



UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA (ICAI)

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES (GITI)

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

Autora: María León Toledo

Director: Juan Carlos del Real Romero

Codirectora: Ana María Megía Macías

Madrid

Junio de 2025

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título
‘Modificación superficial de polímeros mediante plasma atmosférico’
en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2024/2025 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos.

El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido
tomada de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: María León Toledo

Fecha: 20/06/25



Autorizada la entrega del proyecto

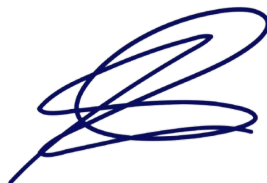
LOS DIRECTORES DEL PROYECTO

Fdo.: Juan Carlos del Real Romero

Fecha: 20/06/25

Fdo.: Ana María Megía Macías

Fecha: 20/06/25





UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA (ICAI)

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES (GITI)

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

Autora: María León Toledo

Director: Juan Carlos del Real Romero

Codirectora: Ana María Megía Macías

Madrid

Junio de 2025

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO.

Autora: León Toledo, María.

Directores: Real Romero, Juan Carlos del y Megía Macías, Ana María.

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas.

RESUMEN DEL PROYECTO

Palabras clave: plasma atmosférico, adhesión, tratamiento superficial, polímeros, energía superficial.

1. Introducción

En los últimos tiempos se ha desarrollado un creciente interés por el uso de polímeros en la industria, dadas sus ventajosas propiedades y su aplicación en los procesos de impresión 3D. Por otra parte, las uniones adhesivas siempre han sido muy utilizadas en la industria por sus también numerosas ventajas. No obstante, la unión mediante adhesivos de polímeros presenta algunas dificultades, dada la baja energía superficial que presentan estos materiales. Por este motivo, tradicionalmente se ha recurrido a la aplicación sobre los polímeros de diferentes tratamientos superficiales.

Entre ellos, el tratamiento con plasma atmosférico se ha convertido en una tendencia creciente en la actualidad, pues ha resultado ser eficiente en el incremento de la capacidad adhesiva de los materiales poliméricos. Este tipo de tratamiento superficial, en comparación con los utilizados tradicionalmente, ofrece una mayor precisión y facilidad de control del proceso. Además, es más respetuoso con el medioambiente, pues evita el uso de productos químicos, y mejora las condiciones laborales desde un punto de vista de seguridad e higiene.

La generación de plasma se basa en la aplicación de un gran aporte energético a un gas mediante diferentes mecanismos, dando lugar a la ionización de una cantidad significativa de electrones, iones y otras partículas del gas, que interactúan con la superficie del material tratado, provocando su alteración a nivel fisicoquímico. Sin embargo, la exposición de los polímeros a elevadas temperaturas puede provocar la degradación de sus propiedades volumétricas con gran facilidad.

El plasma frío, también llamado no térmico, se encuentra en el rango de 303 a 323 K y tiene varias aplicaciones en la industria y la medicina. Se utiliza comúnmente para la esterilización, especialmente en la industria alimentaria y farmacéutica, así como en el sector médico, en el tratamiento de heridas crónicas. Gracias al empleo de este tipo de plasma, se podría, además de mejorar la adhesión de los polímeros aumentando su humectabilidad, minimizar el riesgo de degradación de sus propiedades y lograr que sus condiciones de aplicación sean más cómodas y seguras.

2. Descripción y objetivos del proyecto

En el presente proyecto, se ha analizado el impacto del tratamiento con plasma frío atmosférico en la mejora de la capacidad adhesiva y en las propiedades de tres polímeros: policarbonato (PC), polietileno (PE) y polipropileno (PP).

Mediante este análisis, se pretende satisfacer el objetivo principal del proyecto: determinar cómo de efectivo es el tratamiento con plasma frío atmosférico en la mejora de las uniones adhesivas entre polímeros. A su vez, se busca analizar la generación de nuevas especies químicas durante el tratamiento con los diferentes tipos de plasma y las modificaciones producidas a nivel fisicoquímico en la superficie de los materiales tratados.

Finalmente, se ha determinado, en vista de los resultados obtenidos, qué tipo de plasma es más efectivo para cada polímero y si el plasma frío atmosférico resulta una alternativa aceptable a otro tipo de plasmas que presentan un mayor riesgo de causar daños tanto a nivel humano, durante su manipulación, como a las propiedades de los materiales tratados.

3. Metodología

Para cumplir los objetivos anteriormente descritos, se han realizado una serie de ensayos de caracterización (Ilustración 1-1), tratando las probetas de cada uno de los tres polímeros estudiados, a excepción de las de control, con los dispositivos de generación de plasma frío atmosférico PiezoBrush PZ3 (Relyon Plasma GmbH), basado en la tecnología de descarga directa piezoeléctrica, y PlasmAction Med (Medical Plasmas), de generación de chorro de plasma (plasma jet). El tratamiento se ha realizado a una distancia entre probeta y boquilla de 5 mm en el caso del dispositivo PiezoBrush PZ3 y de 15 mm en el caso del dispositivo PlasmAction Med. Se ha tratado de mantener, en todo momento, unas condiciones homogéneas de aplicación, con una velocidad de aproximadamente 1 cm/s. En cuanto al

tiempo de tratamiento, se ha realizado un ensayo de comparación del ángulo de contacto, determinándose un tiempo óptimo de 10 s/cm².

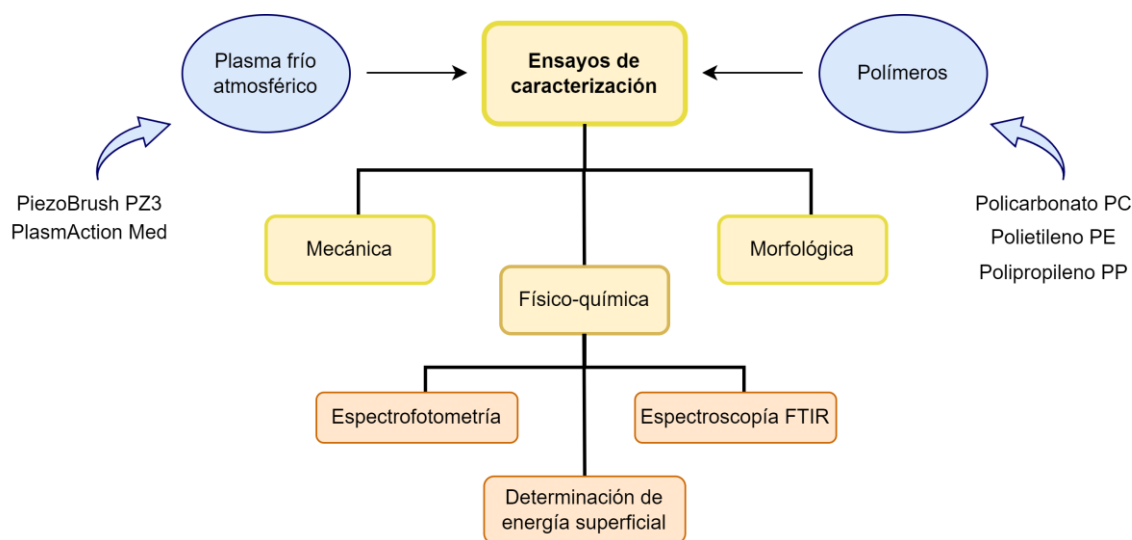


Ilustración 1-1: Resumen esquemático de trabajo del presente proyecto

Por un lado, se han realizado ensayos mecánicos de cizalla por tracción, preparando las probetas de acuerdo con la norma UNE-EN 1465:2009 [1]. Se han empleado en estos ensayos dos tipos de adhesivos acrílicos, elegidos debido a su rápida curación y su compatibilidad de uso con materiales poliméricos. El primero de ellos es el adhesivo Loctite AA330 (Henkel), cuya curación requiere la aplicación del activador SF 7388, y el segundo es el adhesivo bicomponente Araldite 2021-1 (Huntsman). De este modo, es posible determinar si el tratamiento con los diferentes tipos de plasma produce un incremento en la resistencia a tracción de las uniones adhesivas y comparar la eficacia de los dos adhesivos utilizados.

Por otro lado, se han realizado ensayos de caracterización morfológica, en los que se han obtenido imágenes bidimensionales y tridimensionales de los polímeros, pudiendo analizar el impacto que el tratamiento tiene en la topografía de los materiales, es decir, en sus valores de rugosidad lineal y superficial.

Además, se ha realizado un ensayo de espectrofotometría UV-VIS, con el objetivo de determinar si aparecen nuevas especies químicas en la atmósfera que rodea la zona de tratamiento al aplicar el plasma sobre los polímeros estudiados, así como un ensayo de espectroscopía FTIR para determinar qué tipo de especies químicas se generan en la superficie de los polímeros que perduran tras la finalización del tratamiento. Esto permite caracterizar la composición de los plasmas utilizados y comprobar qué tipo de alteraciones

físicoquímicas y transiciones energéticas se producen en la superficie de los polímeros al ser expuestos a una atmósfera altamente energizada.

Finalmente, se ha determinado la energía superficial de los polímeros estudiados antes y después de recibir un tratamiento de plasma atmosférico, para poder cuantificar el incremento de su capacidad adhesiva. Para facilitar el cálculo, se ha desarrollado un código en lenguaje Python que, a partir del valor del ángulo de contacto de diferentes líquidos sobre el sustrato, permite calcular las componentes polar y dispersiva de la energía superficial del mismo. Se basa en un modelo de regresión lineal derivado de la linealización del modelo de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK).

Adicionalmente, a partir de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de cizalla por tracción y de determinación de la energía superficial, se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) de un factor que permite determinar si la variación de la resistencia a tracción y de las componentes polar y dispersiva de la energía superficial son significativas tras recibir los polímeros los diferentes tratamientos superficiales. Para ello, se ha empleado el software IBM SPSS Statistics.

4. Resultados

Los resultados del ensayo de cizalla por tracción demuestran que se produce un incremento de la resistencia a tracción de las uniones adhesivas entre polímeros al ser previamente tratados con plasma frío atmosférico. Esta mejora en la capacidad adhesiva de los materiales es siempre significativa cuando se emplea el adhesivo bicomponente Araldite 2021-1. No obstante, al emplear el adhesivo Loctite AA330, únicamente resulta significativa cuando las probetas son tratadas con el dispositivo PlasmAction Med.

La tabla 1 muestra el cociente entre los valores de tensión de rotura correspondientes a las probetas tratadas con plasma entre los asociados a las probetas de control, con el objetivo de poder comparar, de manera aproximada, la efectividad de los diferentes tratamientos y del empleo de cada adhesivo en el caso de todos los polímeros estudiados.

Se puede observar que el uso del adhesivo Araldite 2021-1 es notablemente más efectivo que el Loctite AA330, que en algunos casos implica una disminución, incluso, de la resistencia a tracción. En el caso más favorable, se logra una resistencia de la unión adhesiva 70 veces mayor a la correspondiente a la ausencia de tratamiento con plasma.

Cabe mencionar que las probetas de policarbonato sufren en todos los casos, incluso las de control, un fallo por rotura del sustrato, por lo que los valores obtenidos no son representativos de la mejora real de la capacidad adhesiva.

PiezoBrush PZ3 vs Control			PlasmAction Med vs Control		
PC	Araldite 2021-1	≥ 1.44	PC	Araldite 2021-1	≥ 2.51
	Loctite AA330	0.69		Loctite AA330	0.74
PE	Araldite 2021-1	22.41	PE	Araldite 2021-1	24.25
	Loctite AA330	1.68		Loctite AA330	3.08
PP	Araldite 2021-1	51.88	PP	Araldite 2021-1	70.71
	Loctite AA330	1.58		Loctite AA330	2.80

Tabla 1: Cociente de la tensión de rotura obtenida tras los diferentes tratamientos con plasma atmosférico entre la obtenida en las probetas sin tratar para cada adhesivo empleado.

El ensayo de microscopía optodigital, por otra parte, refleja una disminución de los valores de rugosidad superficial de los materiales tratados, prueba del efecto abrasivo que el tratamiento con plasma presenta. Por el contrario, sí que se observa un incremento de los valores de rugosidad lineal y la aparición de marcas de aspecto poroso, especialmente en el caso de emplear el dispositivo PiezoBrush PZ3.

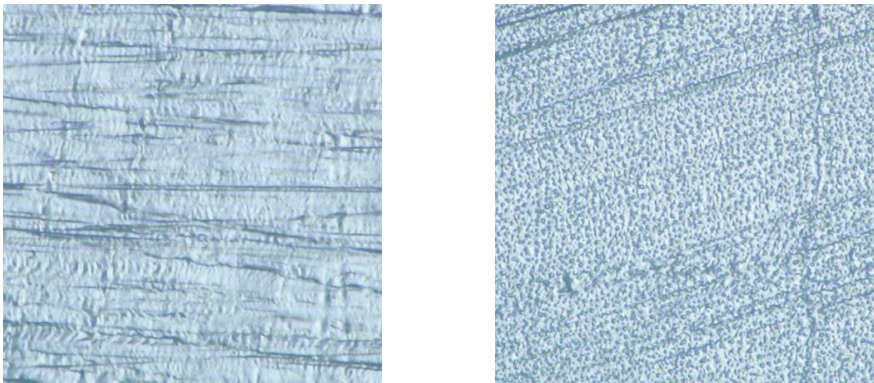


Ilustración 1-2: Ejemplo de 'etching' en polietileno tras ser tratado con el dispositivo PiezoBrush PZ3

Estas alteraciones a nivel físico, consecuencia del fenómeno conocido como ‘etching’ (Ilustración 1-2), se deben a la eliminación de ciertas moléculas volátiles cuya aparición

tiene lugar junto a la formación de los grupos polares en la composición química de la superficie de los polímeros. Por tanto, los cambios observados en la topografía de las diferentes probetas demuestran que se produce la alteración fisicoquímica esperada al llevar a cabo un tratamiento efectivo con plasma atmosférico.

Los ensayos de espectrofotometría realizados muestran también modificaciones significativas al aplicar el plasma sobre los distintos polímeros estudiados. Tras comparar los espectros correspondientes al plasma generado de manera aislada y al plasma aplicado sobre la superficie de cada polímero, se aprecian ciertos cambios que indican tanto la ionización del aire atmosférico (especialmente en el caso de emplear el dispositivo PlasmAction Med), como el transcurso de transiciones energéticas. Estas reacciones suceden como resultado de la interacción entre el gas energizado de la atmósfera circundante y los compuestos presentes en la composición química de cada polímero. La ilustración 1-3 muestra un ejemplo de la alteración observada en los diferentes espectros obtenidos.

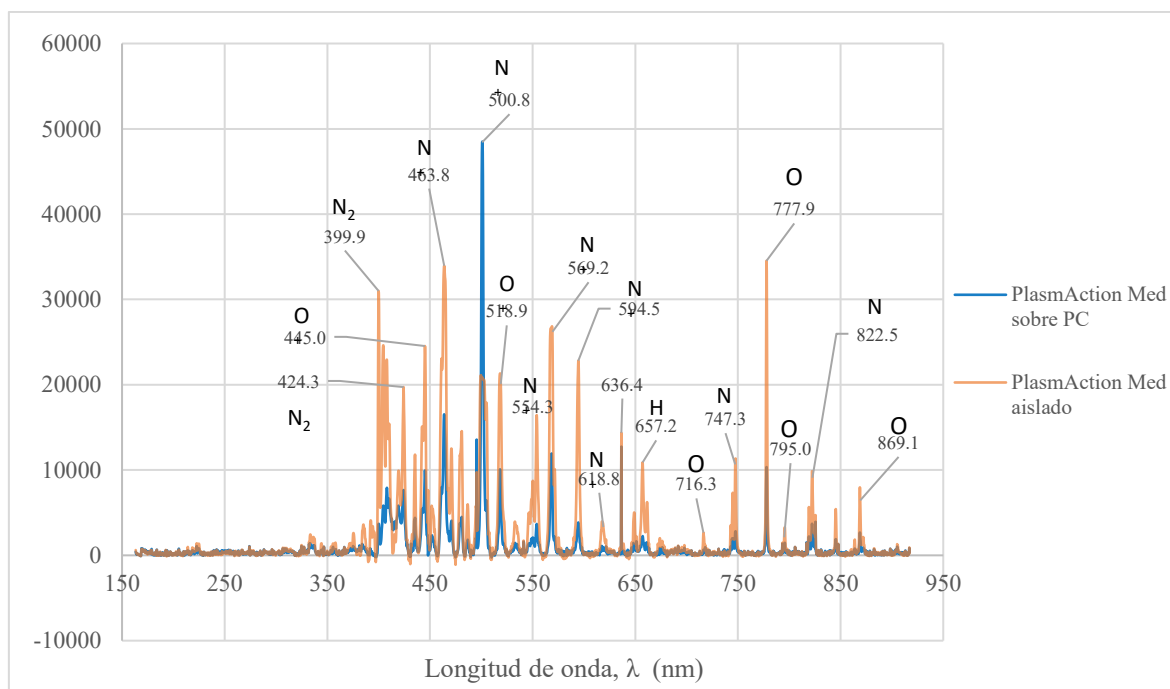


Ilustración 1-3: Ejemplo de alteración en el espectro obtenido al aplicar el plasma generado por PlasmAction Med sobre policarbonato en comparación con el correspondiente al plasma generado de forma aislada.

Por otro lado, algunas de las muestras tomadas durante la espectroscopía FTIR demuestran la aparición de nuevas especies que permanecen en la composición química de los polímeros tras finalizar el tratamiento con plasma, entre ellas grupos polares como ésteres, éteres, alcoholes y grupos carbonilo. Esto confirma, de nuevo, la alteración fisicoquímica que sufre la superficie de los polímeros cuando son tratados con plasma frío atmosférico. La ilustración

1-4 muestra un ejemplo de las alteraciones observadas en los espectros correspondientes a los polímeros antes y después de recibir el tratamiento con plasma.

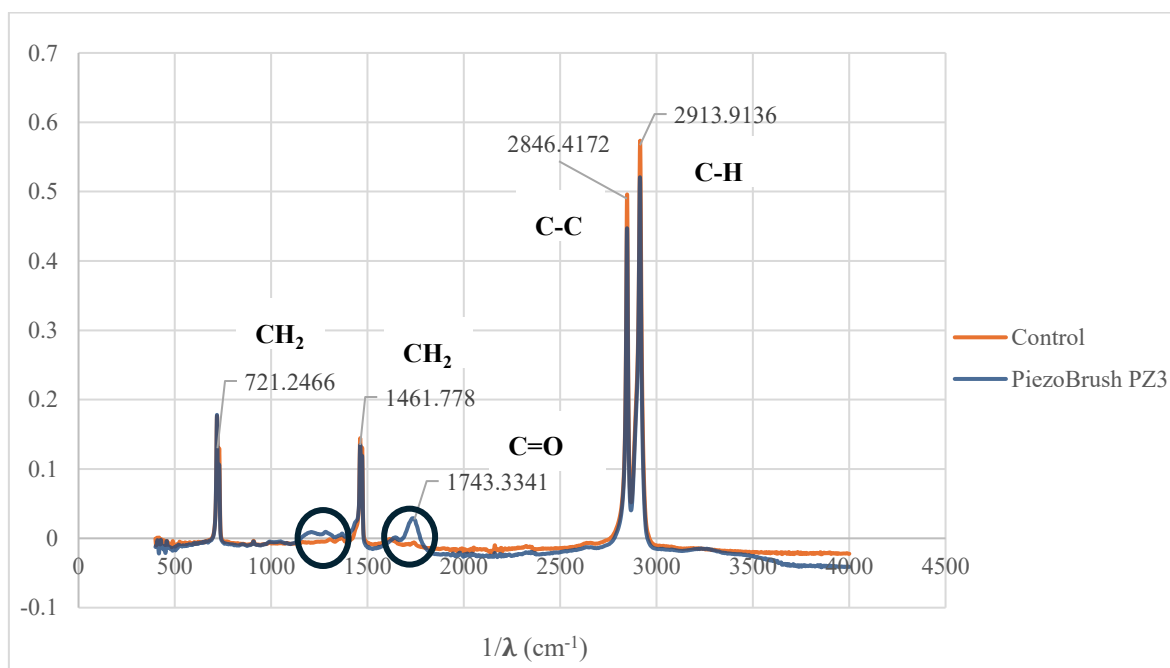


Ilustración 1-4: Ejemplo de comparativa de espectro FTIR obtenido para una probeta de polietileno antes y después de ser tratada con el dispositivo PiezoBrush PZ3

Por último, tras determinar las componentes de la energía superficial de los diferentes polímeros antes y después de ser tratados con los dos dispositivos de generación de plasma frío atmosférico, se observa un incremento significativo de la energía superficial de las muestras tras recibir el tratamiento con plasma.

La componente polar, en todos los casos, aumenta significativamente debido a la generación de los grupos polares anteriormente mencionados, contribuyendo a un incremento de la energía superficial total y, por ende, de su humectabilidad. Como consecuencia, la aplicación y extensión del adhesivo a lo largo de la superficie de las uniones se ve facilitada, mejorando la calidad de la unión adhesiva.

A su vez, la componente dispersiva se mantiene aproximadamente invariable en el caso del polietileno y el polipropileno, mientras que disminuye significativamente al tratar el policarbonato. Esto último se debe a la ruptura de los enlaces covalentes presentes en la estructura natural del polímero, que da lugar a la formación de radicales libres y al desencadenamiento de las reacciones de oxidación que, como resultado, generan los grupos funcionales polares.

La tabla 2 muestra los resultados finales obtenidos en este ensayo de determinación de la energía superficial.

	Tratamiento con PiezoBrush PZ3	Tratamiento con PlasmAction Med
Polycarbonato (PC)	9.18%	30.05%
Polietileno (PE)	36.11%	75.55%
Polipropileno (PP)	51.88%	95.71%

Tabla 2: Incremento porcentual medio de la energía superficial total de los polímeros tras ser tratados con los diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos demuestran que el tratamiento de los polímeros con plasma frío atmosférico es tan efectivo como el empleo de otros plasmas industriales en la mejora de su capacidad adhesiva. Se comprueba que su aplicación sobre los polímeros estudiados conlleva un incremento de la resistencia de cizalla a tracción de las uniones adhesivas entre probetas de un mismo polímero, así como de sus valores de energía superficial total.

Por otra parte, se ha demostrado la alteración fisicoquímica de la superficie de los materiales tratados y la generación de nuevas especies químicas en la superficie de los polímeros al recibir el tratamiento de plasma. Además, se observan cambios en la composición química de la atmósfera circundante al punto de aplicación del plasma debidos a la interacción entre el aire energizado e ionizado y cada uno de los polímeros estudiados.

La topografía de las superficies tratadas se ve también modificada a través de un efecto abrasivo y la aparición de marcas homogéneas y de aspecto poroso, resultantes de un fenómeno de ‘etching’.

El plasma frío, por tanto, podría ser una alternativa más segura y respetuosa con el material tratado a los plasmas industriales empleados actualmente. En concreto, se ha demostrado que el empleo del dispositivo de plasma PlasmAction Med y del adhesivo acrílico bicomponente Araldite 2021-1 resulta la combinación más efectiva para la mejora de la calidad adhesiva de las uniones de polycarbonato, polietileno y polipropileno.

SURFACE MODIFICATION OF POLYMERS BY ATMOSPHERIC PLASMA

Author: León Toledo, María.

Supervisors: Real Romero, Juan Carlos del y Megía Macías, Ana María.

Collaborating entity: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

ABSTRACT

Keywords: atmospheric plasma, adhesion, surface treatment, polymers, surface energy.

1. Introduction

In recent times, there has been a growing interest in the use of polymers in industry, given their advantageous properties and their application in 3D printing processes. At the same time, adhesive bonds have also been widely used in industry because of their numerous benefits. However, the adhesive bonding of polymers presents some difficulties, given the low surface energy of these materials. For this reason, different surface treatments have traditionally been applied to polymers.

Among them, atmospheric plasma treatment has become an increasingly popular approach, as it has been proved to be efficient in increasing the adhesive capability of polymeric materials. This type of surface treatment, compared to those traditionally used, offers greater precision and facilitates process control. In addition, it is more environmentally friendly since it avoids the use of chemical substances, and contributes to the improvement of working conditions from a safety and hygiene point of view.

Plasma generation is based on the application of a large energy input to a gas by different mechanisms, resulting in the ionization of a significant number of electrons, ions and other gas particles, which interact with the surface of the treated material, causing its alteration at a physicochemical level. However, exposure of polymers to high temperatures can easily cause degradation of their volumetric properties.

Cold plasma, also called non-thermal, is in the range of 303 to 323 K and has various applications in industry and medicine. It is commonly used for sterilization, especially in the food and pharmaceutical industry, as well as in the medical sector, in the treatment of chronic

wounds. Thanks to the use of this type of plasma, it could be possible not only to improve the adhesion of polymers, increasing their wettability, but also to minimize the risk of degradation of their properties and to ensure safer and more convenient application conditions.

2. Description and objectives

In the present project, the impact of atmospheric cold plasma treatment on the improvement of the adhesive capability and properties of three polymers: polycarbonate (PC), polyethylene (PE) and polypropylene (PP) has been analyzed.

Based on this analysis, the main objective of the project is to determine how effective the atmospheric cold plasma treatment is in the improvement of adhesive joints between polymers. At the same time, it is aimed to analyze the generation of new chemical species during the treatment with different types of plasma and the modifications that occur at a physicochemical level on the surface of the treated materials.

Eventually, it has been determined, in view of the results obtained, which type of plasma is most effective for each polymer and whether atmospheric cold plasma is an acceptable alternative to other types of plasmas that have a greater risk of causing damage both at a human level, while being applied, and to the properties of the treated materials.

3. Methodology

To meet the objectives described above, a series of characterization tests were carried out (Figure 1-5), treating the specimens of the three polymers studied, excluding the control samples, with two different devices: PiezoBrush PZ3 (Relyon Plasma GmbH), based on piezoelectric direct discharge technology, and PlasmAction Med (Medical Plasmas), for plasma jet generation. The treatment was carried out at a distance between specimen and nozzle of 5 mm when using the PiezoBrush PZ3 device and 15 mm when using the PlasmAction Med device. An attempt was made to always maintain homogeneous application conditions, with a speed of approximately 1 cm/s. Regarding the treatment time, a test comparing the contact angle was carried out and an optimum treatment time of 10 s/cm² was determined.

Firstly, mechanical tensile shear tests were carried out preparing the specimens in accordance with the UNE-EN 1465:2009 standard [1]. During these tests, two types of

acrylic adhesives have been used, chosen due to their fast curing and compatibility of use with polymeric materials. The first one is Loctite AA330 adhesive (Henkel), whose curing requires the application of SF 7388 activator, and the second one is Araldite 2021-1 (Huntsman), a two-component adhesive. This way, it is possible to determine whether the different plasma treatments lead to an increase in the tensile strength of the adhesive joints and to compare the effectiveness of the adhesives used.

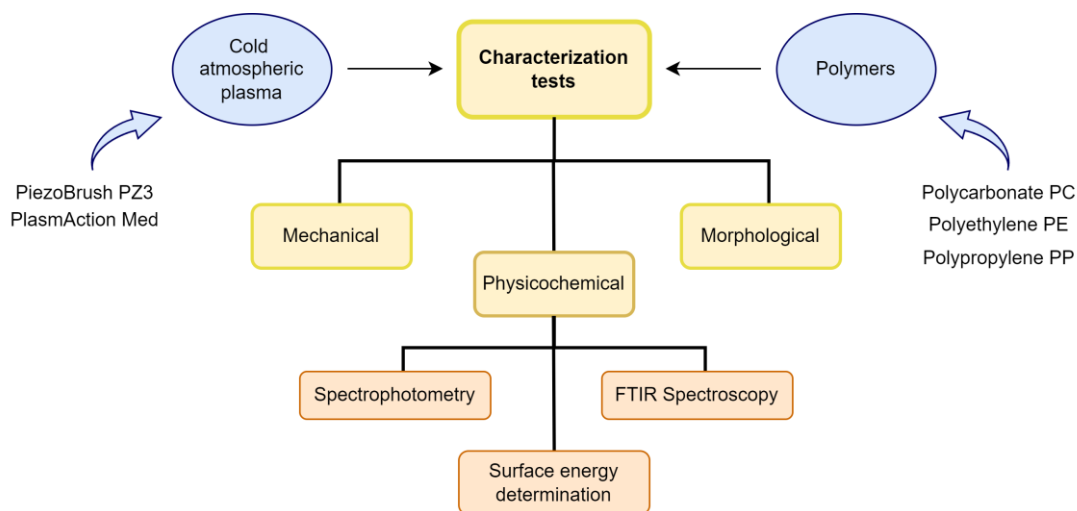


Figure 1-5: Work schematic overview of the present project.

Secondly, morphological characterization tests have been carried out, in which both two-dimensional and three-dimensional images of the polymers have been obtained, enabling the analysis of the impact the treatment has on the topography of the materials, that is, in their linear and surface roughness values.

In addition, a UV-VIS spectrophotometry test has been performed in order to determine whether new chemical species appear on the atmospheric air close to the plasma application area when the treatment is applied on each polymer, as well as a FTIR spectroscopy test to determine which species are generated in the surface of the treated samples which persist after the end of the treatment. This allows to characterize the composition of the plasmas used and to study what kind of physicochemical alterations and energy transitions occur on the surface of the polymers when exposed to a highly energized atmosphere.

Finally, the surface energy of the polymers studied before and after receiving plasma treatment has been determined in order to quantify the increase in their adhesive capability. To facilitate the calculation, a code has been developed in Python language which, given the value of the contact angle of different liquids on the substrate, determines both the polar and

dispersive components of the surface energy of the substrate. It is based on a linear regression model derived from the linearization of the Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) model.

Additionally, from the results obtained in the different tensile shear tests and surface energy determination tests, a one-factor analysis of variance (ANOVA) was performed to determine whether the variation of the tensile strength and of the polar and dispersive components of the surface energy are significant after the polymers received the different surface treatments. IBM SPSS Statistics software was used for this purpose.

4. Results

The results of the tensile shear test show that there is an increase in the tensile strength of adhesive joints between polymers when they are previously treated with atmospheric cold plasma. This improvement in the adhesive capability of the materials is always significant when Araldite 2021-1 bicomponent adhesive is used. However, if Loctite AA330 adhesive is used, this improvement is only significant when the specimens are treated with the PlasmAction Med device.

Chart 3 shows the quotient between the values of breaking stress corresponding to the plasma-treated specimens and those corresponding to the control specimens, enabling an approximate evaluation and comparison of the effectiveness of the different treatments and adhesives, for each examined polymer.

PiezoBrush PZ3 vs Control			PlasmAction Med vs Control		
PC	Araldite 2021-1	≥ 1.44	PC	Araldite 2021-1	≥ 2.51
	Loctite AA330	0.69		Loctite AA330	0.74
PE	Araldite 2021-1	22.41	PE	Araldite 2021-1	24.25
	Loctite AA330	1.68		Loctite AA330	3.08
PP	Araldite 2021-1	51.88	PP	Araldite 2021-1	70.71
	Loctite AA330	1.58		Loctite AA330	2.80

Chart 3: Ratio of the breaking strain obtained after different atmospheric plasma treatments to that obtained in the untreated specimens for each adhesive used.

It can be observed that using Araldite 2021-1 adhesive is significantly more effective than Loctite AA330, whose use, in some cases, even involves a decrease in tensile strength. In the most favorable case, an adhesive bond strength 70 times higher than that corresponding to the absence of plasma treatment is achieved. It is worth mentioning that the polycarbonate specimens suffer in all cases, including the control specimens, a failure due to substrate breakage, so the values obtained are not representative of the real improvement of the adhesive capability.

The optodigital microscopy test, on the other hand, shows a decrease in the surface roughness values of the treated surfaces, proving the abrasive effect that the plasma treatment has on the materials. Nevertheless, an increase in the values of linear roughness and the appearance of marks with a porous appearance are observed, especially when using the PiezoBrush PZ3 device. These alterations at a physical level, a consequence of the phenomenon known as 'etching' (Figure 1-6), are due to the elimination of certain volatile molecules whose appearance takes place together with the formation of polar groups in the chemical composition of the surface. Therefore, the changes observed in the topography of the samples observed demonstrate that the expected physicochemical alteration when an effective atmospheric plasma treatment is applied occurs.

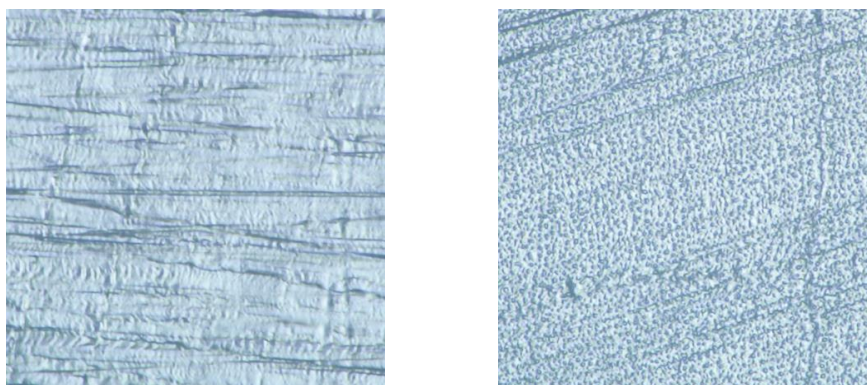


Figure 1-6: Etching example on polyethylene after being treated with the PiezoBrush PZ3 device.

The spectrophotometric tests conducted also show significant changes when plasma is applied to the different polymers studied. After comparing the spectra corresponding to the plasma generated alone and the plasma applied to the surface of each polymer, significant changes can be observed that indicate both the ionization of the atmospheric air (especially if the PlasmAction Med device is used), and the course of energy transitions. These reactions occur as a result of the interaction between the energized gas in the surrounding atmosphere

and the compounds present in the chemical composition of each polymer. Figure 1-7 shows an example of the alteration observed in the different spectra obtained.

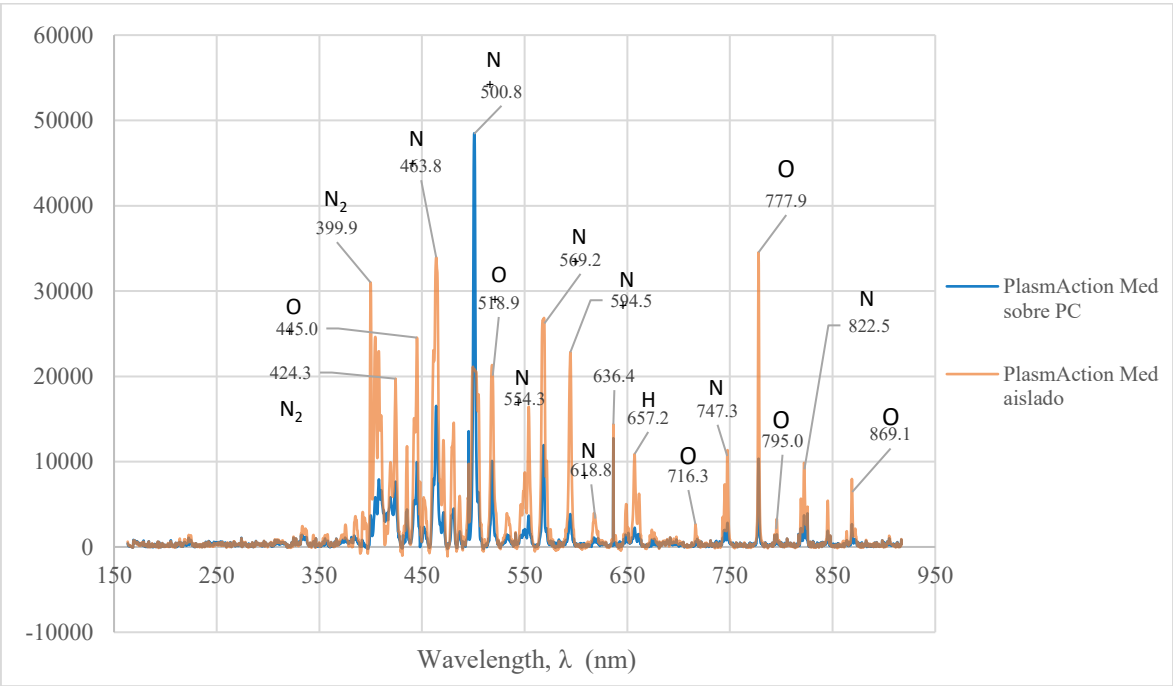


Figure 1-7: Example of the altered spectrum obtained by applying the plasma generated by PlasmAction Med on polycarbonate in comparison with the one corresponding to the plasma generated alone.

