6,09
	21	219,15	7,87

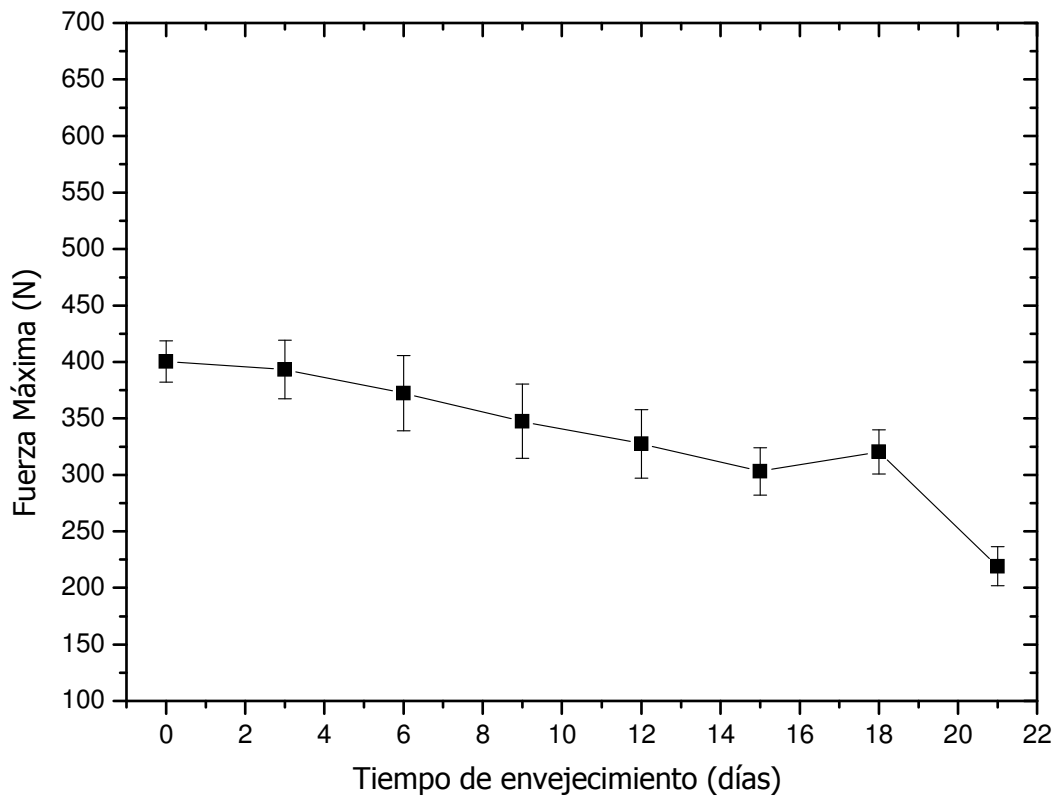


Figura 156. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.

Como sucedía en el caso anterior, cuando la muestra es analizada inmediatamente después de ser tratada con plasma atmosférico, el valor de fuerza máxima alcanzado es el más elevado que los del resto de días de tratamiento, con un valor de 400,45 N. A los 3 días de envejecimiento la fuerza máxima desciende a 393,30 N. Durante el proceso de envejecimiento la fuerza máxima va disminuyendo de forma progresiva, hasta alcanzar el día 21 de tratamiento con un valor de 219,15 N. esto supone una pérdida de la fuerza máxima de la unión adhesiva de alrededor de 45% respecto a la unión PLA-PLA recién tratada. Esta disminución de la resistencia de la unión adhesiva se debe al proceso de recuperación hidrofóbica a medida que transcurre el tiempo desde el momento del tratamiento de plasma atmosférico, ya que dificulta la mojabilidad por parte del adhesivo. No obstante, tras 21 días de envejecimiento atmosférico, la fuerza máxima de la unión adhesiva es superior en un 31% a la de las muestras sin tratamiento con plasma atmosférico.

Siguiendo el mismo planteamiento, en la Tabla 67, se observan los resultados obtenidos en el ensayo de cizalla en bloque para muestras de PLA tratadas a 6 mm de

distancia y 700 mm/s de velocidad de pasada, durante distintos tiempos del período de 21 días de envejecimiento en condiciones atmosféricas.

Tabla 67. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.

Distancia (mm)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
Velocidad (mm/s) 6 mm 700 mm/s	0	395,45	9,59
	3	377,93	6,04
	6	364,24	9,92
	9	360,07	6,67
	12	355,85	8,24
	15	339,20	3,96
	18	309,76	2,30
	21	153,45	10,15

La Figura 157 representa gráficamente la evolución de las fuerzas máximas a cizalla de la unión PLA-PLA en función del tiempo de envejecimiento. Esta serie presenta la misma tendencia decreciente que las dos analizadas anteriormente. El efecto del tiempo tras el tratamiento de modificación superficial, disminuye la resistencia a la rotura de la unión adhesiva. Numéricamente, los máximos valores de la fuerza en cizalla es para las uniones adhesivas inmediatamente después del tratamiento, con valores de 395,45 N, que disminuyen progresivamente alcanzando 355,85 N tras 21 días desde el tratamiento, lo que significa una pérdida del 10%. Este efecto va haciéndose más patente, y tras 21 días la pérdida supera el 60% respecto al valor inicial.

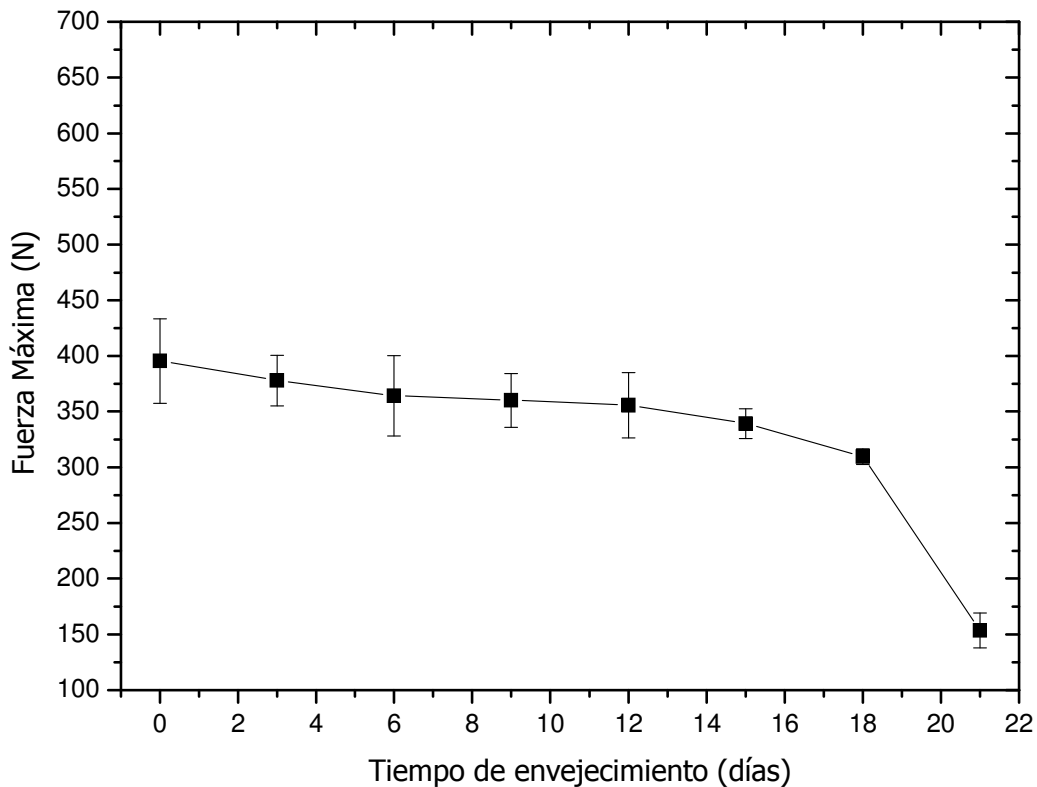


Figura 157. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.

A modo de comparativa, se han representado en la Figura 158 la variación de la fuerza máxima durante el periodo de envejecimiento en condiciones atmosféricas (25°C, 25% HR), para muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera/sustrato fija de 6 mm y distintas velocidades (100, 300 y 700 mm/s). La serie tratada a una velocidad de pasada de 100 mm/s es la que mayor efectividad presenta. La muestra ensayada a una velocidad de pasada de 300 mm/s, tiene la misma tendencia que la de velocidad 100 mm/s pero con menor efectividad y por último, la serie ensayada a una velocidad e pasada de 700 mm/s, sigue una tendencia decreciente bastante marcada aunque los valores de fuerza máxima son inferiores, a los de las velocidades menores, durante todo el periodo de tiempo de envejecimiento estudiado. Las velocidades de pasada de la superficie del PLA bajo la tobera generadora del plasma influyen sobre la efectividad del tratamiento como ya se ha analizado en el apartado 1 del presente estudio. Los efectos del tratamiento de plasma atmosférico se optimizan para bajas velocidades de pasada, mejorando la humectabilidad de la superficie del PLA, y por tanto su respuesta frente a adhesión.

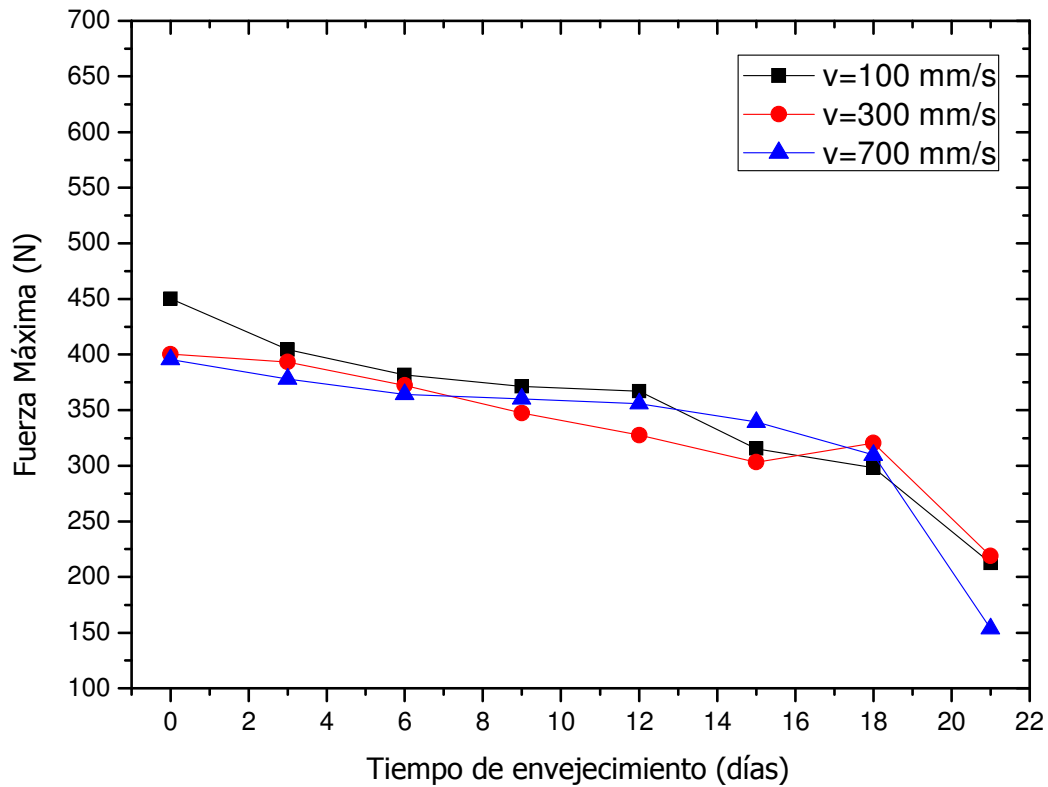


Figura 158. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada.

De la misma forma que en los casos anteriores, en la Tabla 68 y la Figura 159, se ha estudiado el envejecimiento de las muestras de PLA a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s. De este modo veremos la influencia de la distancia de tratamiento sobre los valores de la fuerza máxima obtenidos en el ensayo de cizalla.

Tabla 68. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
10 mm	100 mm/s	0	505,95	9,37
		3	502,82	3,83
		6	476,50	8,86
		9	466,87	5,56
		12	392,27	3,95
		15	391,87	9,08
		18	387,12	9,73
		21	301,95	9,44

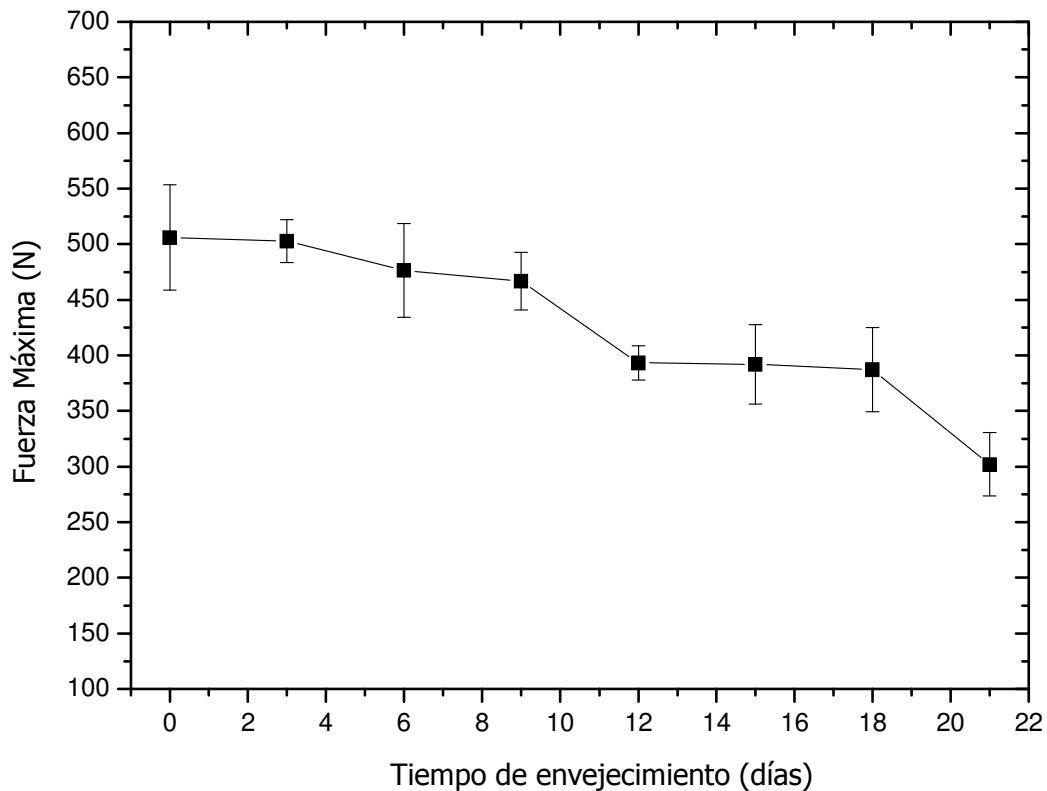


Figura 159. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.