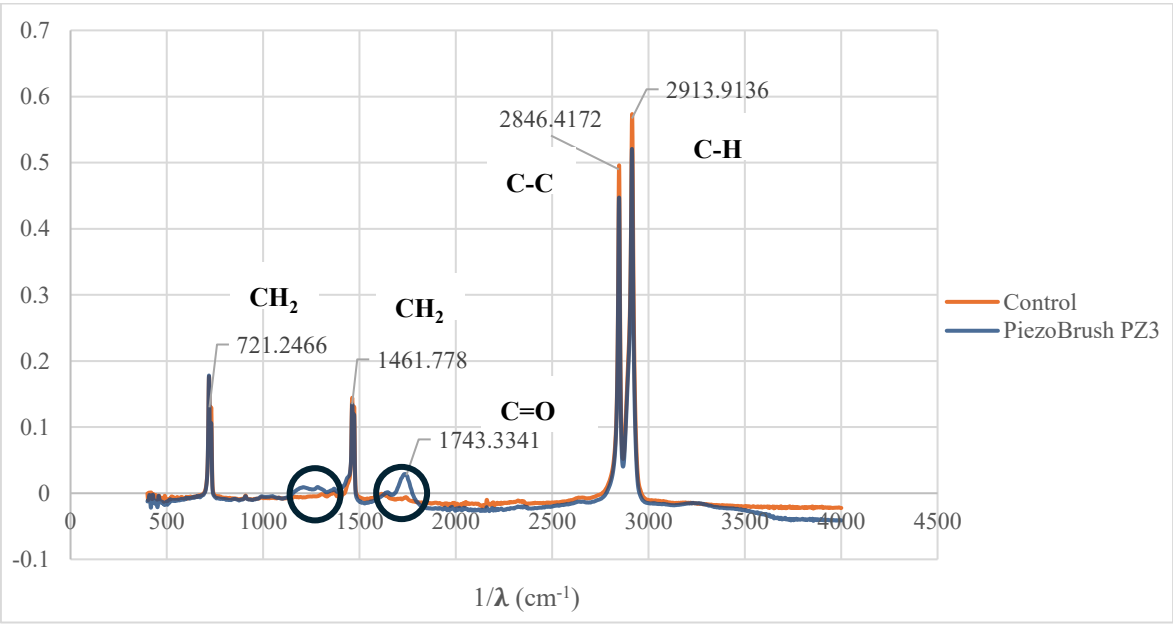


Figure 1-8: Example of comparative FTIR spectrum obtained for a polyethylene specimen before and after being treated with the PiezoBrush PZ3 device

Regarding the spectroscopy tests, some of the samples taken show the appearance of new species that remain in the chemical composition of the polymers after the end of the plasma treatment, including polar groups such as esters, ethers, alcohols and carbonyl groups. This confirms, again, the physicochemical alteration that the surface of the polymers undergoes when they are treated with cold atmospheric plasma. Figure 1-8 shows an example of the alterations observed in the spectra corresponding to the polymers before and after receiving the plasma treatment.

Finally, after determining the surface energy components of the different polymers before and after being treated with the different atmospheric cold plasma generation devices, a significant increase in the surface energy of the plasma treated samples is observed.

The polar component, in every case, increases significantly due to the generation of the aforementioned polar groups, contributing to an increase in the total surface energy and, therefore, in its wettability. As a consequence, the application and extension of the adhesive along the surface of the joints is facilitated, therefore improving the quality of the adhesive bond.

In turn, the dispersive component remains approximately unchanged in the case of polyethylene and polypropylene, while it significantly decreases when treating polycarbonate. The latter is due to the breaking of the covalent bonds present in the natural polymer structure, which gives rise to the formation of free radicals and the triggering of oxidation reactions which result in the generation of the polar groups.

Chart 4 shows the final results obtained in this surface energy determination test.

	Treatment using PiezoBrush PZ3	Treatment using PlasmAction Med
Polycarbonate (PC)	9.18%	30.05%
Polyethylene (PE)	36.11%	75.55%
Polypropylene (PP)	51.88%	95.71%

Chart 4: Average percentage increase in total surface energy of polymers after cold atmospheric plasma treatment.

5. Conclusions

The results obtained in the different tests show that the treatment of polymers with cold atmospheric plasma is as effective as the use of other industrial plasmas in improving their adhesive capability. It is proved that its application on the polymers studied leads to an increase in the tensile shear strength of the adhesive joints between specimens of the same polymer, as well as in their total surface energy values.

On the other hand, the physicochemical alteration of the surface of the treated materials and the generation of new chemical species on the surface of the polymers upon plasma treatment have been demonstrated. In addition, changes in the chemical composition of the atmosphere surrounding the plasma application area due to the interaction between the energized and ionized air and each of the polymers studied are observed.

The topography of the treated surfaces is also modified, evidenced by the abrasive surface effect and the generation of homogeneous marks with a porous appearance, resulting from an etching phenomenon.

Considering all the evidence, cold plasma could be a safer and more respectful with the material properties alternative to the industrial plasmas currently used. In particular, it has been demonstrated that the use of the PlasmAction Med plasma device and Araldite 2021-1 two-component acrylic adhesive is the most effective combination for improving the adhesive quality of the joints between polycarbonate, polyethylene and polypropylene.

Índice de la memoria

Capítulo 1. Introducción y Objetivos	10
1.1 Introducción.....	10
1.2 Motivación	11
1.3 Objetivos	12
1.4 Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....	12
Capítulo 2. Estado de la Cuestión	14
2.1 Uniones adhesivas	14
2.2 Mecanismos de fallo.....	17
2.3 Tratamientos superficiales.....	18
2.4 Tratamiento de plasma	20
2.5 Tipos de plasma y parámetros del tratamiento	21
2.6 Efectos del tratamiento con plasma sobre polímeros	25
Capítulo 3. Metodología.....	26
3.1 Materiales	26
3.1.1 Adherentes	26
3.1.2 Adhesivos.....	28
3.1.3 Dispositivos de plasma atmosférico	29
3.2 Métodos Experimentales	31
3.2.1 Preparación de las probetas.....	31
3.2.2 Ensayo de medida de la temperatura de los plasmas empleados.....	34
3.2.3 Caracterización Mecánica	37
3.2.4 Caracterización Morfológica	41
3.2.5 Caracterización Fisicoquímica	44
Capítulo 4. Resultados.....	55
4.1 Caracterización Mecánica	55
4.1.1 Ensayo de cizalla por tracción	55
4.2 Caracterización Morfológica	61
4.2.1 Ensayo de microscopía optodigital	61
4.3 Caracterización fisicoquímica	67

4.3.1 Ensayo de Espectrofotometría UV-VIS	67
4.3.2 Ensayo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	72
4.3.3 Ensayo de Determinación de la Energía Superficial	78
Capítulo 5. Conclusiones.....	84
Capítulo 6. Futuros desarrollos	88
Capítulo 7. Bibliografía.....	90
ANEXO I	96
ANEXO II	102
ANEXO III	104

Índice de ilustraciones

Ilustración 1-1: Resumen esquemático de trabajo del presente proyecto.....	9
Ilustración 1-2: Ejemplo de 'etching' en polietileno tras ser tratado con el dispositivo PiezoBrush PZ3	11
Ilustración 1-3: Ejemplo de alteración en el espectro obtenido al aplicar el plasma generado por PlasmAction Med sobre policarbonato en comparación con el correspondiente al plasma generado de forma aislada.	12
Ilustración 1-4: Ejemplo de comparativa de espectro FTIR obtenido para una probeta de polietileno antes y después de ser tratada con el dispositivo PiezoBrush PZ3	13
Ilustración 1-5: Work schematic overview of the present project.....	17
Ilustración 1-6: Etching example on polyethylene after being treated with the PiezoBrush PZ3 device.	19
Ilustración 1-7: Example of the altered spectrum obtained by applying the plasma generated by PlasmAction Med on polycarbonate in comparison with the one corresponding to the plasma generated alone.....	20
Ilustración 1-8: Example of comparative FTIR spectrum obtained for a polyethylene specimen before and after being treated with the PiezoBrush PZ3 device	20
Ilustración 2-1: Mecanismos de adhesión [6].....	16
Ilustración 2-2: Tipos de rotura de una unión adhesiva [6].....	17
Ilustración 2-3: Generación de plasma mediante descarga de corona [14].	22
Ilustración 2-4: Generación de plasma por descarga de barrera dieléctrica [16].	23
Ilustración 2-5: Generación de un chorro de plasma [14]	24
Ilustración 3-1: De izquierda a derecha: polipropileno, polietileno, policarbonato.	26
Ilustración 3-2: Estructura del policarbonato [19].....	27
Ilustración 3-3: Estructura del polietileno y del polipropileno. Fuente: ResearchGate.....	27
Ilustración 3-4: Adhesivo Loctite AA 330	28
Ilustración 3-5: Activador SF 7388	28
Ilustración 3-6: Adhesivo Araldite 2021-1	29
Ilustración 3-7: Dispositivo de generación de plasma PiezoBrush PZ3 [25]	30

Ilustración 3-8: Dispositivo de generación de plasma PlasmAction Med.....	30
Ilustración 3-9: Probetas empleadas para el ensayo de determinación del tiempo óptimo de tratamiento	32
Ilustración 3-10: Energía superficial de los polímeros estudiados en función del tipo de plasma atmosférico utilizado durante el tratamiento y el tiempo de tratamiento	33
Ilustración 3-11: Ejemplo de determinación del tiempo óptimo de tratamiento en el caso de polipropileno tratado con PiezoBrush PZ3.....	34
Ilustración 3-12: Imágenes termográficas correspondientes a plasma atmosférico (PiezoBrush PZ3 y PlasmAction Med) aplicado sobre diferentes polímeros (PC, PE y PP)	35
Ilustración 3-13: Imagen térmica de la aplicación del plasma generado por PlasmAction Med sobre la piel.....	36
Ilustración 3-14: Dimensiones de las probetas para ensayo de cizalla por tracción [1].....	38
Ilustración 3-15: Útil de colocación de las probetas para su preparación [30].....	39
Ilustración 3-16: Preparación de las probetas de control para ensayo de caracterización mecánica con adhesivo Araldite	39
Ilustración 3-17: Máquina de ensayos universal Ibertest ELIB-20	40
Ilustración 3-18: Microscopio optodigital Olympus, serie DSX.....	41
Ilustración 3-19: Esquema representativo de Ra y Rq. Fuente: Apuntes de Tecnologías de Fabricación, ICAI	42
Ilustración 3-20: Parámetro Rz de medida de la rugosidad lineal. Fuente: Apuntes de Tecnologías de Fabricación, ICAI.....	43
Ilustración 3-21: Espectrofotómetro UV Enhanced Smart CCD Spectrometers.....	45
Ilustración 3-22: Disposición del equipo para la toma de espectros con el dispositivo PlasmAction Med (izquierda) y PiezoBrush PZ3 (derecha)	46
Ilustración 3-23: Dispositivo Jasco FT/IR-4700	48
Ilustración 3-24: Goniómetro empleado en el ensayo de determinación de la energía superficial	49
Ilustración 3-25: Gotas de agua y diyodometano depositadas sobre las probetas de PP, PE y PC	50

Ilustración 3-26: Gotas de agua sobre la superficie de policarbonato sin tratar (izquierda) y tratado con PiezoBrush PZ3 (derecha)	50
Ilustración 3-27: Determinación del ángulo de contacto de gotas de agua sobre policarbonato sin tratar (izquierda) y tratado con PiezoBrush PZ3 (derecha) mediante el software ImageJ	51
Ilustración 4-1: Tensión de rotura del policarbonato en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado	56
Ilustración 4-2: Tensión de rotura del polietileno en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado	57
Ilustración 4-3: Tensión de rotura del polipropileno en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado	58
Ilustración 4-4: Fallo cohesivo del policarbonato (Loctite AA330).....	60
Ilustración 4-5: Fallo por rotura del policarbonato (Araldite 2021-1)	60
Ilustración 4-6: Fallo adhesivo del polietileno (Araldite 2021-1)	60
Ilustración 4-7: Fallo adhesivo	60
Ilustración 4-8: Fallo cohesivo del polipropileno (PlasmAction Med y Araldite 2021-1)..	60
Ilustración 4-9: Imágenes bidimensionales de los polímeros tras recibir diferentes tratamientos, obtenidas con el microscopio optodigital Olympus DSX 1000.....	62
Ilustración 4-10: Imágenes tridimensionales de los polímeros tras recibir diferentes tratamientos, obtenidas con el microscopio optodigital Olympus DSX 1000. Escala en μm	63
Ilustración 4-11: Rugosidad lineal del polietileno en función del tratamiento superficial recibido	65
Ilustración 4-12: Rugosidad superficial del polietileno en función del tratamiento superficial recibido	65
Ilustración 4-13: Rugosidad lineal del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido	66
Ilustración 4-14: Rugosidad superficial del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido	66

Ilustración 4-15: Evolución del espectro obtenido al tratar el policarbonato con PiezoBrush PZ3	68
Ilustración 4-16: Evolución del espectro obtenido al tratar el polietileno con PiezoBrush PZ3	68
Ilustración 4-17: Evolución del espectro obtenido al tratar el polipropileno con PiezoBrush PZ3	69
Ilustración 4-18: Evolución del espectro obtenido al tratar el policarbonato con PlasmAction Med.....	70
Ilustración 4-19: Evolución del espectro obtenido al tratar el polietileno con PlasmAction Med.....	71
Ilustración 4-20: Evolución del espectro obtenido al tratar el polipropileno con PlasmAction Med.....	71
Ilustración 4-21: Comparativa de espectros FTIR del PC antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3	73
Ilustración 4-22: Comparativa de espectros FTIR del PC antes y después del tratamiento con PlasmAction Med	73
Ilustración 4-23: Comparativa de espectros FTIR del PE antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3	74
Ilustración 4-24: Comparativa de espectros FTIR del PE antes y después del tratamiento con PlasmAction Med	75
Ilustración 4-25: Comparativa de espectros FTIR del PP antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3	76
Ilustración 4-26: Comparativa de espectros FTIR del PP antes y después del tratamiento con PlasmAction Med	77
Ilustración 4-27: Energía superficial del policarbonato en función del tratamiento superficial recibido	78
Ilustración 4-28: Energía superficial del polietileno en función del tratamiento superficial recibido	79
Ilustración 4-29: Energía superficial del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido	79

Ilustración II-1: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para policarbonato	102
Ilustración II-2: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polietileno	102
Ilustración II-3: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polipropileno.....	103
Ilustración III-1: Resultados de determinación de energía superficial de probetas de control	104
Ilustración III-2: Resultados de determinación de energía superficial de probetas tratadas con PiezoBrush PZ3	104
Ilustración III-3: Resultados de determinación de energía superficial de probetas tratadas con PlasmAction Med	105
Ilustración III-4: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para policarbonato	105
Ilustración III-5: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polietileno	106
Ilustración III-6: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polipropileno.....	106

Índice de tablas

Tabla 1: Cociente de la tensión de rotura obtenida tras los diferentes tratamientos con plasma atmosférico entre la obtenida en las probetas sin tratar para cada adhesivo empleado.....	11
Tabla 2: Incremento porcentual medio de la energía superficial total de los polímeros tras ser tratados con los diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico	14
Tabla 3: Ratio of the breaking strain obtained after different atmospheric plasma treatments to that obtained in the untreated specimens for each adhesive used.	18
Tabla 4: Increase in total surface energy of polymers after cold atmospheric plasma treatment	21
Tabla 5: Tipos de probetas ensayadas a cizalla por tracción.	37
Tabla 6: Valores de energía superficial total, dispersiva y polar y volumen por gota de los líquidos empleados en el ensayo de determinación de la energía superficial	54
Tabla 7: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el policarbonato con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.	56
Tabla 8: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el polietileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.	58
Tabla 9: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el polipropileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.	59
Tabla 10: Cociente de la tensión de rotura obtenida tras diferentes tratamientos con plasma atmosférico entre la obtenida en las probetas sin tratar para cada adhesivo empleado.....	59
Tabla 11: Incremento de la energía superficial total de los polímeros estudiados respecto a la muestra de control en función del tipo de plasma empleado en su tratamiento superficial	80
Tabla 12: Error cuadrático medio asociado al ajuste de regresión del ensayo de determinación de la energía superficial en el caso de cada tratamiento superficial recibido. Promedio de los tres polímeros.	81

Tabla 13: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el policarbonato con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.....	82
Tabla 14: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el polietileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.	82
Tabla 15: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el polipropileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.....	82
Tabla 16: Conclusiones del presente proyecto en lo relativo a cada ensayo de caracterización realizado.....	87

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

La adhesión de los materiales es un fenómeno cada vez más empleado en numerosos sectores industriales. Esta técnica consiste en la unión de dos materiales, denominados adherentes o sustratos, mediante la aplicación entre ellos de un adhesivo que genera diferentes interacciones en la interfase.

Su tendencia creciente se debe, principalmente, a la posibilidad de optimizar los métodos de unión de dos materiales, reduciendo el peso que este tipo de unión supone en comparación con otros como, por ejemplo, el uso de pernos o tornillos. De este modo, se consigue aligerar las estructuras al tiempo que se reducen los costes económicos sin prescindir de sus prestaciones. Entre otras ventajas, destaca la posibilidad de unir materiales disimilares.

En consecuencia, el sector de las tecnologías de adhesión se encuentra en auge constante, y su relevancia es cada vez mayor. No obstante, la implementación práctica de estas tecnologías puede presentar ciertas dificultades que obstaculizan su crecimiento. En algunos casos, los sustratos no son adecuados para este tipo de procedimiento y es necesario realizar una preparación superficial previa a la aplicación del adhesivo. En ocasiones, sin embargo, incluso tras dicha preparación, lograr un comportamiento eficaz al ser adheridos resulta complicado.

Este problema tiene lugar al trabajar con polímeros, materiales cuyas ventajosas propiedades, como ligereza y comportamiento aislante, provocan que su uso sea también muy solicitado en aplicaciones industriales. De hecho, en los últimos años su relevancia se ha visto incrementada dada su aplicación en los procesos de impresión 3D. Sin embargo, presentan niveles reducidos de energía superficial, lo cual dificulta notablemente su capacidad adhesiva.

Hasta ahora, se había recurrido al empleo de múltiples tratamientos superficiales (ver apartado 2.3) que posibilitan la adhesión de este tipo de materiales con baja energía superficial. No obstante, el uso de tratamientos superficiales más respetuosos con el medioambiente, que eviten el uso de sustancias químicas, se ha convertido en una necesidad. De hecho, el creciente uso de polímeros en el ámbito de la medicina requiere que estos reciban tratamientos menos agresivos, que eviten el uso de químicos y su posterior interacción con el cuerpo humano [2].

Recientemente, el plasma ha comenzado a utilizarse como tratamiento superficial para mejorar la adhesión de polímeros, especialmente el plasma frío atmosférico. Este presenta numerosas ventajas respecto a plasmas térmicos que alcanzan elevadas temperaturas, como una menor degradación de los materiales tratados y de sus propiedades, así como una mayor seguridad a la hora de aplicar este tipo de tratamientos.

Aunque se han obtenido resultados prometedores, aún no se han realizado suficientes estudios acerca de la composición química y los mecanismos de generación de los diferentes tipos de plasma, ni se ha establecido una guía concreta en cuanto a cuál es el tratamiento óptimo en el caso de cada polímero. Tampoco se ha profundizado en el uso de plasma frío como alternativa tanto o más efectiva al plasma caliente, por lo que esto último se ha convertido en una prometedora línea de investigación para futuros estudios.

1.2 MOTIVACIÓN

Dada la creciente presencia de los polímeros en la industria y sus dificultades a la hora de someterlos a mecanismos de adhesión, la intención de este proyecto es profundizar en el estudio de la aplicación de plasma como tratamiento superficial para la mejora de la adhesión de materiales poliméricos. Se pretende determinar la efectividad de los tratamientos con plasma frío atmosférico, una posible alternativa igualmente respetuosa con el medioambiente, que no solo evite el uso de sustancias químicas, sino que, además, presente unas condiciones de aplicación más seguras y modifique superficialmente las características de los polímeros sin alterar sus propiedades intrínsecas ni degradarlos significativamente.

Además, se busca establecer una guía algo más esclarecedora respecto a la elección más apropiada del dispositivo de generación de plasma atmosférico, de tipo adhesivo y de ajuste de los diferentes parámetros del tratamiento para cada polímero tratado. Se considera que el presente proyecto, por tanto, sirve como ayuda para obtener el máximo beneficio de las numerosas ventajas que ofrecen las uniones adhesivas entre polímeros.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es comprobar la efectividad del tratamiento de polímeros con plasma frío para mejorar su capacidad adhesiva en comparación con el uso de plasma térmico, cuyo uso está más generalizado en la industria actualmente. Al mismo tiempo, y para su consecución, se pretende arrojar luz sobre diferentes cuestiones en las que no se ha obtenido aún información suficiente mediante el cumplimiento de los siguientes propósitos:

- Estudio de las especies químicas generadas en el tratamiento con diferentes tipos de plasma atmosférico.
- Análisis de la influencia del tratamiento de plasma en las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y morfológicas de los diferentes polímeros tratados con plasma mediante distintos ensayos de caracterización.
- A partir del estudio de dichas propiedades, determinación del tipo de plasma más efectivo y variables de tratamiento óptimas para cada polímero estudiado.

1.4 ALINEACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)

Los resultados del presente proyecto podrían conllevar avances significativos en relación al uso de uniones de adhesión entre polímeros en la industria y al empleo de tratamientos con unas condiciones de aplicación más seguras. Por tanto, dado el ahorro económico y la

reducción de recursos que esto supondría, el proyecto se alinea con varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible establecidos en la Agenda 2030:

- Trabajo decente y crecimiento económico.
- Industria, innovación e infraestructura.
- Producción y consumo responsables.

Además, en el caso de que la aplicación de plasma como tratamiento superficial se utilice en la adhesión de polímeros de ciertos sectores, se encontraría indirectamente relacionado con objetivos de progreso tecnológico como: agua limpia y saneamiento, energía asequible y no contaminante o ciudades y comunidades sostenibles.

Capítulo 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

Dado el creciente uso de las uniones adhesivas y de los polímeros en diferentes sectores industriales, se han realizado numerosos estudios con la intención de optimizar la adhesión de estos materiales entre sí o con otros sustratos. Recientemente, el plasma ha demostrado ser un tratamiento superficial de gran eficacia en la mejora de la capacidad adhesiva de diferentes polímeros.

2.1 UNIONES ADHESIVAS

Las uniones adhesivas se basan en la unión de dos materiales, conocidos como adherentes o sustratos. Habitualmente, el proceso de adhesión se lleva a cabo mediante la aplicación entre los sustratos de un adhesivo, aunque no siempre es requerido.

La principal ventaja que ofrecen, por tanto, es la posibilidad de prescindir de ciertos elementos necesarios en otros métodos de unión de dos materiales, reduciendo el peso que este tipo de unión supone en comparación con otras, como la unión por soldadura, la unión atornillada o la unión mediante remaches. Por ello, las uniones adhesivas son muy utilizadas en la industria con el objetivo de aligerar las estructuras, con el consecuente decremento en costes de construcción, sin que esto implique un deterioro de su resistencia y otras propiedades mecánicas. Otras ventajas de este tipo de uniones, además, son la distribución uniforme de tensiones, una mejor apariencia estética debido a la mayor flexibilidad de muchos diseños y un mayor aislamiento, es decir, una mayor resistencia a la corrosión [3][4].

Los mecanismos de adhesión se basan en la alteración fisicoquímica de la interfase entre los sustratos y el adhesivo, que propicia la aparición de fuerzas de atracción entre ambas partes, manteniéndolas unidas. En función de las interacciones producidas entre el adhesivo y los sustratos, pueden tener lugar diferentes mecanismos de adhesión, representados en la ilustración 2-1 [5],[6].

- La adhesión química es una de las uniones más resistentes. Se produce debido al enlace interatómico de diferentes grupos funcionales, átomos y moléculas en la interfase entre la superficie del sustrato y del adhesivo. En este tipo de adhesión tienen lugar enlaces primarios, como enlaces covalentes (habitualmente los más resistentes y duraderos) e iónicos, y enlaces secundarios, como puentes de hidrógeno o enlaces de Van der Waals. Por ejemplo, en el caso de las uniones entre metales y polímeros, los enlaces generados son principalmente puentes de hidrógeno [7]. Este tipo de uniones se ven muy afectadas por la presencia de impurezas, burbujas de aire o grietas en la superficie.
- Un mecanismo similar es la adhesión electrostática, que tiene lugar cuando se produce una transferencia de electrones entre el sustrato y el adhesivo, adquiriendo así cargas eléctricas opuestas. Al ser unidos, las cargas negativas de uno son atraídas por las positivas del otro, creando una resistencia, aunque habitualmente ligera, a ser separados.
- Por otro lado, la adhesión por interbloqueo mecánico ocurre cuando el adhesivo penetra físicamente en los poros y fisuras de la superficie del sustrato. Esto implica que un aumento de la rugosidad de la superficie, o de sus defectos, mejora la resistencia de la unión adhesiva [7]. Este tipo de adhesión conlleva diversas ventajas. Por un lado, se produce un aumento de la superficie total de contacto entre el adhesivo y el sustrato y, por otro, se reduce el riesgo de propagación de grietas a través de la interfase, puesto que el número de huecos, considerados como defectos superficiales, disminuye notablemente al ser ocupados por el adhesivo. Esto da lugar a una unión considerablemente resistente.
- Finalmente, en el caso de la adhesión por difusión, el adhesivo penetra también en el sustrato, pero no solo en los poros de su superficie sino también en el interior de su estructura, aunque a escasa profundidad. Las uniones generadas entre ambos, por tanto, son químicas y más resistentes que en el caso de la adhesión por interbloqueo

mecánico. Se da sobre todo entre polímeros, pues sus largas cadenas moleculares se entrelazan con mayor facilidad.

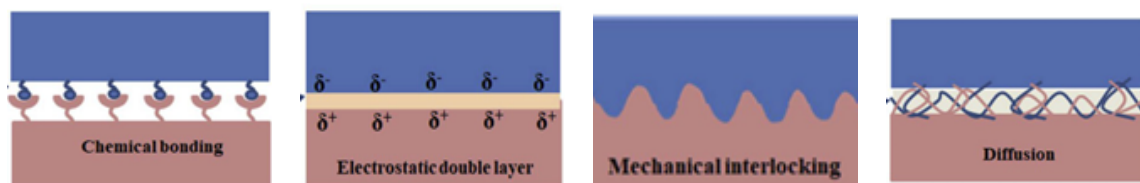


Ilustración 2-1: Mecanismos de adhesión [6]

En cuanto a los adhesivos, a lo largo de la historia se han realizado numerosos estudios con el fin de obtener productos de mayor calidad y, recientemente, con un menor impacto medioambiental. Actualmente, se ha llegado incluso a recurrir a la nanotecnología y al uso de materiales renovables para lograrlo [8]. Existen en la industria numerosos tipos de adhesivos, clasificados según diferentes criterios [9].

- En primer lugar, los adhesivos pueden clasificarse según su origen. Podemos encontrar adhesivos de origen natural, como el almidón o algunas proteínas de origen animal y vegetal, y de origen sintético, desarrollados en laboratorios.
- En segundo lugar, los adhesivos sintéticos se pueden clasificar a su vez según su composición química. Así, se pueden diferenciar, por ejemplo, los adhesivos de poliuretanos, los epóxicos o los acrílicos. Estos últimos son muy utilizados en la industria, y están generados sintéticamente a partir de polímeros y sus derivados.
- En segundo lugar, existen varios mecanismos de curado, como el curado por reacción química, donde se diferencian los adhesivos monocomponentes y bicomponentes (también denominados bifásicos), el curado térmico, el fotocurado o el curado anaeróbico, entre otros.
- Otros criterios de clasificación habituales son su estado físico, ya que pueden ser utilizados en forma de líquidos, espumas, películas, etc. o su aplicación final dentro de distintos sectores, como el industrial, el doméstico o el sanitario.

No obstante, el tratamiento de los sustratos con plasma ha resultado ser efectivo incluso en los casos de adhesión libre, provocada únicamente por calor o compresión, siendo innecesaria la aplicación de ningún adhesivo [10].

2.2 MECANISMOS DE FALLO

El sector de las tecnologías de adhesión se encuentra en constante crecimiento, y su relevancia es cada vez mayor. No obstante, en ciertas aplicaciones, es común que se produzcan fallos que obstaculizan dicho crecimiento, debido a las numerosas dificultades que existen a la hora de establecer las uniones adhesivas.

Uno de los mecanismos más comunes de fallo es el conocido como ‘kissing bond defect’, cuando el adhesivo y el sustrato están unidos físicamente pero no realmente adheridos, formándose cavidades en la interfase entre los sustratos y el adhesivo. Estas últimas provocan una discontinuidad en la superficie de contacto de ambos, lo cual implica, para una misma fuerza de tracción, un área de contacto menor y, por tanto, una mayor tensión. En consecuencia, la resistencia de la unión adhesiva es menor cuanto mayor sea la presencia de dichas cavidades [11]. Una adecuada preparación previa de los sustratos para lograr la eliminación de posibles impurezas, así como una acertada elección del adhesivo y una correcta aplicación de este, son aspectos esenciales en la mejora de la unión adhesiva [6].

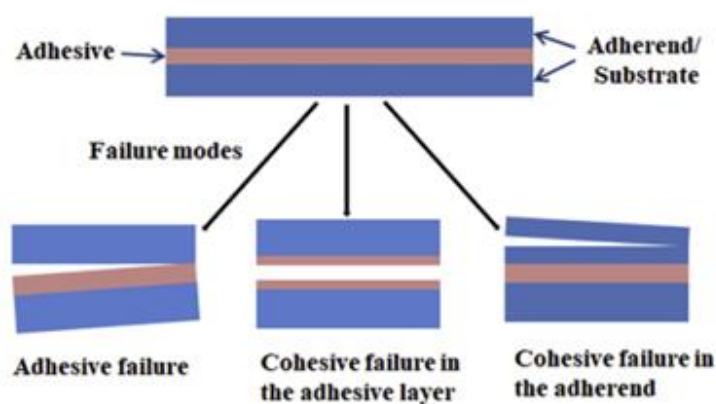


Ilustración 2-2: Tipos de rotura de una unión adhesiva [6]

Independientemente de la causa, los fallos en la adhesión provocan diferentes tipos de rotura de la unión, que suelen catalogarse en función de su localización, tal como se muestra en la ilustración 2-2. Comúnmente, se produce un fallo adhesivo, en el que uno de los sustratos se separa del adhesivo por la interfase entre ambos. No obstante, hay ocasiones en las que es el adhesivo el que rompe (fallo cohesivo) o, incluso, el propio sustrato [6].

Como consecuencia, se requiere emplear diferentes métodos de predicción de fallo, generalmente consistentes en ensayos no destructivos, como la inspección de grietas con ultrasonidos o tomografías con rayos X [11]. Estas técnicas encarecen los procesos industriales y complican su mantenimiento, por lo que el uso de un tratamiento que garantice cierta seguridad en las uniones adhesivas empleadas podría llegar a resultar económicamente rentable al reducir el uso de recursos derivados de un mantenimiento preventivo más exhaustivo.

2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Dado que la adhesión es un fenómeno superficial, basado en la interacción entre el adhesivo y el sustrato a nivel molecular en una interfase de espesor infinitesimal, cualquier interferencia en la superficie de los materiales adheridos o en el propio adhesivo puede llegar a afectar notablemente a la calidad de la unión adhesiva. Por ello, en muchos casos, los sustratos requieren una preparación superficial previa a la aplicación del adhesivo que garantice cierta calidad de la unión. Habitualmente, basta con aplicar tratamientos superficiales de limpieza y desengrasado de la superficie, para asegurar la ausencia de partículas en la interfase.

No obstante, es necesario en determinados materiales aplicar tratamientos superficiales más complejos que, además, mejoren la capacidad adhesiva de los sustratos, logrando así un incremento más notable de la calidad de las posteriores uniones.

Los polímeros presentan ventajosas propiedades, como su ligereza, su versatilidad, su comportamiento aislante o su alta resistencia a la corrosión, por lo que sus aplicaciones son numerosas y variadas. Esto, unido al reciente desarrollo de las técnicas de impresión 3D,

provoca una demanda creciente de este tipo de materiales en aplicaciones industriales. Los polímeros, sin embargo, presentan unos niveles de energía superficial muy reducidos. Esto provoca que, en su caso, sea necesaria la aplicación de dichos tratamientos superficiales algo más complejos para lograr un comportamiento eficaz al ser adheridos.

Hasta ahora, se ha recurrido al empleo de muchos de estos tratamientos que, en general, se pueden clasificar en varios grupos según sea su naturaleza [12].

- Los tratamientos mecánicos basan su eficacia en un incremento de la rugosidad de la superficie del adherente, de forma que el área de contacto entre este y el adhesivo sea mayor y la adhesión por interbloqueo mecánico se facilite. Los más habituales son los tratamientos de abrasión, como el lijado, el granallado y el chorreado, que logran aumentar la rugosidad mediante la fricción de partículas contra la superficie.
- Por otro lado, los tratamientos químicos son muy eficaces en la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros, puesto que, además de limpiar la superficie de impurezas, permiten modificar directamente la composición química de su superficie. Dicha modificación se puede lograr mediante la aplicación de diferentes productos y agentes químicos, como ácidos (HNO_3) y agentes oxidantes (KMnO_4). Ejemplos de tratamientos muy utilizados en el sector son la halogenación o los promotores de adhesión, como los silanos, que se aplican a modo de imprimación sobre la superficie del adherente. No obstante, este tipo de tratamientos frecuentemente requiere el empleo de sustancias dañinas para el medioambiente, que deben ser aplicadas y desechadas con seguridad.
- Por último, existen otro tipo de tratamientos cuyo objetivo es favorecer la oxidación de la superficie de los polímeros tratados. Dentro de este grupo se encuentra el tratamiento de llama, consistente en la combustión controlada de una llama rica en oxígeno y otras especies que extraen el hidrógeno de la estructura del material, dejando radicales libres que son ocupados por grupos funcionales oxigenados. Por otro lado, el tratamiento de plasma logra impulsar las mismas reacciones de

oxidación, pero mediante la generación de un flujo de partículas cargadas, como electrones e iones, que son aceleradas mediante un campo eléctrico.

2.4 TRATAMIENTO DE PLASMA

El uso de tratamientos superficiales más respetuosos con el medioambiente, que reduzcan el empleo de sustancias químicas, es una tendencia creciente. En las últimas décadas, el plasma ha comenzado a utilizarse como tratamiento superficial para mejorar la adhesión de polímeros, entre otras aplicaciones, como la esterilización en la industria alimentaria o el tratamiento de heridas en medicina. Además de no ser tan nocivo para el medioambiente, el tratamiento de plasma presenta numerosas ventajas. En primer lugar, altera las características superficiales de los materiales, de manera uniforme y controlada, pero sin modificar sus propiedades internas. Además, es un tratamiento aplicable en todos los polímeros, sin importar su reactividad química, ya que las alteraciones químicas que tengan lugar dependen principalmente de los parámetros configurados a la hora de aplicarlo [6].

El plasma es el cuarto estado de la materia, alcanzado cuando un gas adopta altos niveles de energía. El tratamiento con plasma, por tanto, se basa en la aplicación de un gran aporte energético a un gas, como puede ser el aire o cualquier gas inerte, mediante diferentes mecanismos. Esto da lugar a la ionización de una cantidad significativa de electrones, iones y otras partículas del gas, que interactúan con la superficie del material tratado adyacente, provocando su alteración a nivel fisicoquímico.

Hasta ahora, numerosos estudios han demostrado cómo el tratamiento de diferentes sustratos con plasma provoca una mejora de su capacidad adhesiva, resultando ser más eficiente que otros tratamientos como la abrasión o las imprimaciones [13]. Esto se refleja en un aumento de su resistencia a tracción y de su energía superficial, que hace que los polímeros resulten más hidrofílicos y humectables. Concretamente, el tratamiento conjunto del sustrato y del adhesivo previamente a su adhesión puede hacer que la tensión a rotura de los sustratos se cuadruple respecto a la que presentan sin haber recibido el tratamiento y que su rotura sea, por tanto, más dúctil, especialmente cuando el plasma se aplica en ambos componentes

y no solo en el sustrato. Esto último provoca, además un cambio del tipo de fallo, que en muchos casos pasa de ser adhesivo a cohesivo, demostrando una mayor unión entre el adhesivo y el sustrato. Tanto es así, que se ha logrado obtener una adhesión entre un compuesto polimérico y un metal similar a la que presentarían dos metales entre sí en condiciones normales [11].

2.5 TIPOS DE PLASMA Y PARÁMETROS DEL TRATAMIENTO

Actualmente existen numerosos tipos de plasma, en función de una gran cantidad de variables y criterios de clasificación. Por ejemplo, según la temperatura de trabajo y del gas a partir del cual se produce el plasma, se puede considerar el plasma frío o caliente, también conocidos como plasma no térmico y plasma térmico, respectivamente.

El plasma caliente conforma el 99% del universo conocido, es decir, forma parte de las estrellas, como el Sol, las nebulosas y otros cuerpos astrales. También se le denomina plasma térmico porque los electrones, iones y demás partículas que conforman el plasma alcanzan temperaturas del orden de hasta 10^8 K en un estado de equilibrio térmico. Es un componente esencial en los procesos de obtención de energía de fusión, que aún resulta un desafío para la ciencia y la industria energética por sus complicadas condiciones de operación [14].

Por el contrario, el plasma frío es aquel en el que únicamente los electrones presentes en el plasma, más ligeros que el resto de las partículas, alcanzan niveles tan altos de energía. Esto hace que haya una gran diferencia térmica entre los electrones y el resto de las partículas pesadas del plasma, que permanecen a temperaturas entre 303 y 323 K. De ahí su denominación de plasma no térmico, o fuera del equilibrio térmico. Actualmente, el plasma frío presenta crecientes aplicaciones en sectores como la medicina o la industria de la adhesión [14]. Este tipo de plasma puede ser generado mediante diferentes métodos, y es el empleado como tratamiento superficial en materiales con baja capacidad adhesiva por su escasa modificación de las propiedades del material que temperaturas mayores podrían causar [6]. Dentro del plasma frío, sin embargo, existen diferentes rangos de temperatura que hacen que un plasma sea apto para ciertas aplicaciones, como su uso en medicina, en

contacto directo con la piel humana, donde es necesario que el plasma sea generado a temperaturas más moderadas [14].

Teniendo en cuenta las condiciones en las que se genera el plasma, se puede considerar el plasma atmosférico, obtenido a presión atmosférica, o el plasma en vacío, generado a bajas presiones. Además, en todos los casos, el gas ionizado puede ser aire o cualquier otro gas, comúnmente oxígeno, argón, nitrógeno o helio dada su naturaleza inocua y su mayor disponibilidad y efectividad. La elección del gas utilizado en la generación del plasma es un factor de gran relevancia en las propiedades superficiales que se obtienen tras el tratamiento. Por ejemplo, el plasma de oxígeno favorece la hidrofilia de los polímeros tratados, mientras que si se emplean gases como el tetrafluorometano (CF_4), los materiales se vuelven aún más hidrofóbicos dada la gran electronegatividad del flúor [6]. Actualmente, el tipo de plasma más empleado como tratamiento superficial para la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros es el de aire, pues ha resultado ser el más efectivo y económico en el tratamiento de polímeros [15].

El mecanismo de generación de cada plasma es otro de los factores de mayor influencia en el tratamiento superficial. Los principales son tres [14]:

- El mecanismo de descarga de corona (Ilustración 2-3) consiste en la generación de un campo eléctrico de intensidad variable alrededor de un electrodo, teniendo lugar la intensidad máxima en la punta.

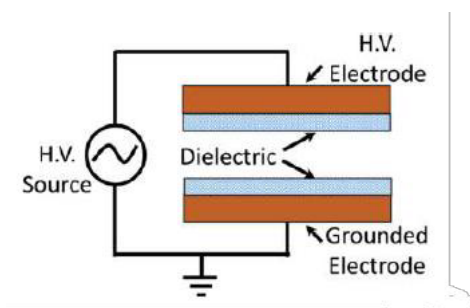


Ilustración 2-3: Generación de plasma mediante descarga de corona [14].

El campo generado es lo suficientemente potente como para crear una región conductora en la que el gas circundante queda ionizado. Esta técnica es empleada con gran frecuencia en numerosas áreas, como la generación de ozono o el tratamiento de heridas, además de en el sector de la adhesión.

- La tecnología de descarga de barrera dieléctrica (DBD) (Ilustración 2-4) se basa en el empleo de dos electrodos y una capa de material dieléctrico, que cubre al menos uno de ellos. El dieléctrico limita la corriente de la descarga, evitando la propagación descontrolada del arco eléctrico, mientras que entre los electrodos se genera un campo eléctrico de pulsos a altas frecuencias. Esto da lugar a un plasma en forma de filamentos o zonas localizadas de descarga, que puede resultar en un tratamiento heterogéneo de la superficie. Existen, sin embargo, métodos para homogeneizar la generación del plasma.

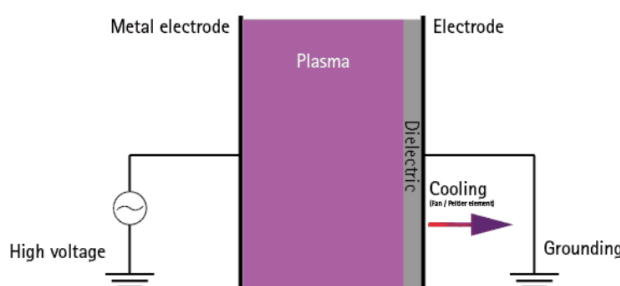


Ilustración 2-4: Generación de plasma por descarga de barrera dieléctrica [16].

- Por último, uno de los mecanismos de generación de plasma más versátiles, especialmente en el caso del plasma frío atmosférico, es la creación de chorros de plasma (plasma jets) (Ilustración 2-5). En este caso, el gas se introduce en el interior de un tubo dieléctrico, donde se genera una descarga eléctrica que energiza el gas y lo propaga a través de una apertura, en forma de chorro. Existen, no obstante, numerosas variantes en el diseño de estos dispositivos, que permiten tratar superficies de cualquier forma y tamaño.

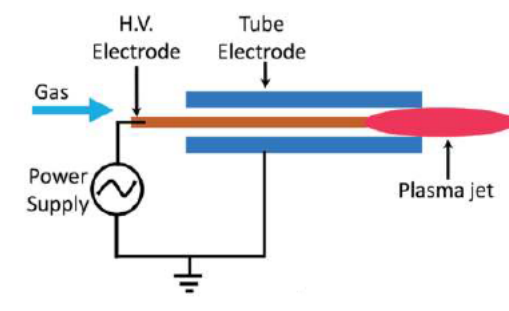


Ilustración 2-5: Generación de un chorro de plasma [14].

Adicionalmente, existe un gran número de parámetros de aplicación que influyen en los diferentes resultados de los tratamientos de plasma. La distancia entre la boquilla del aplicador y el sustrato tratado, por ejemplo, es un parámetro de gran influencia en el resultado final. Se ha demostrado cómo, cuanto menor sea esta distancia, más efectivo es el tratamiento y menor es el tiempo de aplicación requerido para obtener una misma fuerza de adhesión [13]. Así mismo, una velocidad de tratamiento baja o el aporte externo de calor durante el proceso, también potencian los efectos del tratamiento [10]. Por otro lado, un aumento del tiempo transcurrido entre el tratamiento y la adhesión generalmente implica una pérdida progresiva de algunas de las alteraciones logradas con el tratamiento [17]. Del mismo modo, han de considerarse otros parámetros como la potencia empleada, la duración del tratamiento, la distancia entre líneas de aplicación, el tiempo de curado del adhesivo o las condiciones de temperatura y humedad del ambiente, entre otros aspectos.

Esto implica que, para cada material tratado, la combinación óptima de parámetros que dan lugar a los resultados más eficientes puede variar en gran medida. Por todo lo anterior, el uso de plasma como tratamiento superficial para mejorar la adhesión de polímeros ofrece un amplio abanico de posibilidades, algunas de ellas a la espera de ser analizadas y cuantificadas en mayor detalle.

2.6 EFECTOS DEL TRATAMIENTO CON PLASMA SOBRE POLÍMEROS

Como se ha mencionado, el plasma provoca modificaciones a nivel físico y químico en la superficie del material tratado, siendo estas las responsables de la mejora de su capacidad adhesiva. En algunos casos, de hecho, se ha llegado a lograr un incremento del 200% de la resistencia a tracción de las uniones adhesivas [11].

A nivel químico, se observa generalmente cómo, tras el tratamiento con plasma atmosférico, aumenta la presencia de radicales libres y tienen lugar ciertas reacciones de oxidación, que conllevan la aparición de nuevas especies químicas en la superficie de los materiales tratados. Estas nuevas especies son principalmente grupos funcionales polares, como los hidroxilos o los carbonilos, que al reaccionar entre sí y recombinarse, densifican la red de enlaces intermoleculares entre los sustratos y el adhesivo (o entre los dos sustratos en el caso de no utilizarse ningún adhesivo) [13],[17]. Prueba de ello, además de un incremento de la resistencia adhesiva o de la energía superficial del sustrato, es el mayor arranque de fibras en los ensayos de pelado (peeling-off) [11].

Físicamente, puede llegar a producirse un incremento en la rugosidad de los polímeros, favoreciendo el proceso de anclaje mecánico, aunque esto depende de la temperatura de aplicación del plasma en relación con la temperatura de fusión de cada material. Lo que sí ocurre con frecuencia es la disminución de cavidades en la superficie de los sustratos, considerados defectos superficiales al provocar una mayor concentración de tensiones. Tras el tratamiento, su tamaño y distribución cambia, dificultando en gran medida el fallo de adhesión que conllevan. De hecho, es una práctica habitual aplicar vacío a las probetas durante el tiempo de curado del adhesivo, pues favorece aún más la disminución de huecos y defectos superficiales [11]. La alteración física de la superficie de los polímeros tratados es especialmente notable cuando se emplean plasmas térmicos que someten al sustrato a elevadas temperaturas durante el tratamiento. Se suele tener en cuenta la temperatura de fusión del material tratado para evitar superarla durante la aplicación del tratamiento, aunque en ocasiones sí que se supera la temperatura de transición vítrea, provocando una cierta degradación de las propiedades de dicho material [11].

Capítulo 3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES

3.1.1 Adherentes

En este proyecto se ha estudiado la influencia del tratamiento con plasma en la modificación de las propiedades superficiales de tres materiales poliméricos: polipropileno (PP), polietileno (PE) y policarbonato (PC). Para cada material se han empleado probetas de dimensiones 100 x 25 x 2 mm (Ilustración 3-1).

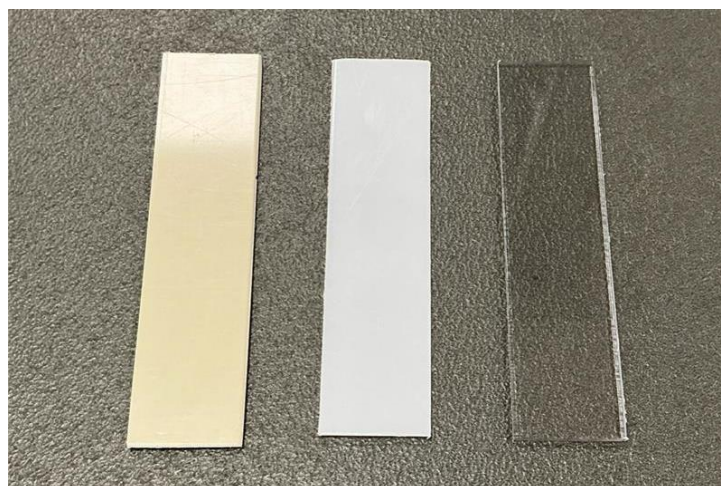


Ilustración 3-1: De izquierda a derecha: polipropileno, polietileno, policarbonato.

El policarbonato ($C_{15}H_{16}O_2$) es un polímero termoplástico, cuyas propiedades permiten su utilización en numerosas aplicaciones. Se caracteriza por una gran resistencia al impacto y a la variación térmica, aunque no presenta una gran dureza. Se suele emplear en la industria aeroespacial y en la alimentaria, así como en la construcción o en el sector eléctrico, a modo de material aislante. Se compone principalmente de bisfenol A (presente en las resinas epoxy) y de grupos carbonatos (Ilustración 3-2) [18].

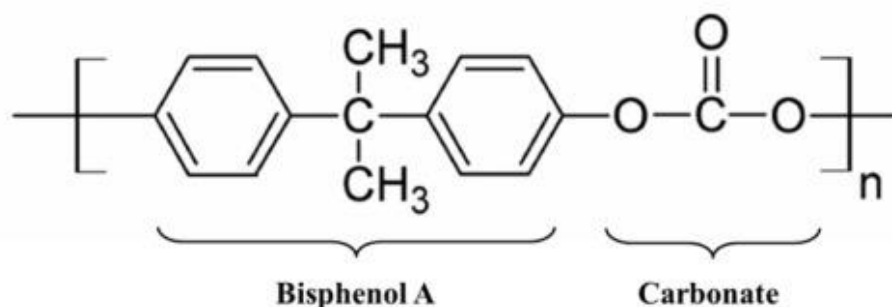


Ilustración 3-2: Estructura del policarbonato [19]

El polietileno (C₂H₄) es una poliolefina formada únicamente por grupos metileno (CH₂) (Ilustración 3-3). Presenta una gran resistencia a la corrosión y al impacto, incluso a bajas temperaturas, y su limpieza y fabricación resultan muy sencillas. Estas ventajosas características, sumado a su reducido coste económico, hacen que sea un material con numerosas aplicaciones: cables, juguetes, recipientes, piezas mecánicas, bolsas de plástico, instrumental médico, etc.

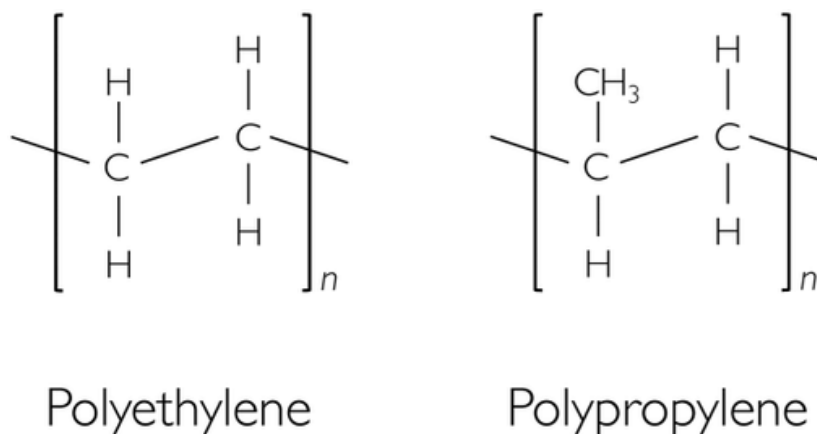


Ilustración 3-3: Estructura del polietileno y del polipropileno. Fuente: ResearchGate.

Por último, el polipropileno ((C₃H₆) es también una poliolefina compuesta únicamente por carbono e hidrógeno, pero se compone de grupos metilo (CH₃) además de metileno (Ilustración 3-3). Se trata de un material de gran resistencia química, baja densidad y alta versatilidad en su fabricación [20]. Entre sus aplicaciones principales se encuentra la fabricación de juguetes, recipientes, bandejas o piezas de automóvil.

3.1.2 Adhesivos

Durante este proyecto se emplearon, en los ensayos de caracterización mecánica descritos más adelante (ver apartado 3.2.3.1), dos adhesivos distintos, elegidos debido a su rápida curación y su compatibilidad de uso con materiales poliméricos.

Por un lado, se ha empleado el adhesivo Loctite AA 330 (Ilustración 3-4), comercializado por Henkel Adhesive Technologies. Se trata de un adhesivo acrílico monocomponente, cuya curación, realizada a temperatura y humedad ambientales, requiere de la aplicación del activador SF 7388 (Ilustración 3-5). Las características de este adhesivo pueden ser consultadas en su hoja técnica [21].



Ilustración 3-4: Adhesivo Loctite AA 330



Ilustración 3-5: Activador SF 7388

Por otro lado, también se ha utilizado el adhesivo Araldite 2021-1 (Ilustración 3-6), comercializado por Huntsman Corporation. En este caso, se trata de un adhesivo estructural bicomponente de rápido curado, también acrílico. Su base química es de metacrilato de metilo (MMA) y soporta temperaturas de hasta 100°C en servicio, aunque, según las recomendaciones de la hoja técnica, se ha mantenido a una temperatura entre 2 y 8 °C durante su almacenamiento. Estas y otras características del adhesivo se encuentran disponibles en su hoja técnica y en su ficha de seguridad [22], [23].



Ilustración 3-6: Adhesivo Araldite 2021-1.

El uso de dos adhesivos diferentes ha permitido comparar cómo influye el empleo de un adhesivo u otro en la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros tratados con plasma atmosférico, analizando si la eficacia del tratamiento es o no independiente de este factor y comprobando qué tipo de adhesivo es más adecuado utilizar en cada caso.

3.1.3 Dispositivos de plasma atmosférico

3.1.3.1 PiezoBrush PZ3

Uno de los dispositivos empleados para la generación de plasma atmosférico es PiezoBrush PZ3, desarrollado por Relyon Plasma GmbH [24] (Ilustración 3-7). Se trata de un dispositivo portátil de plasma que emplea la tecnología de descarga directa piezoeléctrica (PDD por sus siglas en inglés) [25]. Su compacto diseño, que consta de una fuente de alimentación externa y un ventilador, está orientado a su uso en pequeñas series de producción y en aplicaciones diversas, no solo como tratamiento a nivel industrial para la mejora de la adherencia en procesos de pintura o impresión, sino también en el ámbito sanitario o en la industria alimentaria.

Su tecnología es compatible con diferentes materiales, incluso aquellos sensibles al calor, entre los que se encuentran los plásticos. Es por ello por lo que se ha decidido emplear este dispositivo para el tratamiento de los polímeros estudiados en este proyecto.

El dispositivo cuenta con dos módulos intercambiables en función de la conductividad del material tratado. En este caso, se ha empleado el módulo ‘standard’ que, a diferencia del módulo ‘nearfield’, permite la aplicación del plasma sobre materiales no conductores, como es el caso de los polímeros [25]. Las características técnicas de este dispositivo pueden ser consultadas en el folleto informativo correspondiente [25]. Adicionalmente, en el manual de uso del citado dispositivo [26], se encuentra una explicación más detallada de sus componentes y recomendaciones de instalación, almacenamiento y operación.



Ilustración 3-7: Dispositivo de generación de plasma PiezoBrush PZ3 [25]



Ilustración 3-8: Dispositivo de generación de plasma PlasmAction Med

El segundo de los dispositivos de generación de plasma atmosférico empleados es PlasmAction Med, desarrollado por Medical Plasmas (Ilustración 3-8) [27]. Se trata de un dispositivo de tecnología de chorro de plasma frío atmosférico (cold plasma jet) con un diseño ergonómico que facilita su control durante el tratamiento. Alcanza temperaturas reducidas que permiten su uso en aplicaciones médicas, en contacto directo e indoloro con la piel humana [28], por lo que el análisis de su eficacia en comparación con otro tipo de plasmas atmosféricos, entre ellos los calientes, resulta de gran interés. Las características técnicas del dispositivo pueden ser consultadas en su página web oficial [27].

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.2.1 Preparación de las probetas

Durante este proyecto se han realizado diversos ensayos experimentales de caracterización. En cada uno de ellos, se ha requerido una preparación previa de las probetas ensayadas.

En primer lugar, todas las probetas han sido lijadas por los bordes para eliminar rebabas resultantes del corte del material que pudieran afectar a la realización de los ensayos. Posteriormente, han sido desengrasadas utilizando papel industrial y alcohol isopropílico (C_3H_8O), para eliminar cualquier resto de grasa e impurezas que modificaran las características superficiales de las muestras.

Por último, a excepción de las probetas de control, los materiales han sido, además, tratados con el plasma atmosférico correspondiente en cada caso. Ambos plasmas se han aplicado de manera superficial sobre las probetas, a una velocidad de tratamiento de aproximadamente 1 cm/s y a una distancia de 5 mm entre el aplicador y el material en el caso del dispositivo PiezoBrush PZ3 y de 15 mm en el caso de PlasmAction Med. La aplicación de los plasmas se ha realizado en todos los casos de forma manual, por lo que se ha intentado en todo momento que sus condiciones de aplicación fueran siempre lo más homogéneas posible.

Para determinar el tiempo de tratamiento de las probetas, se ha realizado un estudio comparativo de la energía superficial de probetas con diferentes tiempos de tratamiento. Para

ello, se ha medido el ángulo de contacto de las gotas de dos líquidos, agua y diyodometano, sobre la superficie de las probetas de los diferentes materiales estudiados (Ilustración 3-9). El proceso de realización de un ensayo de determinación de energía superficial se detalla más adelante en el apartado 3.2.5.3.

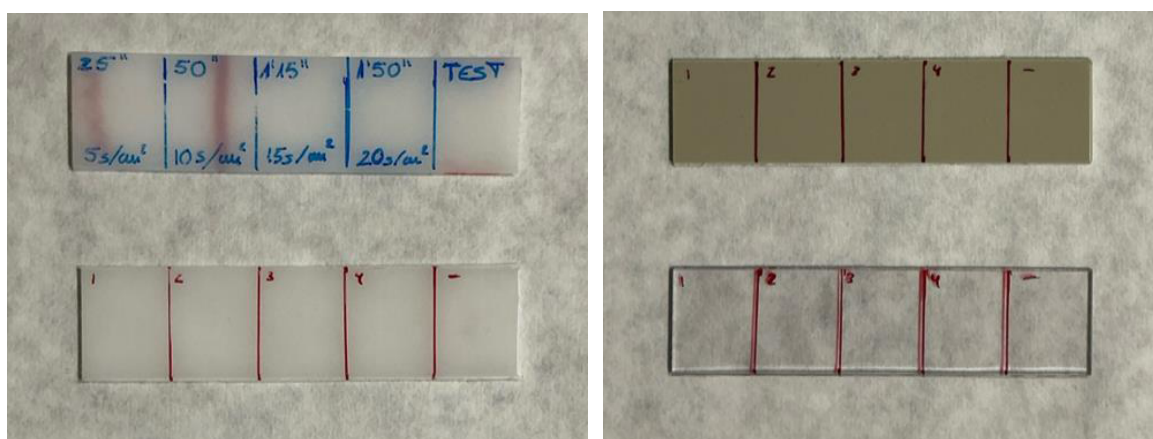


Ilustración 3-9: Probetas empleadas para el ensayo de determinación del tiempo óptimo de tratamiento

Esto permite comparar la influencia del tiempo de tratamiento en el incremento de la energía superficial de los materiales tratados respecto a las probetas de control, sin tratamiento de plasma atmosférico. En las ilustraciones 3-10 y 3-11 se observa cómo, en la mayoría de los casos, el tiempo óptimo resulta ser de 10 s/cm². Para tiempos de tratamiento mayores, se produce aún un aumento de la energía superficial de las muestras, pero en menor medida. Se ha considerado, por tanto, que una duración de tratamiento de 10 s/cm² representa el equilibrio óptimo entre una mejora considerable de las características adhesivas de los polímeros y un uso eficiente de los recursos, tanto a nivel energético como temporal. Teniendo en cuenta la relevancia de este equilibrio, se ha aplicado esta duración de tratamiento en todos los casos, indistintamente del plasma atmosférico empleado y el material tratado, con el fin de, además, homogeneizar la realización de los diferentes ensayos.

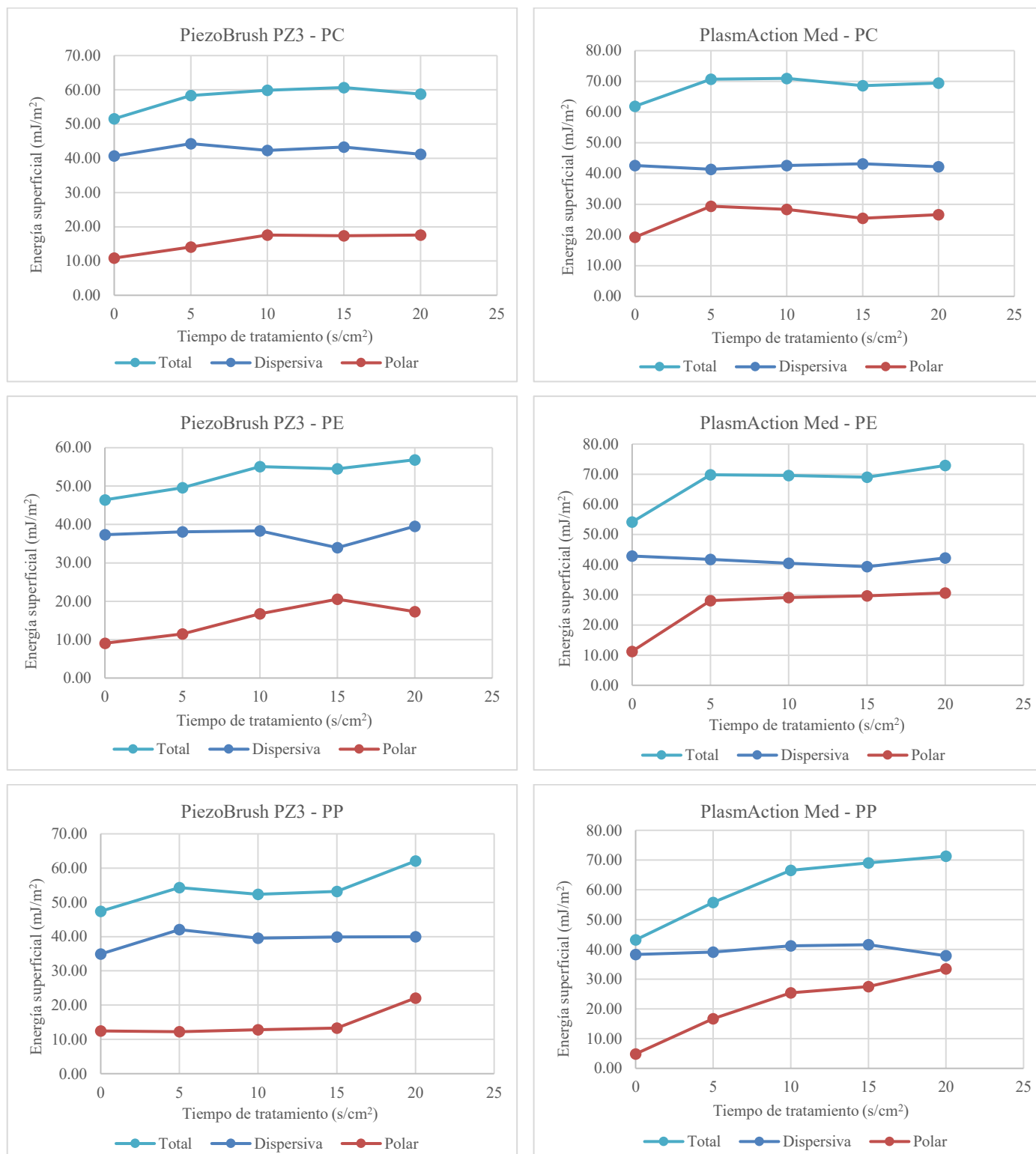


Ilustración 3-10: Energía superficial de los polímeros estudiados en función del tipo de plasma atmosférico utilizado el tiempo de tratamiento.

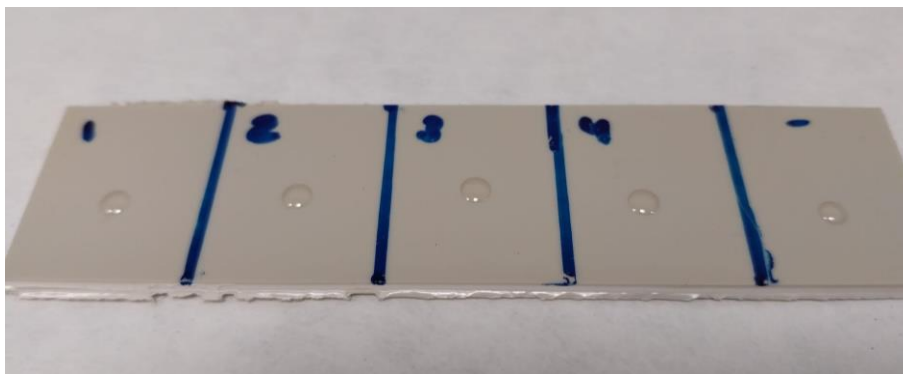


Ilustración 3-11: Ejemplo de determinación del tiempo óptimo de tratamiento en el caso de polipropileno tratado con PiezoBrush PZ3.

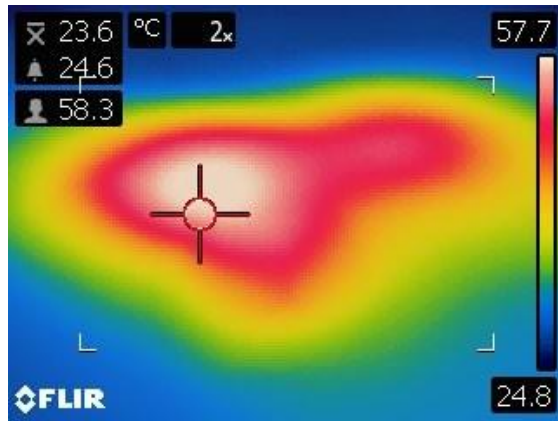
3.2.2 Ensayo de medida de la temperatura de los plasmas empleados

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es realizar una comparación entre la eficacia de plasmas calientes, tradicionalmente más utilizados en la industria, y plasmas fríos, de gran relevancia por su mayor seguridad de aplicación, en cuanto a la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros tratados superficialmente.

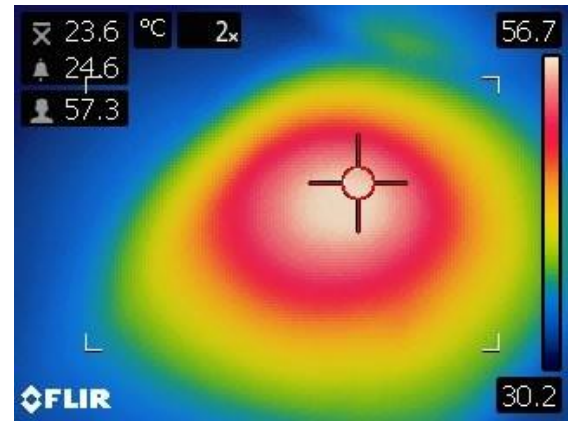
No obstante, los criterios de clasificación de los diferentes dispositivos de generación de plasma atmosférico en fríos y calientes resultan algo ambiguos, pues en ocasiones difieren según el sector de aplicación en el que se estén estudiando. Por este motivo, se ha realizado un ensayo de determinación de la temperatura de los plasmas que se han empleado a lo largo de este proyecto.

Para realizar el ensayo se ha empleado una cámara termográfica, que permite tomar imágenes en las que se asocia la emisión infrarroja de cada cuerpo a su temperatura. Esto permite realizar un análisis visual de la temperatura a la que se encuentran los distintos cuerpos en el momento en el que se toma la fotografía. En este caso, se han tomado imágenes de la superficie de los tres polímeros estudiados durante la aplicación de los dos tipos de plasma atmosférico empleados. Las probetas se han tratado de manera puntual durante un minuto partiendo de la misma temperatura inicial, coincidente con la temperatura ambiente, de 18°C.

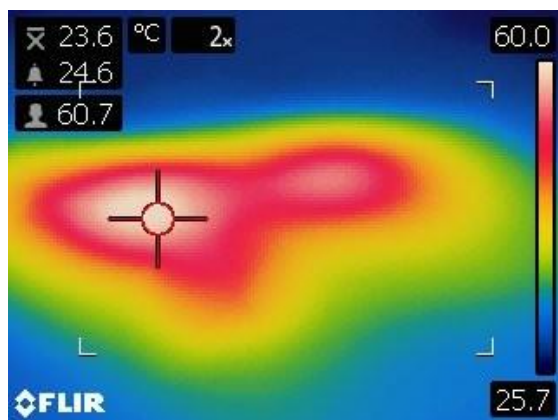
PiezoBrush PZ3 sobre policarbonato (PC)



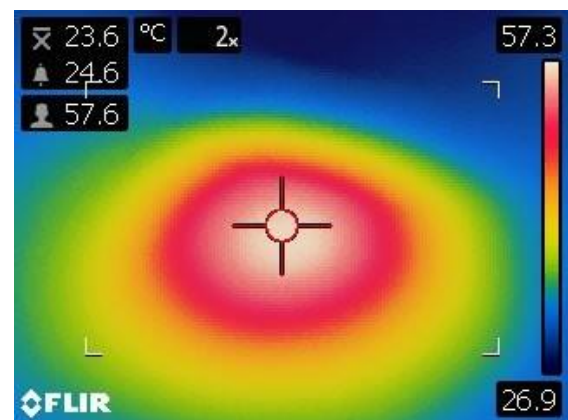
PlasmAction Med sobre policarbonato (PC)



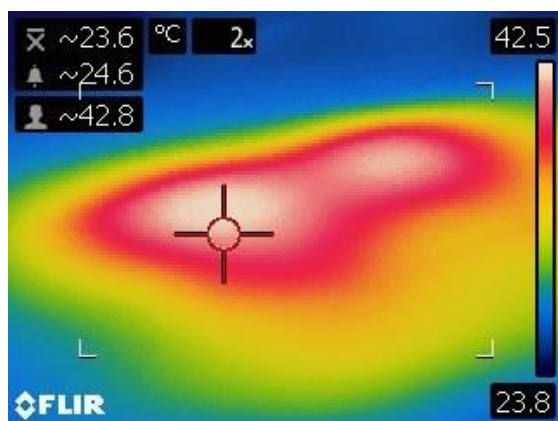
PiezoBrush PZ3 sobre polietileno (PE)



PlasmAction Med sobre polietileno (PE)



PiezoBrush PZ3 sobre polipropileno (PP)



PlasmAction Med sobre polipropileno (PP)

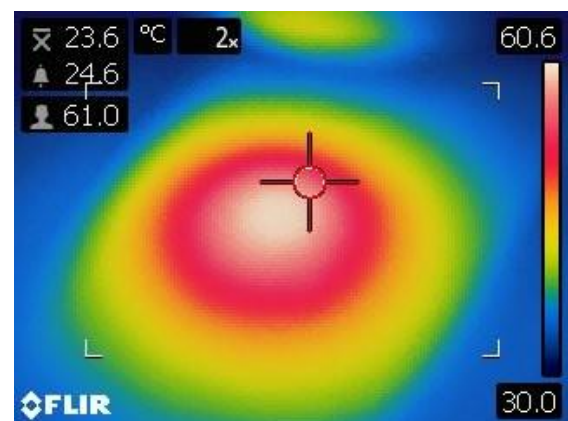


Ilustración 3-12: Imágenes termográficas correspondientes a plasma atmosférico (PiezoBrush PZ3 y PlasmAction Med) aplicado sobre diferentes polímeros (PC, PE y PP).