En la Figura 159, se observa cómo la fuerza máxima obtenida es a tiempo cero, o sea, inmediatamente después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico, lo mismo que ocurría en los casos anteriores, con un valor de 505,95 N, siendo un 11 % superior que en las muestras tratadas a distancia tobera/sustrato de 6 mm la misma velocidad de 100 mm/s. La tendencia de esta serie es la misma que en los casos anteriores para menores distancias de tratamiento. Tras 6 días de proceso de envejecimiento hay una pérdida del 6 % en la fuerza máxima de la unión adhesiva, que llega al 40 % a los 21 días. No obstante, al final del periodo analizado la fuerza máxima es superior a la que presenta la unión PLA-PLA sin tratamiento de plasma, concretamente de 301,95 N para la unión PLA-PLA con tratamiento y 150,15 N sin tratamiento.

En la Tabla 69 se observan los resultados para la serie de envejecimiento a la misma distancia pero con velocidades de pasada de 300 mm/s.

Tabla 69. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.

Distancia (mm) velocidad (mm/s)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
10 mm 300 mm/s	0	466,65	10,20
	3	450,72	8,29
	6	403,22	8,93
	9	394,67	5,01
	12	334,27	1,04
	15	353,17	1,03
	18	325,75	6,62
	21	246,25	8,33

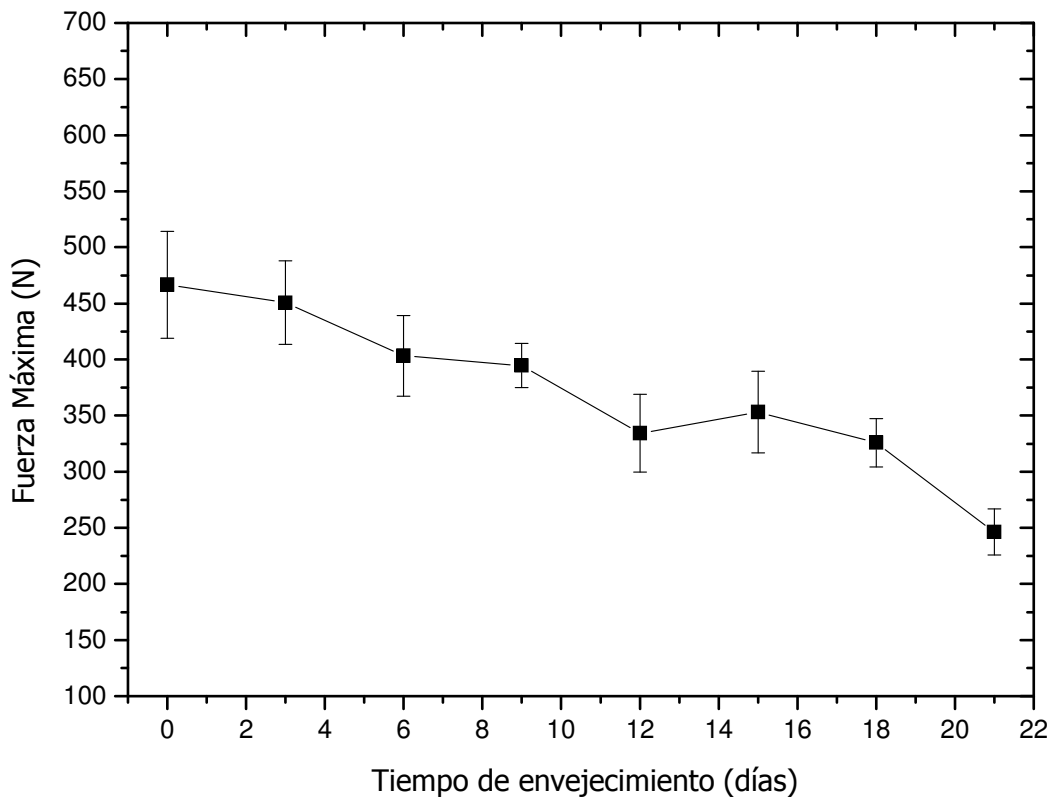


Figura 160. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.

Tal y como se observa en la Figura 160, el valor de fuerza máxima está situado a tiempo cero, como en todos los casos anteriores, con un valor de 466,65 N. Si observamos qué ocurre en el tercer día de tratamiento, este ha disminuido un 3,4 %, frente a la muestra ensayada inmediatamente después de realizarle el tratamiento superficial con plasma atmosférico. El día 21 de envejecimiento, la fuerza máxima a caído en picado hasta alcanzar un valor de 246,25 N, siendo un valor 39% más elevado que la muestra sin tratamiento, además de más elevado que el del resto de muestras ensayadas en los casos anteriores, a menor distancia e igual velocidad.

Para finalizar este estudio, en la Tabla 70 y la Figura 161, se ha estudiado la fuerza máxima a una distancia tobera/sustrato de 10 mm/s y una velocidad de pasada de 700 mm/s, observando la influencia del tiempo de envejecimiento en la adherencia del sustrato, reflejada en la fuerza máxima del ensayo de cizalla.

Tabla 70. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Tiempo de envejecimiento (días)	Fuerza Máx. (N)	Desviación (%)
10 mm	700 mm/s	0	423,55	4,56
		3	407,56	2,02
		6	398,41	1,82
		9	366,05	6,04
		12	354,11	1,56
		15	315,71	3,95
		18	297,28	4,54
		21	225,63	10,02

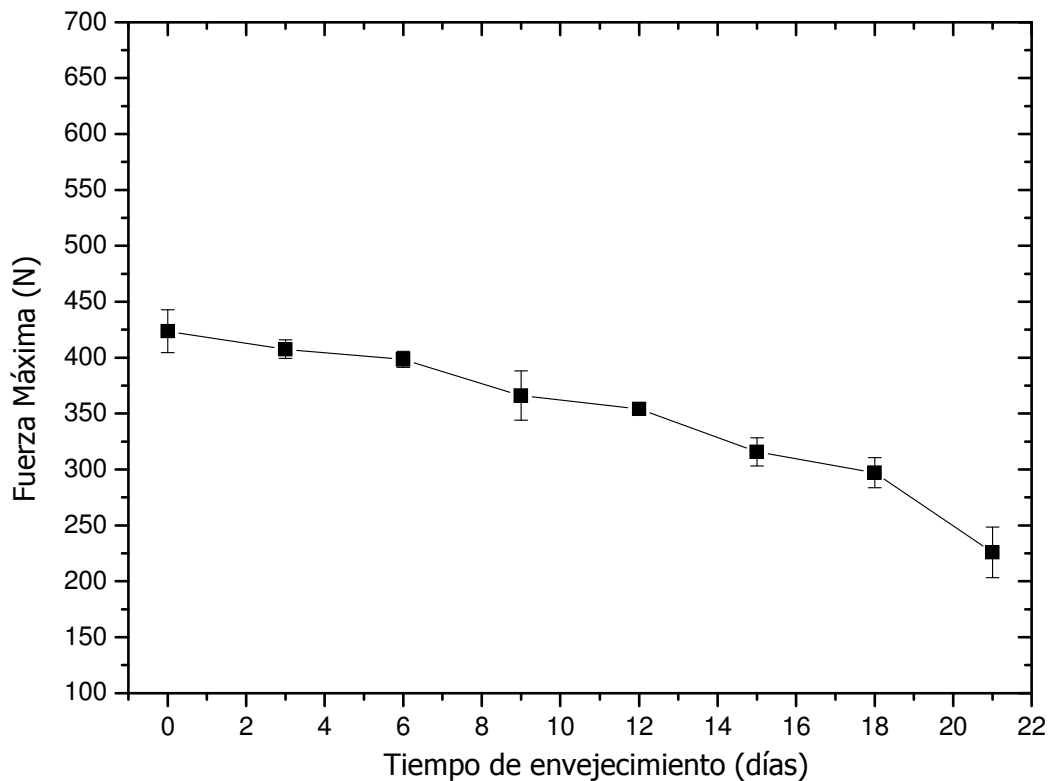


Figura 161. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.

La tendencia observada en la Figura 161 es la misma que en los casos anteriores, la fuerza máxima a cizalla disminuye al aumentar el tiempo de envejecimiento tras el tratamiento con plasma atmosférico. Como sucedía en el resto de casos, la fuerza máxima obtenida ha sido a tiempo cero, donde el valor obtenido es de 423,55 N. Hasta el día 18 de envejecimiento la fuerza máxima obtenida tiene una tendencia suave al descenso, pero el día 21, esta fuerza cae en picado hasta alcanzar los 225,63 N, siendo la fuerza máxima de menor valor de la serie de 10 mm, pero superior a la de la muestra sin tratamiento.

Para finalizar este estudio, se ha realizado un gráfico comparativo donde se ha representado la fuerza máxima durante el tratamiento de envejecimiento a una distancia tobera/sustrato fija de 10 mm y distintas velocidad (100, 300 y 700 mm/s). En La Figura 162 se observa que la serie de velocidad de pasada de 100 mm/s y la de 300 mm/s siguen prácticamente la misma tendencia, con la misma inclinación, sin embargo la serie de velocidad 700 mm/s, tiene una pendiente más suave, aunque en los tres caso, como se preveía, la tendencia era a disminuir la fuerza máxima a lo largo del periodo de envejecimiento, teniendo el valor máximo cuando la muestra es tratada e inmediatamente después ensayada. Sin embargo conforme van pasando los días, el tratamiento de plasma atmosférico va perdiendo efectividad, reduciendo la adhesión del sustrato.

De forma general, el estudio de la variación de las propiedades adhesivas del PLA durante un proceso de envejecimiento en condiciones atmosféricas, ha puesto de manifiesto la negativa influencia de fenómeno de recuperación hidrofóbica de las superficies de PLA pretratado con plasma atmosférico sobre las propiedades adhesivas de la misma.

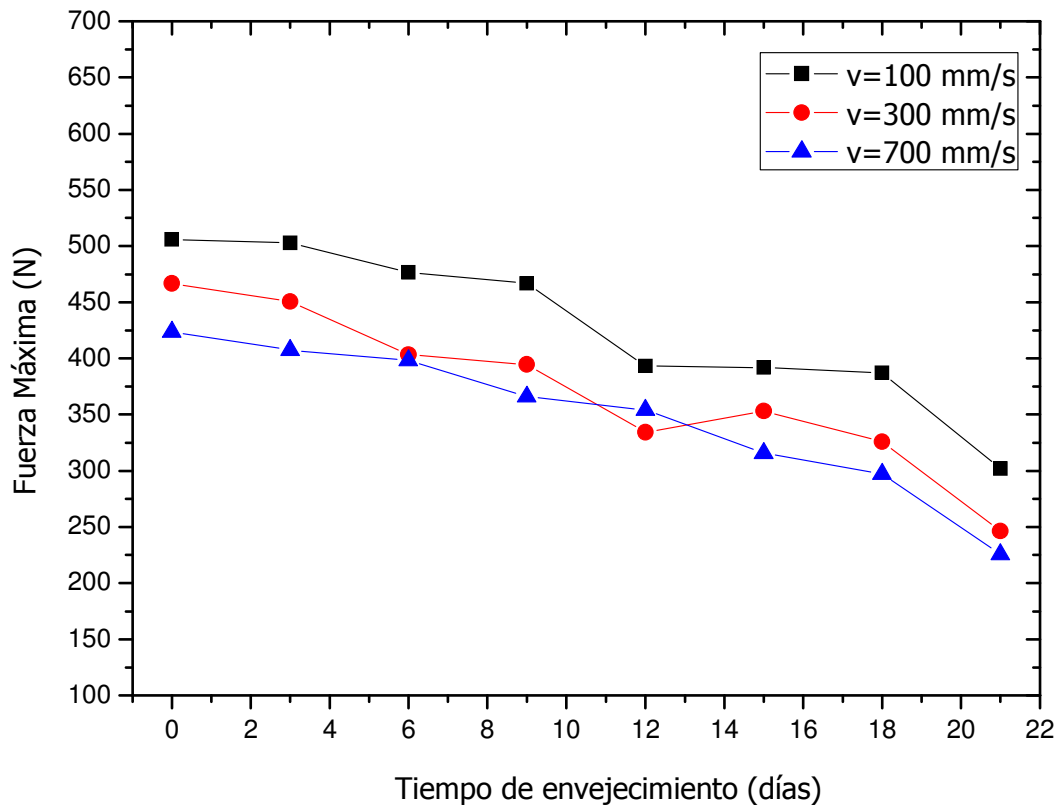


Figura 162. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y distintas velocidades de pasada.