La ilustración 3-12 muestra la distribución de temperaturas que se produce alrededor del punto de aplicación de los diferentes plasmas sobre la superficie de los polímeros tratados. Como es de esperar, el punto de mayor temperatura se encuentra en la zona central, y llega a alcanzar temperaturas superiores a los 50°C. No obstante, la media de temperatura es la misma en todos los casos, siendo algo mayor a la temperatura ambiente, de 18°C. El material, siendo el tiempo de tratamiento tan breve, no parece tener una influencia significativa en la temperatura alcanzada, aunque, sin duda, para tiempos de exposición más prolongados, la conductividad térmica de cada polímero probablemente influya en la distribución de temperaturas obtenida.

A la vista de los resultados, podría considerarse que ambos dispositivos generan plasma lo suficientemente frío como para que resulte seguro aplicarlo sin medidas específicas de seguridad, con temperaturas menores a los 40 °C. Esto coincide con lo esperado según otros estudios en los que se registra una temperatura pico de 40 °C aproximadamente al emplear el dispositivo PiezoBrushPZ3 [29] y en los que se garantiza que la temperatura alcanzada al emplear PlasmAction Med no supera los 40 °C, para garantizar su aplicación indolora sobre los tejidos humanos (Ilustración 3-13) [28].

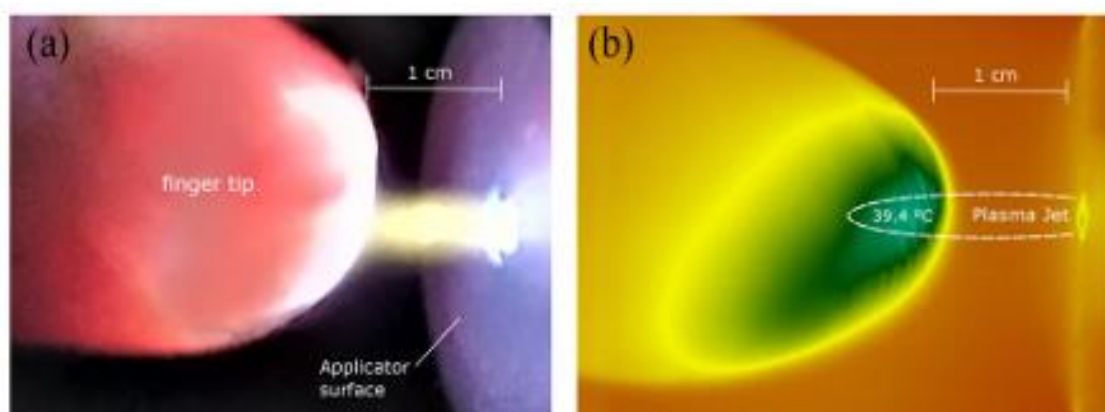


Ilustración 3-13: Imagen térmica de la aplicación del plasma generado por PlasmAction Med sobre la piel

Sin embargo, ha de tenerse en consideración la distinta potencia que cada dispositivo es capaz de producir. PiezoBrush PZ3 es un dispositivo menos potente, lo que implica que en un estudio más exhaustivo debería haberse ajustado el tiempo de aplicación del plasma a la

potencia del dispositivo. Es sencillo comprobar que la temperatura alcanzada por el material durante el tratamiento aumenta de manera proporcional a su duración, por lo que, al ser esta tan variable, no es sencillo asignar una temperatura específica de generación del plasma.

En conclusión, dado que en algunos casos el calentamiento es mayor al emplear el dispositivo PlasmAction Med y, teniendo en cuenta que su temperatura máxima está limitada a 40 °C, podría considerarse que, para un mismo tiempo de aplicación, como es el caso, ambos se comportan como plasmas no térmicos. No se puede asegurar, sin embargo, que, debido a una diferencia de potencia entre ambos dispositivos, este comportamiento sea similar en otras aplicaciones.

3.2.3 Caracterización Mecánica

3.2.3.1 Ensayo de cizalla por tracción

A lo largo de este trabajo se han llevado a cabo diferentes ensayos de cizalla por tracción, uno para cada combinación de plasma y adhesivo utilizados, como se indica en la tabla 5.

Control	Adhesivo Araldite 2021-1
	Adhesivo Loctite AA 330
Tratamiento con plasma PiezoBrush PZ3	Adhesivo Araldite 2021-1
	Adhesivo Loctite AA 330
Tratamiento con plasma Medical Plasmas	Adhesivo Araldite 2021-1
	Adhesivo Loctite AA 330

Tabla 5: Tipos de probetas ensayadas a cizalla por tracción.

El objetivo de este ensayo ha sido poder cuantificar la mejora en la calidad de la unión adhesiva entre probetas de polímeros pegadas con diferentes adhesivos y tratadas con

diferentes plasmas en comparación con aquellas probetas que no han recibido ningún tratamiento adicional a la limpieza y desengrasado previos.

Para realizar estos ensayos ha sido necesaria una preparación adicional de las probetas que, tras ser lijadas y desengrasadas, fueron pegadas de acuerdo con lo indicado en la norma UNE-EN 1465:2009 [1] (Ilustración 3-14) y en las hojas técnicas correspondientes al adhesivo empleado en cada caso (ver apartado 3.1.2.).

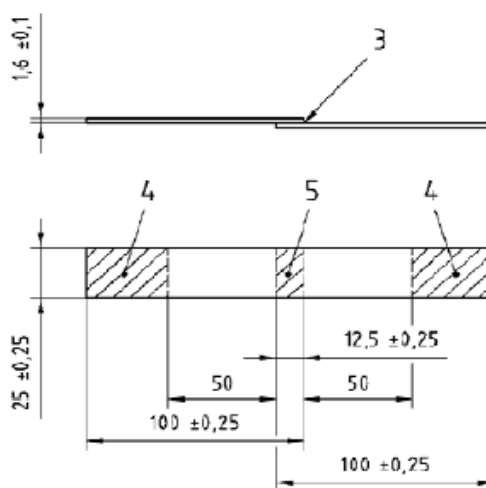


Ilustración 3-14: Dimensiones de las probetas para ensayo de cizalla por tracción [1]

Para facilitar el pegado de las probetas se utilizaron los útiles mostrados en la ilustración 3-15, diseñados para permitir una separación de 0.1 mm en el caso de emplear el adhesivo Loctite AA330 y de 0.5 mm en el caso de emplear el adhesivo Araldite 2021-1. Las diferentes muestras han sido colocadas de manera que el adhesivo queda aplicado en la zona de solape. Posteriormente, la unión queda fijada mediante el empleo de pesos que aseguran la inmovilidad de las probetas durante el tiempo de curado, que ha sido de aproximadamente 48h en todos los casos.

Para cada material y para todas las posibles combinaciones de adhesivo y tratamiento empleados, se prepararon cinco probetas con el objetivo de asegurar la mínima dispersión posible en los datos obtenidos.

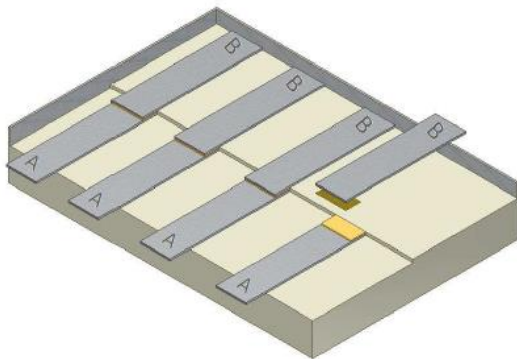


Ilustración 3-15: Útil de colocación de las probetas para su preparación [30]

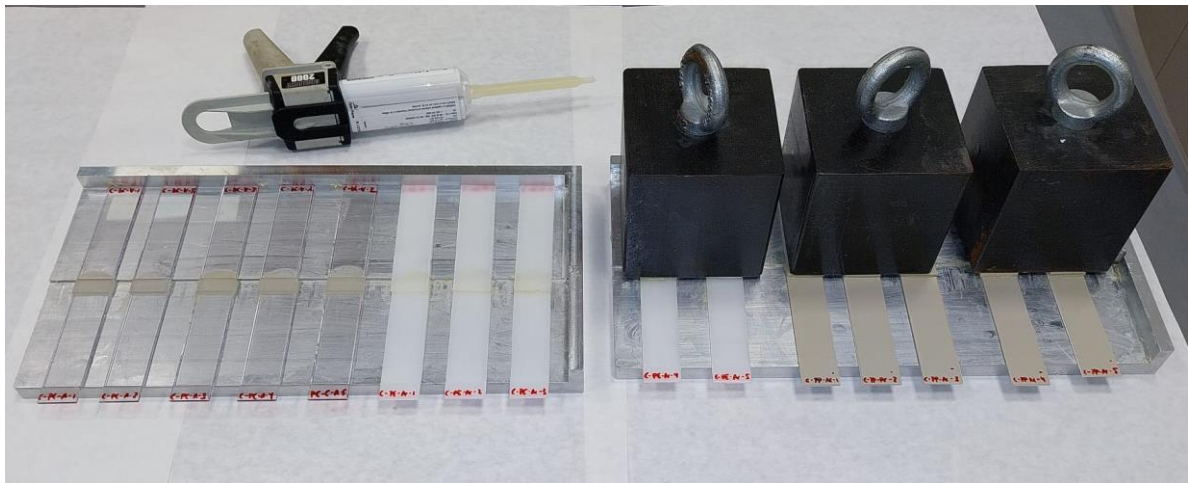


Ilustración 3-16: Preparación de las probetas de control para ensayo de caracterización mecánica con adhesivo Araldite

Los ensayos se realizaron con la máquina universal de ensayos Ibertest ELIB-20 [31] (Ilustración 3-17), bajo condiciones ambientales de $45 \pm 15\%$ de humedad y $22 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura, y a una velocidad de 1mm/min. Tras cada ensayo, se ha obtenido una gráfica fuerza-carrera a partir de la cual, posteriormente, se ha generado una gráfica de tensión-deformación. De este modo, se ha podido calcular la tensión de rotura de cada unión. Además, en cada caso, se ha analizado el tipo de fallo según lo establecido en la norma UNE EN ISO 10365 [32].

Todos estos datos sirvieron, posteriormente, para realizar un análisis cuantitativo de la mejora de la capacidad adhesiva de los diferentes polímeros caracterizados.



Ilustración 3-17: Máquina de ensayos universal Ibertest ELIB-20

Adicionalmente, una vez obtenidos los resultados de este ensayo caracterización mecánica, se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor empleando el software IBM SPSS Statistics [33]. Esto ha permitido determinar, de manera cuantitativa, el grado de significación que presenta el incremento de la resistencia de cizalla a tracción en el caso de cada polímero estudiado tras recibir los diferentes tratamientos superficiales y tras ser adheridos con los diferentes adhesivos acrílicos. Para ello, se ha empleado el método Scheffé y se ha considerado un nivel de significación del 95%, es decir, se consideran significativas las diferencias cuyo p-valor asociado es menor a 0.05 (5%).

3.2.4 Caracterización Morfológica

3.2.4.1 Ensayo de microscopía optodigital

A nivel morfológico, se ha realizado un ensayo de microscopía optodigital para cada uno de los materiales, tanto sin tratar como tratados con cada uno de los plasmas. De este modo, ha sido posible analizar si el tratamiento superficial con plasma atmosférico genera cambios significativos en la rugosidad de los materiales tratados, tanto a nivel lineal como superficial.

Para realizar los ensayos se ha empleado el microscopio optodigital Olympus DSX 1000 [34] (Ilustración 3-18). El empleo de esta técnica permite obtener imágenes tridimensionales a partir de la superposición de capas a diversas alturas dentro de un rango especificado. No ha sido posible realizar este ensayo utilizando las probetas de policarbonato puesto que, al ser un material transparente, no es posible detectar las imágenes adecuadamente con el microscopio.



Ilustración 3-18: Microscopio optodigital Olympus, serie DSX.

Para cada muestra de polietileno y polipropileno, se han tomado tres muestras de rugosidad con un aumento de x10 y un modo de observación ‘dark field’ (DF) y otras tres muestras con un aumento de x20, un zoom x2000 y el modo de observación ‘oblique’ (OBQ). A partir de cada muestra, a su vez, se han obtenido cinco medidas de rugosidad lineal y una medida de rugosidad superficial, a fin de obtener un número suficiente de valores que garanticen unos resultados fiables a nivel estadístico.

A nivel lineal, se han comparado los resultados obtenidos en relación a los parámetros R_a , R_q y R_z , tres de los más utilizados en el análisis cuantitativo de la rugosidad de una superficie.

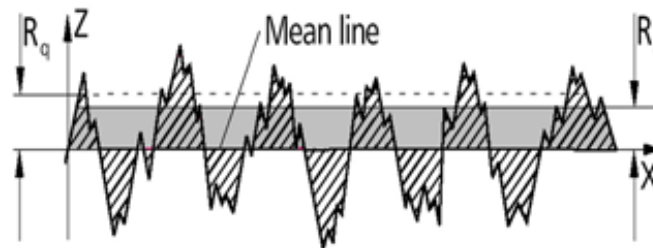


Ilustración 3-19: Esquema representativo de R_a y R_q . Fuente: Apuntes de Tecnologías de Fabricación, ICAI.

La norma UNE-EN ISO 21920-2:2023 [35] describe dichos parámetros de la siguiente manera. En primer lugar, R_a representa la altura media aritmética. Se calcula como el promedio de todos los valores absolutos de altura del perfil estudiado, $Z(x)$ [m], a lo largo de, en este caso, la línea específica que atraviesa la superficie, de longitud L [m] (1).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (1)$$

El parámetro R_q , por otra parte, representa la altura media cuadrática. Resulta de calcular la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de todos los valores de altura $Z(x)$ a lo largo de la longitud L estudiada (2). Al igual que R_a , permite deducir la magnitud del relieve de una superficie, a diferencia de que es más sensible ante picos y hoyos extremos.

$$R_q = \frac{1}{L} \sqrt{\int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (2)$$

Por último, R_z equivale a la altura máxima, es decir, la diferencia entre la mayor altura de pico y el menor valor de profundidad dentro de la longitud estudiada. Permite deducir si se trata de un perfil escarpado, con grandes variaciones de altura o, por el contrario, es algo más homogéneo y la distancia entre los puntos de mayor y menor altura no es tan notable. Se calcula según la ecuación 3.

$$R_z = | \max Z(x) | + | \min Z(x) | \quad (3)$$

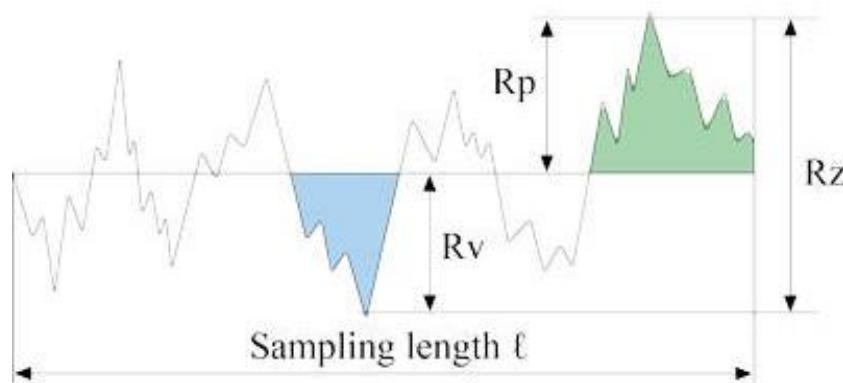


Ilustración 3-20: Parámetro R_z de medida de la rugosidad lineal. Fuente: Evident Scientific.

Durante la realización de los ensayos se ha prestado especial atención a la colocación de las probetas para evitar la toma de muestras que contuvieran defectos como marcas y rasguños muy profundos, aunque resulta inevitable incluir en la medida el efecto de rayaduras y otros defectos menos notables, aunque presentes, a lo largo de toda la superficie del polímero.

A nivel superficial, de manera análoga, se han comparado los resultados obtenidos en relación a los parámetros S_a , S_q y S_z para estudiar la rugosidad de la superficie de los polímeros en función del tratamiento superficial recibido.

La norma UNE-EN ISO 251780-2:2023 [36] describe dichos parámetros de la siguiente manera. En primer lugar, S_a se define como la media aritmética, es decir, el promedio de todos los valores absolutos de altura de la superficie estudiada. Se calcula según la ecuación 4.

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (4)$$

Por otro lado, Sq representa, al igual que Rz, la altura media cuadrática, calculada como la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de los valores de altura de la superficie estudiada, según la ecuación 5.

$$Sq = \frac{1}{A} \iint_A Z(x,y)^2 dx dy \quad (5)$$

De nuevo, análogamente a Rz, Sz es el parámetro de altura máxima, calculado como la suma del valor de la altura máxima de pico y del valor de profundidad máxima de hoyo de toda la superficie (ecuación 6).

$$Sz = |\max Z(x,y)| + |\min Z(x,y)| \quad (6)$$

3.2.5 Caracterización Fisicoquímica

3.2.5.1 Ensayo de Espectrofotometría UV-VIS

Uno de los factores más influyentes en la mejora de las propiedades adhesivas tras el tratamiento superficial con plasma atmosférico es la creación de nuevas especies químicas y grupos funcionales en la superficie de los polímeros tratados. Por ello, resulta de gran interés realizar un ensayo de espectrofotometría que muestre qué tipo de especies se generan en la superficie de los polímeros durante el tratamiento.

Los equipos utilizados para la realización de este ensayo han sido los espectrofotómetros UV Enhanced Smart CCD Spectrometers [37], con rango de medida dentro del espectro ultravioleta principalmente (180 a 410 nm) (Ilustración 3-21) y UV-VIS Enhanced Smart CCD Spectrometers, que abarca también, en gran medida, el espectro visible (160 a 920 nm), junto con el software BWSpec [38].



Ilustración 3-21: Espectrofotómetro UV Enhanced Smart CCD Spectrometers

Cuando los polímeros se tratan con plasma, su superficie se expone a altos niveles de energía que provocan un cambio en su composición química a través de transiciones energéticas, que pueden corresponder a una molécula, un átomo neutro o un ión. Las transiciones energéticas consisten en el cambio de nivel energético que los electrones de dichos átomos y moléculas experimentan debido a un aporte energético por parte del tratamiento. En ocasiones, incluso, estos electrones dejan de formar parte de un átomo, formándose así un ión. La energía necesaria, por tanto, para que cada una de las transiciones energéticas tenga lugar, es característica de cada átomo y molécula. Cuando las estructuras vuelven a su estado natural tras haber sido excitadas, emiten parte de la energía que han recibido anteriormente en forma de emisión luminosa, cuya longitud de onda depende de esa energía.

Teniendo esto en cuenta, los espectrofotómetros se emplean para poder analizar la interacción de la luz sobre la superficie de los polímeros al ser excitados mediante el tratamiento de plasma. El equipo cuenta con un sensor que mide la intensidad luminosa emitida por los diferentes átomos y moléculas y, por tanto, asociada a diferentes longitudes de onda, al aplicar el plasma sobre los polímeros, en comparación con una referencia tomada previamente, sin aplicar ningún tratamiento. Esta medida da lugar a espectros en los que cada pico corresponde a una longitud de onda y se asocia a la presencia de una transición energética en concreto [39].

En el caso del dispositivo PiezoBrush PZ3, se ha utilizado el espectrofotómetro UV Enhanced Smart CCD Spectrometers, capaz de medir longitudes de onda entre 180 y 410 nm, ya que la mayoría de las especies químicas generadas corresponden con longitudes de onda dentro de ese rango, y se ha ajustado el tiempo de adquisición del equipo a 25s. No obstante, en el caso del dispositivo PlasmAction Med, ha resultado necesario emplear el espectrofotómetro UV-VIS Enhanced Smart CCD Spectrometers, capaz de medir longitudes de onda entre 160 y 920 nm, puesto que la mayoría de especies generadas se asocian a picos en longitudes de onda superiores a los 400 nm, y el tiempo de adquisición ha sido de 5s.

En ambos casos, se ha capturado un espectro correspondiente al plasma atmosférico generado de manera aislada y otro correspondiente al plasma aplicado sobre cada uno de los tres polímeros estudiados. De este modo, los espectros tomados han podido ser comparados para determinar si nuevas transiciones energéticas tienen lugar en la superficie de los polímeros cuando son tratados.

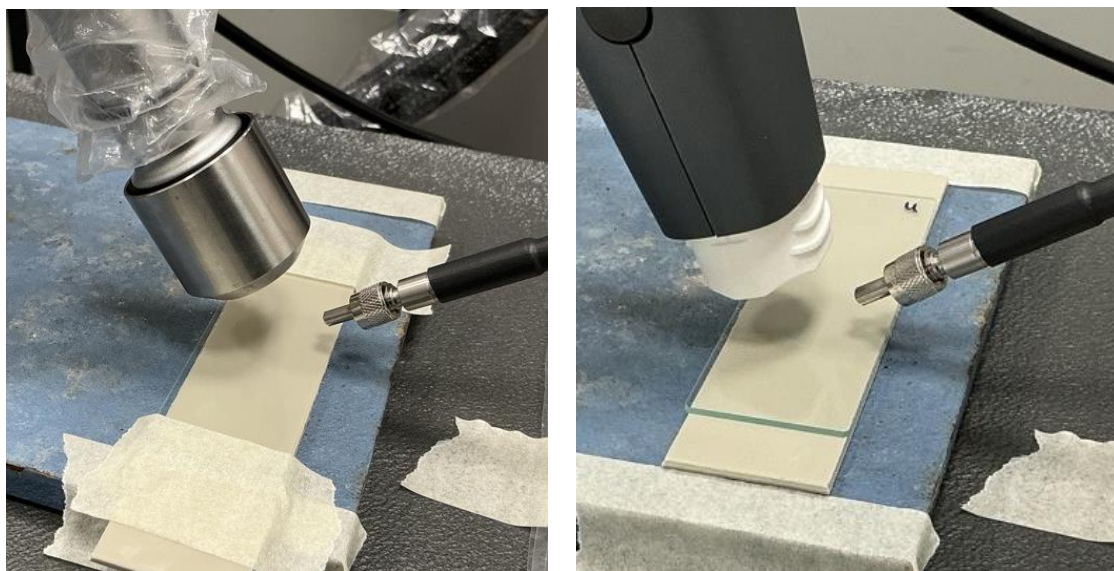


Ilustración 3-22: Disposición del equipo para la toma de espectros con el dispositivo PlasmAction Med (izquierda) y PiezoBrush PZ3 (derecha)

Para ello, se han mantenido las mismas condiciones en cada una de las medidas, cambiando únicamente el dispositivo de generación de plasma y las probetas de los diferentes materiales en cada caso. La ilustración 3-22 muestra la disposición de los distintos elementos para la

toma de las muestras. La boquilla del plasma se ha situado a aproximadamente 60° respecto a la horizontal, y el extremo del cable de fibra óptica a unos 45°. Para tomar la medida del plasma aislado, se ha colocado un cristal portaobjetos sobre una probeta de polipropileno (aunque en teoría no debería influir el material subyacente). De este modo, se ha evitado tomar la muestra sobre otra superficie de trabajo cuya composición e impurezas pudieran alterar los resultados obtenidos. Para tomar las muestras de cada plasma generado de manera aislada, se ha retirado el cristal y se ha colocado bajo la probeta, de forma que la distancia entre el aplicador del plasma, la fibra óptica y el sustrato se mantuviera constante.

3.2.5.2 Ensayo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Por otro lado, la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (espectroscopía FTIR) es una técnica que se emplea para, a diferencia de la espectrofotometría, detectar qué tipo de especies químicas se han generado en la superficie de los polímeros una vez finalizado el tratamiento superficial con plasma atmosférico. Esto es de especial relevancia, puesto que los compuestos que influyan en la mejora de las propiedades adhesivas de los materiales tratados serán aquellos que perduren una vez el tratamiento haya finalizado.

Los ensayos de espectroscopía FTIR se basan en la obtención de un espectro que relaciona la intensidad y la frecuencia a partir de la transformada de Fourier de la señal luminosa recibida desde un interferómetro.

Existen diferentes métodos de medición. Por un lado, la luz que se analiza puede ser la reflejada por la muestra (medidas por reflectancia) o la que atraviesa la misma (medidas por transmisión). Por otro, de todos ellos, uno de los métodos más empleados es la reflexión total atenuada (ATR), en la cual el haz de luz se refleja en la superficie pulida de un cristal de diamante, germanio o seleniuro de zinc (ZnSe), rebotando varias veces en su interior y dando lugar a una onda evanescente que es la que se emplea para cuantificar el nivel de absorción de la luz por parte de las diferentes especies químicas [30],[39].

En este caso, el equipo empleado para la realización de este ensayo es el dispositivo Jasco FT/IR-4700 (Ilustración 3-23), que cuenta con un interferómetro de Michelson a 45°, con espejos de esquina y alineación automática y un accesorio para emplear la técnica de reflexión total atenuada de múltiples reflexiones (ATR). Sus características técnicas pueden ser consultadas en el folleto informativo del producto [40]. Durante la realización del ensayo se ha capturado el espectro de cada probeta de material, tanto sin tratar como tratada con los diferentes tipos de plasma atmosférico, para posteriormente poder comparar los espectros de la misma manera que en el ensayo de espectrofotometría UV-VIS. Se han realizado barridos en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .



Ilustración 3-23: Dispositivo Jasco FT/IR-4700

3.2.5.3 Ensayo de Determinación de la Energía Superficial

La energía superficial de un material es un parámetro de gran influencia en su capacidad de adhesión. En el caso de un líquido, su energía superficial coincide con su tensión superficial, puesto que representa la mínima energía necesaria para mantener su forma, por ejemplo, en el caso de una gota esférica (geometría que minimiza la energía). En un sólido, en cambio, no es tan sencillo obtener el valor de su energía superficial, aunque existe una correlación inversa entre esta y el ángulo de contacto de una gota de líquido depositada sobre su superficie [41]. Cuanto mayor sea la energía superficial de un sustrato, más hidrofílico

resulta, es decir, mayor es su humectabilidad y más notable es la expansión del líquido sobre su superficie, lo que implica un menor ángulo de contacto. Por esto último, la medida del ángulo de contacto de una gota de líquido sobre la superficie de un material permite determinar el valor de su energía superficial. En esto consiste el ensayo de determinación de la energía superficial realizado durante este proyecto con el objetivo de cuantificar la mejora de las propiedades adhesivas de los polímeros tratados con plasma atmosférico.

El primer paso, por tanto, para la realización del ensayo, es la medida del ángulo de contacto de gotas de tres líquidos de tensión superficial conocida, como el agua, el diiodometano y el etilenglicol, sobre la superficie de las probetas de policarbonato, polietileno y polipropileno, tanto únicamente desengrasadas como tratadas empleando los diferentes dispositivos de generación de plasma atmosférico. Para tomar la medida del ángulo de contacto se ha empleado un goniómetro diseñado y fabricado por la Universidad Pontificia Comillas (Ilustración 3-24) [41].

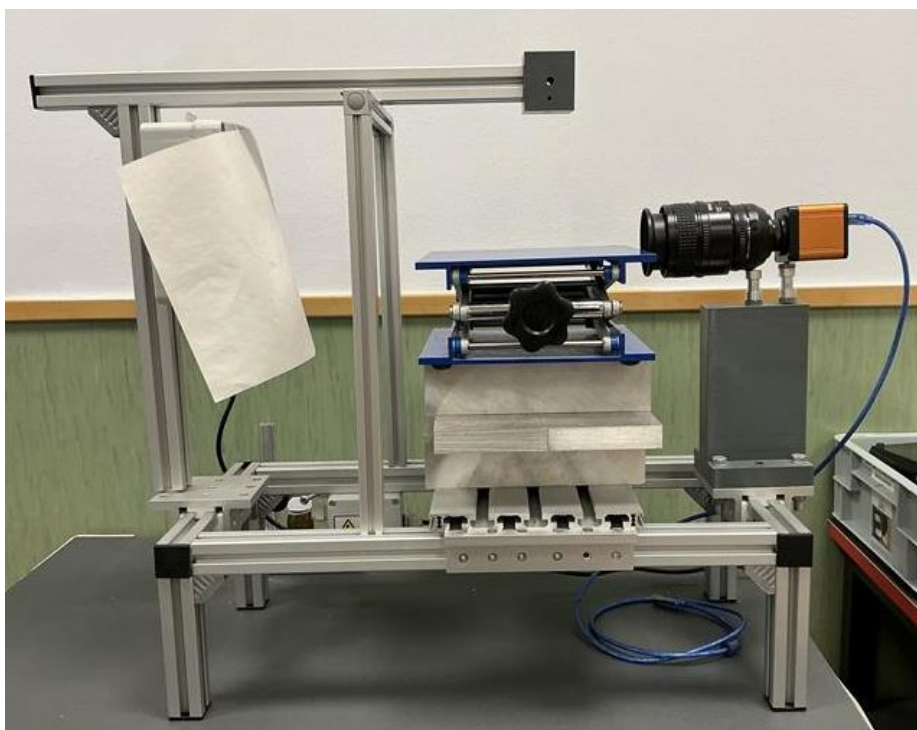


Ilustración 3-24: Goniómetro empleado en el ensayo de determinación de la energía superficial

El equipo consta de una plataforma sobre la que se deposita el sustrato y de una estructura en la parte superior donde insertar una jeringuilla con el líquido correspondiente en cada caso. Concretamente, se han empleado jeringuillas de 7 μL de capacidad.

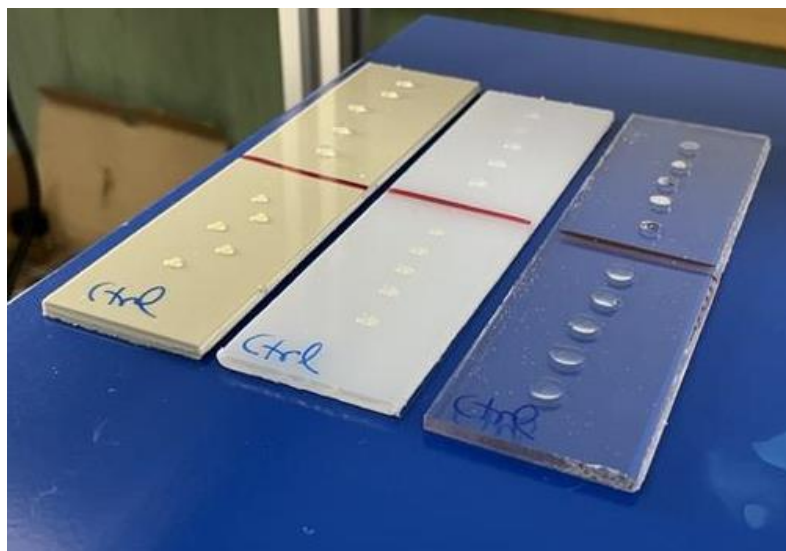


Ilustración 3-25: Gotas de agua y diiodometano depositadas sobre las probetas de PP, PE y PC

Una vez depositada la gota sobre el sustrato (Ilustración 3-25), previamente desengrasado, se toma una imagen de la misma con una cámara Nikon con objetivo Nikkor AF 60/2.8 Micro con conexión USB integrada en el equipo, ajustando el enfoque y la iluminación adecuadamente y mediante el empleo del software OBS Studio (Ilustración 3-26).

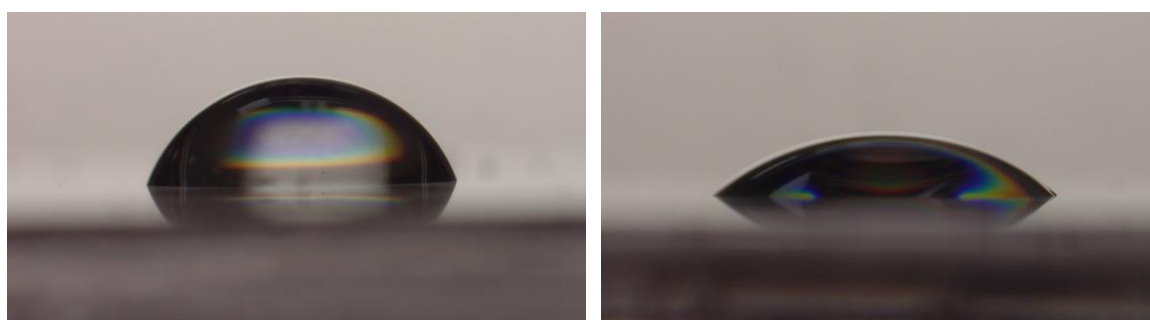


Ilustración 3-26: Gotas de agua sobre la superficie de policarbonato sin tratar (izquierda) y tratado con PiezoBrush PZ3 (derecha)

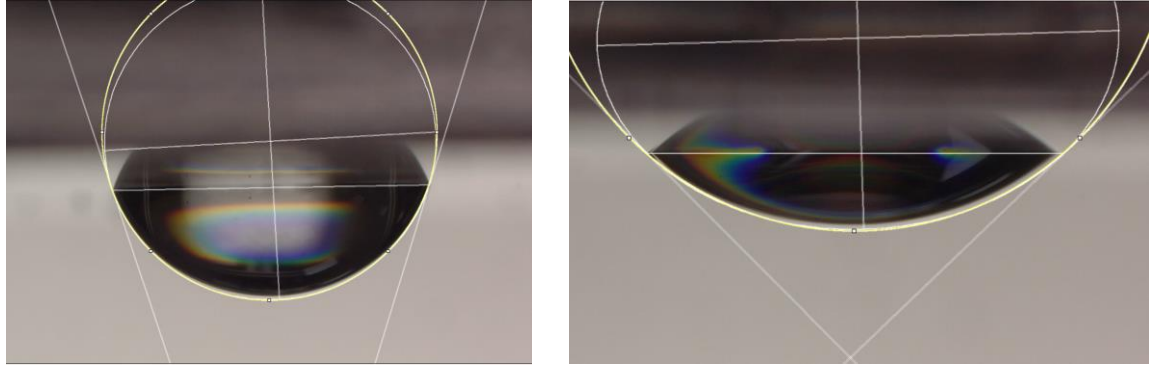


Ilustración 3-27: Determinación del ángulo de contacto de gotas de agua sobre policarbonato sin tratar (izquierda) y tratado con PiezoBrush PZ3 (derecha) mediante el software ImageJ

Tras haber obtenido la imagen de la gota, el ángulo de contacto se calcula empleando el programa ImageJ (Ilustración 3-27). Una vez calculado el ángulo, se calcula la energía superficial correspondiente mediante el modelo de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK). Este se basa en la ecuación de la energía libre superficial de Young (7) y en la ecuación de trabajo de adhesión de Young-Dupré (8). La primera de ellas permite calcular la energía superficial de la interfase entre un sólido y un líquido a partir de las energías superficiales de cada uno. En ella, σ representa la energía superficial, los subíndices S, L y SL hacen referencia al sólido, al líquido o a la interfase entre ambos, y los superíndices D y P a las componentes dispersiva y polar de la energía, respectivamente [42]. Por otro lado, la ecuación de Dupré permite calcular el trabajo de adhesión, definido como el trabajo necesario para separar una unidad de área de dos fases en contacto, como un sólido y un líquido, a partir de las energías superficiales de dichas fases [43].

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P} \right) \quad (7)$$

$$W_a = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (8)$$

El modelo de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble combina ambas ecuaciones teniendo en cuenta la relación existente entre el ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido y el valor de la energía superficial de ambas fases y de la interfase (9) [30]. El resultado final de combinar las ecuaciones 7, 8 y 9 se representa en la ecuación 10.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (9)$$

$$W_a = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P} \right) \quad (10)$$

Esta ecuación puede linealizarse modificándola de la siguiente manera:

$$\sigma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\sigma_S^D} \sqrt{\sigma_L^D} + 2\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P} \quad (11)$$

$$Y = A * X1 + B * X2$$

$$Y = \sigma_L (1 + \cos \theta)$$

$$A = \sqrt{\sigma_S^D} \quad X1 = 2\sqrt{\sigma_L^D} \quad (12)$$

$$B = \sqrt{\sigma_S^P} \quad X2 = 2\sqrt{\sigma_L^P}$$

Aplicando la igualdad de la ecuación 11 a tres líquidos diferentes de energía superficial conocida, se obtiene un sistema sobredeterminado de ecuaciones (13) que permite obtener el valor de las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de un sólido mediante un modelo de regresión lineal múltiple (12), donde A y B son los coeficientes comunes a un modelo de regresión que relaciona los vectores de entrada X1 y X2 con el vector de salida Y, todos ellos dependientes de los valores de energía superficial de los líquidos utilizados y el valor de los respectivos ángulos de contacto y, por tanto, conocidos.

$$\begin{cases} \sigma_{L2} (1 + \cos \theta_2) = 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D} \sigma_{L2}^D + \sqrt{\sigma_S^P} \sigma_{L2}^P \right) \\ \sigma_{L2} (1 + \cos \theta_2) = 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D} \sigma_{L2}^D + \sqrt{\sigma_S^P} \sigma_{L2}^P \right) \\ \sigma_{L2} (1 + \cos \theta_2) = 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D} \sigma_{L2}^D + \sqrt{\sigma_S^P} \sigma_{L2}^P \right) \end{cases} \quad (13)$$

A partir del ángulo de contacto que cada uno de los líquidos forma al ser depositado sobre la superficie del sólido, se busca la solución al sistema que menor error presente mediante un ajuste de mínimos cuadrados. A nivel gráfico, este método equivale a buscar una recta de

regresión que se aproxime todo lo posible a tres puntos del plano conocidos (los datos relativos a cada uno de los tres líquidos empleados).

Para facilitar este cálculo, se han desarrollado diferentes versiones de un programa en Python. La primera de ellas permite la introducción de los datos de los ángulos de contacto de los líquidos por el propio usuario, obteniendo rápidamente la energía superficial asociada, tanto la total como sus componentes polar y dispersiva. Este código está diseñado para poder realizar una comprobación puntual o calcular un número reducido de valores de energía de manera sencilla e intuitiva por el usuario del programa. La segunda versión, en cambio, permite el cálculo de una gran cantidad de valores en un reducido espacio de tiempo mediante la introducción de vectores que contienen los diferentes datos de ángulos de contacto de cada líquido. Este último programa calcula la energía superficial en cada caso y almacena los resultados en una matriz, cuyos datos son exportados a un archivo .csv para facilitar su interpretación y manipulación posteriores. En ambas versiones, además, se calcula el error cuadrático medio (ECM) asociado a cada uno de los modelos de regresión, pudiendo comparar la calidad del ajuste de cada modelo y, por tanto, su precisión. El código de ambas versiones se encuentra disponible en el Anexo I, al final de este documento.

El ensayo se ha realizado a una temperatura homogénea de aproximadamente 23°C, y se ha tratado de mantener las mismas condiciones de ensayo en todo momento, especialmente en lo referente a la inclinación de la plataforma del equipo, siempre intentando que la superficie sobre la que se deposita el sustrato sea horizontal para que la gravedad no altere la forma de la gota y afecte de manera negativa al desempeño del ensayo.

Los líquidos empleados durante el ensayo han sido agua, principalmente polar, diyodometano, completamente apolar, y etilenglicol. Los valores de energía superficial polar y dispersiva de cada uno se encuentran representados en la tabla 6, así como el volumen de líquido empleado para la formación de las gotas en cada caso.

Líquido	Energía superficial total (mJ/m ²)	Componente dispersiva (mJ/m ²)	Componente polar (mJ/m ²)	Volumen empleado en cada gota (μL)
Agua [44]	72.9	21.9	51.0	7
Diyodometano [45]	50.8	50.8	0	3
Etilenglicol [45]	48	29	19	7

Tabla 6: Valores de energía superficial total, dispersiva y polar y volumen por gota de los líquidos empleados en el ensayo de determinación de la energía superficial

Una vez obtenidos los resultados de este ensayo de determinación de la energía superficial, se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor empleando el software IBM SPSS Statistics. Esto ha permitido determinar, de manera cuantitativa, el grado de significación que presenta la variación de las diferentes componentes de la energía superficial de cada polímero estudiado tras recibir los diferentes tratamientos superficiales. Para ello, se ha empleado el método de Scheffé y se ha considerado un nivel de significación del 95%, es decir, se consideran significativas las diferencias cuyo p-valor asociado es menor a 0.05 (5%).

Capítulo 4. RESULTADOS

4.1 *CARACTERIZACIÓN MECÁNICA*

4.1.1 Ensayo de cizalla por tracción

Las ilustraciones 4-1, 4-2 y 4-3 muestran los resultados obtenidos en los ensayos de cizalla por tracción realizados sobre los diferentes materiales (policarbonato, polietileno y polipropileno respectivamente), empleando diferentes tratamientos de plasma atmosférico y adhesivos.

Por otro lado, las tablas 7 a 9 muestran los p-valores obtenidos tras emplear el software IBM SPSS Statistics con el fin de determinar si el incremento de la resistencia adhesiva de las probetas es estadísticamente significativo o no. En color verde se muestran los valores correspondientes a una modificación significativa de la resistencia. Las tablas de comparación múltiple obtenidas se muestran en el Anexo II, al final del documento.

Debe tenerse en cuenta que el empleo de un método de ajuste de los niveles de significación conservador como lo es Scheffé, empleado en el software IBM SPSS Statistics, hace que el solapamiento de las barras de error no sea un indicador fiable de si la diferencia entre dos grupos es o no significativa. Las barras de error, por tanto, se emplearán en el presente proyecto únicamente como un indicador de la dispersión de los datos utilizados dentro de cada grupo, correspondientes a las diferentes muestras ensayadas.

En el caso del policarbonato (Ilustración 4-1), se ha producido la rotura del sustrato en todos los casos en los que se ha empleado el adhesivo Araldite 2021-1. Lo esperado hubiera sido, por tanto, obtener una tensión de rotura similar para todos los tipos de tratamiento superficial. No obstante, se observa un incremento significativo de la resistencia a tracción al tratar las probetas con los dos tipos de plasma frío atmosférico. Se concluye, por tanto, que el tratamiento con plasma podría afectar positivamente a la resistencia a tracción del propio material y no solo de la unión adhesiva. Sin embargo, no se ha podido demostrar con

seguridad el motivo, por lo que esto resulta un área de estudio interesante en futuros proyectos.

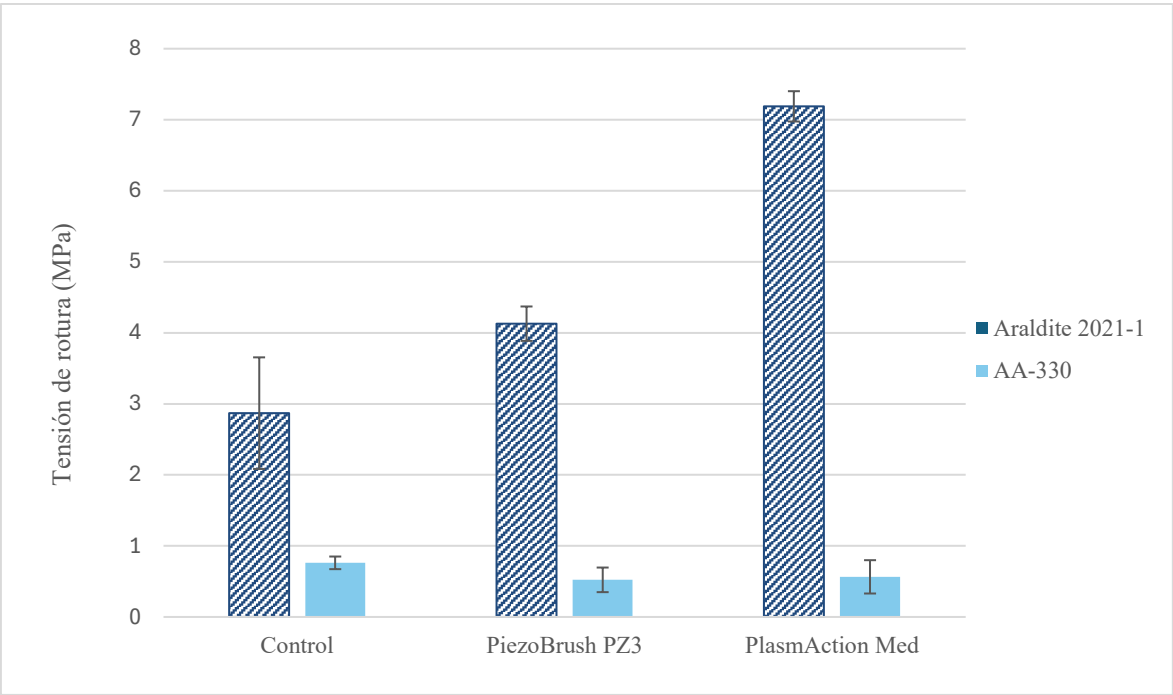


Ilustración 4-1: Tensión de rotura del policarbonato en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado

Araldite 2021-1 PC	Control	PiezoBrush PZ3	Loctite AA-330 PC	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	<0.001	<0.001	PlasmAction Med	0.021	0.638
PiezoBrush PZ3	0.012	-	PiezoBrush PZ3	0.054	-

Tabla 7: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el policarbonato con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

Es importante tener en cuenta que, incluso si se hubieran obtenido los resultados esperados, la tensión de rotura del policarbonato aquí mostrada no coincide con la tensión de rotura teórica del material a tracción, ya que las condiciones del ensayo han sido ligeramente diferentes a las de un ensayo de tracción pura. Al estar las mordazas de la máquina de ensayos alineadas, pero no los extremos de la probeta, debido al solape, se produce un

esfuerzo de flexión adicional en la unión que afecta a los resultados obtenidos. No obstante, al tratarse de un estudio comparativo de la mejora de las propiedades adhesivas entre los diferentes casos, ha resultado más sencillo realizar los ensayos de esta manera.

Por otra parte, el empleo del adhesivo Loctite AA-330 ha resultado poco eficiente. De hecho, su aplicación causa una disminución significativa de la resistencia de la unión adhesiva al tratar el policarbonato con el dispositivo PlasmAction Med. Durante la preparación de las probetas, se encontraron dificultades a la hora de extraerlas una vez pegadas, puesto que, a pesar de haber encerado el molde adecuadamente, se produjo una unión más resistente entre los polímeros y el propio molde metálico que entre las dos partes de material polimérico. Esto hizo que ligeros esfuerzos de flexión fueran requeridos a la hora de obtener las probetas, lo que posiblemente afectó a la resistencia mecánica de la unión adhesiva en el posterior ensayo de tracción. Se concluye, por tanto, que el adhesivo Loctite AA-330 ha resultado ineficaz en la unión de polímeros durante este proyecto.

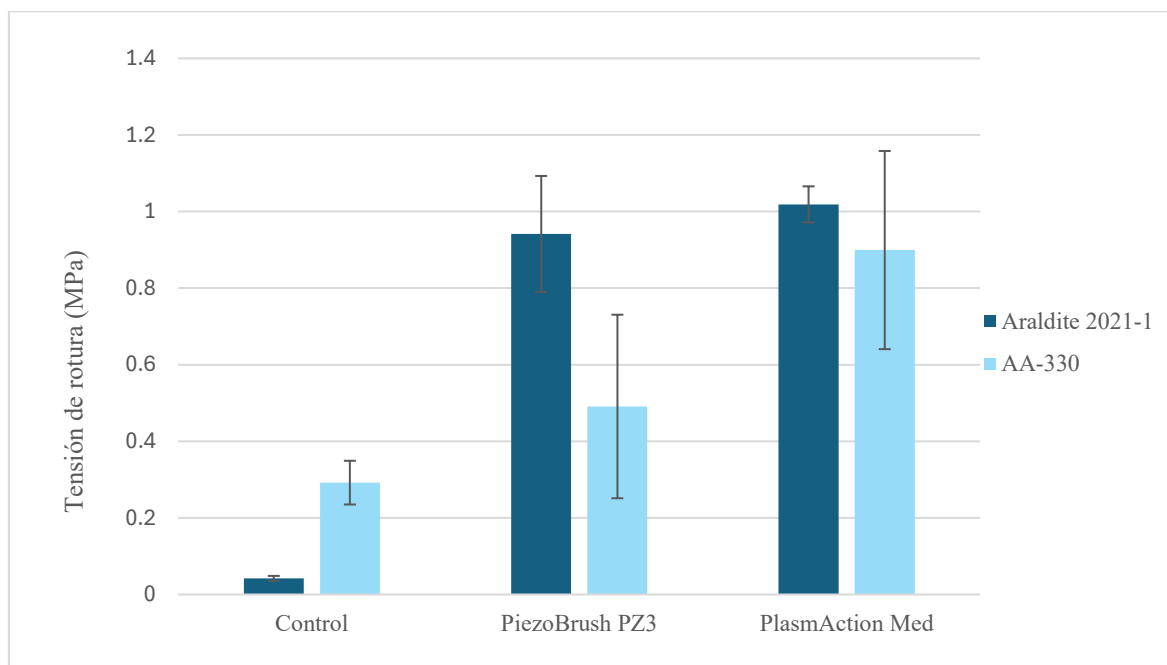


Ilustración 4-2: Tensión de rotura del polietileno en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado

Araldite 2021-1 PE	Control	PiezoBrush PZ3	Loctite AA-330 PE	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	<0.001	0.6	PlasmAction Med	0.004	0.04
PiezoBrush PZ3	<0.001	-	PiezoBrush PZ3	0.4	-

Tabla 8: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el polietileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

En el caso del polietileno (Ilustración 4-2) y del polipropileno (Ilustración 4-3), cuya resistencia a tracción resultaba considerablemente baja en las probetas de control, se observan las mismas tendencias de incremento de la tensión de rotura. En ambos casos, el empleo del adhesivo Araldite 2021-1 resulta el más efectivo entre los dos empleados, al igual que el dispositivo de generación de plasma PlasmAction Med.

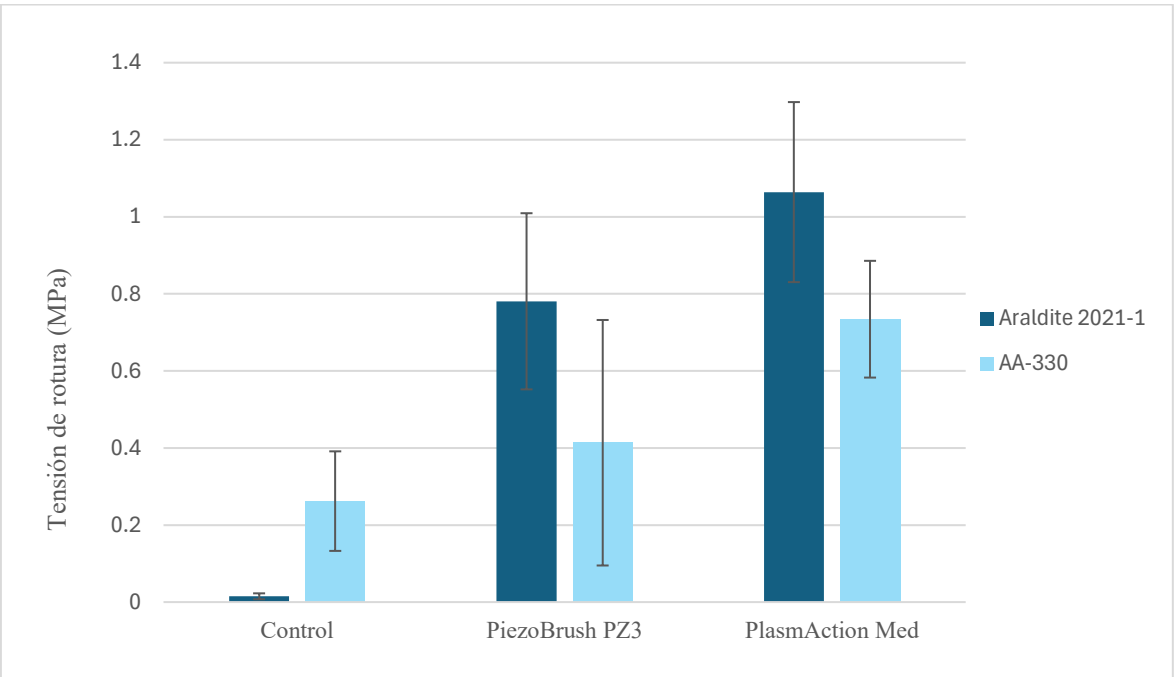


Ilustración 4-3: Tensión de rotura del polipropileno en función del tratamiento superficial de plasma atmosférico recibido y el adhesivo empleado

Araldite 2021-1 PP	Control	PiezoBrush PZ3	Loctite AA-330 PP	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	<0.001	0.173	PlasmAction Med	0.038	0.145
PiezoBrush PZ3	0.001	-	PiezoBrush PZ3	0.808	-

Tabla 9: P-valor asociado a la variación de la tensión de rotura obtenida en los ensayos de cizalla por tracción tras tratar el polipropileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

En el caso del polietileno, la diferencia de eficacia entre los diferentes dispositivos de generación de plasma atmosférico empleados es únicamente notable, como demuestran los p-valores obtenidos, en el caso de emplear el adhesivo Loctite AA330.

Por último, el tratamiento del polipropileno con los diferentes tipos de plasma no supone una diferencia significativa en la resistencia de la unión adhesiva resultante, independientemente del adhesivo empleado. Tampoco se observa una mejora significativa de la capacidad adhesiva al tratar el polipropileno con el dispositivo PiezoBrush PZ3 y el adhesivo Loctite AA330.

PiezoBrush PZ3 vs Control			PlasmAction Med vs Control		
PC	Araldite	≥ 1.44	PC	Araldite	≥ 2.51
	AA330	0.69		AA330	0.74
PE	Araldite	22.41	PE	Araldite	24.25
	AA330	1.68		AA330	3.08
PP	Araldite	51.88	PP	Araldite	70.71
	AA330	1.58		AA330	2.80

Tabla 10: Cociente de la tensión de rotura obtenida tras diferentes tratamientos con plasma atmosférico entre la obtenida en las probetas sin tratar para cada adhesivo empleado.

La tabla 10 muestra el cociente de la tensión de rotura obtenida tras diferentes tratamientos con plasma atmosférico entre la obtenida en las probetas de control. Permite realizar una rápida comparación entre la eficiencia de los diferentes casos de tratamiento y adhesivo empleados durante los ensayos de caracterización mecánica, respaldando los resultados comentados en el presente apartado. En general, queda comprobado que el tratamiento de los polímeros con plasma frío atmosférico provoca una mejora de la calidad adhesiva entre polímeros, salvo en el caso de probetas de policarbonato adheridas con Loctite AA330.

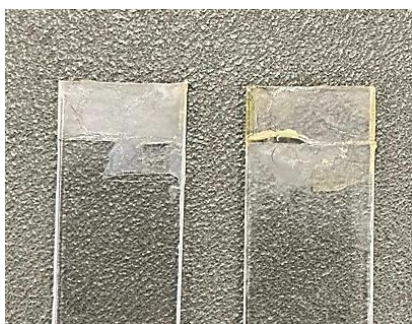


Ilustración 4-4: Fallo cohesivo del policarbonato (Loctite AA330)

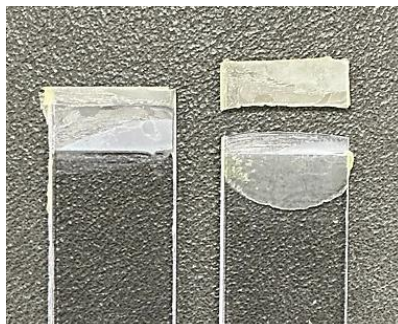


Ilustración 4-5: Fallo por rotura del policarbonato (Araldite 2021-1)

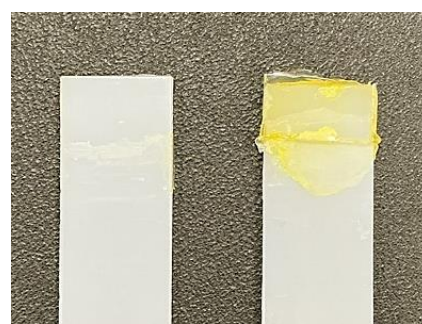


Ilustración 4-6: Fallo adhesivo del polietileno (Araldite 2021-1)

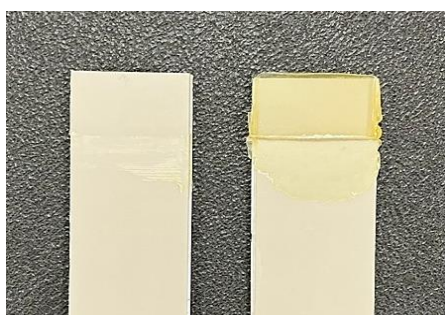


Ilustración 4-7: Fallo adhesivo del polipropileno (Araldite 2021-1)

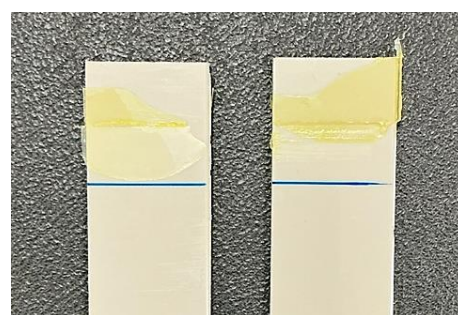


Ilustración 4-8: Fallo cohesivo del polipropileno (PlasmAction Med y Araldite 2021-1)

Adicionalmente, la resistencia a tracción de cada uno de los casos ensayados se encuentra relacionada también con el tipo de fallo que presentan. Al utilizar el adhesivo Loctite AA330, para todos los tratamientos, se produce un fallo cohesivo en las probetas de policarbonato, mientras que en las probetas adheridas con Araldite 2021-1, como ya se ha mencionado, se

produce la rotura del sustrato. En el caso de las probetas de polietileno y polipropileno, el fallo es adhesivo en todos los casos a excepción de las probetas de polipropileno tratadas con el dispositivo PlasmAction Med y adheridas con Araldite 2021-1. En las ilustraciones 4-4 a 4-8 se muestran algunos ejemplos de los tipos de fallo en la adhesión experimentados durante estos ensayos de cizalla por tracción.

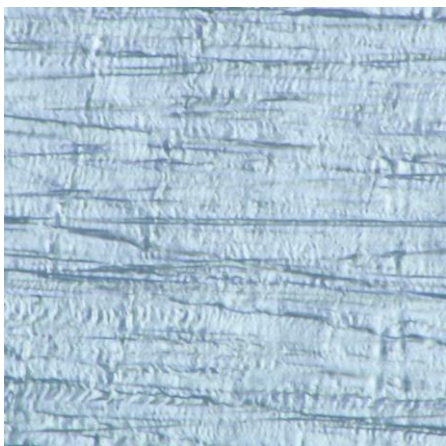
4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

4.2.1 Ensayo de microscopía optodigital

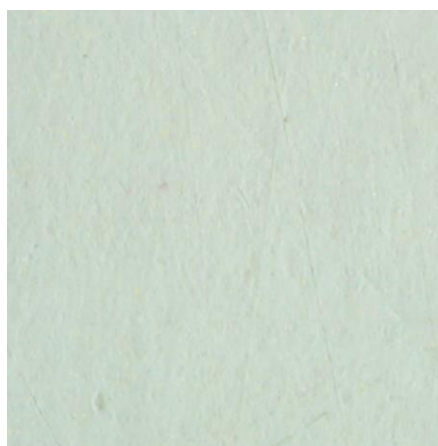
El ensayo de microscopía optodigital ha permitido analizar el efecto que un tratamiento superficial con plasma frío atmosférico tiene sobre la morfología de la superficie del polietileno y el polipropileno. En el caso del policarbonato, dada su transparencia, no ha sido posible realizar el ensayo, por lo que no se han obtenido resultados que demuestren el efecto del tratamiento de plasma sobre la morfología de este material. En la ilustración 4-9 se muestran las imágenes tomadas con el microscopio optodigital Olympus DSX 1000, empleando un objetivo de x20 aumentos y un zoom x2000.

Las dos primeras imágenes corresponden a las probetas de control, únicamente desengrasadas con alcohol isopropílico. Mediante una inspección visual, se puede observar que el tratamiento con plasma ha producido ciertos cambios en el aspecto de la superficie, que siguen la misma tendencia en el caso de ambos materiales. El tratamiento con PiezoBrush PZ3 provoca la aparición de marcas similares a pequeños poros distribuidos homogéneamente a lo largo de la superficie, mientras que el tratamiento con PlasmAction Med provoca marcas menos definidas, abundantes y homogéneas.

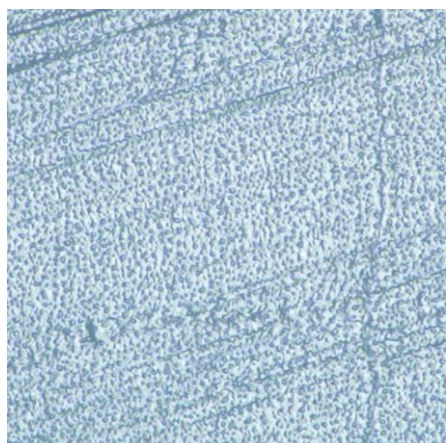
Los cambios a nivel morfológico que se producen demuestran que, durante el tratamiento con plasma, la superficie de los polímeros queda expuesta a diferentes partículas generadas al energizar la atmósfera circundante, que la alteran tanto física como químicamente.



Polietileno desengrasado (sin tratar)



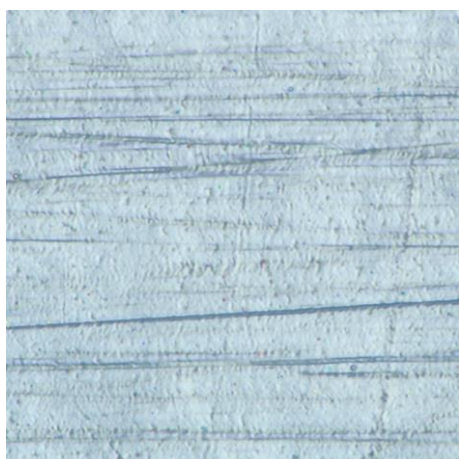
Polipropileno desengrasado (sin tratar)



Polietileno tratado con PiezoBrush PZ3



Polipropileno tratado con PiezoBrush PZ3

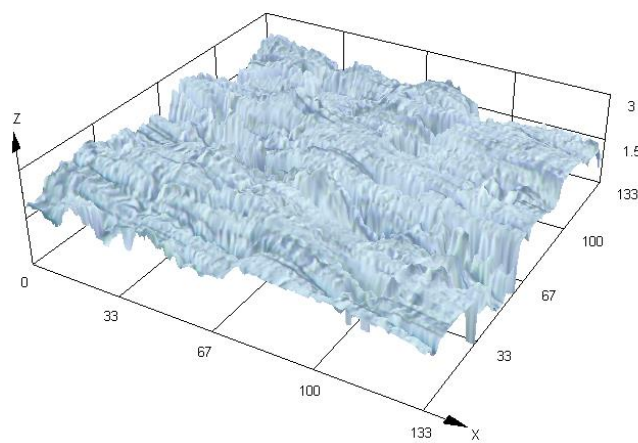


Polietileno tratado con PlasmAction Med

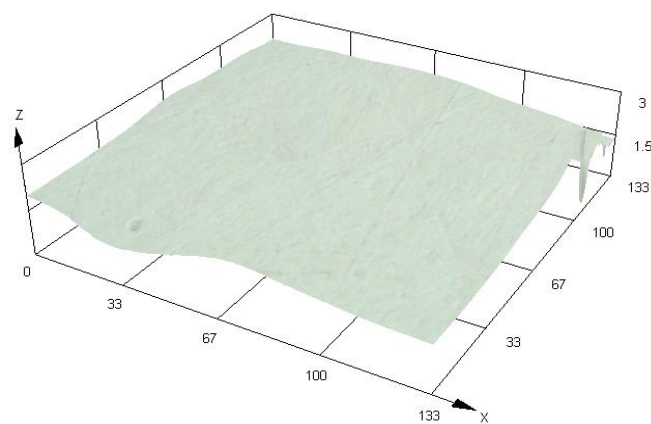


Polipropileno tratado con PlasmAction Med

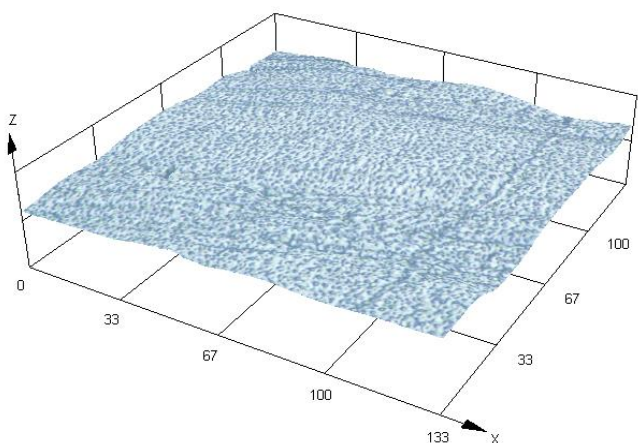
Ilustración 4-9: Imágenes bidimensionales de los polímeros tras recibir diferentes tratamientos, obtenidas con el microscopio optodigital Olympus DSX 1000.



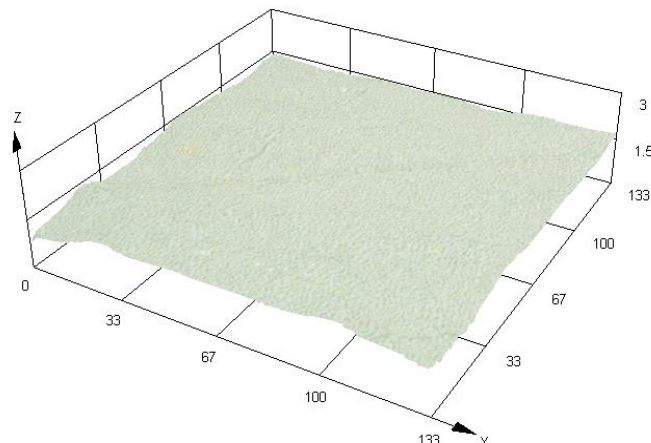
Polietileno desengrasado (sin tratar)



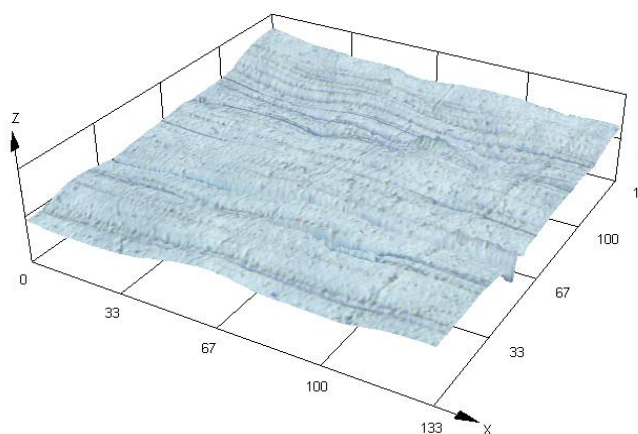
Polipropileno desengrasado (sin tratar)



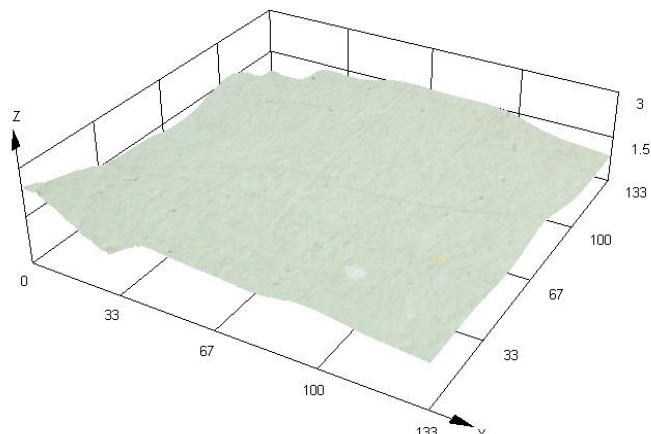
Polietileno tratado con PiezoBrush PZ3



Polipropileno tratado con PiezoBrush PZ3



Polietileno tratado con PlasmAction Med



Polipropileno tratado con PlasmAction Med

Ilustración 4-10: Imágenes tridimensionales de los polímeros tras recibir diferentes tratamientos, obtenidas con el microscopio optodigital Olympus DSX 1000. Escala en μm .

Al interaccionar el polímero con una atmósfera rica en oxígeno bajo estas condiciones de tratamiento, se producen reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de grupos polares y de moléculas volátiles. Estas moléculas, al abandonar la superficie, causan su degradación y su alteración a nivel físico [46].

La ilustración 4-10 muestra las imágenes tridimensionales correspondientes a las comentadas anteriormente (escala en μm). Se puede apreciar cómo, en este caso, el tratamiento de plasma provoca una disminución de la rugosidad superficial de los sustratos, resultando una superficie menos escarpada que en el caso de las probetas de control. Esto se debe al efecto abrasivo que el tratamiento presenta sobre las superficies tratadas, siendo más notable cuanto menor sea la dureza del material.

Por otro lado, en las ilustraciones 4-11 a 4-14 se muestra la evolución de la rugosidad tanto a nivel lineal como superficial de la superficie de los polímeros según los diferentes tratamientos recibidos. A nivel lineal, tanto en el caso del polietileno como del polipropileno, se produce un aumento notable de todos los parámetros estudiados al ser tratados con el dispositivo PlasmAction Med, que indica un incremento de la rugosidad, mientras que en el caso del dispositivo PiezoBrush PZ3, no se aprecia una variación significativa de la misma. A nivel superficial, sin embargo, los parámetros de medida de la rugosidad no presentan variaciones notables entre los diferentes casos de tratamiento superficial, es decir, se mantienen aproximadamente constantes, aunque visualmente se observa el efecto abrasivo del tratamiento con plasma, que suaviza la superficie. Esto es especialmente notable en el caso del polietileno, que de por sí presenta una superficie más rugosa y escarpada que el polipropileno.

Esta diferencia en la alteración de la rugosidad lineal y superficial probablemente se debe a que el plasma provoca alteraciones superficiales muy localizadas, apareciendo grupos funcionales polares que dan lugar a cambios morfológicos en áreas específicas. Dichas alteraciones, en forma de las porosidades vistas en las ilustraciones 4-9 y 4-10, contribuyen a un claro incremento de la rugosidad a nivel lineal y, por tanto, también contribuyen a un incremento de la rugosidad a nivel global que se ve contrarrestado por el efecto abrasivo del

tratamiento. De este modo, a pesar de producirse cambios morfológicos notables, los valores de rugosidad promedio de toda la superficie no sufren alteraciones tan notables como los lineales [15].

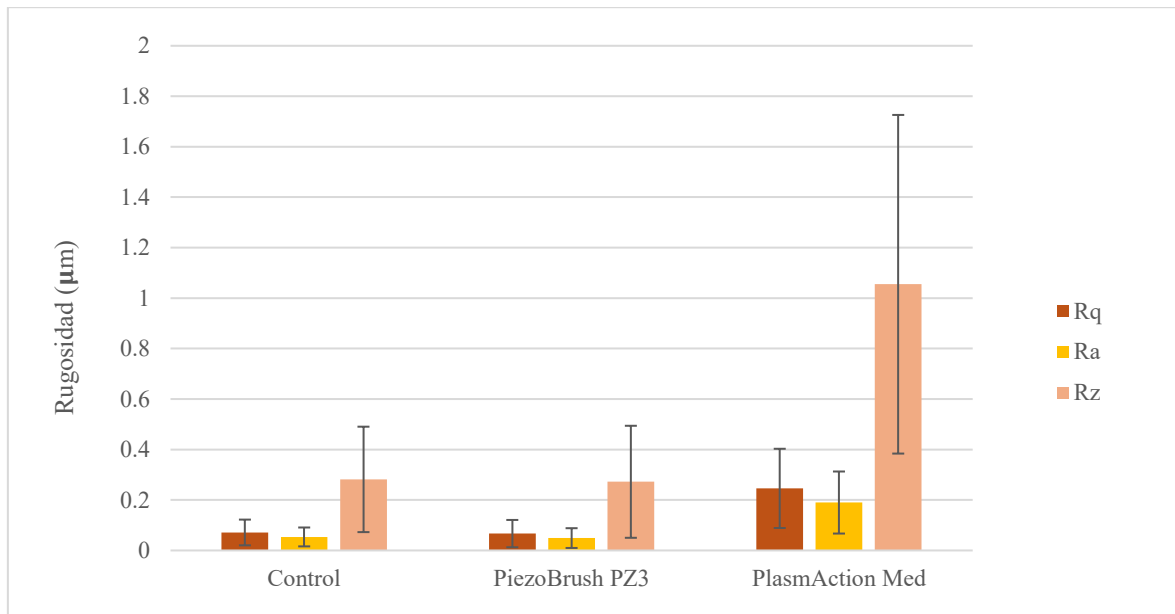


Ilustración 4-11: Rugosidad lineal del polietileno en función del tratamiento superficial recibido.