Si se comparan los resultados experimentales para las dos series (distancia tobera-sustrato 6 mm y 10 mm) y para las distintas velocidades de pasada, siempre hay una pérdida de la fuerza máxima de adhesión por cizalla a medida que transcurre el tiempo desde la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. Al final del periodo de envejecimiento estudiado, 21 días, la serie de 6 mm presentaba pérdidas en la fuerza máxima del 53%, 45% y 60% respecto a la muestra recién tratada, para velocidades de 100, 300 y 700 mm/s respectivamente. Mientras que la serie tratada a 10 mm, estas pérdidas son levemente inferiores: 40%, 47% y 47%, pero en valores de fuerza máxima superiores a la serie de 6 m para todos los tiempos de envejecimiento.

No obstante, tras el ensayo de envejecimiento aunque hay una pérdida de adhesión debido a la pérdida de humectabilidad de la superficie del PLA por el efecto de recuperación hidrofóbica, esta continua siendo superior a la de la unión adhesiva de superficies de PLA sin tratamiento de plasma para todas las condiciones analizadas. A este respecto hay que destacar la mayor efectividad del tratamiento de plasma a distancias de 10 mm. Tras 21 días de envejecimiento de la superficie del PLA tratada con plasma a esta distancia, y para velocidades de pasada de 100, 300 y 7000 mm/s,

la unión adhesiva PLA-PLA presenta valores en su fuerza máxima del 50,2%, 39% y 33,4% superiores a las de la muestra sin tratamiento, respectivamente.

La serie 6 mm es algo menos efectiva, ya que en las mismas condiciones, la fuerza máxima de cizalla tras 21 días de envejecimiento en 29%, 31% y 2% superior a los 150,10 N de fuerza máxima de la unión sin tratamiento, para las mismas condiciones de velocidad de pasada. Aunque hay un importante efecto de recuperación hidrofóbica, la mejora de la humectabilidad conseguida con el tratamiento de plasma atmosférico no se pierde del todo. Puesto que el mecanismo de microarranque en la superficie de PLA, es un efecto físico que aumenta la rugosidad en dicha superficie de PLA, este fenómeno no se recupera con el tiempo, por lo que la fuerza máxima de las uniones adhesivas PLA-PLA pretratadas con plasma continua siendo superior a la de las uniones PLA-PLA sin tratamiento, tras 21 días de envejecimiento. Estos datos comparativos corroboran los analizados anteriormente tanto para la variación de los ángulos de contacto de las superficies de PLA en función del tiempo de envejecimiento en condiciones atmosféricas, como en las variaciones de las energías superficiales en dicho proceso, la serie de tratamiento de plasma a 10 mm de distancia presenta mejores resultados.

3.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Respecto al estudio de durabilidad de los efectos del plasma atmosférico sobre la superficie de PLA, se realiza en las condiciones optimizadas de tratamiento concluidas en los apartados anteriores: velocidades bajas del tratamiento superficial (100, 300 y 700 mm/s) y distancias cortas (6 y 10 mm) entre la tobera y el sustrato de PLA, para cuantificar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre el sustrato polimérico de PLA. A medida que va pasando el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico, el ángulo de contacto aumenta, favorecido por la reorientación o desaparición de especies inestables en la superficie y repercutiendo en la hidrofiliidad del sustrato de PLA, empeorando su mojabilidad. La variación del ángulo de contacto es de sólo 10° entre la gota de agua analizada en la superficie de PLA inmediatamente después de ser tratada, frente a la misma muestra analizada 21 días después. Inmediatamente después del tratamiento, el ángulo de contacto de una gota de agua es de 61,66° y el ángulo analizado a los 21 días es de 72,54°. Si además se compara con una muestra virgen, la variación tras el periodo de envejecimiento es de tan sólo el 1%. La baja durabilidad de los efectos del plasma sobre el PLA provoca una importante pérdida de

humectabilidad de la superficie que repercutirá de forma negativa en las propiedades adhesivas de la misma.

El estudio de la variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento mediante el estudio de los cambios que sufren las energías superficiales, pone de manifiesto que los efectos de mejora de hidrofiliidad conseguidos en la superficie del PLA con plasma atmosférico no presentan durabilidad. Sin someter la muestra tratada a condiciones agresivas, sólo al aire en condiciones normales de temperatura y humedad relativa (25°C; 25%HR) hay una importante pérdida de mojabilidad superficial a medida que transcurre el tiempo. La componente polar (γ_s^p) de la energía superficial es la que más repercute en esta pérdida de humectabilidad, debido a la pérdida de la funcionalización y/o activación superficial del PLA conseguida con el plasma atmosférico. La inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma atmosférico, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura del PLA, que reducen de esta manera, la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, de ahí que el proceso de envejecimiento también se denomine recuperación hidrofóbica.

La variación de las propiedades adhesivas del PLA durante un proceso de envejecimiento en condiciones atmosféricas, ha puesto de manifiesto la negativa influencia de fenómeno de recuperación hidrofóbica de las superficies de PLA pretratado con plasma atmosférico sobre las propiedades adhesivas de la misma. Al final del periodo de envejecimiento estudiado, 21 días, la serie de 6 mm presentaba pérdidas en la fuerza máxima del 53%, 45% y 60% respecto a la muestra recién tratada, para velocidades de 100, 300 y 700 mm/s respectivamente. Mientras que la serie tratada a 10 mm, estas pérdidas son levemente inferiores: 40%, 47% y 47%, pero en valores de fuerza máxima superiores a la serie de 6 mm para todos los tiempos de envejecimiento.

No obstante, tras el ensayo de envejecimiento aunque hay una pérdida de adhesión debido a la pérdida de humectabilidad de la superficie del PLA por el efecto de recuperación hidrofóbica, esta continua siendo superior a la de la unión adhesiva de superficies de PLA sin tratamiento de plasma para todas las condiciones analizadas. Puesto que el mecanismo de microarranque en la superficie de PLA, es un efecto físico que aumenta la rugosidad en dicha superficie de PLA, este fenómeno no se recupera con el tiempo, por lo que la fuerza máxima de las uniones adhesivas PLA-PLA pretratadas con plasma continua siendo superior a la de las uniones PLA-PLA sin

tratamiento, tras 21 días de envejecimiento. Estos datos comparativos corroboran los analizados anteriormente tanto para la variación de los ángulos de contacto de las superficies de PLA en función del tiempo de envejecimiento en condiciones atmosféricas, como en las variaciones de las energías superficiales en dicho proceso, la serie de tratamiento de plasma a 10 mm de distancia presenta mejores resultados. El tiempo óptimo de almacenamiento del sustrato en una implantación industrial después de ser tratado con la tecnología de plasma atmosférico dependerá de las necesidades requeridas por la pieza. A modo de ejemplo, si se necesita una pieza que su unión adhesiva resista un máximo de 476 N y ha sido tratada con unas condiciones de velocidad 10 mm y distancia tobera-sustrato de 100 mm/s, podrá estar almacenada 6 días, sin embargo si se necesita la máxima resistencia (505 N) el periodo de tiempo de almacenaje no podrá ser superior a 3 días, ya que en ese tiempo pierde 3N de fuerza máxima.

V. CONCLUSIONES

Basándose en los objetivos planteados al inicio de este trabajo y según los resultados obtenidos en el presente estudio, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Se ha validado como óptimo el tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA, para mejorar sus propiedades de adhesión.
- Comprobando que la velocidad baja 100 mm/s y distancias tobera sustrato menores de 10 mm son las más eficaces en cuanto a la activación superficial del sustrato de PLA.
- Debido a la activación superficial aparece un aumento de la humectabilidad en las muestras tratadas con plasma atmosférico, por la inserción de nuevas especies polares en las capas más superficiales del sustrato de PLA, y como consecuencia del fenómeno de microabrasión también hay un aumento de la rugosidad superficial.
- Las propiedades adhesivas han mejorado considerablemente después de realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico con máximas resistencia adhesiva para las condiciones de baja distancia tobera/sustrato y/o baja velocidad de pasada.
- Se ha cuantificado el tiempo óptimo de durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma mediante un estudio de envejecimiento del sustrato de PLA después de ser tratado con plasma atmosférico.
- Se ha demostrado que el tratamiento de plasma atmosférico es un método eficaz desde el punto de vista económico y medioambiental, por no generar residuos y no contaminar el medioambiente, para el tratamiento de ácido poliláctico en la mejora de sus propiedades adhesivas.

Según los objetivos parciales planteados en el presente estudio se puede llegar a las siguientes conclusiones:

RESPECTO A LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO, EN DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO, SOBRE LA SUPERFICIE DE PLA

Respecto a la influencia de las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico sobre la humectabilidad del PLA

Los valores de las energías superficiales presentan importantes cambios, concretamente desde valores de $37,10 \text{ mJ/m}^2$ (γ_s) para la superficie de PLA sin tratamiento hasta valores máximos de 60 mJ/m^2 (γ_s) para la superficie tratada a distancias de 10 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada. El tratamiento de plasma atmosférico ha permitido obtener un importante incremento en las energías superficiales del PLA. Los mejores resultados obtenidos en el presente estudio, son para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y velocidades de pasada bajas entre 100 y 500 mm/s. También se podría incluir los valores de distancia boquilla/sustrato de 6 mm y velocidades comprendidas entre 300 y 400 mm/s, con valores de energía superficial mayores a 50 mJ/m^2 . Al analizar las contribuciones polar y dispersiva de la energía superficial, se comprueba que la componente polar es la que más influencia presenta sobre el valor de la energía superficial total, mientras que la componente dispersiva de la misma o no polar, se mantiene en valores prácticamente invariantes para todas las condiciones de proceso estudiadas. Después de estudiar las condiciones de proceso, se llega a la conclusión de que a muy bajas distancias boquilla/sustrato, el plasma atmosférico es muy agresivo sobre la superficie del PLA, no aumenta la polaridad de la superficie como era de esperar debido a que se produce una degradación térmica en la superficie del PLA.

Los resultados óptimos se consiguen para velocidades de pasada bajas [100-300 mm/s] junto con distancias boquilla/sustrato bajas, de alrededor de 10 mm, condiciones en las que el tratamiento de modificación superficial es más efectivo.

Respecto a los cambios en la topografía superficial de la lámina de PLA por tratamiento de plasma atmosférico

Para evaluar los mecanismos de actuación del plasma atmosférico sobre la superficie del PLA se han observado los cambios de la morfología de dicha superficie. Se concluye que a medida que disminuye la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia de boquilla/sustrato fija, va aumentando la rugosidad y el aspecto irregular de las muestras de PLA tratadas, debido al bombardeo de partículas producido por el plasma y a su efecto de microarranque.

La cuantificación de los cambios en la topografía superficial del PLA con la medida de la rugosidad, para las condiciones optimizadas del estudio del tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre sustratos de PLA (distancias de tratamiento de 10 mm), se alcanzan valores de 56,88 nm en comparación con 12,07 nm de la muestra sin

tratar. Al aumentar la velocidad de paso, el valor de la rugosidad media (R_{rms}) se mantiene entre valores de 23-21 nm que prácticamente duplican el valor inicial. Esto indica la efectividad del tratamiento de plasma atmosférico en cuanto al microarranque de material. A velocidades de paso pequeñas existe una mayor abrasión sobre la superficie del sustrato; al aumentar la velocidad de paso del sustrato la abrasión del material es mucho más atenuada, dando lugar a una serie de picos de menor profundidad y por tanto a una rugosidad media adquirida menor que a velocidades de paso menores

Este mecanismo de microarranque se ha cuantificado mediante la pérdida de peso de la lámina de PLA tratada con plasma atmosférico bajo distintas condiciones de procesado. El mayor porcentaje en pérdidas de masa, se encuentran para velocidades bajas [100- 300] mm/s y bajas distancias boquilla/ sustrato. Esto es debido a que el bombardeo de especies es mucho más intenso y menos dispersado, produciendo así, muchas más roturas de cadenas poliméricas, que a su vez, forman especies de bajo peso molecular, que son arrancadas de la superficie.

Respecto a la activación superficial de la lámina de PLA por tratamiento de plasma atmosférico

Hay un evidente aumento de los grupos funcionales con presencia de oxígeno, o lo que es lo mismo grupos polares, en la superficie del ácido poliláctico producido por la aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, y que es distinto en función de la variación de los parámetros de dicho tratamiento. Concretamente estos grupos funcionales se han localizado mediante el *espectro FTIR-ATR* en 4 picos representativos: a 1750 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C=O; a $1188\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O; a $1452\text{-}1368\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces tipo C-O-H; y a 3000 cm^{-1} correspondiente a enlaces tipo C-H. Al comparar el espectro de PLA sin tratamiento y el espectro tratado a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, no se observan grandes cambios. Aparece un aumento de la intensidad del pico C-O, COO-H, C=O, es decir, picos del grupo O con contenido en oxígeno, provocando un aumento de la oxidación y como consecuencia, un aumento de la polaridad de la superficie.

Teniendo en cuenta que el ratio O/C nos mide el estado de oxidación real, para la serie de 10 mm de distancia, los valores obtenidos son mayores que para la serie 6 mm. Concretamente para velocidades entre [100-700] mm/s se obtienen valores O/C

entre [0,49-0,38] para 10 mm. Mientras que en el mismo intervalo de velocidades, el ratio O/C era [0,32-0,31] para 6 mm. Esto corrobora los datos obtenidos en las contribuciones polares de la energía superficial, que también eran superiores para 10 mm de distancia, y por lo tanto presentaban mejor hidrofiliidad. Esta mayor humectabilidad o hidrofiliidad de la superficie del PLA tratada a 10 mm, es provocada por la mayor funcionalización de la misma, principalmente por especies ricas en oxígeno, a tenor de los porcentajes de oxígeno atómico obtenidos en el análisis XPS. Respecto al porcentaje atómico del carbono de la muestra de partida, respecto a las tratadas con plasma, destaca la disminución de porcentaje atómico para todas las velocidades de pasada. Este efecto es debido al incremento de otras funcionalidades en la superficie y a la pérdida de especies de bajo peso molecular oxidación (*LMWON-low molecular weight oxidized materials*) debido a la rotura de cadenas poliméricas de la superficie del PLA por la acción del plasma.