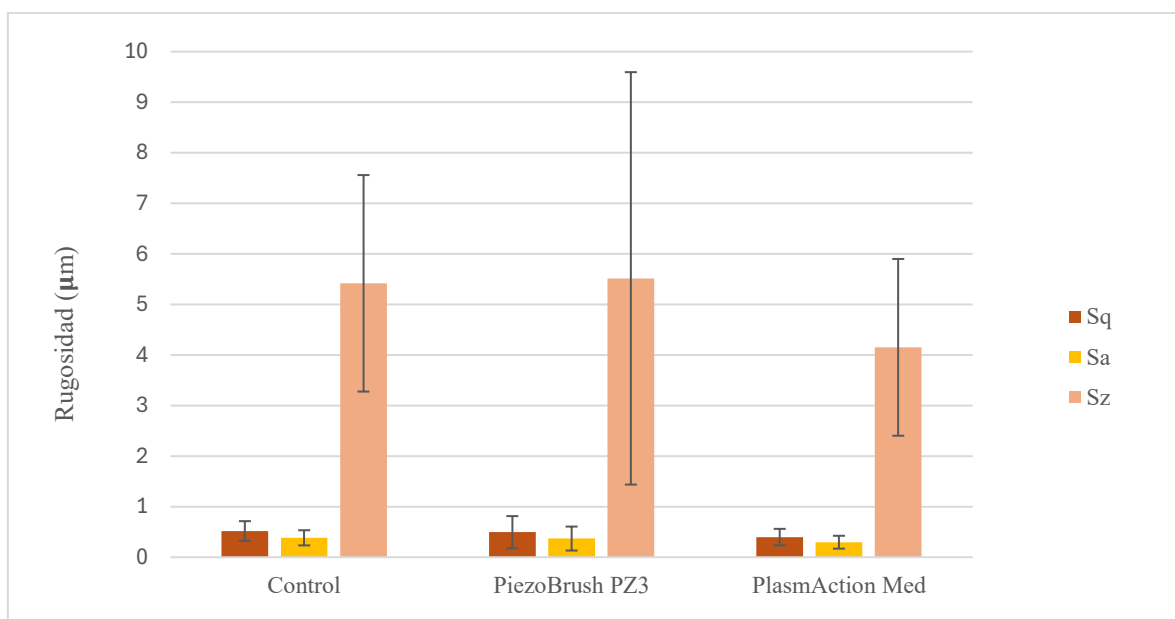


Ilustración 4-12: Rugosidad superficial del polietileno en función del tratamiento superficial recibido.

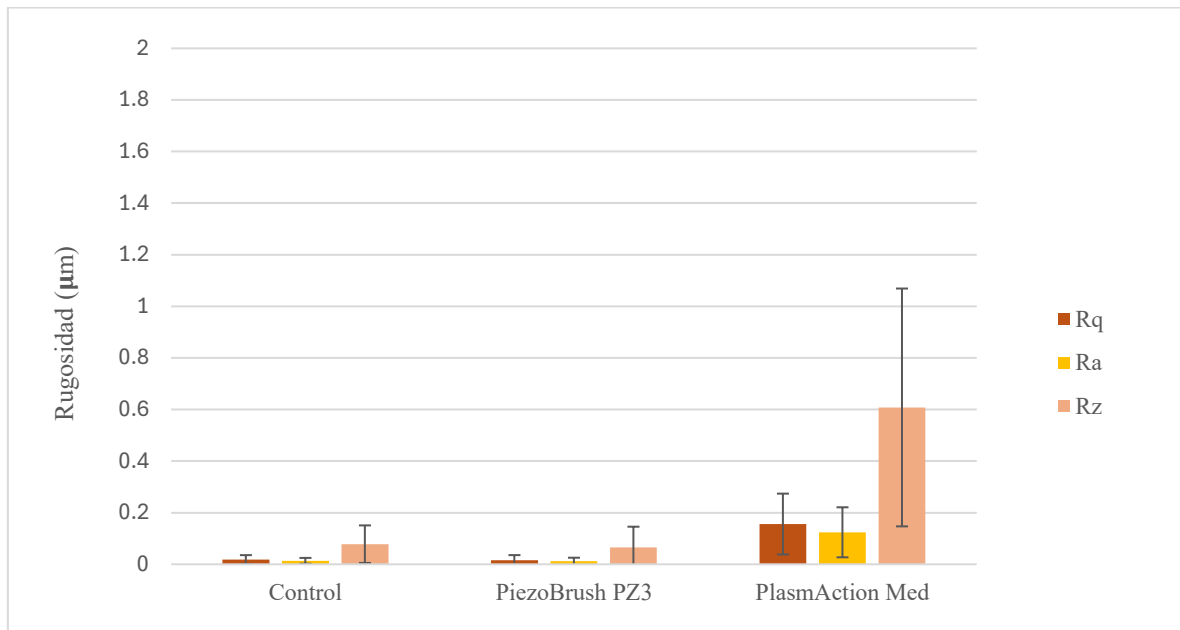


Ilustración 4-13: Rugosidad lineal del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido.

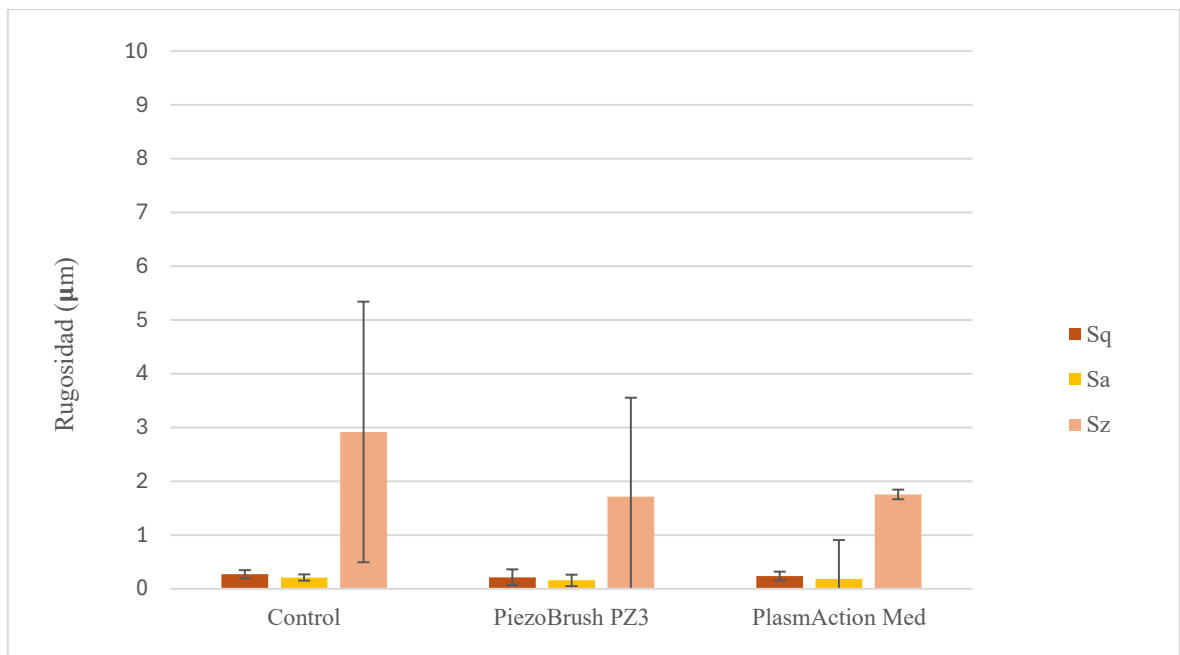


Ilustración 4-14: Rugosidad superficial del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido.

Por otro lado, teniendo también en cuenta los resultados derivados de la observación de las ilustraciones 4-11 a 4-14, se puede deducir que, a pesar de ser las marcas producidas por el tratamiento de plasma con PiezoBrush PZ3 más numerosas, probablemente constituyan un

grabado superficial de la superficie, de menor profundidad que las provocadas por el dispositivo PlasmAction Med. Esto explicaría por qué el empleo de este último dispositivo de plasma atmosférico causa un incremento mucho más significativo que el primero en la rugosidad lineal.

Por último, es importante tener en cuenta que las probetas de polímeros estudiados contaban en su estado original con rayaduras y marcas notables a simple vista que afectan a las medidas de rugosidad durante la realización del ensayo. De ahí la gran desviación típica que presentan las medidas de ciertos parámetros como Rz y Sz.

4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

4.3.1 Ensayo de Espectrofotometría UV-VIS

La obtención de los espectros correspondientes a los diferentes tipos de plasma frío atmosférico generados de manera aislada o aplicados sobre los polímeros estudiados permite determinar la aparición de nuevas especies químicas en la interfase entre el plasma y cada polímero durante la aplicación del tratamiento con plasma.

Las ilustraciones 4-15 a 4-20 muestran los espectros de los plasmas aplicados sobre los polímeros superpuestos a los obtenidos de forma aislada, por lo que permiten observar fácilmente si se producen alteraciones significativas en cada caso.

La ilustración 4-15 muestra cómo la aplicación del dispositivo PiezoBrush PZ3 para la generación de plasma frío atmosférico provoca, principalmente, la excitación de las moléculas de nitrógeno presentes en el aire atmosférico, lo cual se asocia a picos entre los 300 y los 400 nm aproximadamente. Al aplicar el plasma sobre el policarbonato, se observa el incremento de los picos asociados a NO en su superficie (200-260 nm), y algunos de los picos más notables del espectro aislado, correspondientes al N₂, se reducen, aumentando, no obstante, los correspondientes a longitudes de onda cercanas a los 360 nm. El cambio más significativo observado es, por tanto, la formación de NO como resultado de la interacción entre el plasma y el policarbonato, originado a partir del nitrógeno y el oxígeno atmosféricos.

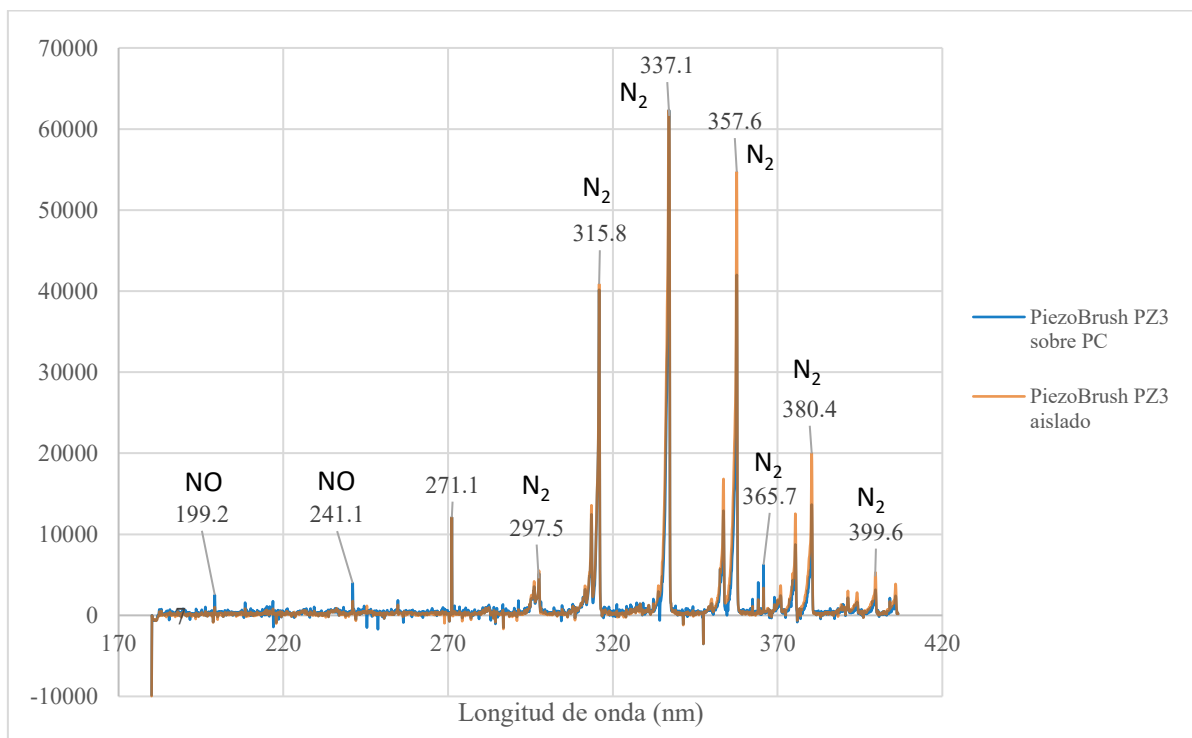


Ilustración 4-15: Evolución del espectro obtenido al tratar el polycarbonato con PiezoBrush PZ3.

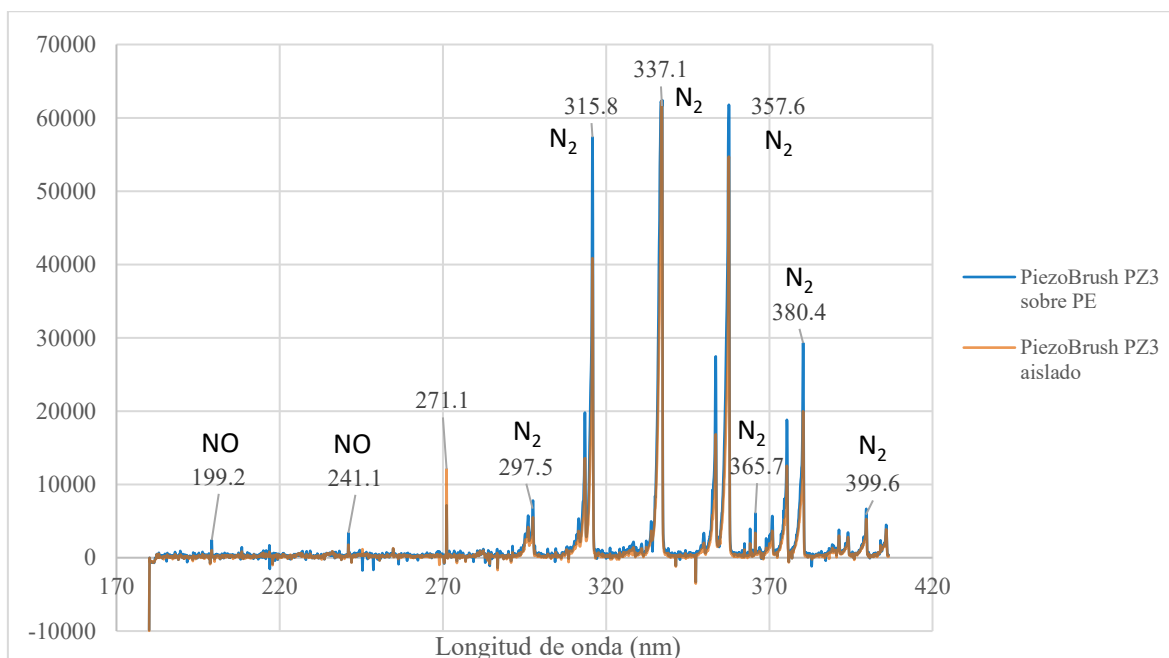


Ilustración 4-16: Evolución del espectro obtenido al tratar el polietileno con PiezoBrush PZ3.

En el caso del polietileno (Ilustración 4-16), se observan alteraciones en el espectro muy similares a las producidas al aplicar el plasma sobre policarbonato, con un aumento de la presencia de N_2 y NO. El incremento de los picos asociados al nitrógeno (N_2) es muy notable en este caso, mientras que el pico de NO correspondiente a 271.1 nm, por el contrario, disminuye.

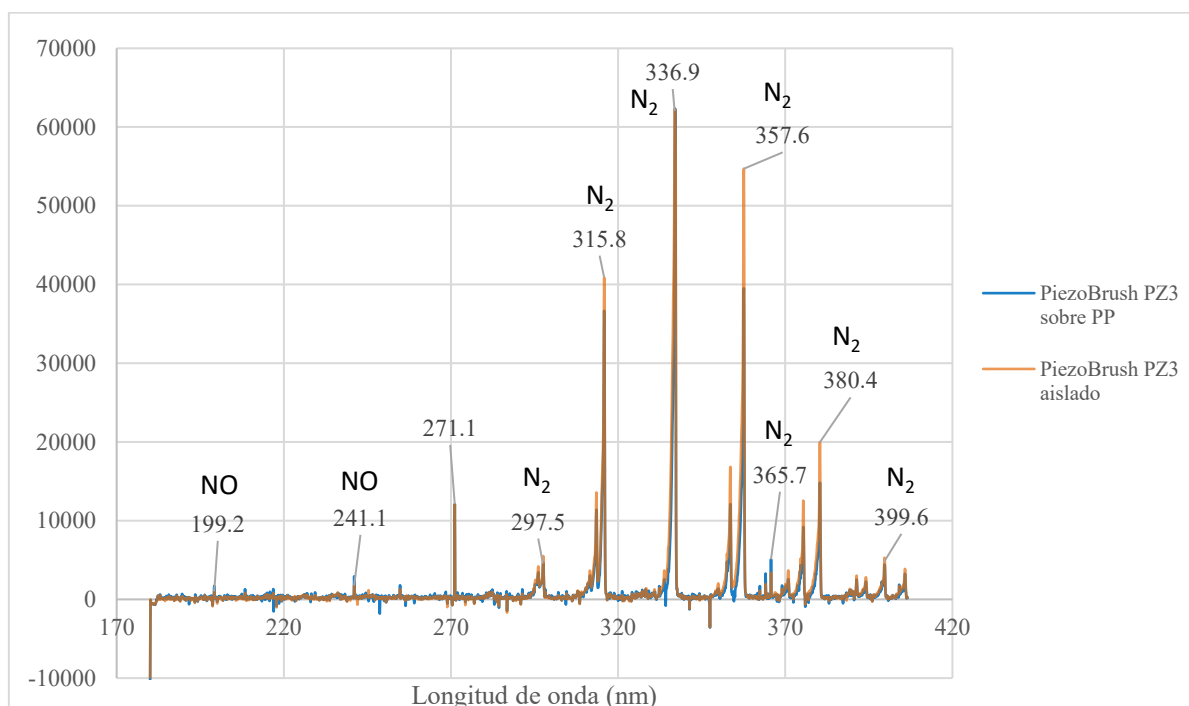


Ilustración 4-17: Evolución del espectro obtenido al tratar el polipropileno con PiezoBrush PZ3.

Por último, al aplicar el plasma sobre polipropileno (Ilustración 4-17), las alteraciones observadas en el espectro son algo menos notables que en el caso del polietileno. Se produce la disminución de algunos de los picos más notables de nitrógeno, al igual que ocurría al aplicar el plasma sobre policarbonato, pero sí aumentan los de la zona cercana a 360 nm. El incremento de NO, esta vez, es apenas perceptible.

La ilustración 4-18 muestra las alteraciones producidas en el espectro cuando se aplica el plasma generado con el dispositivo PlasmAction Med sobre policarbonato. Se observa que, esta vez, la energía aplicada sobre la atmósfera circundante es suficientemente elevada como para ionizar el aire y provocar la separación del nitrógeno y el oxígeno atmosférico (N_2 y

O₂) en iones positivos de nitrógeno y oxígeno (N⁺ y O⁺) y átomos neutros (N y O). Al aplicar el plasma sobre el polímero, los cambios más notables son la aparición de un pico significativamente mayor de N⁺ (500.8 nm) y la reducción general de los picos situados entre los 400 y 500 nm aproximadamente, correspondientes a especies como N₂, O⁺ y N⁺, así como del pico asociado al H (657.2 nm).

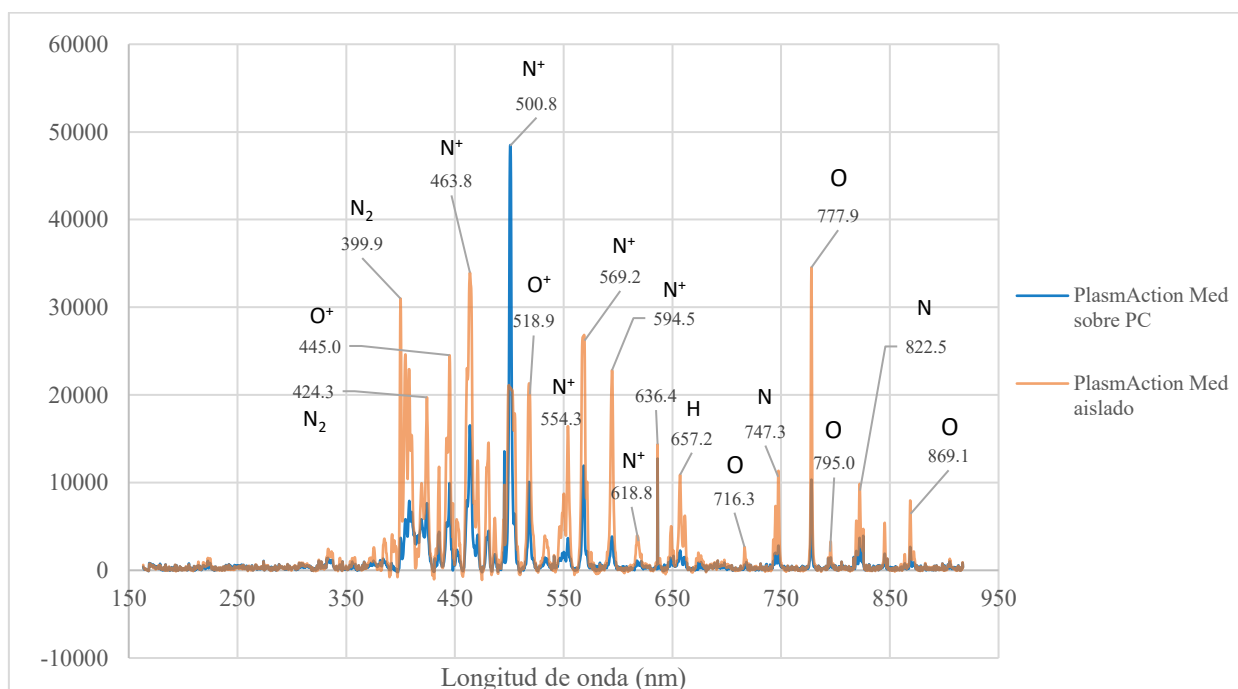


Ilustración 4-18: Evolución del espectro obtenido al tratar el policarbonato con PlasmAction Med.

La reducción de los picos asociados al oxígeno es de especial interés, pues sugiere que este compuesto pasa a formar parte de nuevos grupos funcionales en la estructura del polímero tratado, a través de las reacciones de oxidación.

Al aplicar el plasma sobre polietileno (Ilustración 4-19), se aprecia la aparición de numerosas especies asociadas a picos entre 250 y 400 nm, como NO, OH y N₂. Por otro lado, también se produce un incremento notable de la presencia de N⁺ correspondiente al pico de 567.4 nm.

En general, puede afirmarse que la mayoría de las especies presentes originalmente en la atmósfera circundante, como el oxígeno monoatómico o el nitrógeno molecular, se reducen

al interactuar con la superficie del polímero para transformarse en nuevos componentes. De hecho, a diferencia del caso anterior, la especie asociada al pico a 636.4 nm prácticamente desaparece. No ha sido posible determinar, a partir de la bibliografía consultada, de qué especie se trata, por lo que su caracterización a partir de nuevos ensayos y del análisis de su variabilidad sería una línea de investigación futura de gran interés.

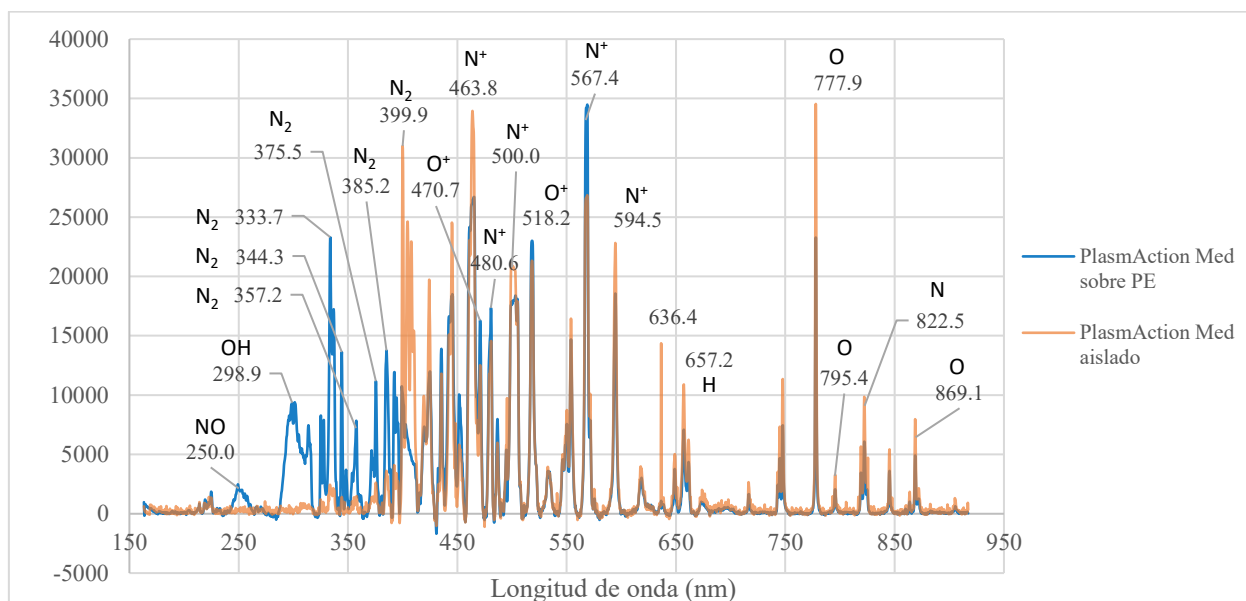


Ilustración 4-19: Evolución del espectro obtenido al tratar el polietileno con PlasmAction Med

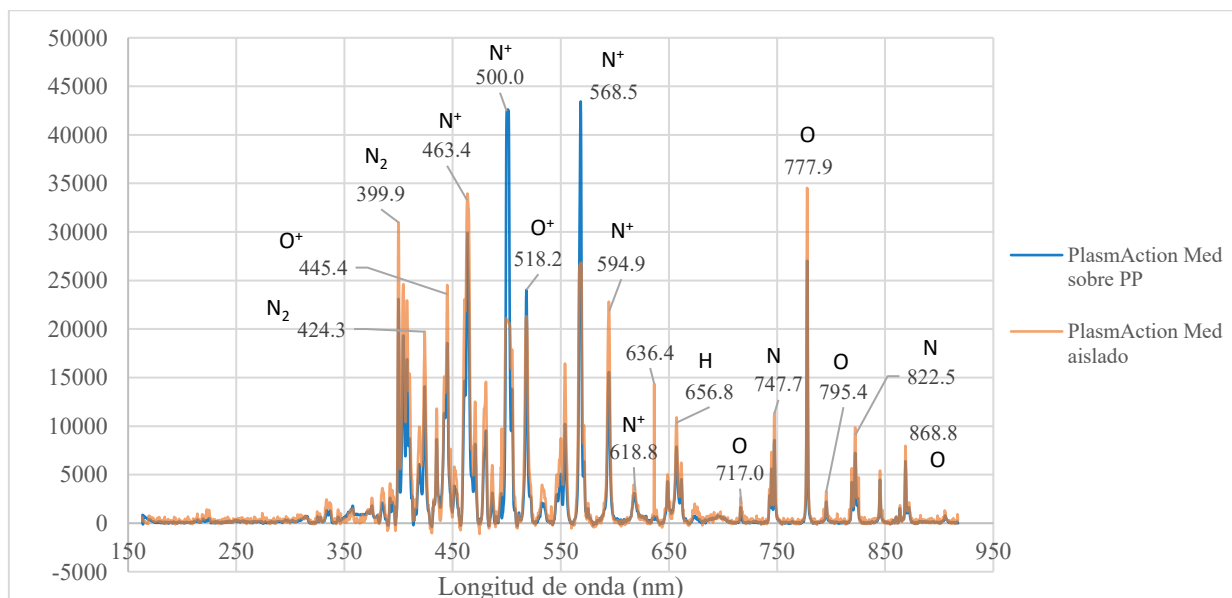


Ilustración 4-20: Evolución del espectro obtenido al tratar el polipropileno con PlasmAction Med

Finalmente, las alteraciones producidas al aplicar el plasma sobre polipropileno (Ilustración 4-20) no son tan notables como al hacerlo sobre polietileno. Principalmente se observa el incremento de ciertos picos asociados a N^+ y a O^+ y la disminución de otros correspondientes a O y N_2 , lo que implica una mayor ionización del gas atmosférico propiciada por la presencia del material. De nuevo, se produce la desaparición de la especie asociada a 636.4 nm.

De modo general, se puede concluir que la presencia de polímeros sobre los que aplicar el tratamiento de ambos plasmas provoca cambios significativos en los espectros obtenidos al estudiar el plasma de manera aislada. Por tanto, podemos asegurar que se producen alteraciones en la composición química de los polímeros al ser tratados, aunque para caracterizar dichas alteraciones resulta más esclarecedor el ensayo de espectroscopía FTIR.

4.3.2 Ensayo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros obtenidos tras el ensayo de espectroscopía FTIR se muestran en las ilustraciones 4-21 a 4-26. Para cada uno de los polímeros estudiados, se han superpuesto los espectros correspondientes a las probetas de control, únicamente desengrasadas, y a las probetas tratadas con el plasma atmosférico PiezoBrush PZ3 o PlasmAction Med, a fin de facilitar la detección visual de nuevos picos que demuestren la existencia de nuevas especies químicas en la superficie de los polímeros.

En primer lugar, el espectro del policarbonato sin tratar muestra la presencia en su composición de alquenos como $C=C$, grupos carbonilos $C=O$ y enlaces $C-H$, correspondientes a los picos a 1504 cm^{-1} , 1770 cm^{-1} y 2970 cm^{-1} , respectivamente. Los picos más destacados en el espectro corresponden a la vibración asimétrica de grupos polares del tipo éster ($O-C-O$) [47]. Cabe destacar la presencia natural de grupos polares en la composición química del policarbonato, que facilita de por sí una mayor capacidad adhesiva en comparación con otros polímeros del tipo poliolefinas, como es el caso del polietileno y el polipropileno [47].

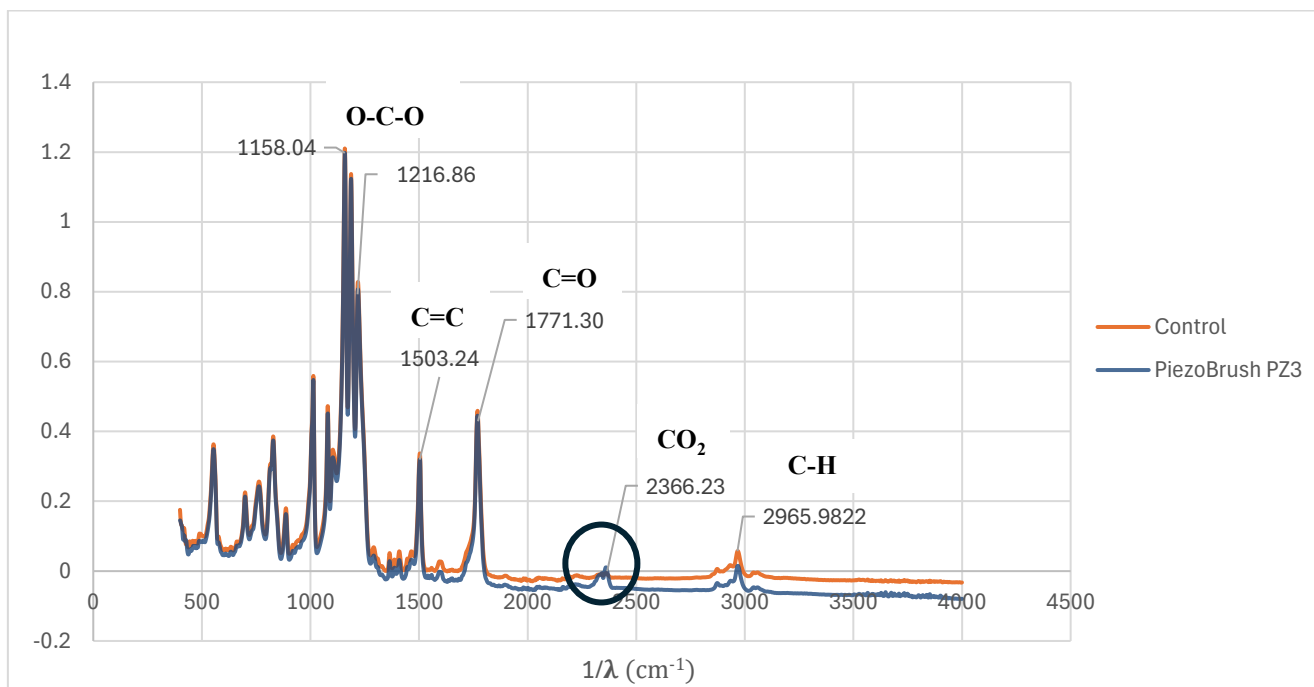


Ilustración 4-21: Comparativa de espectros FTIR del policarbonato antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3

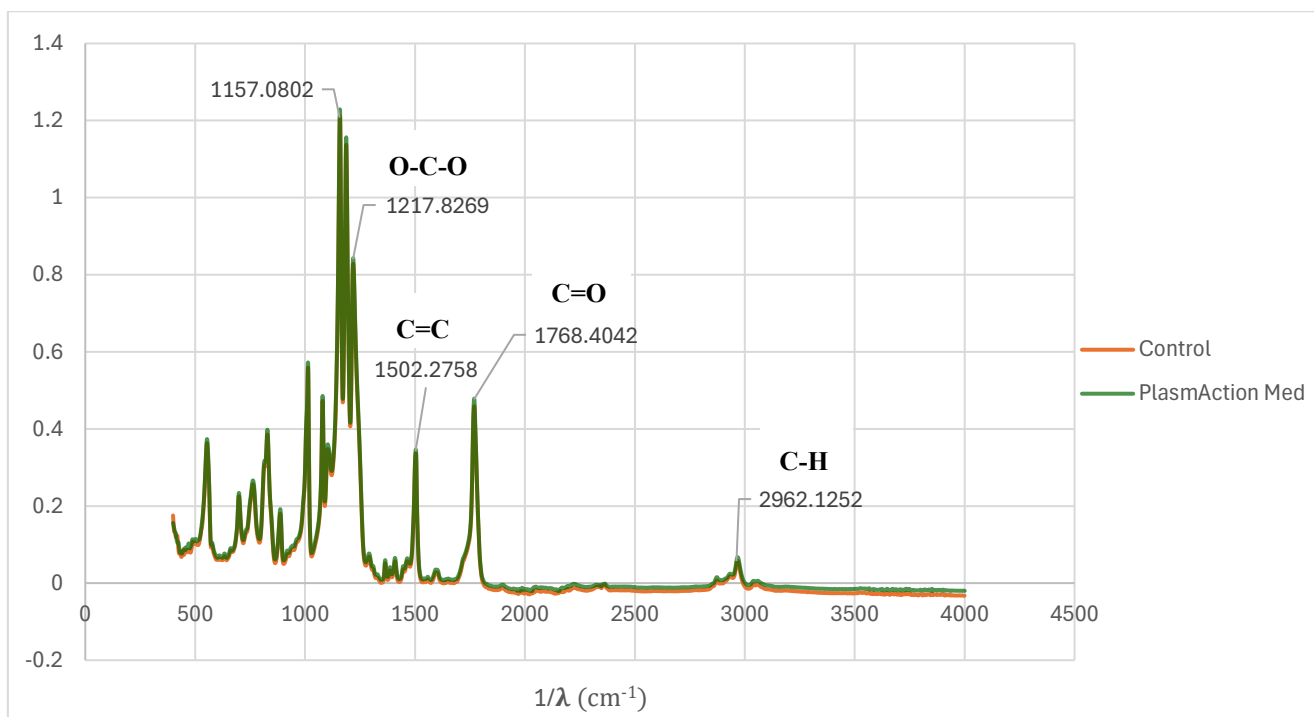


Ilustración 4-22: Comparativa de espectros FTIR del policarbonato antes y después del tratamiento con PlasmAction Med.

Tras tratar el policarbonato con el dispositivo PiezoBrush PZ3 (Ilustración 4-21), se aprecia un cambio significativo en el espectro obtenido en la región entre los 2300-2400 cm^{-1} . Este nuevo pico puede atribuirse a la aparición de dióxido de carbono (CO_2) en la superficie del policarbonato, que podría deberse a la absorción del CO_2 atmosférico o a la liberación de este gas como producto de la descomposición del polímero durante las reacciones fisicoquímicas que tienen lugar al llevar a cabo el tratamiento con plasma [48]. No obstante, no se trata de un grupo polar, y al ser tratado el policarbonato con el dispositivo PlasmAction Med (Ilustración 4-22), no se observa ninguna modificación sustancial del espectro, por lo que los resultados obtenidos para el caso del policarbonato no suponen una justificación clara de la mejora de la capacidad adhesiva observada en otros ensayos.

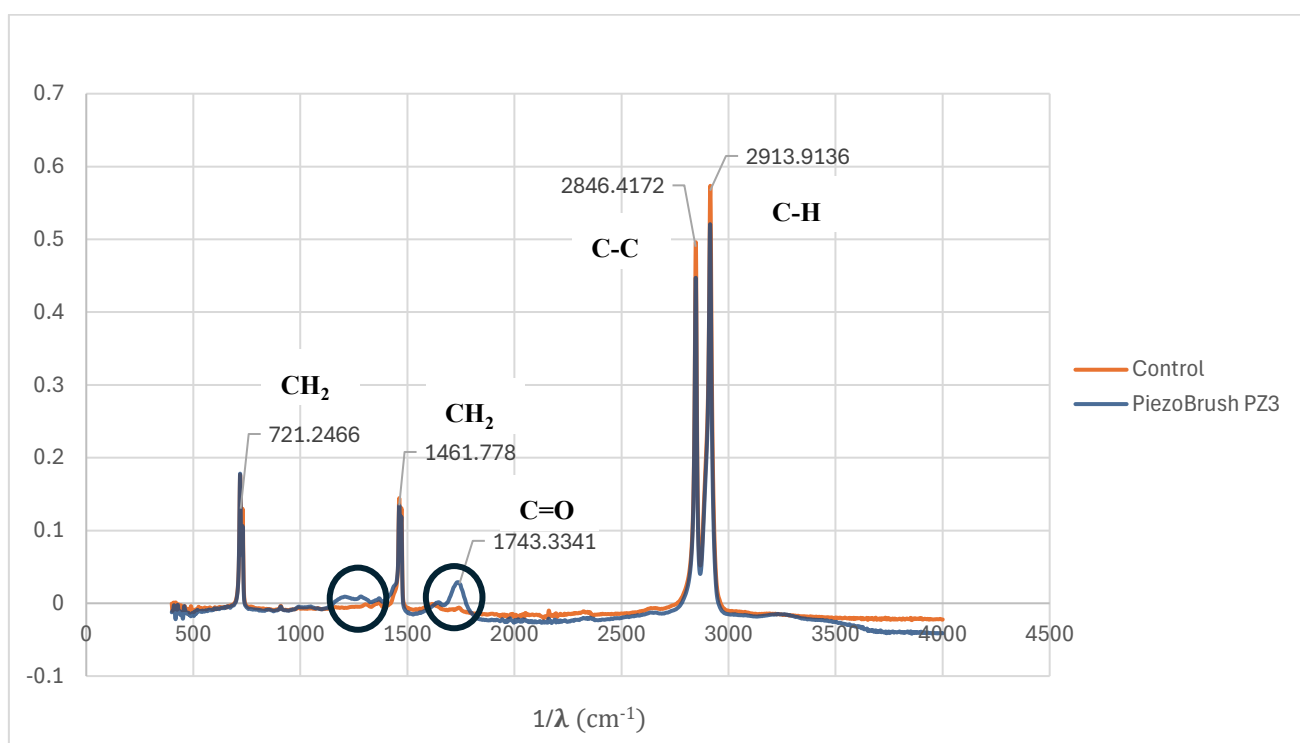


Ilustración 4-23: Comparativa de espectros FTIR del polietileno antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3.

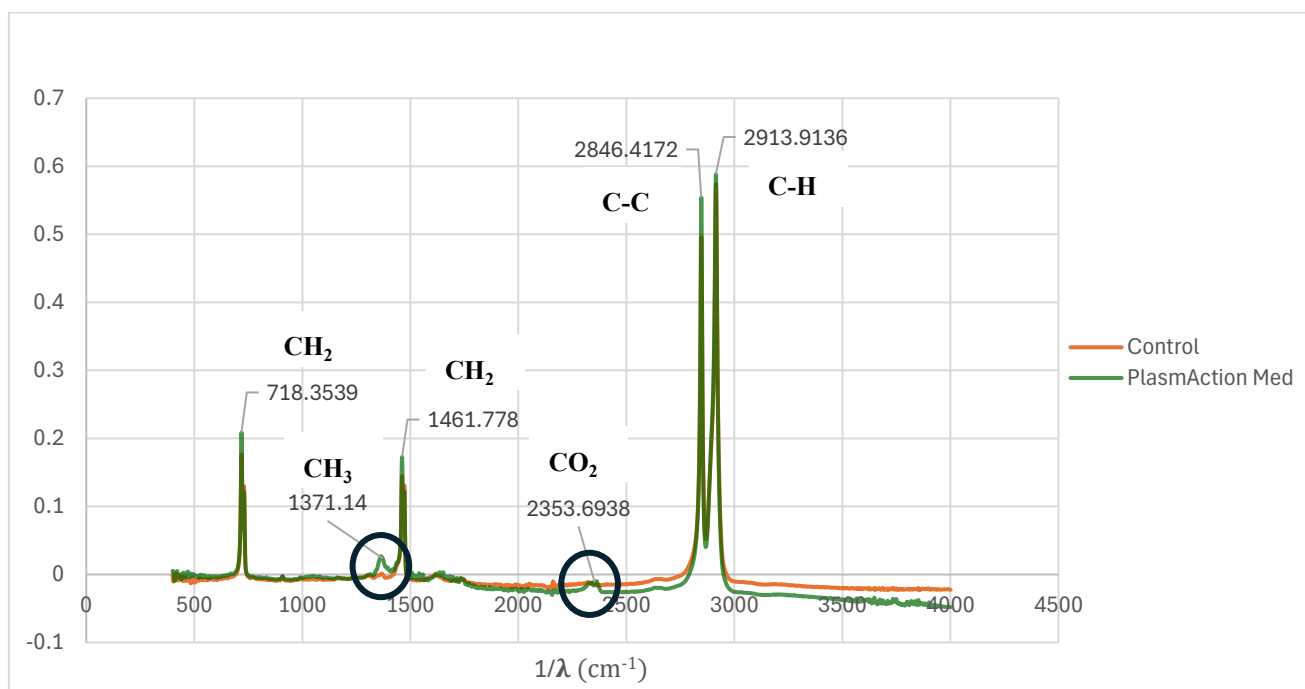


Ilustración 4-24: Comparativa de espectros FTIR del polietileno antes y después del tratamiento con PlasmAction Med

Las muestras de polietileno sin tratamiento presentan las bandas características de las poliolefinas, con las vibraciones simétrica y asimétrica de enlaces (C-H) y (C-C) localizadas en 2914 y 2846 cm^{-1} , respectivamente. Los picos situados en la zona cercana a 1470 cm^{-1} corresponden a la deformación del grupo metileno (CH_2), cuyo modo de vibración aparece a aproximadamente 720 cm^{-1} [49].

Tras haber sido tratado con el dispositivo PiezoBrush PZ3 (Ilustración 4-23), se observan en el espectro nuevas especies químicas correspondientes al rango entre 1000-1500 cm^{-1} y un pico en torno a los 1740 cm^{-1} , que corresponde con la vibración de los grupos carbonilo (C=O), uno de los grupos polares que se generan habitualmente en la superficie de los materiales tratados con plasma (para más detalle ver apartado 4.3.3). En cuanto a las modificaciones observadas en el rango entre 1000-1500 cm^{-1} pueden deberse a la presencia, aunque menos notable, de otros grupos funcionales polares, como ésteres, éteres y alcoholes [50]. Se demuestra, por tanto, que el tratamiento con este tipo de plasma frío atmosférico provoca las alteraciones químicas en la superficie del sustrato habituales en el tratamiento

superficial con otros plasmas industriales, que conllevan un incremento de la componente polar de la energía superficial y, por tanto, de la energía total y de su humectabilidad.

Por otra parte, tras el tratamiento con el dispositivo PlasmAction Med (Ilustración 4-24), se aprecia un pico más definido en torno a los 1370 cm^{-1} , asociado a la vibración del grupo metilo (CH_3) [50]. Este grupo funcional no forma parte de la composición química del polietileno en su estado natural, por lo que su aparición puede deberse al tratamiento de plasma. Además, se observa también una ligera alteración del espectro alrededor de los 2350 cm^{-1} que, al igual que en el caso del policarbonato tratado con PiezoBrush PZ3, podría deberse a la absorción o generación de CO_2 en su superficie. Estos grupos, sin embargo, no son grupos polares, por lo que su generación no justifica, en este caso, el incremento de la componente polar de la energía superficial que se observa en los resultados del ensayo correspondiente (ver apartado 4.3.3).

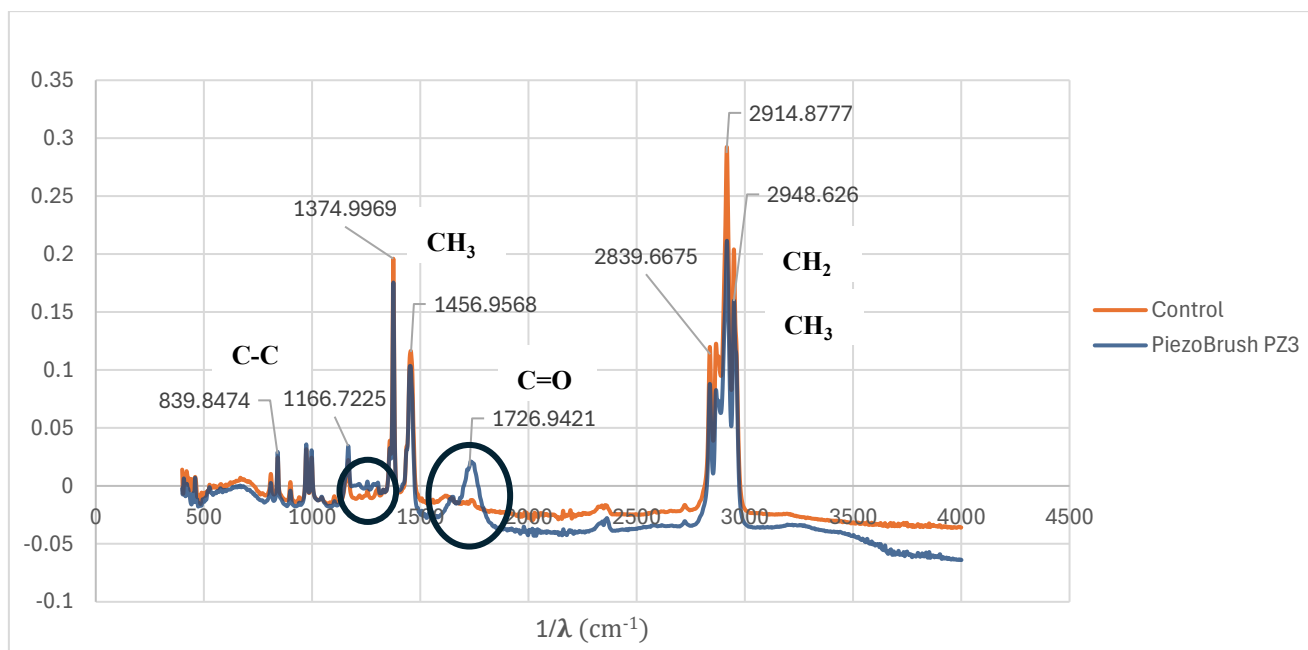


Ilustración 4-25: Comparativa de espectros FTIR del polipropileno antes y después del tratamiento con PiezoBrush PZ3

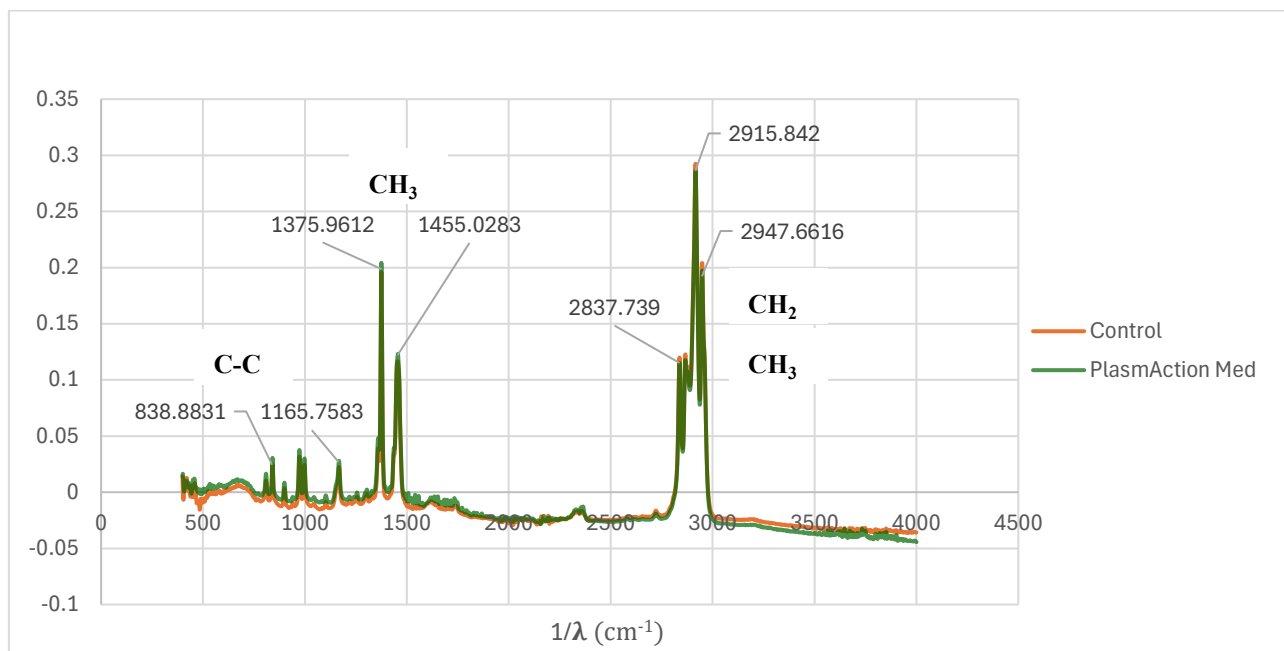


Ilustración 4-26: Comparativa de espectros FTIR del polipropileno antes y después del tratamiento con PlasmAction Med

Por último, el espectro de la superficie del polipropileno, también una poliolefina, exhibe bandas correspondientes a los modos de vibración de grupos metilo y metileno, localizadas en la zona de 2836-2949 cm^{-1} . También se observan señales de modo de flexión simétrica y asimétrica de metilo (1375 y 1456 cm^{-1} , respectivamente) y vibración asociados a enlaces (C-C), zona de 1167-838 cm^{-1} [49].

Se puede comprobar cómo se generan nuevos picos al tratar este polímero con el dispositivo PiezoBrush PZ3 (Ilustración 4-25), que demuestran la existencia de una nueva especie química en su superficie. Concretamente, al igual que en el caso del polietileno, las ligeras alteraciones producidas entre los 1200-1300 cm^{-1} demuestran la existencia de especies oxidadas, como éteres, ésteres y alcoholes [50]. De forma similar también a lo observado en el espectro correspondiente al polietileno, se observa la aparición de un pico en torno a los 1730 cm^{-1} , debida a la vibración de enlaces carbonilos (-C=O). No obstante, el tratamiento con el dispositivo PlasmAction Med (Ilustración 4-26), no provoca alteraciones observables en el espectro FTIR obtenido.

4.3.3 Ensayo de Determinación de la Energía Superficial

Las ilustraciones 4-27, 4-28 y 4-29 muestran los distintos valores medios de energía superficial que cada polímero presenta en función del tratamiento superficial que ha recibido, tanto en lo referente al valor total de energía como a sus componentes polar y dispersiva. Los resultados correspondientes a las diferentes muestras, incluyendo los ángulos de contacto obtenidos, pueden consultarse en el Anexo III, al final de este documento.

De nuevo, debe tenerse en cuenta, según lo indicado en el apartado 4.1.1, que las barras de error sirven únicamente como indicativo del nivel de dispersión que presentan los datos a partir de los cuales han sido contruidos los gráficos.

En los tres casos, se observa cómo la energía superficial total incrementa al tratar los diferentes polímeros con plasma atmosférico, especialmente en el caso de utilizar el dispositivo PlasmAction Med.

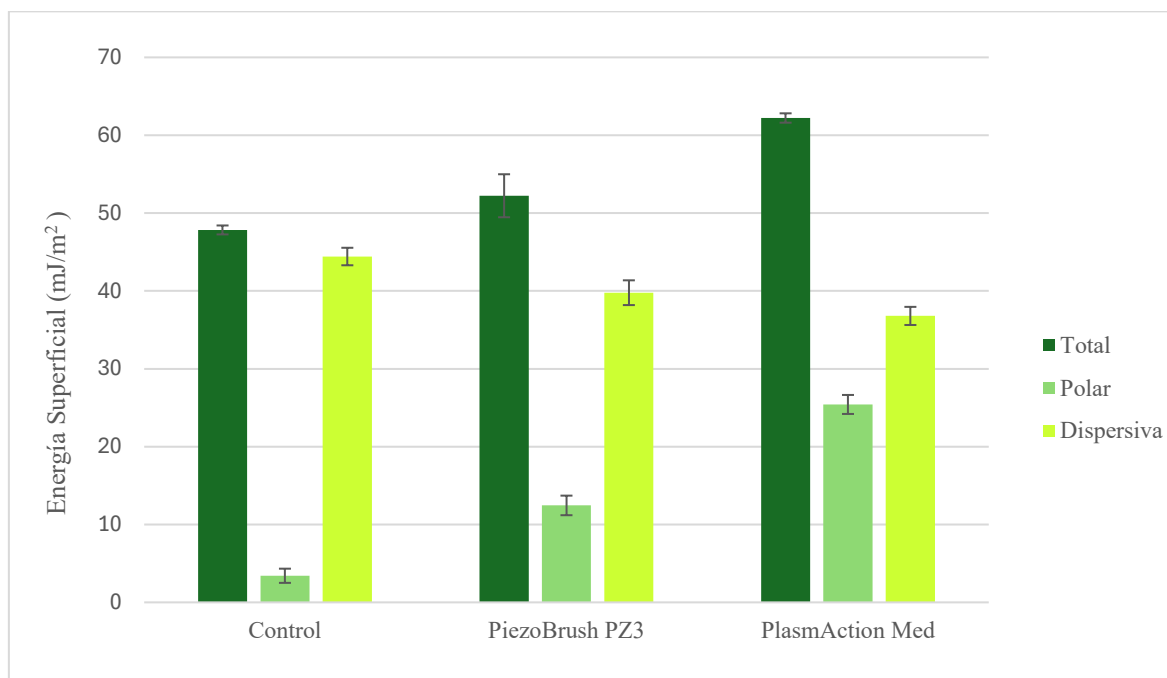


Ilustración 4-27: Energía superficial del policarbonato en función del tratamiento superficial recibido.

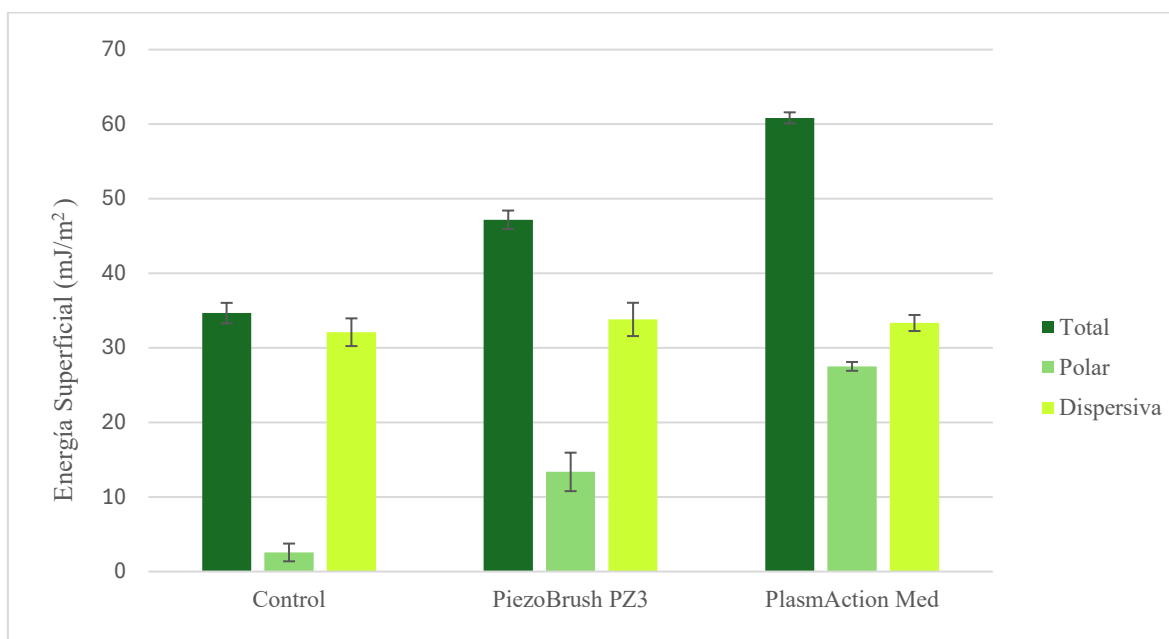


Ilustración 4-28: Energía superficial del polietileno en función del tratamiento superficial recibido.

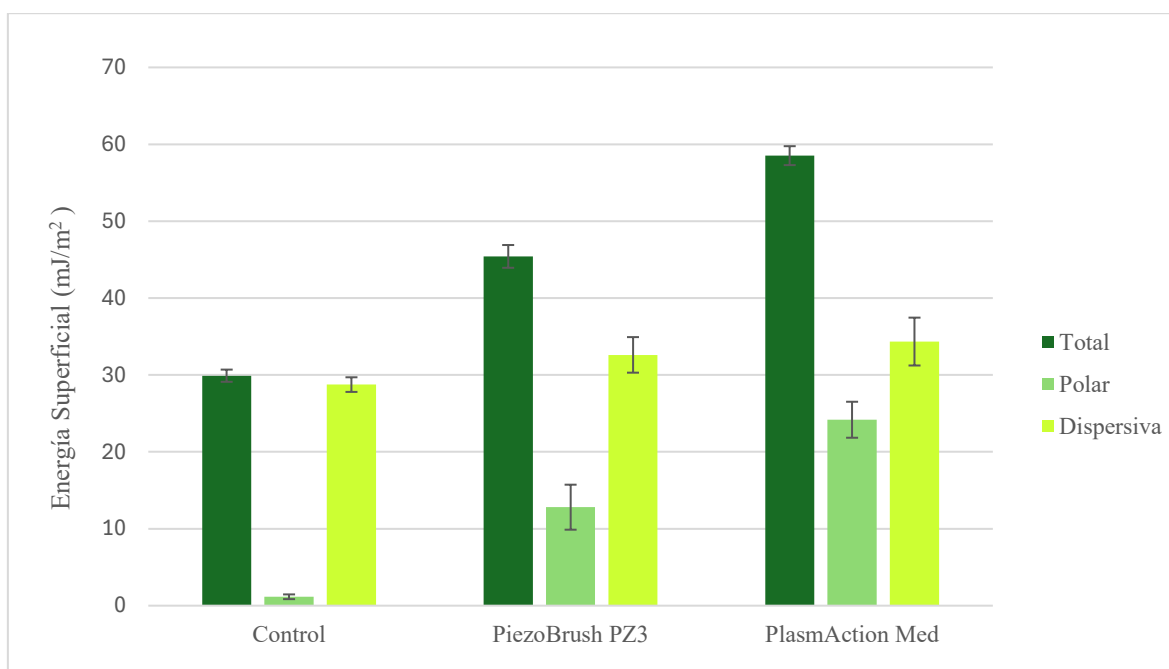


Ilustración 4-29: Energía superficial del polipropileno en función del tratamiento superficial recibido.

La componente polar de la energía sigue la misma tendencia creciente en todos los casos, mientras que la variación de la componente dispersiva no es tan notable y se mantiene algo más constante. Esto coincide con lo esperado, puesto que la componente dispersiva es la

asociada a los enlaces de Van der Waals y los dipolos instantáneos, mientras que la polar es la asociada a los dipolos permanentes o inducidos y a los enlaces de hidrógeno. Los polímeros son materiales apolares, por lo que carecen de dipolos permanentes en su composición química, siendo la componente predominante la dispersiva.

El tratamiento con plasma atmosférico provoca la formación de moléculas polares en la superficie del material tratado, incrementando su polaridad, lo cual se ve reflejado en el consecuente aumento de la componente polar de la energía superficial. La energización de, en este caso, el gas atmosférico adyacente al sustrato provoca la formación de radicales libres. Esto provoca que las reacciones de oxidación se produzcan con mayor facilidad en la superficie del material tras haber sido tratado, siendo el resultado de las mismas la formación de grupos polares hidroxilos (-OH), carbonilos (-C=O) y carboxilos (-COOH) [51],[52],[53].

El incremento de la energía superficial de los polímeros tras ser tratados con plasma atmosférico provoca que los materiales sean más hidrofílicos, y la presencia de los grupos polares en la composición química provoca, además, que su afinidad con otros compuestos, como los adhesivos, sea mayor. Se observa, por tanto, una mejora evidente de la capacidad adhesiva de todos los polímeros estudiados.

	Tratamiento con PiezoBrush PZ3	Tratamiento con PlasmAction Med
Policarbonato (PC)	9.18%	30.05%
Polietileno (PE)	36.11%	75.55%
Polipropileno (PP)	51.88%	95.71%

Tabla 11: Incremento de la energía superficial total de los polímeros estudiados respecto a la muestra de control en función del tipo de plasma empleado en su tratamiento superficial

Puesto que los tres materiales siguen la misma tendencia, su principal diferencia en cuanto a comportamiento es la energía superficial de la que parten, que es mayor en el caso del

poli carbonato (mejor adherente de forma natural) y menor en el del polipropileno (aunque muy similar a la del polietileno). El incremento porcentual medio de la energía superficial total de cada material al ser tratado con cada uno de los plasmas puede consultarse en la tabla 11. En vista de los resultados, se puede concluir que el tratamiento con plasma PlasmAction Med es algo más eficiente que el tratamiento con PiezoBrush PZ3 en la mejora de la capacidad adhesiva de los tres polímeros.

El error cuadrático medio (ECM) calculado empleando el código en Python, permite comparar la precisión de los diferentes modelos de regresión, lo que nos da una idea de cuáles son los resultados más precisos estadísticamente. Se observa que los valores correspondientes a los ensayos de los diferentes materiales tratados son muy similares entre sí. Sí se observan diferencias significativas, en cambio, entre los valores referidos a los distintos tratamientos superficiales. Por ello, en la tabla 12 se indica el valor medio de los parámetros correspondientes a todos los ensayos realizados para cada tipo de tratamiento superficial.

	Probetas de control	Tratamiento con PiezoBrush PZ3	Tratamiento con PlasmAction Med
Error cuadrático medio (ECM)	1.89	8.32	10.60

Tabla 12: Error cuadrático medio asociado al ajuste de regresión del ensayo de determinación de la energía superficial en el caso de cada tratamiento superficial recibido. Promedio de los tres polímeros.

A la vista de los valores obtenidos, se puede afirmar que los resultados de los ensayos realizados en el caso de las probetas tratadas con plasma son menos precisos que en el caso de las probetas de control. Esto puede deberse a la heterogeneidad del tratamiento de las probetas con plasma atmosférico, que implica una mayor variabilidad de la efectividad en la mejora de la adhesión entre unas zonas y otras. Por tanto, los resultados obtenidos en la determinación de la energía superficial de los sustratos son más disimilares entre sí, dando

lugar a una nube de puntos más dispersos y a un mayor error cuadrático medio en el modelo de regresión correspondiente.

Por último, se ha determinado, para cada polímero estudiado, si la variación del valor de cada componente de energía superficial es estadísticamente significativa entre los diferentes tipos de tratamiento superficial, al igual que en los ensayos de caracterización mecánica. Las tablas 13 a 15 muestran los resultados obtenidos. Para mayor detalle, se pueden consultar las tablas de comparación múltiple obtenidas en el Anexo III, al final del documento.

Componente dispersiva PC	Control	PiezoBrush PZ3	Componente polar PC	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	0.001	0.024	PlasmAction Med	<0.001	<0.001
PiezoBrush PZ3	<0.001	-	PiezoBrush PZ3	<0.001	-

Tabla 13: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el policarbonato con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

Componente dispersiva PE	Control	PiezoBrush PZ3	Componente polar PE	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	0.632	0.931	PlasmAction Med	<0.001	<0.001
PiezoBrush PZ3	0.425	-	PiezoBrush PZ3	<0.001	-

Tabla 14: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el polietileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

Componente dispersiva PP	Control	PiezoBrush PZ3	Componente polar PP	Control	PiezoBrush PZ3
PlasmAction Med	0.016	0.583	PlasmAction Med	<0.001	<0.001
PiezoBrush PZ3	0.099	-	PiezoBrush PZ3	<0.001	-

Tabla 15: P-valor asociado a la variación de los valores de las componentes de energía superficial tras tratar el polipropileno con diferentes dispositivos de generación de plasma frío atmosférico.

Si se considera un nivel de significación del 95%, la modificación de los valores de cada componente de energía superficial es significativa cuando el p-valor es menor de 0.05 (valores en color verde). Por tanto, encontramos que, en el caso de todos los polímeros, su componente polar incrementa significativamente al ser tratados con plasma y, además, también es notable la eficacia del tratamiento con un plasma y con otro. Concretamente, teniendo en cuenta los gráficos de las ilustraciones 4-27 a 4-29, el tratamiento con PlasmAction Med resulta más efectivo en el incremento de la componente polar de la energía superficial que el tratamiento con PiezoBrush PZ3.

En cuanto a la componente dispersiva, se puede considerar que se mantiene constante en el caso del polietileno, mientras que aumenta al tratar el polipropileno con PiezoBrush PZ3. No obstante, el p-valor en este caso presenta un valor mayor al resto de p-valores asociados a cambios significativos que se han obtenido. Esto, sumado a la interpretación del gráfico de la ilustración 4-29, lleva a concluir que el cambio no es tan notable como ocurre en el caso de la componente polar, y que la componente dispersiva del polipropileno se mantiene también aproximadamente constante.

En cambio, en el caso del policarbonato, sí se produce una disminución significativa de la componente dispersiva al recibir este material el tratamiento de los diferentes plasmas, siendo de nuevo el cambio más notable el asociado al tratamiento con PlasmAction Med. Esto puede deberse a una disminución de enlaces C-H y C-C en la composición química del policarbonato, lo cual es habitual al tratar el material con plasma atmosférico [54]. Estos son grupos no polares, cuya presencia, por tanto, contribuye únicamente al incremento de la componente dispersiva de la energía. Al tratar con plasma, se produce la rotura de este tipo de enlaces covalentes, dando lugar a los radicales libres que propician la aparición de grupos polares tras tener lugar reacciones de oxidación. Este fenómeno implica que la componente dispersiva puede mantenerse invariable o bien, en este caso, disminuir.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos tras la realización de los diferentes ensayos de caracterización sirven de base para extraer diferentes conclusiones relativas a los objetivos del presente proyecto.

En primer lugar, los ensayos de caracterización mecánica y de determinación de la energía superficial demuestran que el tratamiento superficial de los polímeros con plasma atmosférico resulta efectivo en la mejora de sus propiedades adhesivas. El polietileno y el polipropileno muestran una mayor resistencia en los ensayos de cizalla por tracción, mientras que, en el caso del policarbonato, los resultados obtenidos no son concluyentes debido a la rotura del sustrato en las probetas adheridas con Araldite 2021-1 y a posibles defectos generados durante la preparación de las probetas adheridas con Loctite AA330.

Sí que se observan, en los tres polímeros, niveles más elevados de energía superficial y, por tanto, mayor humectabilidad, tras haber recibido el tratamiento de plasma. Concretamente, ha sido posible demostrar, a través de un incremento de la componente polar de la energía superficial, cómo el tratamiento con plasma atmosférico provoca la generación de grupos funcionales polares en la superficie de los polímeros que incrementan la afinidad química entre los sustratos y el adhesivo.

Estos dos ensayos demuestran también que, en el caso de los tres polímeros, la mejora de las propiedades adhesivas de los materiales tratados es más notable al emplear el dispositivo PlasmAction Med de generación de plasma, en comparación con el dispositivo PiezoBrush PZ3. Además, el ensayo de cizalla por tracción ha permitido comprobar que el uso del adhesivo Araldite 2021-1 ofrece mejores resultados que el uso de Loctite AA330. Se puede considerar, por tanto, que la aplicación del primero es más recomendable en la adhesión de materiales poliméricos.

En cuanto a la caracterización morfológica, se deduce que el tratamiento provoca el llamado efecto ‘etching’ en los polímeros tratados, produciéndose modificaciones localizadas en la

superficie de los mismos que, a pesar de incrementar la rugosidad lineal, no alteran significativamente la rugosidad a nivel superficial, pues su incremento se ve contrarrestado por el efecto abrasivo que el tratamiento con plasma genera sobre la superficie de los sustratos.

Por otra parte, los ensayos de espectrofotometría permiten demostrar la aparición de transiciones energéticas en la superficie de los polímeros tratados como resultado de su interacción con un gas atmosférico energizado. Se concluye que el empleo del dispositivo PlasmAction Med de generación de plasma causa la suficiente energización del aire como para que este se ionice, lo que provoca alteraciones más notables en los espectros analizados, relacionado a una mayor efectividad en la mejora de la capacidad adhesiva. En ambos casos, predominan especies oxigenadas y nitrogenadas propias de plasmas atmosféricos. Estas especies, no obstante, se ven alteradas por la aplicación del plasma sobre una superficie polimérica en la que se producen ciertas reacciones y alteraciones fisicoquímicas.

El análisis por espectroscopía FTIR, por otra parte, permite determinar qué especies se generan, de manera duradera, en dicha superficie polimérica tras haber finalizado el tratamiento con plasma frío atmosférico. El efecto que este tipo de tratamiento tiene sobre el polietileno y el polipropileno es muy similar, al ser ambos materiales poliolefinas, a diferencia del policarbonato, que experimenta alteraciones diferentes. En general, se observa la generación de grupos funcionales polares en la superficie de los materiales, siendo la alteración de los diferentes espectros más notable y significativa en el caso de emplear el dispositivo PiezoBrush PZ3.

Se concluye, finalmente, que el uso de plasma frío atmosférico resulta una alternativa eficiente, segura y respetuosa con las propiedades de los polímeros tratados a otro tipo de plasma térmicos cuyo uso se encuentra más extendido actualmente en la industria. En concreto, entre los dispositivos de generación de plasma y los adhesivos acrílicos empleados en el presente proyecto, el tratamiento con PlasmAction Med y la adhesión con Araldite 2021-1 resulta la opción más efectiva en la mejora de la calidad de las uniones adhesivas de policarbonato, polietileno y polipropileno.