Los mayores niveles de oxidación se consiguen cuando aparecen grupos carboxílicos en la superficie del polímero, las energías de ligadura de este tipo de especies está por encima de 288 eV del tipo [C=O, O-C=O]. Estas especies aparecen en mayor cantidad en condiciones de bajas distancias de aplicación del plasma y con bajas velocidades de pasada, o lo que es lo mismo, en condiciones muy agresivas.

El proceso de funcionalización de la superficie del PLA que provoca el tratamiento de plasma atmosférico, relacionado con la componente polar de la energía superficial, mayoritariamente se basa en la inserción de diferentes especies que contiene oxígeno como pueden ser: grupos hidroxilo, peróxido, hidroperóxido, éter, éster, carbonilo, carboxilo, etc., por lo que el material incrementa de forma considerable la humectabilidad.

RESPECTO A LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL PLA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Los máximos valores de adhesión se consiguen para distancias tobera-sustrato de PLA de 10 mm, y para velocidades de pasada entre 100 y 300 mm/s. Para velocidades mayores el efecto del plasma atmosférico no es tan efectivo, y se pierden características de adhesión.

Estos resultados de mejora de adhesión, se corresponden con los resultados obtenidos en la cuantificación de la humectabilidad superficial, ángulos de contacto, y

con el aumento de la energía superficial del PLA, para exactamente las mismas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico: 10 mm y 100-300 mm/s. Para estas condiciones óptimas de procesado, la efectividad del tratamiento de modificación superficial es máxima. Los mecanismos de actuación del plasma, analizados anteriormente, microarranque junto con la inserción de grupos polares, presentan una interesante sinergia, que da lugar al aumento de las propiedades adhesivas.

RESPECTO AL ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) TRATADO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

A medida que transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico, el ángulo de contacto aumenta, favorecido por la reorientación o desaparición de especies inestables en la superficie del PLA y repercutiendo en la hidrofiliidad del sustrato, empeorando su mojabilidad. La baja durabilidad de los efectos del plasma sobre el PLA provoca una importante pérdida de humectabilidad de la superficie que repercutirá de forma negativa en las propiedades adhesivas de la misma.

La componente polar (γ_s^p) de la energía superficial es la que más repercute en esta pérdida de humectabilidad, debido a la pérdida de la funcionalización y/o activación superficial del PLA conseguida con el plasma atmosférico. La inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma atmosférico, y por las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura del PLA, reducen la humectabilidad superficial. En este sentido, se produce una pérdida de comportamiento hidrofílico, de ahí que el proceso de envejecimiento también se denomine recuperación hidrofóbica.

Tras el ensayo de envejecimiento aunque hay una pérdida de adhesión debido a la pérdida de humectabilidad de la superficie del PLA por el efecto de recuperación hidrofóbica, esta continua siendo superior a la de la unión adhesiva de superficies de PLA sin tratamiento de plasma para todas las condiciones analizadas. Puesto que el mecanismo de microarranque en la superficie de PLA, es un efecto físico que aumenta la rugosidad en dicha superficie de PLA, este fenómeno no se recupera con el tiempo,

por lo que la fuerza máxima de las uniones adhesivas PLA-PLA pretratadas con plasma continua siendo superior a la de las uniones PLA-PLA sin tratamiento, tras 21 días de envejecimiento.

El tiempo óptimo de almacenamiento del sustrato en una aplicación de proceso industrial después de ser tratado con la tecnología de plasma atmosférico dependerá de las necesidades requeridas por la pieza. A modo de ejemplo, si se necesita una pieza que su unión adhesiva resista un máximo de 476 N y ha sido tratada con unas condiciones de velocidad 10 mm y distancia tobera-sustrato de 100 mm/s, podrá estar almacenada 6 días, sin embargo si se necesita la máxima resistencia (505 N) el periodo de tiempo de almacenaje no podrá ser superior a 3 días, ya que en ese tiempo pierde 3 N de fuerza máxima.

VI. FUTURAS INVESTIGACIONES

Al finalizar el presente estudio se ha podido corroborar la hipótesis inicial de la mejora de las propiedades adhesivas de uniones PLA/PLA con un adhesivo biodegradable después de realizar un tratamiento superficial con plasma atmosférico. A raíz de esto, se han propuesto líneas futuras de trabajo consideradas de gran interés técnico, fruto del presente estudio:

1. Tratamiento de plasma atmosférico con otros gases.

Una nueva línea de investigación sería analizar con el mismo sustrato de PLA, las propiedades superficiales mediante la utilización de otros gases como helio, metano, nitrógeno o mediante la combinación de alguno de ellos. Dependiendo del gas utilizado se obtendría una variación en la funcionalización de la superficie del sustrato, inyectando especies de distinta polaridad., estas especies podrían influir en la durabilidad del tratamiento siendo esto, una pieza clave en la utilización de cualquier tecnología con plasma.

Además de estudiar otros gases habría que estudiar las condiciones óptimas de trabajo, de velocidad y distancia para que no degrade la superficie del sustrato.

2. Mejorar el tiempo de activación superficial en sustratos biodegradables y estudio de las condiciones de envejecimiento.

Sería un gran avance el poder activar la superficie del sustrato y además mantener esta activación durante un periodo de tiempo mayor, o incluso de las propiedades hidrofílicas no disminuyeran con el paso del tiempo. Este estudio se podría realizar con sustratos de PLA o con otros sustratos biodegradables.

3. Tratamiento con plasma atmosférico sobre otros sustratos biodegradables.

Cabe la posibilidad de realizar el mismo estudio con el mismo procedimiento y metodología, para otro tipo de material biodegradable de naturaleza orgánica. Como el PHA, el PGA, PBS, entre otros. Realizando el mismo proceso de caracterización que en el caso de los sustratos de PLA.

4. Estudio de las condiciones de envejecimiento

Sería de gran interés realizar un estudio de la influencia de los parámetros de humedad y temperatura en el proceso de envejecimiento. Pudiendo evaluar las variables de durabilidad del proceso de activación superficial con plasma atmosférico. Además se podría realizar un estudio de envejecimiento de sustratos unidos con un adhesivo biodegradable. Podría ser el utilizado en este estudio u otro.

Estudiando si la unión adhesiva pierde propiedades adhesivas durante el periodo de envejecimiento. Sino perdiese propiedades adhesivas sería una alternativa al almacenaje actual de las muestras sin unir.

5. Estudiar el comportamiento del sustrato de PLA en procesos posteriores al tratamiento de plasma atmosférico.

Existen otros procesos industriales que también necesita de la mejora del a humectabilidad de los sustratos y no solo como se ha estudiado en este caso, la mejora de las uniones adhesivas. Como ejemplo sería el acabado superficial de un producto mediante tintes, coloraciones o recubrimientos superficiales. Mejorando la humectabilidad del sustrato, se mejoraría la adhesión de los pigmentos en la superficie de este y mejorar el aspecto final de un producto industrial. Se debería de cuantificar la mejora de la interacción entre el sustrato y la capa de imprimación.

VII. REFERENCIAS

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

Achmad, F., K. Yamane, S. Quan and T. Kokugan (2009). "Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators" Chemical Engineering Journal 151(1-3): 342-350.

Agarwal, B.J. and S.D. Bhattacharya (2010). "Possibilities of Polymer-Aided Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes at Neutral pH" Journal of Applied Polymer Science 118(3): 1257-1269.

Ahmed, S.A., M.H. Sorour, H.A. Talaat and S.S. Ali (2010). "Functional analysis of cellulose acetate flat membranes prepared via casting technique" Desalination and Water Treatment 21(1-3): 115-121.

Al-Mulla, E.A.J., W. Yunus, N.A.B. Ibrahim and M.Z. Ab Rahman (2010). "Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid)" Journal of Materials Science 45(7): 1942-1946.

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

Arora, A. and G.W. Padua (2010). "Review: Nanocomposites in Food Packaging" Journal of Food Science 75(1): R43-R49.

Auras, R., B. Harte and S. Selke (2004). "An overview of polylactides as packaging materials" Macromolecular Bioscience 4(9): 835-864.

Averous, L. (2004). "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review" Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews C44(3): 231-274.

Balakrishnan, H., A. Hassan and M.U. Wahit (2010). "Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polylactic Acid/Linear Low Density Polyethylene Blends" Journal of Elastomers and Plastics 42(3): 223-239.

Balakrishnan, H., A. Hassan, M.U. Wahit, A.A. Yussuf and S.B.A. Razak (2010). "Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties" Materials & Design 31(7): 3289-3298.

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

Balart R and Lopez, J. (2001). "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros".

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

Barboni, T., G. Pellizzaro, B. Arca, N. Chiaramonti and P. Duce (2010). "*Analysis and origins of volatile organic compounds smoke from ligno-cellulosic fuels*" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 89(1): 60-65.

Bax, B. and J. Mussig (2008). "*Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites*" Composites Science and Technology 68(7-8): 1601-1607.

Belbachir, S., F. Zairi, G. Ayoub, U. Maschke, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, M. Benguediab and J.M. Lefebvre (2010). "*Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films*" Journal of the Mechanics and Physics of Solids 58(2): 241-255.

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

Borcia, C., G. Borcia and N. Dumitrascu (2008). "*Relating plasma surface modification to polymer characteristics*" Applied Physics a-Materials Science & Processing 90(3): 507-515.

Borcia, G., C.A. Anderson and N.M.D. Brown (2003). "*Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*" Plasma Sources Science & Technology 12(3): 335-344.

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

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

Borcia, G., N.M.D. Brown, D. Dixon and R. McIlhagger (2004). "*The effect of an air-dielectric barrier discharge on the surface properties and peel strength of medical packaging materials*" Surface & Coatings Technology 179(1): 70-77.

Borris, J., A. Dohse, A. Hinze, M. Thomas, C.-P. Klages, A. Moebius, D. Elbick and E.-R. Weidlich (2009). "*Improvement of the Adhesion of a Galvanic Metallization of Polymers by Surface Functionalization Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure*" Plasma Processes and Polymers 6: S258-S263.

Briassoulis, D. (2004). "*An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films*" Journal of Polymers and the Environment 12(2): 65-81.

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

Buchheim, W. and D.G. Schmidt (1979). "*SIZE OF MONOMERS AND POLYMERS OF BETA-CASEIN*" Journal of Dairy Research 46(2): 277-&.

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

Camacho, W. and S. Karlsson (2001). "*NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste*" Polymer Engineering and Science 41(9): 1626-1635.

Campos, A.R., A.M. Cunha, A. Tielas and A. Mateos (2008). Biodegradable Composites Applied to the Automotive Industry: the Development of a Loudspeaker Front. Advanced Materials Forum Iv. A. T. S. A. F. B. A. P. M. S. C. A. F. M. L. F. V. M. Marques. Stafa-Zurich, Trans Tech Publications Ltd. 587-588: 187-191.

Caro, J.C., U. Lappan, F. Simon, D. Pleul and K. Lunkwitz (1999). "*On the low-pressure plasma treatment of PTFE (polytetrafluoroethylene) with SO₂ as process gas*" European Polymer Journal 35(6): 1149-1152.

Carrasco, F., P. Pages, J. Gamez-Perez, O.O. Santana and M.L. MasPOCH (2010). "*Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*" Polymer Degradation and Stability 95(2): 116-125.

Cioffi, M.O.H., H.J.C. Voorwald, L.R.O. Hein and L. Ambrosio (2005). "*Effect of cold plasma treatment on mechanical properties of PET/PMMA composites*" Composites Part a-Applied Science and Manufacturing 36(5): 615-623.

Coats, A.W. and J.P. Redfern (1965). "*KINETIC PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA .2*" Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters 3(11PB): 917-&.

Cui, N.-Y., D.J. Upadhyay, C.A. Anderson, B.J. Meenan and N.M.D. Brown (2007). "*Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement*" Applied Surface Science 253(8): 3865-3871.

Cui, N.Y. and N.M.D. Brown (2002). "*Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma*" Applied Surface Science 189(1-2): 31-38.

Cui, N.Y., D.J. Upadhyay, C.A. Anderson, B.J. Meenan and N.M.D. Brown (2007). "*Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement*" Applied Surface Science 253(8): 3865-3871.

Chanfreau, S., M. Mena, J.R. Porrás-Dominguez, M. Ramirez-Gilly, M. Gimeno, P. Roquero, A. Tecante and E. Barzana (2010). "*Enzymatic synthesis of poly-l-lactide and poly-l-lactide-co-glycolide in an ionic liquid*" Bioprocess and Biosystems Engineering 33(5): 629-638.

Chen, H.L., W.Z. Yang, H. Chen, L.R. Liu, F.P. Gao, X.D. Yang, Q. Jiang, Q.Q. Zhang and Y.S. Wang (2009). "*Surface modification of Mitoxantrone-loaded PLGA nanospheres with chitosan*" Colloids and Surfaces B-Biointerfaces 73(2): 212-218.

Chen, Q. (2003). "*Investigation of corona charge stability mechanisms in polytetrafluoroethylene (PTFE) Teflon films after plasma treatment*" Journal of Electrostatics 59(1): 3-13.

Chen, T.-H., C.-H. Liu, J.-t. Teng, C.-H. Su, C. Huang, H.-L. Sheu and S. Lin (2009). "*Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology*" Surface and Interface Analysis 41(11): 886-892.

Chen, Y., L.N. Zhang, Y.S. Lu, C.S. Ye and L.B. Du (2003). "*Preparation and properties of water-resistant soy dreg/benzyl konjac glucomannan composite plastics*" Journal of Applied Polymer Science 90(14): 3790-3796.

Cheng, C., L.Y. Zhang and R.J. Zhan (2006). "*Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet*" Surface & Coatings Technology 200(24): 6659-6665.

Choi, H.S., V.V. Rybkin, V.A. Titov, T.G. Shikova and T.A. Ageeva (2006). "*Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene*" Surface & Coatings Technology 200(14-15): 4479-4488.

Choi, W.Y., C.M. Lee and H.J. Park (2006). "*Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly-epsilon-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system*" Lwt-Food Science and Technology 39(6): 591-597.

Chung, Y.M., M.J. Jung, J.G. Han, M.W. Lee and Y.M. Kim (2004). "*Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property*" Thin Solid Films 447: 354-358.

De Geyter, N., R. Morent, T. Jacobs, F. Axisa, L. Gengembre, C. Leys, J. Vanfleteren and E. Payen (2009). "*Remote Atmospheric Pressure DC Glow Discharge Treatment for Adhesion Improvement of PDMS*" Plasma Processes and Polymers 6: S406-S411.

De Geyter, N., R. Morent and C. Leys (2008). "*Pressure dependence of helium DBD plasma penetration into textile layers*" IEEE Transactions on Plasma Science 36(4): 1308-1309.

De Geyter, N., R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, S. Van Vlierberghe and E. Schacht (2008). "*DBD treatment of polyethylene terephthalate: Atmospheric versus medium pressure treatment*" Surface & Coatings Technology 202(13): 3000-3010.

Del Nobile, M.A., A. Conte, G.G. Buonocore, A.L. Incoronato, A. Massaro and O. Panza (2009). "*Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers*" Journal of Food Engineering 93(1): 1-6.

Denes, F.S. and S. Manolache (2004). "*Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*" Progress in Polymer Science 29(8): 815-885.

Desai, K.G.H. and T.M.P. Kumar (2004). "*Preparation and evaluation of a novel buccal adhesive system*" Aaps Pharmscitech 5(3).

Ding, Z., J.N. Chen, S.Y. Gao, J.B. Chang, J.F. Zhang and E.T. Kang (2004). "*Immobilization of chitosan onto poly-L-lactic acid film surface by plasma graft polymerization to control the morphology of fibroblast and liver cells*" Biomaterials 25(6): 1059-1067.

Doi, E. and N. Kitabatake (1989). "*Structure of glycinin and ovalbumin gels*" Food Hydrocolloids 3(4): 327-337.

Dorai, R. and M.J. Kushner (2003). "*A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges*" Journal of Physics D-Applied Physics 36(6): 666-685.

Drachev, A.I., L.A. Rishina, A.B. Gilman, N.M. Galashina and A.N. Shchegolikhin (2005). "*Crystal phase transformations within propylene/hexene-1 copolymers films as induced by direct current discharge treatment*" European Polymer Journal 41(7): 1688-1698.

Drumright, R.E., P.R. Gruber and D.E. Henton (2000). "*Poly(lactic acid) technology*" Advanced Materials 12(23): 1841-1846.

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

Duncan, B. and G. Dean (2003). "*Measurements and models for design with modern adhesives*" International Journal of Adhesion and Adhesives 23(2): 141-149.

Dusescu, I., I.L. Dan, P.O. Stanescu, C. Hodosan and G. Hubca (2006). "*Researches concerning the bonding of cured non-polar elastomers supports with adhesive compound based on non-cured non-polar elastomers*" Revista De Chimie 57(6): 620-625.

Dutkiewicz, S., D. Grochowska-Lapienis and W. Tomaszewski (2003). "*Synthesis of poly(L(+)) lactic acid by polycondensation method in solution*" Fibres & Textiles in Eastern Europe 11(4): 66-70.

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

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

Fang, J.M., P.A. Fowler, C. Escrig, R. Gonzalez, J.A. Costa and L. Chamudis (2005). "*Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers*" Carbohydrate Polymers 60(1): 39-42.

Ferrero, F. and R. Bongiovanni (2006). "*Improving the surface properties of cellophane by air plasma treatment*" Surface & Coatings Technology 200(16-17): 4770-4776.

Foldes, E., A. Toth, E. Kalman, E. Fekete and A. Tomasovszky-Bobak (2000). "*Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films*" Journal of Applied Polymer Science 76(10): 1529-1541.

Friedrich, J., W. Unger and A. Lippitz (1995). "*PLASMA MODIFICATION OF POLYMER SURFACES*" Macromolecular Symposia 100: 111-115.

Fujita, M., A. Takemura, H. Ono, M. Kajiyama, S. Hayashi and H. Mizumachi (2000). "*Effects of miscibility and viscoelasticity on shear creep resistance of natural-rubber-based pressure-sensitive adhesives*" Journal of Applied Polymer Science 75(12): 1535-1545.

Fukushima, K. and Y. Kimura (2008). "*An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly(lactic acid)s with high molecular weight*" Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 46(11): 3714-3722.

Garlotta, D. (2001). "*A literature review of poly(lactic acid)*" Journal of Polymers and the Environment 9(2): 63-84.

Gesche, R., R. Kovacs and J. Scherer (2005). "*Mobile plasma activation of polymers using the plasma gun*" Surface & Coatings Technology 200(1-4): 544-547.

Green, M.D., F.J. Guild and R.D. Adams (2002). "*Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M*" International Journal of Adhesion and Adhesives 22(1): 81-90.

Greene, J. (2007). "*Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment*" Journal of Polymers and the Environment 15(4): 269-273.

Grega, T., D. Najgebauer, M. Sady, M. Baczkowicz, P. Tomasik and M. Faryna (2003). "*Biodegradable complex polymers from casein and potato starch*" Journal of Polymers and the Environment 11(2): 75-83.

Gu, S., M. Yang, T. Yu, T. Ren and J. Ren (2008). "*Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension*" Polymer International 57(8): 982-986.

Guimond, S. and M.R. Wertheimer (2004). "*Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge*" Journal of Applied Polymer Science 94(3): 1291-1303.

Gulmine, J.V., P.R. Janissek, H.M. Heise and L. Akcelrud (2002). "*Polyethylene characterization by FTIR*" Polymer Testing 21(5): 557-563.

Gupta, B., N. Revagade and J. Hilborn (2007). "*Poly(lactic acid) fiber: An overview*" Progress in Polymer Science 32(4): 455-482.

- Haag, A.P., G.G. Geesey and M.W. Mittleman (2006). "*Bacterially derived wood adhesive*" International Journal of Adhesion and Adhesives 26(3): 177-183.
- Hammond, C. (1990). "Introduction to Crystallography". Oxford.
- Harris, A.M. and E.C. Lee (2008). "*Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity*" Journal of Applied Polymer Science 107(4): 2246-2255.
- Harris, A.M. and E.C. Lee (2010). "*Heat and Humidity Performance of Injection Molded PLA for Durable Applications*" Journal of Applied Polymer Science 115(3): 1380-1389.
- Heyse, P., R. Dams, S. Paulussen, K. Houthofd, K. Janssen, P.A. Jacobs and B.F. Sels (2007). "*Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure as a tool to deposit versatile organic coatings at moderate power input*" Plasma Processes and Polymers 4(2): 145-157.
- Hong, S.G. and C.K. Chan (2004). "*The curing behaviors of the epoxy/dicyanamide system modified with epoxidized natural rubber*" Thermochemica Acta 417(1): 99-106.
- Hong, S.G., C.K. Chan, C.C. Chuang, C.W. Keong and Y.P. Hsueh (2005). "*The curing behavior and adhesion strength of the epoxidized natural rubber modified epoxy/dicyandiamide system*" Journal of Polymer Research 12(4): 295-303.
- Hopfe, V. and D.W. Sheel (2007). "*Atmospheric-pressure thin-film plasmas for wide-area deposition and etching*" Plasma Processes and Polymers 4(3): 253-265.
- Hossain, M.M., A.S. Herrmann and D. Hegemann (2006). "*Plasma hydrophilization effect on different textile structures*" Plasma Processes and Polymers 3(3): 299-307.
- Huda, M.S., L.T. Drzal, A.K. Mohanty and M. Misra (2008). "*Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers*" Composites Science and Technology 68(2): 424-432.
- Hwang, Y.J., S. Matthews, M. McCord and M. Bourham (2004). "*Surface modification of organic polymer films treated in atmospheric plasmas*" Journal of the Electrochemical Society 151(7): C495-C501.
- Hwang, Y.J., Y. Qiu, C. Zhang, B. Jarrard, R. Stedeford, J. Tsai, Y.C. Park and M. McCord (2003). "*Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fibers*" Journal of Adhesion Science and Technology 17(6): 847-860.
- Imam, S.H., S.H. Gordon, L.J. Mao and L. Chen (2001). "*Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization*" Polymer Degradation and Stability 73(3): 529-533.
- Inagaki, N., K. Narushim, N. Tuchida and K. Miyazak (2004). "*Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces*" Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 42(20): 3727-3740.

Inkinen, S., M. Stolt and A. Sodergard (2008). "*Stability studies on blends of a lactic acid-based hot melt adhesive and starch*" Journal of Applied Polymer Science 110(4): 2467-2474.

Ito, M., S. Abe and M. Ishikawa (2010). "*The Fracture Mechanism of Polylactic Acid Resin and the Improving Mechanism of Its Toughness by Addition of Acrylic Modifier*" Journal of Applied Polymer Science 115(3): 1454-1460.

Jacobs, T., R. Morent, N. De Geyter and C. Leys (2009). "*Effect of He/CF₄ DBD Operating Parameters on PET Surface Modification*" Plasma Processes and Polymers 6: S412-S418.

Jahno, V.D., G.B. Ribeiro, L.A. Santos, R. Ligabue, S. Einloft, M.R. Ferreira and K.F. Bombonato-Prado (2007). "*Chemical Synthesis and in vitro biocompatibility tests of Poly (L-lactic acid)*" Journal of Biomedical Materials Research Part A 83A(1): 209-215.

James, M. (2007). "Physical Properties of Polymers Handbook".

Jiang, L., J.W. Zhang and M.P. Wolcott (2007). "*Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms*" Polymer 48(26): 7632-7644.

Jin, T. and H. Zhang (2008). "*Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging*" Journal of Food Science 73(3): M127-M134.

John, M.J., R.D. Anandjiwala, L.A. Pothan and S. Thomas (2007). "*Cellulosic fibre-reinforced green composites*" Composite Interfaces 14(7-9): 733-751.

Jones, V., M. Strobel and M.J. Prokosch (2005). "*Development of poly(propylene) surface topography during corona treatment*" Plasma Processes and Polymers 2(7): 547-553.

Jong, L. (2009). "*Effect of the Hydrolyzed Wheat Gluten/Wheat Starch Ratio on the Viscoelastic Properties of Rubber Composites*" Journal of Applied Polymer Science 114(4): 2280-2290.

Jung, C.K., I.S. Bae, S.B. Lee, J.H. Cho, E.S. Shin, S.C. Choi and J.H. Boo (2006). "*Development of painting technology using plasma surface technology for automobile parts*" Thin Solid Films 506: 316-322.

Jung, Y.K., T.Y. Kim, S.J. Park and S.Y. Lee (2010). "*Metabolic Engineering of Escherichia coli for the Production of Polylactic Acid and Its Copolymers*" Biotechnology and Bioengineering 105(1): 161-171.

Kaba, M., A. Essamri, A. Mas, F. Schue, G.A. George, F. Cardona, L. Rintoul and B.J. Wood (2006). "*Fluorinated-plasma modification of polyetherimide films*" Journal of Applied Polymer Science 100(5): 3579-3588.

Takei, R., A. Ogino, F. Iwata and M. Nagatsu (2010). "*Production of ultrafine atmospheric pressure plasma jet with nano-capillary*" Thin Solid Films 518(13): 3457-3460.

Kanev, D., E. Takacs and J. Vlachopoulos (2007). "Rheological evaluation and observations of extrusion instabilities of biodegradable polyesters" International Polymer Processing 22(5): 395-401.

Kang, J.Y. and M. Sarmadi (2004). "Textile plasma treatment review - Natural polymer-based textiles" Aatcc Review 4(10): 28-32.

Kavc, T., W. Kern, M.F. Ebel, R. Svagera and P. Polt (2000). "Surface modification of polyethylene by photochemical introduction of sulfonic acid groups" Chemistry of Materials 12(4): 1053-1059.

Kemala, T., E. Budianto and B. Soegiyono (2012). "Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(epsilon-caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier" Arabian Journal of Chemistry 5(1): 103-108.

Kim, E.J., S.J. Yoon, G.D. Yeo, C.M. Pai and I.K. Kang (2009). "Preparation of biodegradable PLA/PLGA membranes with PGA mesh and their application for periodontal guided tissue regeneration" Biomedical Materials 4(5).

Kim, J.K., H.S. Kim and D.G. Lee (2003). "Adhesion characteristics of carbon/epoxy composites treated with low- and atmospheric pressure plasmas" Journal of Adhesion Science and Technology 17(13): 1751-1771.

Kinoshita, H., K. Kaizu, M. Fukuda, H. Tokunaga, K. Koga and K. Ikeda (2008). Development of the green composite consists of woodchips, bamboo fibers and biodegradable. Multi-Functional Materials and Structures, Pts 1 and 2. A. K. T. L. J. V. V. K. C. F. K. T. J. P. L. P. M. Lau. Stafa-Zurich, Trans Tech Publications Ltd. 47-50: 322-325.

Kinoshita, H., K. Kaizu, M. Fukuda, H. Tokunaga, K. Koga and K. Ikeda (2009). "Development of green composite consists of woodchips, bamboo fibers and biodegradable adhesive" Composites Part B-Engineering 40(7): 607-612.

Kissinger, H.E. (1957). "REACTION KINETICS IN DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS" Analytical Chemistry 29(11): 1702-1706.

Kolek, Z. (2001). "Recycled polymers from food packaging in relation to environmental protection" Polish Journal of Environmental Studies 10(1): 73-76.

Koseki, T., T. Fukuda, N. Kitabatake and E. Doi (1989). "Characterization of linear polymers induced by thermal denaturation of ovalbumin" Food Hydrocolloids 3(2): 135-148.

Koseki, T., N. Kitabatake and E. Doi (1989). "Irreversible thermal denaturation and formation of linear aggregates of ovalbumin" Food Hydrocolloids 3(2): 123-134.

Kumar, R., D. Liu and L. Zhang (2008). "Advances in proteinous biomaterials" Journal of Biobased Materials and Bioenergy 2(1): 1-24.

Kusano, Y., H. Mortensen, B. Stenum, S. Goutianos, S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, B.F. Sorensen and H. Bindselev (2007). "*Atmospheric pressure plasma treatment of glassy carbon for adhesion improvement*" International Journal of Adhesion and Adhesives 27(5): 402-408.

Lachmann, K., B. Michel and C.P. Klages (2009). "*Density and Aging Behavior of Primary Amino Groups on Afterglow Plasma-Treated Low-Density Polyethylene (LDPE)*" Plasma Processes and Polymers 6: S401-S405.

Lahtinen, K., S. Kotkamo, T. Koskinen, S. Auvinen and J. Kuusipalo (2009). "*Characterization for Water Vapour Barrier and Heat Sealability Properties of Heat-treated Paperboard/Poly lactide Structure*" Packaging Technology and Science 22(8): 451-460.

Lasprilla, A.J.R., G.A.R. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini and R. Maciel Filho (2012). "*Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review*" Biotechnology Advances 30(1): 321-328.

Lee, K.T., J.M. Goddard and J.H. Hotchkiss (2009). "*Plasma Modification of Polyolefin Surfaces*" Packaging Technology and Science 22(3): 139-150.

Lee, S.J., G. Khang, Y.M. Lee and H.B. Lee (2003). "*The effect of surface wettability on induction and growth of neurites from the PC-12 cell on a polymer surface*" Journal of Colloid and Interface Science 259(2): 228-235.

Lei, J.X. and X. Liao (2001). "*Surface graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto low-density polyethylene film through corona discharge in air*" Journal of Applied Polymer Science 81(12): 2881-2887.

Lei, J.X. and X. Liao (2001). "*Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge*" European Polymer Journal 37(4): 771-779.

Lei, J.X., X. Liao and J. Gao (2001). "*Surface structure and blood-compatibility of LDPE film grafted with 2-hydroxyethyl methacrylate using corona discharge*" Acta Chimica Sinica 59(5): 685-689.

Lemmouchi, Y., M. Murariu, A.M. Dos Santos, A.J. Amass, E. Schacht and P. Dubois (2009). "*Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers*" European Polymer Journal 45(10): 2839-2848.

Leroux, F., C. Campagne, A. Perwuelz and L. Gengembre (2008). "*Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure*" Journal of Colloid and Interface Science 328(2): 412-420.

Lertworasirikul, A., Y. Arikawa, T. Kaneko, T. Kida and M. Akashi (2008). "*Preparation of flexible and transparent polylactic acids films by crystallization manipulation*" Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 46(19): 6489-6495.

Lii, C.Y., C.D. Liao, L. Stobinski and P. Tomasik (2002). "*Exposure of granular starches to low-pressure glow ethylene plasma*" European Polymer Journal 38(8): 1601-1606.

- Lim, L.T., R. Auras and M. Rubino (2008). "*Processing technologies for poly(lactic acid)*" Progress in Polymer Science 33(8): 820-852.
- Lin, P.L., H.W. Fang, T. Tseng and W.H. Lee (2007). "*Effects of hydroxyapatite dosage on mechanical and biological behaviors of polylactic acid composite materials*" Materials Letters 61(14-15): 3009-3013.
- Liu, C.Z., N.M.D. Brown and B.J. Meenan (2006). "*Uniformity analysis of dielectric barrier discharge (DBD) processed polyethylene terephthalate (PET) surface*" Applied Surface Science 252(6): 2297-2310.
- Liu, Y. and Y. Fu (2009). "*Inductively Coupling Plasma (ICP) Treatment of Propylene (PP) Surface and Adhesion Improvement*" Plasma Science & Technology 11(6): 704-708.
- Ljungberg, N. and B. Wesslen (2003). "*Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging*" Polymer 44(25): 7679-7688.
- Luisa Lopez, M., C. Bengoechea, J. De la Fuente, M. Ruiz and A. Guerrero (2010). "*Influence of the presence of monoglyceride on the interfacial properties of wheat gluten*" Journal of the Science of Food and Agriculture 90(10): 1688-1694.
- Madhavan Nampoothiri, K., N.R. Nair and R.P. John (2010). "*An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*" Bioresource Technology 101(22): 8493-8501.
- Marcinauskas, L., A. Grigonis and P. Valatkevicius (2010). "*Deposition of carbon structures at atmospheric pressure by plasma jet*" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 12(4): 829-833.
- Martin, O. and L. Averous (2001). "*Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*" Polymer 42(14): 6209-6219.
- Martinez-Martinez, M. and M.D. Romero-Sanchez (2006). "*Strategies to improve the adhesion of rubbers to adhesives by means of plasma surface modification*" European Physical Journal-Applied Physics 34(2): 125-138.
- Mascheroni, E., V. Guillard, F. Nalin, L. Mora and L. Piergiovanni (2010). "*Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films*" Journal of Food Engineering 98(3): 294-301.
- Massines, F., N. Gherardi, A. Fornelli and S. Martin (2005). "*Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*" Surface & Coatings Technology 200(5-6): 1855-1861.
- Massines, F., T. Lebey, C. Mayoux and leee (1992). ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF POLYMER MODEL SURFACES TREATED BY ATMOSPHERIC-PRESSURE GLOW-DISCHARGE.

Matsunaga, M. and P.J. Whitney (2000). "*Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation*" Polymer Degradation and Stability 70(3): 325-332.

Mehta, R., V. Kumar, H. Bhunia and S.N. Upadhyay (2005). "*Synthesis of poly(lactic acid): A review*" Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews C45(4): 325-349.

Michalski, M.C., J. Hardy and B.J.V. Saramago (1998). "*On the surface free energy of PVC/EVA polymer blends: Comparison of different calculation methods*" Journal of Colloid and Interface Science 208(1): 319-328.

Mittal, K.L. (2004). "*Polymer surface modification: Relevance to Adhesion*." VSP/Brill 4.

Mittal, K.L. (2007). "Polymer Surface MOdification: Relevance to Adhesion".

Molina, R., J. Esquena and P. Erra (2010). "*Interfacial Processes in Textile Materials: Relevance to Adhesion*" Journal of Adhesion Science and Technology 24(1): 7-33.

Moreno-Couranjou, M., P. Choquet, J. Guillot and H.-N. Migeon (2009). "*Surface Modification of Natural Vulcanized Rubbers by Atmospheric Dielectric Barrier Discharges Plasma Treatments*" Plasma Processes and Polymers 6: S397-S400.

Moreno-Couranjou, M., P. Choquet, J. Guillot and H.N. Migeon (2009). "*Surface Modification of Natural Vulcanized Rubbers by Atmospheric Dielectric Barrier Discharges Plasma Treatments*" Plasma Processes and Polymers 6: S397-S400.

Morent, R., N. De Geyter, L. Gengembre, C. Leys, E. Payen, S. Van Vlierberghe and E. Schacht (2008). "*Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure*" European Physical Journal-Applied Physics 43(3): 289-294.

Morent, R., N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre and E. Payen (2007). "*Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure*" Surface & Coatings Technology 201(18): 7847-7854.

Mosiewicki, M., M.I. Aranguren and J. Borrajo (2004). "*Thermal and mechanical properties of woodflour/tannin adhesive composites*" Journal of Applied Polymer Science 91(5): 3074-3082.

Mukhopadhyay, S. and R. Figueiro (2009). "*Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites - A Review*" Journal of Thermoplastic Composite Materials 22(2): 135-162.

Nersisyan, G. and W.G. Graham (2005). "*Fast imaging of an atmospheric pressure glow discharge in he with a polymer film*" Ieee Transactions on Plasma Science 33(2): 286-287.

Nigogosian, V. and A. Mell (1976). "*GLUES AND THEIR USES .2. CASEIN AND THE SYNTHETIC-POLYMERS*" Journal of the Violin Society of America 2(3): 30-34.

Noeske, M., J. Degenhardt, S. Strudthoff and U. Lommatzsch (2004). "*Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion*" International Journal of Adhesion and Adhesives 24(2): 171-177.

Novak, I., G.K. Elyashevich, I. Chodak, A.S. Olifirenko, M. Steviar, M. Spirkova, N. Saprykina, E. Vlasova and A. Kleinova (2008). "*Polymer matrix of polyethylene porous films functionalized by electrical discharge plasma*" European Polymer Journal 44(8): 2702-2707.

Novak, I. and S. Florian (2004). "*Influence of processing additives on adhesive properties of surface-modified low-density polyethylene*" Macromolecular Materials and Engineering 289(3): 269-274.

Novak, I., V. Pollak and I. Chodak (2006). "*Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma*" Plasma Processes and Polymers 3(4-5): 355-364.

Nyambo, C., A.K. Mohanty and M. Misra (2010). "*Poly lactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids*" Biomacromolecules 11(6): 1654-1660.

Odent, J., J.-M. Raquez, E. Duquesne and P. Dubois (2012). "*Random aliphatic copolyesters as new biodegradable impact modifiers for polylactide materials*" European Polymer Journal 48(2): 331-340.

Onyari, J.M., F. Mulaa, J. Muia and P. Shiundu (2008). "*Biodegradability of Poly (lactic acid), Preparation and Characterization of PLA/Gum Arabic Blends*" Journal of Polymers and the Environment 16(3): 205-212.

Ou, X. and M. Cakmak (2008). "*Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films*" Polymer 49(24): 5344-5352.

Ou, X. and M. Cakmak (2010). "*Comparative study on development of structural hierarchy in constrained annealed simultaneous and sequential biaxially stretched polylactic acid films*" Polymer 51(3): 783-792.

Pachekoski, W.M., J.A. Marcondes Agnelli and L.P. Belem (2009). "*Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing*" Materials Research-Ibero-American Journal of Materials 12(2): 159-164.

Park, K.I. and M. Xanthos (2009). "*A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids*" Polymer Degradation and Stability 94(5): 834-844.

Park, S.J. and H.Y. Lee (2005). "*Effect of atmospheric-pressure plasma on adhesion characteristics of polyimide film*" Journal of Colloid and Interface Science 285(1): 267-272.

Pascual, M., R. Sanchis, L. Sanchez, D. Garcia and R. Balart (2008). "*Surface Modification of Low Density Polyethylene (LDPE) Film Using Corona Discharge Plasma for*

Technological Applications" *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(13): 1425-1442.

Prat, R., Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki and M. Kodama (2000). "*Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*" *Polymer* 41(20): 7355-7360.

Qin, J.Y., B. Zhao, X.W. Wang, L.M. Wang, B. Yu, Y.H. Ma, C.Q. Ma, H.Z. Tang, J.B. Sun and P. Xu (2009). "*Non-Sterilized Fermentative Production of Polymer-Grade L-Lactic Acid by a Newly Isolated Thermophilic Strain Bacillus sp 2-6*" *Plos One* 4(2).

Quitau, M., M. Wolter and H. Kersten (2009). "*Plasma Treatment of Polyethylene Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge*" *Plasma Processes and Polymers* 6: S392-S396.

Raj, G., E. Balnois, C. Baley and Y. Grohens (2009). "*Probing cellulose/poly(lactic acid) interactions in model biocomposite by colloidal force microscopy*" *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 352(1-3): 47-55.

Rasal, R.M. and D.E. Hirt (2009). "*Micropatterning of Covalently Attached Biotin on Poly(lactic acid) Film Surfaces*" *Macromolecular Bioscience* 9(10): 989-996.

Rasal, R.M., A.V. Janorkar and D.E. Hirt (2010). "*Poly(lactic acid) modifications*" *Progress in Polymer Science* 35(3): 338-356.

Reddy, M.K., L. Wu, W. Kou, A. Ghorpade and V. Labhasetwar (2008). "*Superoxide Dismutase-Loaded PLGA Nanoparticles Protect Cultured Human Neurons Under Oxidative Stress*" *Applied Biochemistry and Biotechnology* 151(2-3): 565-577.

Ren, C.S., K. Wang, Q.Y. Nie, D.Z. Wang and S.H. Guo (2008). "*Surface modification of PE film by DBD plasma in air*" *Applied Surface Science* 255(5): 3421-3425.

Renard, E., V. Langlois and P. Guerin (2007). "*Chemical modifications of bacterial polyesters: from stability to controlled degradation of resulting polymers*" *Corrosion Engineering Science and Technology* 42(4): 300-311.

Ristic, N., P. Jovancic, C. Canal and D. Jovic (2010). "*Influence of Corona Discharge and Chitosan Surface Treatment on Dyeing Properties of Wool*" *Journal of Applied Polymer Science* 117(5): 2487-2496.

Romero-Sanchez, M.D. and J.M. Martin-Martinez (2008). "*UV-ozone surface treatment of SBS rubbers containing fillers: Influence of the filler nature on the extent of surface modification and adhesion*" *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(2): 147-168.

Ruddy, A.C., G.M. McNally, G. Nersisyan, W.G. Graham and W.R. Murphy (2006). "*The effect of atmospheric glow discharge (APGD) treatment on polyetherimide, polybutyleneterephthalate, and polyamides*" *Journal of Plastic Film & Sheeting* 22(2): 103-119.

Safinia, L., K. Wilson, A. Mantalaris and A. Bismarck (2007). "*Atmospheric plasma treatment of porous polymer constructs for tissue engineering applications*" Macromolecular Bioscience 7(3): 315-327.

Sanchis, R., O. Fenollar, D. Garcia, L. Sanchez and R. Balart (2008). "*Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma*" International Journal of Adhesion and Adhesives 28(8): 445-451.

Sarasa, J., J.M. Gracia and C. Javierre (2009). "*Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste*" Bioresource Technology 100(15): 3764-3768.

Sarra-Bournet, C., S. Turgeon, D. Mantovani and G. Laroche (2006). "*Comparison of atmospheric-pressure plasma versus low-pressure RF plasma for surface functionalization of PTFE for biomedical applications*" Plasma Processes and Polymers 3(6-7): 506-515.

Sarra-Bournet, C., S. Turgeon, D. Mantovani and G. Laroche (2006). "*A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications*" Journal of Physics D-Applied Physics 39(16): 3461-3469.

Selli, E., C. Riccardi, M.R. Massfra and B. Marcandalli (2001). "*Surface modifications of silk by cold SF₆ plasma treatment*" Macromolecular Chemistry and Physics 202(9): 1672-1678.

Shenton, M.J., G.C. Stevens, N.P. Wright and X. Duan (2002). "*Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas*" Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 40(1): 95-109.

Siracusa, V., P. Rocculi, S. Romani and M. Dalla Rosa (2008). "*Biodegradable polymers for food packaging: a review*" Trends in Food Science & Technology 19(12): 634-643.

Socrates, G. (1997). Infrared characteristic group frequencies: tables and charts, . Chichester.

Sodergard, A. and M. Stolt (2002). "*Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*" Progress in Polymer Science 27(6): 1123-1163.

Song, Y. and Q. Zheng (2008). "*Improved tensile strength of glycerol-plasticized gluten bioplastic containing hydrophobic liquids*" Bioresource Technology 99(16): 7665-7671.

Stewart, R., V. Goodship, F. Guild, M. Green and J. Farrow (2005). "*Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers*" International Journal of Adhesion and Adhesives 25(2): 93-99.

Stolt, M., M. Viljanmaa, A. Sodergard and P. Tormala (2004). "*Blends of poly(epsilon-caprolactone-b-lactic acid) and poly(lactic acid) for hot-melt applications*" Journal of Applied Polymer Science 91(1): 196-204.

Takemura, Y., N. Yamaguchi and T. Hara (2008). "*Study on surface modification of polymer films by using atmospheric plasma jet source*" Japanese Journal of Applied Physics 47(7): 5644-5647.

Takke, V., N. Behary, A. Perwuelz and C. Campagne (2009). "*Studies on the Atmospheric Air-Plasma Treatment of PET (Polyethylene Terephthalate) Woven Fabrics: Effect of Process Parameters and of Aging*" Journal of Applied Polymer Science 114(1): 348-357.

Taylor, M.M., W.N. Marmer and E.M. Brown (2007). "*Evaluation of polymers prepared from gelatin and casein or whey as potential fillers*" Journal of the American Leather Chemists Association 102(4): 111-120.

Temmerman, E., Y. Akishev, N. Trushkin, C. Leys and J. Verschuren (2005). "*Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime*" Journal of Physics D-Applied Physics 38(4): 505-509.

Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison and P. Leprince (2006). "*Atmospheric pressure plasmas: A review*" Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy 61(1): 2-30.

Teraoka, F., M. Nakagawa and M. Hara (2006). "*Surface modification of poly(L-lactide) by atmospheric pressure plasma treatment and cell response*" Dental Materials Journal 25(3): 560-565.

Thurston, R.M., J.D. Clay and M.D. Schulte (2007). "*Effect of atmospheric plasma treatment on polymer surface energy and adhesion*" Journal of Plastic Film & Sheeting 23(1): 63-78.

Truica-Marasescu, F., P.-L. Girard-Lauriault, A. Lippitz, W.E.S. Unger and M.R. Wertheimer (2008). "*Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas*" Thin Solid Films 516(21): 7406-7417.

Turney, K. and W.W. Harrison (2006). "*Corona discharge secondary ionization of laser desorbed neutral molecules from a liquid matrix at atmospheric pressure*" Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy 61(6): 634-641.

Vaz, C.M., M. Fossen, R.F. van Tuil, L.A. de Graaf, R.L. Reis and A.M. Cunha (2003). "*Casein and soybean protein-based thermoplastics and composites as alternative biodegradable polymers for biomedical applications*" Journal of Biomedical Materials Research Part A 65A(1): 60-70.

Viljanmaa, M., A. Sodergard, R. Mattila and P. Tormala (2002). "*Hydrolytic and environmental degradation of lactic acid based hot melt adhesives*" Polymer Degradation and Stability 78(2): 269-278.

Viljanmaa, M., A. Sodergard and P. Tormala (2002). "*Adhesion properties of lactic acid based hot melt adhesives and their storage stability in different packaging applications*" International Journal of Adhesion and Adhesives 22(6): 447-457.

Viljanmaa, M., A. Sodergard and P. Tormala (2002). "*Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications*" International Journal of Adhesion and Adhesives 22(3): 219-226.

Vink, E.T.H., K.R. Rabago, D.A. Glassner and P.R. Gruber (2003). "*Applications of life cycle assessment to NatureWorks (TM) polylactide (PLA) production*" Polymer Degradation and Stability 80(3): 403-419.

Vinogradov, I.P. and A. Lunk (2005). "*Structure and chemical composition of polymer films deposited in a dielectric barrier discharge (DBD) in Ar/fluorocarbon mixtures*" Surface & Coatings Technology 200(1-4): 660-663.

Wang, C.Q. and X.N. He (2006). "*Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*" Surface & Coatings Technology 201(6): 3377-3384.

Wang, H., X.Z. Sun and P. Seib (2002). "*Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate*" Journal of Applied Polymer Science 84(6): 1257-1262.

Wang, K., W. Wang, D. Yang, Y. Huo and D. Wang (2010). "*Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma*" Applied Surface Science 256(22): 6859-6864.

Warren, B.E. (1969). "X-ray diffraction".

Weber, C.J., V. Haugaard, R. Festersen and G. Bertelsen (2002). "*Production and applications of biobased packaging materials for the food industry*" Food Additives and Contaminants 19: 172-177.

Wei, Q.F., W.D. Gao, D.Y. Hou and X.Q. Wang (2005). "*Surface modification of polymer nanofibres by plasma treatment*" Applied Surface Science 245(1-4): 16-20.

Wiegemann, M. and B. Watermann (2003). "*Peculiarities of barnacle adhesive cured on non-stick surfaces*" Journal of Adhesion Science and Technology 17(14): 1957-1977.

Wielen, L.C.V., T. Elder and A.J. Ragauskas (2005). "*Analysis of the topochemical effects of dielectric-barrier discharge on cellulosic fibers*" Cellulose 12(2): 185-196.

Wildberger, A., H. Geisler and R.H. Schuster (2007). "*Modification of elastomer surfaces using atmospheric plasma*" Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe 60(1-2): 24-+.

Wrobel, M., J. Zebrowski and J. Szopa (2004). "*Polyhydroxybutyrate synthesis in transgenic flax*" Journal of Biotechnology 107(1): 41-54.

Xie, F., Q.F. Li, B. Gu, K. Liu and G.X. Shen (2008). "*In vitro and in vivo evaluation of a biodegradable chitosan-PLA composite peripheral nerve guide conduit material*" Microsurgery 28(6): 471-479.

Xie, X.M., T.R. Gengenbach and H.J. Griesser (1992). "**CHANGES IN WETTABILITY WITH TIME OF PLASMA-MODIFIED PERFLUORINATED POLYMERS**" Journal of Adhesion Science and Technology 6(12): 1411-1431.

Yang, J., J.Z. Bei and S.G. Wang (2002). "**Enhanced cell affinity of poly (D,L-lactide) by combining plasma treatment with collagen anchorage**" Biomaterials 23(12): 2607-2614.

Yousefi, H.R., M. Ghoranneviss, A.R. Tehrani and S. Khamseh (2003). "**Investigation of glow discharge plasma for surface modification of polypropylene**" Surface and Interface Analysis 35(12): 1015-1017.

Yu, L., K. Dean and L. Li (2006). "**Polymer blends and composites from renewable resources**" Progress in Polymer Science 31(6): 576-602.

Yu, L., H.S. Liu, F.W. Xie, L. Chen and X.X. Li (2008). "**Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid**" Polymer Engineering and Science 48(4): 634-641.

Zanini, S., C. Riccardi, E. Grimoldi, C. Colombo, A.M. Villa, A. Natalello, P. Gatti-Lafranconi, M. Lotti and S.M. Doglia "**Plasma-induced graft-polymerization of polyethylene glycol acrylate on polypropylene films: Chemical characterization and evaluation of the protein adsorption**" Journal Of Colloid And Interface Science 341(1): 53-58.

Zhang, Y.L., X.H. Ren, S.C. Liu, J.W. Dai, L.L. Hao and Q.Y. Jiang (2007). "**Overexpression of GRF encapsulated in PLGA microspheres in animal skeletal muscle induces body weight gain**" Animal Biotechnology 18(3): 163-175.

Zhou, Z., X. Liu, B. Hu, J. Wang, D. Xin, Z. Wang and Y. Qiu (2011). "**Hydrophobic surface modification of ramie fibers with ethanol pretreatment and atmospheric pressure plasma treatment**" Surface & Coatings Technology 205(17-18): 4205-4210.

Zou, J., Y.C. Zhang, J.N. Huang, H.Y. Wu and Y.P. Qiu (2009). Preparation and Properties of PP/PLA/multiwall Carbon Nanotube Composites Filaments Obtained by Melt Compounding. Eco-Materials Processing and Design X. H. Y. J. F. S. T. L. S. W. Kim. Stafa-Zurich, Trans Tech Publications Ltd. 620-622: 465-468.

APÉNDICES

1. ÍNDICE DE TABLAS

I. INTRODUCCIÓN

Tabla 1. Propiedades de los derivados del PLA.	60
Tabla 2. Propiedades generales de distintos materiales.	61
Tabla 3. Segmento del negocio y aplicaciones disponibles.....	64
Tabla 4. Marcas comerciales PLA.....	68
Tabla 5. Ventajas y desventajas de las uniones adhesivas.....	75
Tabla 6. Aplicaciones del Acido poliláctico.	84
Tabla 7. Listado de empresas de adhesivos biodegradables o respetuosos con el medio ambiente.....	88
Tabla 8. Gases usados en el tratamiento de plasma atmosféricos y sus aplicaciones.....	93
Tabla 9. Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.....	98

III. EXPERIMENTAL

Tabla 10. Datos técnicos del PLA 6210D utilizado en el presente estudio.	121
---	-----

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11. Energía superficial y sus componentes polar y dispersiva de los líquidos de contacto.	122
Tabla 12. Ficha técnica del adhesivo utilizado: "Eco Poxo Fast Hardener".....	123
Tabla 13. Ficha técnica del equipo de plasma.....	127
Tabla 14. Condiciones ensayadas con plasma atmosférico.....	127
Tabla 15. Características técnicas del equipo EASYDROP STANDARD de la marca KRÜSS modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz.	128
Tabla 16. Características del equipo DSC.	134
Tabla 17. Características del equipo de análisis termogravimétrico TGA/SDTA 851.	135
Tabla 18. Características técnicas del equipo FTIR-ATR.....	138
Tabla 19. Aplicaciones del microscopio electrónico de barrido.	140
Tabla 20. Ficha técnica del SEM.....	141

Tabla 21. Características técnicas del cabezal de tracción tipo tijera IBTH11-20.....	146
Tabla 22. Características técnicas de las mordazas para IBTH11-20.....	146
Tabla 23. Banda de absorción para el espectro ATR de PLA.	158
Tabla 24. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA sin tratamiento en función del líquido utilizado.	159
Tabla 25. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 6 mm.	160
Tabla 26. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 10 mm.	162
Tabla 27. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 14 mm.	164
Tabla 28. Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el PLA en función de la velocidad de aplicación del plasma atmosférico y del líquido de contacto utilizado, para una distancia boquilla-sustrato de 20 mm.	166
Tabla 29. Valores de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d) para una muestra de PLA sin tratamiento.....	168
Tabla 30. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 6 mm y velocidad de pasada variable.	169
Tabla 31. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 10 mm y velocidad de pasada variable.	171
Tabla 32. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia tobera /sustrato de 14 mm y velocidad de pasada variable.	173
Tabla 33. Valores de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras tratadas a una distancia boquilla /sustrato de 20 mm y velocidad de pasada variable.	175
Tabla 34. Rugosidad media y rugosidad máxima de un sustrato de PLA sin tratamiento.	190
Tabla 35. Rugosidad media y rugosidad máxima de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 6 mm a distintas velocidades de pasada.	193

Tabla 36. Rugosidad media (R_{rms}) y rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$) de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 10 mm a distintas velocidades de pasada.....	199
Tabla 37. Rugosidad media (R_{rms}) y rugosidad máxima ($R_{m\acute{a}x}$) de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 14 mm a distintas velocidades de pasada.....	202
Tabla 38. Rugosidad media de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia sustrato/tobera de 20 mm a distintas velocidades de pasada.....	206
Tabla 39. Media de la pérdida de masa en % de las muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a distancias boquilla/sustrato diferentes y una velocidad de pasada variable.....	211
Tabla 40. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s).....	219
Tabla 41. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 10 mm y distintas velocidades de pasada (100,300, 700 y 1000 mm/s).....	222
Tabla 42. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 14 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s).....	226
Tabla 43. Variación de la composición superficial del PLA tratado con plasma atmosférico a distancia boquilla/sustrato de 20 mm y distintas velocidades de pasada (100, 300, 700 y 1000 mm/s).....	229
Tabla 44. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s para una distancia boquilla/sustrato a 6 mm y en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.....	236
Tabla 45. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico C 1s en función de la distancia boquilla/sustrato y para una velocidad fija del tratamiento de plasma atmosférico.....	237
Tabla 46. Contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en la deconvolución del pico O 1s para la distancia boquilla/sustrato a 6 mm y en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico.....	241
Tabla 47. Contribuciones relativas presentes en la deconvolución del pico O 1s en función de la distancia boquilla/sustrato y para una velocidad fija del tratamiento de plasma atmosférico. .	242
Tabla 48. Tiempo óptimo de curado del adhesivo en uniones PLA/PLA.....	249
Tabla 49. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 6 mm y velocidad de pasada variable.....	251

Tabla 50. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 10 mm y velocidad de pasada variable.	253
Tabla 51. Fuerza máxima obtenida del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 14 mm y velocidad de pasada variable.	254
Tabla 52. Fuerza máxima del ensayo de cizalla en bloque, para una distancia boquilla/sustrato fija de 20 mm y velocidad de pasada variable.	255
Tabla 53. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia tobera/sustrato y a una velocidad de 100 mm/s.	285
Tabla 54. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia y a una velocidad de 300 mm/s.	288
Tabla 55. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia y a una velocidad de 700 mm/s.	290
Tabla 56. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia y a una velocidad de 100 mm/s.	292
Tabla 57. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia y a una velocidad de 300 mm/s.	294
Tabla 58. Ángulos de contacto a distintos tiempos de envejecimiento de una muestra de PLA tratada a 10 mm de distancia tobera/sustrato y a una velocidad de 700 mm/s.	296
Tabla 59. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.	299
Tabla 60. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.	301
Tabla 61. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.	303
Tabla 62. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.	306
Tabla 63. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.	308

Tabla 64. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.	310
Tabla 65. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.....	314
Tabla 66. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.....	316
Tabla 67. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.....	318
Tabla 68. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.....	321
Tabla 69. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.....	322
Tabla 70. Influencia del tiempo de envejecimiento sobre la fuerza máxima en ensayos de cizalla en muestras de PLA tratadas con plasma atmosférico a una distancia tobera sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.....	324

2. ÍNDICE DE FIGURAS

I. INTRODUCCIÓN

Figura 1. Mercado del envase y embalaje.	25
Figura 2. Consumo de materias primas.	26
Figura 3. Residuos plásticos por sector	27
Figura 4. Producción vs consumo aparente.....	27
Figura 5. Principales mercados de aplicación del plástico reciclado.	29
Figura 6. Modelo de ciclo de vida. ^[Siracusa, V. et al. 2008]	31
Figura 7. Símbolo del bioplástico utilizado en la Unión Europea.....	32
Figura 8. Producción plásticos vs bioplásticos.....	33
Figura 9. Capacidad de producción de bioplásticos para el 2020.	35
Figura 10. Molécula de Almidón.....	37
Figura 11. Monómero de celulosa.....	38
Figura 12. Estructura genérica de un PHA.	42
Figura 13. Estructura monomérica básica del poli-(R)-3-hidroxi-butarato (PHB).....	44
Figura 14. Fórmula general PLA ^[Averous, L. 2004]	46
Figura 15. Síntesis del poli (ácido glicólico) (PGA)	47
Figura 16. Estructura química de la Policaprolactona, Poliesteramida y Copoliéster alifático. ..	48
Figura 17. Estructura Química del PTT.....	49
Figura 18. Estructura química del ácido láctico con sus isómeros D y L (D= posición derecha del grupo ácido; L= posición izquierda del grupo ácido en la molécula).	51
Figura 19. Monómero básico del ácido láctico. ^[Madhavan Nampoothiri, K. et al. 2010]	51
Figura 20. Esquema de obtención del Láctido.....	53
Figura 21. Síntesis del ácido poliláctico.	54
Figura 22. Sistema para la producción de PLA con materia prima de biomasa y entrada de la energía eólica.	55
Figura 23. Ángulo de contacto de una gota de adhesivo sobre una superficie sólida.	74
Figura 24. Teoría de modelos de adhesión mecánica.....	76
Figura 25. Esquema de la teoría de la difusión.....	77

Figura 26. Esquema de la teoría eléctrica.	78
Figura 27. Fuerzas de cohesión y adhesión.	79
Figura 28. Modos de fallo de una unión adhesiva.	79
Figura 29. Esquema de tipos de adhesivos.	81
Figura 30. Efecto visual del plasma según “Science Education center”.	92
Figura 31. Efectos de modificación superficial del plasma	93
Figura 32. Esquema plasma atmosférico.....	99
Figura 33. Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas “PLASMA TREAT”, GmbH.	100

II. OBJETIVOS

Figura 34. Planificación de la investigación.	117
--	-----

III. EXPERIMENTAL

Figura 35. Plancha de PLA inyectado.....	121
Figura 36. Inyectora utilizada MateuSole.....	124
Figura 37. Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.....	125
Figura 38. Imagen del bastidor y el actuador lineal para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico.....	126
Figura 39. Generador y grupo regulador de aire comprimido y generador de frecuencia y controlador de parámetros.	126
Figura 40. Goniómetro óptico utilizado.	128
Figura 41. Imágenes de la medida del ángulo de contacto obtenidas con el goniómetro.....	129
Figura 42. Imagen del DSC utilizado: Metter-Toledo 821 ^o . Detalle del crisol o portamuestras133	
Figura 43. TGA/SDTA851.	135
Figura 44. Representación esquemática de algunos tipos de vibraciones de tensión y flexión.	137
Figura 45. Microscopio electrónico de barrido utilizado (a) y Metalizador (b).	142
Figura 46. Esquema del funcionamiento del detector del equipo AFM.	143
Figura 47. Equipo Multimode AFM.....	144

Figura 48. Mordaza utilizada en los ensayos de tracción mediante cizalla.	147
Figura 49. Vistas de la colocación de las muestras en 2d y simulación de las muestras en 3d.	147
Figura 50. Muestras pegadas antes de ser ensayadas.	148
Figura 51. Máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30.	148
Figura 52. Cámara de termografía infrarroja IR980.	150

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 53. Termograma del polímero de PLA obtenido mediante la técnica DSC.	154
Figura 54. Análisis termogravimétrico de una muestra de PLA.	155
Figura 55. Espectro por FTIR-ATR del PLA estudiado.	157
Figura 56. Imágenes de las gotas de cada líquido de medida sobre la superficie del PLA.	159
Figura 57. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia de 6 mm...	161
Figura 58. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 10 mm.....	163
Figura 59. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 14 mm.....	165
Figura 60. Variación del ángulo de contacto en la superficie del PLA para diferentes líquidos de ensayo en función de la velocidad de aplicación del plasma y para una distancia boquilla-sustrato de 20 mm.....	167
Figura 61. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada variable.	170
Figura 62. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia de 10 mm y velocidad de pasada variable.	172
Figura 63 Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), para muestras de PLA tratadas a una distancia boquilla-sustrato de 14 mm y velocidad de pasada variable.....	174

Figura 64. Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}), para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera-sustrato de 20 mm y velocidad de pasada variable.....	176
Figura 65. Representación gráfica en 3D de la componente polar (γ_s^p) de la energía superficial en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.....	177
Figura 66. Representación gráfica en 3D de la componente dispersiva (γ_s^d) de la energía superficial en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.	177
Figura 67. Representación gráfica en 3D de la energía superficial (γ_s) en función de la velocidad de pasada y de la distancia tobera/sustrato.	178
Figura 68. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.	180
Figura 69. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.	180
Figura 70. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 14 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.	181
Figura 71. Imagen obtenida con la cámara térmica a una distancia boquilla/sustrato de 20 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.	181
Figura 72. Imagen del PLA virgen obtenida en el SEM a 2000 aumentos.	183
Figura 73. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 100 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	184
Figura 74. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 300 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	184
Figura 75. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 700 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	185
Figura 76. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 1000 mm/s de velocidad y 6 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	186
Figura 77. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 100 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	186
Figura 78. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 300 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	187
Figura 79. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 700 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	188
Figura 80. Imagen del PLA tratada con plasma atmosférico a 1000 mm/s de velocidad y 10 mm de distancia tobera-sustrato obtenida en el SEM a 500 aumentos.	189

Figura 81. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA sin tratamiento. (Escala 20 μm x 20 μm)	191
Figura 82. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	191
Figura 83. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	192
Figura 84. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	192
Figura 85. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 6 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	192
Figura 86. Perfil de rugosidad de la superficie del PLA sin tratamiento. (Escala 20 μm x 20 μm)	195
Figura 87. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 6 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	196
Figura 88. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	
Figura 89. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s.(Escala 20 μm x 20 μm)	197
Figura 90. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	198
Figura 91. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 10 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	198
Figura 92. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 10 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	200
Figura 93. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	201
Figura 94. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	201
Figura 95. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	202
Figura 96. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 14 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	202

Figura 97. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 14 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	204
Figura 98. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 100 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	205
Figura 99. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 300 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	205
Figura 100. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 700 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	206
Figura 101. Imagen AFM en 2D y 3D de la superficie del PLA tratado a una distancia de 20 mm y a una velocidad de pasada de 1000 mm/s. (Escala 20 μm x 20 μm)	206
Figura 102. Perfil de rugosidades de la superficie del PLA tratado con plasma atmosférico a diferentes velocidades de paso para una distancia de 20 mm. La línea muestra el perfil seleccionado. (Escala 20 μm x 20 μm)	208
Figura 103. Gráfico comparativo: Velocidad vs Rugosidad del PLA tratado a distintas distancias.....	209
Figura 104. Gráfico comparativo: Distancia vs Rugosidad del PLA tratado a distintas velocidades.....	210
Figura 105. Espectros de FTIR-ATR del sustrato de PLA tratado con plasma a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s y el sustrato de PLA virgen.....	214
Figura 106. Espectro XPS de baja resolución del sustrato de PLA virgen.....	216
Figura 107. Fórmula general PLA	216
Figura 108. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	218
Figura 109. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 10 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	222
Figura 110. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 14 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	225
Figura 111. Espectros XPS de baja resolución, de láminas de PLA tratadas con plasma atmosférico, a una distancia sustrato/tobera de 20 mm y distintas velocidades de pasada: 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	228

Figura 112. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA sin tratar.....	231
Figura 113. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA sin tratar.....	232
Figura 114. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 mm/s.....	233
Figura 115. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 300 mm/s.....	233
Figura 116. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 700 mm/s.....	234
Figura 117. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico C 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 1000 mm/s.....	234
Figura 118. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 100 mm/s.....	238
Figura 119. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 300 mm/s.....	238
Figura 120. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 700 mm/s.....	239
Figura 121. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución correspondiente al pico O 1s para la muestra de PLA tratada a 6 mm de distancia boquilla/sustrato y velocidad de pasada de 1000 mm/s.....	239
Figura 122. Variación de la fuerza máxima de los ensayos de cizalla en bloque en función del tiempo de curado del adhesivo.	250
Figura 123. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 6 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	252
Figura 124. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 10 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	253

Figura 125. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 14 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	255
Figura 126. Variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a una distancia boquilla/sustrato fija de 20 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	256
Figura 127. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a distintas distancias boquilla/sustrato 6, 10, 14 y 20 mm y velocidades distintas 100, 300, 700 y 1000 mm/s.	258
Figura 128. Modelo gráfico de las zonas de fractura.....	259
Figura 129. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 6 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	260
Figura 130. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 10 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	261
Figura 131. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 14 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	262
Figura 132. Aspecto macroscópico de las fracturas por cizalla de la unión adhesiva del PLA tratado con plasma atmosférico a una distancia 20 mm y distintas velocidades 100, 300, 700 y 1000 mm/s.....	263
Figura 133: Micrografías con morfología lisa y uniforme (500x, 1000x, 1500x).....	265
Figura 134. Micrografías con morfología rugosa (500x, 1000x, 1500x).	267
Figura 135. Micrografías con morfología rugosa. (500x, 1000x, 1500x).	269
Figura 136. Micrografías, ejemplo de otra zona con morfología rugosa (500x, 1000x, 1500x).	271
Figura 137. Micrografías del detalle de los nódulos en la morfología rugosa.	273
Figura 138. Ejemplo 1 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.	275
Figura 139. Ejemplo 2 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.	276
Figura 140. Ejemplo 3 de una micrografía con morfologías mixtas a 500x, 1000x, 1500x.	278
Figura 141. Crecimiento de grieta por despegue de la capa de adhesivo en la rotura por cizalla de la unión PLA/PLA (500x, 1000x, 1500x).	280

Figura 142. Otra zona con crecimiento de grieta por despegue de la capa de adhesivo en la rotura por cizalla de la unión PLA/PLA (500x, 1000x, 1500x).	281
Figura 143. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.....	286
Figura 144. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.....	289
Figura 145. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.....	291
Figura 146. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.....	293
Figura 147. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.....	295
Figura 148. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.....	297
Figura 149. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s.	300
Figura 150. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 300 mm/s.	302
Figura 151. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y una velocidad de 700 mm/s.	305
Figura 152. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.	307
Figura 153. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 300 mm/s.	309
Figura 154. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 10 mm y una velocidad de 700 mm/s.	311
Figura 155. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.	315

Figura 156. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.	317
Figura 157. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.	319
Figura 158. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y distintas velocidades de pasada.....	320
Figura 159. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s.....	321
Figura 160. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 300 mm/s.....	323
Figura 161. Variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y una velocidad de pasada de 700 mm/s.....	324
Figura 162. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 10 mm y distintas velocidades de pasada.....	326