Finalmente, la tabla 16 muestra de manera más visual las conclusiones relativas a cada uno de los ensayos de caracterización realizados a lo largo de este proyecto.

Ensayo de cizalla a tracción

- El empleo del dispositivo PlasmAction Med es significativamente más efectivo en el incremento de la resistencia a tracción de las uniones adhesivas.
- Los resultados no son realistas en el caso del policarbonato debido a la rotura del sustrato.
- El uso del adhesivo acrílico bicomponente Araldite 2021-1 conlleva en general resultados más satisfactorios que el uso de Loctite AA330.
- Se ha logrado un incremento máximo de la resistencia de la unión adhesiva en el caso del polipropileno tratado con PlasmAction Med y adherido con Araldite 2021-1. La tensión de rotura de la unión resulta 70 veces mayor que en el caso de las probetas de control. Esta mejora se refleja, además, en un cambio del tipo de fallo, que pasa de ser adhesivo a cohesivo.

Ensayo de microscopía optodigital

- No ha sido posible realizar el ensayo para el caso del policarbonato debido a su transparencia.
- A nivel lineal, tiene lugar el fenómeno de ‘etching’, que provoca la aparición de marcas de aspecto poroso y un incremento de la rugosidad lineal. Este incremento es más significativo tras emplear el dispositivo PlasmAction Med, aunque se observa con mayor claridad en las imágenes correspondientes al dispositivo PiezoBrush PZ3.
- A nivel superficial se observa un efecto abrasivo del tratamiento, que contrarresta el incremento de la rugosidad superficial, aunque sin diferencias significativas entre los dos dispositivos de generación de plasma utilizados.

Ensayo de espectrofotometría UV-VIS
• Las alteraciones más notables producidas en los espectros analizados se observan al emplear el dispositivo PlasmAction Med. Estos demuestran la ionización de especies como N₂ y O₂. • En general, se puede comprobar que la aplicación de los diferentes tipos de plasma sobre los tres polímeros provoca transiciones energéticas en su superficie, prueba de la interacción entre su superficie y una atmósfera energizada.
Ensayo de espectroscopía FTIR
• En este caso, es el empleo del dispositivo PiezoBrush PZ3 el que, en general, provoca cambios más significativos en los espectros FTIR obtenidos. • Las alteraciones observadas sugieren la formación de grupos funcionales polares en la superficie de la mayoría de los polímeros estudiados tras recibir el tratamiento de plasma.
Ensayo de determinación de la energía superficial
• Se observa un incremento significativo de la componente polar de la energía de todos los polímeros estudiados al ser tratados con plasma. • Este aumento de la componente polar conlleva un incremento de la energía superficial total en los tres casos y, por tanto, de la humectabilidad de los polímeros tratados. • El valor de la componente dispersiva se mantiene aproximadamente constante en el caso del polietileno y el propileno, y disminuye significativamente al tratar el policarbonato.

Tabla 16: Conclusiones del presente proyecto en lo relativo a cada ensayo de caracterización realizado

Capítulo 6. FUTUROS DESARROLLOS

Existen ciertos aspectos de mejora que podrían implementarse en la realización de futuros proyectos e investigaciones, con el fin de incrementar la fiabilidad estadística de los resultados obtenidos y analizar determinados aspectos con un mayor nivel de profundidad y de rigor científico.

Una de las mejoras más relevantes del presente proyecto sería la automatización del tratamiento superficial mediante el uso de un brazo robótico programable, por ejemplo. Esto garantizaría que las condiciones en las que el plasma es aplicado fueran homogéneas y controladas, ajustando con mayor precisión parámetros como la velocidad, la distancia y el recorrido del tratamiento. Una mayor uniformidad probablemente permita obtener resultados más precisos, con menor dispersión y, por tanto, con un menor error cuadrático medio asociado.

De igual modo, sería conveniente cortar las probetas de polímeros manteniendo películas protectoras que se retiraran previamente a la realización de los ensayos. Esta medida minimizaría el número de defectos superficiales ocasionados durante su manipulación, como las rayaduras, que afectan negativamente a los ensayos de caracterización morfológica y fisicoquímica.

Por otra parte, convendría analizar las posibles diferencias técnicas de los dispositivos de generación de plasma empleados, en especial su potencia. En el caso de que fueran muy significativas, resultaría interesante determinar una correlación entre la potencia de cada dispositivo y el tiempo de aplicación necesario para causar efectos equivalentes al empleo de otros dispositivos. De esta manera, la comparación entre la eficacia del tratamiento utilizando los distintos dispositivos resultaría más clara y objetiva.

Sería de especial interés, por otro lado, estudiar el motivo por el cual, a pesar de producirse la rotura del policarbonato en todos los ensayos de caracterización mecánica en los que se ha empleado Araldite 2021-1, se observa un incremento de la resistencia a cizalla de la unión

adhesiva. Sería recomendable aumentar el número de muestras ensayadas de forma que la dispersión de los resultados obtenidos en el ensayo fuera menor. En caso de obtenerse aún resultados no concluyentes, podrían realizarse ensayos de tracción pura sobre probetas de policarbonato tratadas con plasma, con el objetivo de comprobar si el tratamiento afecta únicamente a sus propiedades superficiales o también a las propiedades intrínsecas del material.

Además, sería recomendable realizar también nuevos ensayos de espectrofotometría, con el fin de poder identificar la transición energética correspondiente al pico de longitud de onda 636.4 nm observado en todos los espectros asociados al tratamiento con PlasmAction Med. El análisis de su comportamiento en diferentes condiciones experimentales podría facilitar su determinación .

Por último, no ha sido posible realizar ensayos de caracterización de probetas tratadas con un tercer plasma atmosférico de tipo térmico, lo cual sería de gran interés para comparar experimentalmente la efectividad de los plasmas térmicos y no térmicos.

Tampoco ha sido posible realizar el ensayo de microscopía optodigital en las probetas de policarbonato por ser estas transparentes. De cara a futuros estudios, se propone recubrirlas con una capa de oro, lo suficientemente delgada para aportar color a las muestras, pero sin alterar los valores reales de rugosidad de las probetas.

Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] AENOR. “Adhesivos. Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados”. UNE-EN 1465, 2009.
- [2] J. C. del Real, S. L. de Armentia, E. Paz, H. Handwerker y F. Debor, “Biomedical adhesives: Qualification, specification, quality control, and risk mitigation” en *Advances in Structural Adhesive Bonding*. 1.^a ed., D. D. Banea, Ed. Cambridge, Reino Unido: Elsevier, 2023, cap. 27, pp. 877–905. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91214-3.00002-8>
- [3] S. Ebnesajjad. *Adhesives Technology Handbook*. 3.^a ed. Oxford, Reino Unido: William Andrew, 2015.
- [4] L. F. M. da Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams, “Introduction to Adhesive Bonding Technology,” in *Handbook of Adhesion Technology*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1–7. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2_1
- [5] A. Al-kawaz. “Theories of Adhesion”. *Paints and adhesives*. 2017.
- [6] P. Sundriyal, M. Pandey y S. Bhattacharya. “Plasma-assisted surface alteration of industrial polymers for improved adhesive bonding”. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 101, pp. 1–18, Apr. 2020. Internet: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102626>
- [7] A. J. Motheo y L. D. Bisanha. "Adhesion of Polyaniline on Metallic Surfaces". *Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers*, IntechOpen, 2012. Internet: <https://www.intechopen.com>

- [8] E. Dinte y B. Sylvester. "Adhesives: Applications and Recent Advances". *Applied Adhesive Bonding in Science and Technology*, IntechOpen, 2016. Internet: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71854>
- [9] M. A. Torres. "Evaluación de adhesivos sensibles a la presión". Caso de estudio. Especialización en Química Aplicada, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, 2009.
- [10] Y. Ohkubo, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, "Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE)," *Journal of Adhesion*, vol. 96, no. 8, pp. 776–796, Jun. 2020, DOI: <https://doi.org/10.1080/00218464.2018.1512859>
- [11] Y. Qiao et al. "Plasma treatment on both adhesive tape and adherends for significantly enhanced CFRTTP-related adhesive joints." *Applied Surface Science*. vol. 649, Mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159092>
- [12] S. Ebnesajjad y C. F. Ebnesajjad. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. Weinheim, Germany: William Andrew, 2014
- [13] F. Moroni, F. Musiari, C. Sciancalepore y M. Messori. "Influence of atmospheric pressure plasma process parameters on the mechanical behavior of thermoplastic joints". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 102, Art. 102650, 2020.
- [14] R. R. Khanikar y H. Bailung. "Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Biomedical Application" en *Plasma Science and Technology*, IntechOpen, 2021. Disponible en: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.98895>
- [15] H. Oguzlu, A. Baldelli, X. Mohammadi, A. Kong, M. Bacca, and A. Pratap-Singh. "Cold Plasma for the Modification of the Surface Roughness of

- Microparticles.” *ACS Omega*, vol. 9, no. 33, pp. 35634–35644, Aug. 2024, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03787>
- [16] Relyon Plasma. "Dielectric Barrier Discharge (DBD)". *Relyon Plasma Glossary*. Internet: <https://www.relyon-plasma.com/glossary/dielectric-barrier-discharge/?lang=en> [2025].
- [17] R. Múgica-Vidal, J. Mercadal-Guillén, E. Sainz-García y F. Alba-Elías. "Atmospheric-pressure plasma treatments of NBR for the improvement of adhesion in footwear applications". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 108, Art. 102865, 2021.
- [18] S.A. Hafad et al. "Mechanical properties study of polycarbonate and other thermoplastic polymers". *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1973, Art. 012001, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012001>
- [19] Y. Xu y W. Zhang. Mechanical Properties of Polycarbonate. Experiment and Modeling for Aeronautical and Aerospace Applications. ISTE Press Ltd - Elsevier, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2019-0-02488-0>
- [20] H. A. Maddah. "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review.” *American Journal of Polymer Science*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016, DOI: <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- [21] Henkel Adhesives. "LOCTITE AA 330: Adhesivo estructural sin mezclado". Hoja técnica en español. Henkel, s. f., 2022.
- [22] Huntsman Advanced Materials. "Araldite 2021-1. Two component toughened methacrylate adhesive system". Hoja técnica. 2016.
- [23] Huntsman Advanced Materials. "Ficha de datos de seguridad - ARALDITE® 2021-1 A". Versión 1.2, 2023. Internet: <https://www.huntsman.com> [2025].

- [24] Relyon Plasma GmbH. "Piezobrush® PZ3". Internet: <https://www.relyon-plasma.com/piezobrush-pz3/?lang=en&v=12470fe406d4> [2025].
- [25] Relyon plasma GmbH. Produktflyer PiezoBrush PZ3: Effective Plasma Handheld Device. Regensburg, Alemania, 2023.
- [26] Relyon plasma GmbH. "Manual de instrucciones de la unidad manual PiezoBrush PZ3". 2024. Internet: <https://www.relyon-plasma.com> [2025].
- [27] MedicalPlasmas. "Plasmaction-MED: Aplicaciones biomédicas del plasma frío" Internet: <https://medicalplasmas.com/plasmaction-med/> [2025].
- [28] L. Koban et al. "Demonstration of the high efficiency of reactive oxygen and nitrogen species (RONS) in the treatment of chronic wounds" en *Experimental Dermatology*, vol. 19, no. 8, pp. e19–e27, Aug. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0625.2010.01011.x>
- [29] T. P. Thompson et al. "Biomedical Application of Cold Plasma: Navigating Through Plasma Types and Devices by Antimicrobial Effectiveness and Tissue Tolerance". *Advanced Therapeutics*. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/adtp.202400339>
- [30] J. C. del Real. "Durabilidad de uniones adhesivas de aluminio con adhesivos acrílicos tenaces empleando tratamientos superficiales medioambientalmente responsables". Tesis Doctoral. Universidad Pontificia Comillas. 2024.
- [31] Ibertest. "Máquinas de ensayo de materiales electromecánicas – Serie EUROTEST."
- Internet: <https://www.ibertest.es/en/products/electromechanical-material-testing-machine-eurotest-series/> [2025].
- [32] AENOR. "Adhesivos. Designación de los principales modelos de rotura". UNE-EN ISO 10365, 2022.

- [33] IBM. "IBM SPSS Statistics. IBM España." Internet: <https://www.ibm.com/es-es/products/spss-statistics> [2025].
- [34] Evident Scientific. "Microscopio digital DSX1000." Internet: <https://evidentscientific.com/es/products/digital/dsx1000> [Consulta: 2025].
- [35] AENOR. "Especificación geométrica de producto (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de la calidad superficial." UNE-EN ISO 21920-2, 2023.
- [36] AENOR. "Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Área. Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de calidad superficial." UNE-EN ISO 25178-2, 2023.
- [37] Edmund Optics. "UV Enhanced Smart CCD Spectrometer." Internet: <https://www.edmundoptics.com/p/uv-enhanced-smart-ccd-spectrometer-recertified-05-p/39500/> [Consulta: 2025].
- [38] Metrohm AG. "Equipamiento de laboratorio y accesorios. Software BWSpec." Internet: https://www.metrohm.com/es_es/products/b/wt-8/bwt-810000044.html [Consulta: 2025].
- [39] V. A. Escobar et al. "FTIR – An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials" en *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. IntechOpen, 2012. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/ftir-an-essential-characterization-technique-for-polymeric-materials>
- [40] JASCO Corporation. FT/IR-4000/6000 Series FT-IR Spectrometers – Model FT/IR-4600/4700/6600/6700/6800. Technical brochure, Tokyo, Japón, 2013.

- [41] P. Veronese. "Desarrollo y fabricación de un goniómetro óptico para la medida del ángulo de contacto y de la energía superficial de sustratos". Trabajo de fin de grado. Universidad Pontificia Comillas. 2022
- [42] O. Myronyuk, D. Baklan, A. M. Rodin, E. Vanagas y Z. Yong. "Owens–Wendt Characterization of Femtosecond-Laser-Textured Hydrophobic Aluminum Surfaces". *Coatings*, vol. 13, art. 1104, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13061104>
- [43] N. Nagy. "Determination of solid-liquid adhesion work on flat surfaces in a direct and absolute manner". *Scientific Reports*, vol. 14, art. 29991, 2024. Disponible en: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-81710-6>
- [44] D. K. Owens y R. C. Wendt. "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, pp. 1741–1747, 1969.
- [45] AccuDyne Test. "Surface Tension Components and Molecular Weight of Selected Liquids".
Internet: https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html [2025].
- [46] U. Cvelbar, S. Pejovnik, M. Mozetič y A. Zalar. "Increased surface roughness by oxygen plasma treatment of graphite/polymer composite". *Applied Surface Science*, vol. 210, pp. 255–261, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01286-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01286-2)
- [47] C. Larosa, N. Patra, M. Salerno, L. Mikac, R. Merijs Meri y M. Ivanda. "Preparation and characterization of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites". *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, pp. 2026–2031, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.203>
- [48] J. Jiang et al. "Design and Application of Highly Efficient Flame Retardants for Polycarbonate Combining the Advantages of Cyclotriphosphazene and

- Silicone Oil". *Polymers*, vol. 11, no. 7, art. 1155, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11071155>
- [49] N. Encinas. "Síntesis y caracterización de recubrimientos superficiales obtenidos por tratamiento con plasma atmosférico". Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. 2012.
- [50] Universidad de Granada. "Tablas de espectros IR: Espectroscopía infrarroja de compuestos orgánicos".
Internet: https://www.ugr.es/~quiorred/lab/tablas_espec/ir.htm [2025].
- [51] V. Fombuena-Borràs, T. Boronat-Vitoria, O. Fenollar-Gimeno, L. Sánchez-Nácher y D. García-Sanoguera, "Optimización del tratamiento por plasma atmosférico sobre láminas de polietileno de baja densidad (LDPE)". *Dyna*, vol. 87, no. 5, pp. 549–557, Sep. 2012, DOI: <https://doi.org/10.6036/4675>
- [52] R. Avcı, U. G. Çakıcı, B. Çetinkaya y M. F. Öktem. "Effect of atmospheric plasma treatment and wet blast on adhesion characteristics of carbon fiber reinforced LM-PAEK thermoplastic composites". *Composites Part B: Engineering*, vol. 278, art. 111394, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111394>
- [53] C. Riccardi et al. "Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment". *Applied Surface Science*, vol. 211, pp. 386–397, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00265-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00265-4)
- [54] A. Qureshi et al. "Surface modification of polycarbonate by plasma treatment". *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 208, p. 012108, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/208/1/012108>

ANEXO I

PROGRAMAS DESARROLLADOS EN LENGUAJE PYTHON

Programa en lenguaje Python para determinar la energía superficial de un sustrato a partir de los datos de ángulo de contacto de una gota de agua, diyodometano y etilenglicol sobre su superficie. Datos introducidos por el usuario.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
# Programa para determinar la energía superficial de una muestra

# Importación de librerías y de función fsolve
import numpy as np
from scipy.stats import t

# Base de datos (valores de energía dispersiva y polar respectivamente del
agua(1), del diyodometano(2) y del etilenglicol(3))
liq_data = {1: (21.9, 51), 2: (50.8, 0), 3: (29, 19)}
# Número de líquidos empleados
n = 3

# Datos del primer líquido
while(True):
    liq1 = int(input("\nIntroduzca el número correspondiente según el líquido
empleado en el PRIMER experimento: \n1. Agua\n2. Diyodometano\n3.
Etilenglicol\n"))
    if(liq1<1 or liq1>3):
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        liq1d, liq1p = liq_data.get(liq1, (0, 0))
        break

while(True):
    angl = float(input("\nIntroduzca el valor del ángulo de contacto (en grados)
del PRIMER experimento:\n"))
    if(angl<0 or angl>180):
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        break

# Datos del segundo líquido
while(True):
    liq2 = int(input("\nIntroduzca el número correspondiente según el líquido
empleado en el SEGUNDO experimento: \n1. Agua\n2. Diyodometano\n3.
Etilenglicol\n"))
    if(liq2<1 or liq2>3):
```

```
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        liq2d, liq2p = liq_data.get(liq2, (0, 0))
        break
while(True):
    ang2 = float(input("\nIntroduzca el valor del ángulo de contacto (en grados)
del SEGUNDO experimento:\n"))
    if(ang2<0 or ang2>180):
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        break

# Datos del tercer líquido
while(True):
    liq3 = int(input("\nIntroduzca el número correspondiente según el líquido
empleado en el TERCER experimento: \n1. Agua\n2. Diyodometano\n3.
Etilenglicol\n"))
    if(liq3<1 or liq3>3):
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        liq3d, liq3p = liq_data.get(liq3, (0, 0))
        break
while(True):
    ang3 = float(input("\nIntroduzca el valor del ángulo de contacto (en grados)
del TERCER experimento:\n"))
    if(ang3<0 or ang3>180):
        print("\nERROR: Número no válido. Vuelva a introducirlo")
    else:
        break

# Comprobación de que los líquidos son diferentes
if(liq1==liq2 or liq2==liq3 or liq1==liq3):
    print("\nADVERTENCIA: Se han introducido líquidos repetidos. Para mejores
resultados, utilice líquidos diferentes.")

regresion_datos = [
    (liq_data.get(liq1, (0, 0)), ang1),
    (liq_data.get(liq2, (0, 0)), ang2),
    (liq_data.get(liq3, (0, 0)), ang3)
]

# Construcción de matrices para regresión lineal (Y = A*X1 + B*X2)
X = []
Y = []

for (cd, cp), ang in regresion_datos:
    Yi = (cd + cp) * (1 + np.cos(np.radians(ang)))
    Xi = [2 * np.sqrt(cd), 2 * np.sqrt(cp)]
    X.append(Xi)
    Y.append(Yi)

X = np.array(X)
Y = np.array(Y)
```

```
# Ajuste por mínimos cuadrados
coeficientes, RSS, rango, valsing = np.linalg.lstsq(X, Y, rcond=None)
A, B = coeficientes

# Obtención de componentes de energía superficial
susd = A ** 2
susp = B ** 2
sustot = susp + susd

# Cálculo del error cuadrático medio
ECM = np.sqrt(RSS/n)

# RESULTADOS
liq_asig = {1: 'Agua', 2: 'Diyodometano', 3: 'Etilenglicol'}
print(f"\nLíquido 1: {liq_asig[liq1]}. Ángulo: {ang1}°")
print(f"Líquido 2: {liq_asig[liq2]}. Ángulo: {ang2}°")
print(f"Líquido 3: {liq_asig[liq3]}. Ángulo: {ang3}°")
print(f"ECM: {ECM[0]: .4f}")
print(f"La energía superficial total del sustrato ensayado es: {sustot: .2f} mJ/m²")
print(f"La componente polar es: {susp:.2f} mJ/m²")
print(f"La componente dispersiva es: {susd:.2f} mJ/m²\n")
```

Programa en Python para determinar la energía superficial de un sustrato a partir de los datos de ángulo de contacto de agua, diyodometano y etilenglicol de una serie de muestras introducidos en forma de vector. Incluye la exportación de los resultados obtenidos a un archivo .csv.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
# Programa para determinar la energía superficial de múltiples muestras
import numpy as np
from scipy.stats import t
import csv

# Base de datos de líquidos (componentes dispersiva y polar respectivamente)
liq_data = {
    1: (21.9, 51),      # Agua
    2: (50.8, 0),      # Diyodometano
    3: (29, 19)        # Etilenglicol
}
# Número de líquidos empleados
n = 3

# Definición de los VALORES DE ENTRADA (vectores con los ángulos y con el número
de líquido correspondiente)
# Lista de valores de los ángulos del líquido 1 en grados (agua)
ang1_list = [22.8, 25.6, 25.3, 23.7, 29.2, 29.8, 28.3, 27.0, 24.7, 26.2, 30.7,
34.9, 32.1, 32.1, 37.5]
liq1_list = np.full(len(ang1_list),1)

# Lista de valores de los ángulos del líquido 2 en grados (diyodometano)
ang2_list = [35.45, 30.25, 39.75, 35.8, 34.65, 47.1, 44.05, 46.1, 42.1, 40,
37.75, 54.2, 42.9, 38.25, 35]
liq2_list = np.full(len(ang2_list),2)

# Lista de valores de los ángulos del líquido 3 en grados (etilenglicol)
ang3_list = [22.3, 21.5, 17.6, 20.2, 21.75, 19.05, 15.6, 18.5, 18.8, 19.75,
21.95, 24.45, 24.95, 27.85, 24.4]
liq3_list = np.full(len(ang3_list),3)

# Comprobación de que todos los vectores tienen la misma longitud
if not (len(liq1_list) == len(ang1_list) == len(liq2_list) == len(ang2_list)):
    raise ValueError("Todos los vectores deben tener la misma longitud")

# CONFIGURACIÓN AUTOMÁTICA
resultados = []
# Iteración automática sobre los datos
for i in range(len(ang1_list)):
    liq1 = liq1_list[i]
    ang1 = ang1_list[i]
    liq2 = liq2_list[i]
    ang2 = ang2_list[i]
    liq3 = liq3_list[i]
```

```
ang3 = ang3_list[i]

# Validaciones básicas
if(ang1<0 or ang1>180):
    print(f"\n--- Resultado de la iteración {i+1} ---")
    print(f"ERROR. Valor de ángulo del primer experimento no válido")
    continue
if(ang2<0 or ang2>180):
    print(f"\n--- Resultado de la iteración {i+1} ---")
    print(f"ERROR. Valor de ángulo del segundo experimento no válido")
    continue
if(ang3<0 or ang3>180):
    print(f"\n--- Resultado de la iteración {i+1} ---")
    print(f"ERROR. Valor de ángulo del tercer experimento no válido")
    continue

regresion_datos = [
    (liq_data.get(liq1, (0, 0)), ang1),
    (liq_data.get(liq2, (0, 0)), ang2),
    (liq_data.get(liq3, (0, 0)), ang3)
]

# Construcción de matrices para regresión lineal ( $Y = A \cdot X_1 + B \cdot X_2$ )
X = []
Y = []

for (cd, cp), ang in regresion_datos:
    Yi = (cd + cp) * (1 + np.cos(np.radians(ang)))
    Xi = [2 * np.sqrt(cd), 2 * np.sqrt(cp)]
    X.append(Xi)
    Y.append(Yi)

X = np.array(X)
Y = np.array(Y)

# Ajuste por mínimos cuadrados
coeficientes, RSS, rango, valsing = np.linalg.lstsq(X, Y, rcond=None)
A, B = coeficientes

# Obtención de componentes de energía superficial
susd = A ** 2
susp = B ** 2
sustot = susp + susd

# Cálculo del error cuadrático medio
ECM = np.sqrt(RSS/n)

#Almacenamiento de los resultados en una matriz
resultados.append([i+1,ang1,ang2,ang3,sustot,susp,susd,ECM[0]])

# EXPORTACIÓN DE LOS RESULTADOS A CSV
nombre = input("\nPor favor, introduce el nombre del archivo .csv generado
(ejemplo: Resultados_ensayo):")
```

```
ubicacion = input("\nPor favor, introduce la ubicación donde quieres almacenar el
archivo .csv generado (ejemplo: C:\\Usuarios\\User\\Documentos):")
nombre_archivo = ubicacion + "\\\" + nombre + ".csv"
try:
    with open(nombre_archivo, mode='w', newline='', encoding='utf-8') as archivo:
        writer = csv.writer(archivo)
        writer.writerow(["Ensayo n°:", "Ángulo agua (°)", "Ángulo diyodometano
(°)", "Ángulo etilenglicol (°)", "Energía total (mJ/m²)", "Componente polar
(mJ/m²)", "Componente dispersiva (mJ/m²)", "ECM"])
        writer.writerows(resultados)
    print(f"\nArchivo exportado exitosamente como: {nombre}\n")
except Exception as e:
    print(f"\nError al exportar el archivo: {e}\n")
```

ANEXO II

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS ANOVA DEL ENSAYO DE CIZALLA POR TRACCIÓN DE LOS POLÍMEROS TRATADOS

Pruebas post hoc							
Comparaciones múltiples							
Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Araldite	1,00	2,00	-1,25700*	,36299	,012	-2,2421	-,2719
		3,00	-4,31767*	,43626	<,001	-5,5016	-3,1338
	2,00	1,00	1,25700*	,36299	,012	,2719	2,2421
		3,00	-3,06067*	,48399	<,001	-4,3741	-1,7472
	3,00	1,00	4,31767*	,43626	<,001	3,1338	5,5016
		2,00	3,06067*	,48399	<,001	1,7472	4,3741
Loctite	1,00	2,00	,23800	,08451	,054	-,0041	,4801
		3,00	,33267*	,09759	,021	,0531	,6122
	2,00	1,00	-,23800	,08451	,054	-,4801	,0041
		3,00	,09467	,09759	,638	-,1849	,3742
	3,00	1,00	-,33267*	,09759	,021	-,6122	-,0531
		2,00	-,09467	,09759	,638	-,3742	,1849

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración II-1: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para policarbonato

Pruebas post hoc							
Comparaciones múltiples							
Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Araldite	1,00	2,00	-,89700*	,09912	<,001	-1,1862	-,6078
		3,00	-,97500*	,09912	<,001	-1,2642	-,6858
	2,00	1,00	,89700*	,09912	<,001	,6078	1,1862
		3,00	-,07800	,07493	,600	-,2966	,1406
	3,00	1,00	,97500*	,09912	<,001	,6858	1,2642
		2,00	,07800	,07493	,600	-,1406	,2966
Loctite	1,00	2,00	-,19800	,14065	,400	-,5901	,1941
		3,00	-,60800*	,14065	,004	-1,0001	-,2159
	2,00	1,00	,19800	,14065	,400	-,1941	,5901
		3,00	-,41000*	,14065	,040	-,8021	-,0179
	3,00	1,00	,60800*	,14065	,004	,2159	1,0001
		2,00	,41000*	,14065	,040	,0179	,8021

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración II-2: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polietileno

Pruebas post hoc

Comparaciones múltiples

Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
Araldite	1,00	2,00	-,76300*	,14811	,001	-1,1810	-,3450
		3,00	-1,04700*	,14811	<,001	-1,4650	-,6290
	2,00	1,00	,76300*	,14811	,001	,3450	1,1810
		3,00	-,28400	,13964	,173	-,6781	,1101
	3,00	1,00	1,04700*	,14811	<,001	,6290	1,4650
		2,00	,28400	,13964	,173	-,1101	,6781
Loctite	1,00	2,00	-,09850	,14939	,808	-,5201	,3231
		3,00	-,42000*	,14084	,038	-,8175	-,0225
	2,00	1,00	,09850	,14939	,808	-,3231	,5201
		3,00	-,32150	,14939	,145	-,7431	,1001
	3,00	1,00	,42000*	,14084	,038	,0225	,8175
		2,00	,32150	,14939	,145	-,1001	,7431

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración II-3: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polipropileno

ANEXO III

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE LOS POLÍMEROS TRATADOS.

Ensayo control nº	Ángulo agua (°)	Ángulo diyodometano (°)	Ángulo etilenglicol (°)	Energía total (mJ/m²)	Componente polar (mJ/m²)	Componente dispersiva (mJ/m²)	ECM
PC_1	71.7	28.2	44.0	47.37	4.57	42.80	4.65
PC_2	77.1	28.7	41.6	46.98	3.17	43.80	2.06
PC_3	80.6	22.8	43.1	48.10	1.93	46.17	1.57
PC_4	76.5	26.3	38.4	48.18	3.26	44.92	1.63
PC_5	73.3	26.2	38.6	48.55	4.14	44.41	2.80
PE_6	87.3	55.4	65.6	32.39	2.43	29.96	3.30
PE_7	79.0	53.8	60.0	35.18	4.80	30.37	4.54
PE_8	90.1	48.0	58.4	36.52	1.37	35.15	0.63
PE_9	90.0	53.0	60.3	34.09	1.78	32.31	0.75
PE_10	86.1	51.1	60.3	35.14	2.43	32.71	2.40
PP_11	97.1	59.7	66.5	29.89	0.96	28.93	0.48
PP_12	96.3	59.7	70.9	29.20	0.95	28.24	1.41
PP_13	95.3	63.4	63.0	28.91	1.72	27.19	1.56
PP_14	96.4	58.0	67.7	30.47	0.90	29.57	0.40
PP_15	94.5	57.8	64.8	31.06	1.26	29.81	0.09

Ilustración III-1: Resultados de determinación de energía superficial de probetas de control

Ensayo PiezoBrush PZ3 nº	Ángulo agua (°)	Ángulo diyodometano (°)	Ángulo etilenglicol (°)	Energía total (mJ/m²)	Componente polar (mJ/m²)	Componente dispersiva (mJ/m²)	ECM
PC_1	52.6	32.5	27.0	53.52	13.34	40.18	6.59
PC_2	56.6	36.7	41.6	49.12	11.53	37.59	8.28
PC_3	52.3	30.6	26.4	54.07	13.16	40.91	6.72
PC_4	60.8	38.1	34.1	48.79	10.46	38.33	5.02
PC_5	50.0	27.6	23.8	55.64	13.78	41.86	7.16
PE_6	48.2	47.9	47.0	48.51	17.55	30.97	11.09
PE_7	56.3	38.0	44.3	48.40	11.73	36.67	8.97
PE_8	54.4	48.7	42.4	47.00	15.21	31.79	7.95
PE_9	61.6	46.7	41.7	45.12	11.42	33.70	5.76
PE_10	61.5	42.9	37.3	46.86	10.91	35.94	5.08
PP_11	62.6	46.1	52.7	42.92	10.07	32.85	8.67
PP_12	49.4	51.2	55.4	45.68	17.14	28.54	12.98
PP_13	57.0	41.7	50.6	46.10	11.70	34.40	10.26
PP_14	51.3	45.7	49.0	47.42	15.32	32.10	11.06
PP_15	61.0	40.9	51.2	44.99	9.81	35.18	9.26

Ilustración III-2: Resultados de determinación de energía superficial de probetas tratadas con PiezoBrush

PZ3

Ensayo PlasmAction Med nº:	Ángulo agua (°)	Ángulo diyodometano (°)	Ángulo etilenglicol (°)	Energía total (mJ/m²)	Componente polar (mJ/m²)	Componente dispersiva (mJ/m²)	ECM
PC_1	22.8	35.5	22.3	62.64	26.18	36.46	12.17
PC_2	25.6	30.3	21.5	62.71	24.05	38.66	12.05
PC_3	25.3	39.8	17.6	61.98	26.88	35.09	10.78
PC_4	23.7	35.8	20.2	62.62	26.12	36.50	11.71
PC_5	29.2	34.7	21.8	61.13	23.88	37.25	11.13
PE_6	29.8	47.1	19.1	59.61	27.61	32.00	9.45
PE_7	28.3	44.1	15.6	60.77	27.29	33.48	9.63
PE_8	27.0	46.1	18.5	60.65	28.35	32.30	9.97
PE_9	24.7	42.1	18.8	61.73	27.77	33.96	10.79
PE_10	26.2	40.0	19.8	61.48	26.55	34.93	10.88
PP_11	30.7	37.8	22.0	60.24	24.15	36.09	10.62
PP_12	34.9	54.2	24.5	56.45	27.81	28.64	8.42
PP_13	32.1	42.9	25.0	58.72	24.96	33.76	10.33
PP_14	32.1	38.3	27.9	58.97	23.39	35.58	11.29
PP_15	37.5	35.0	24.4	58.24	20.58	37.65	9.84

Ilustración III-3: Resultados de determinación de energía superficial de probetas tratadas con PlasmAction
 Med

Comparaciones múltiples							
Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
Disp	1,00	2,00	7,63000*	,92703	<,001	5,0458	10,2142
		3,00	4,64600*	,92703	,001	2,0618	7,2302
	2,00	1,00	-7,63000*	,92703	<,001	-10,2142	-5,0458
		3,00	-2,98400*	,92703	,024	-5,5682	-,3998
	3,00	1,00	-4,64600*	,92703	,001	-7,2302	-2,0618
		2,00	2,98400*	,92703	,024	,3998	5,5682
Polar	1,00	2,00	-22,00800*	,80557	<,001	-24,2536	-19,7624
		3,00	-9,04000*	,80557	<,001	-11,2856	-6,7944
	2,00	1,00	22,00800*	,80557	<,001	19,7624	24,2536
		3,00	12,96800*	,80557	<,001	10,7224	15,2136
	3,00	1,00	9,04000*	,80557	<,001	6,7944	11,2856
		2,00	-12,96800*	,80557	<,001	-15,2136	-10,7224

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración III-4: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para policarbonato

Comparaciones múltiples

Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Disper	1,00	2,00	-1,71400	1,26458	,425	-5,2391	1,8111
		3,00	-1,23400	1,26458	,632	-4,7591	2,2911
	2,00	1,00	1,71400	1,26458	,425	-1,8111	5,2391
		3,00	,48000	1,26458	,931	-3,0451	4,0051
	3,00	1,00	1,23400	1,26458	,632	-2,2911	4,7591
		2,00	-,48000	1,26458	,931	-4,0051	3,0451
Polar	1,00	2,00	-10,80200*	1,18646	<,001	-14,1093	-7,4947
		3,00	-24,95200*	1,18646	<,001	-28,2593	-21,6447
	2,00	1,00	10,80200*	1,18646	<,001	7,4947	14,1093
		3,00	-14,15000*	1,18646	<,001	-17,4573	-10,8427
	3,00	1,00	24,95200*	1,18646	<,001	21,6447	28,2593
		2,00	14,15000*	1,18646	<,001	10,8427	17,4573

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración III-5: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polietileno

Pruebas post hoc

Comparaciones múltiples

Scheffe							
Variable dependiente	(I) Grupo	(J) Grupo	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Disper	1,00	2,00	-3,86600	1,62887	,099	-8,4066	,6746
		3,00	-5,59600*	1,62887	,016	-10,1366	-1,0554
	2,00	1,00	3,86600	1,62887	,099	-,6746	8,4066
		3,00	-1,73000	1,62887	,583	-6,2706	2,8106
	3,00	1,00	5,59600*	1,62887	,016	1,0554	10,1366
		2,00	1,73000	1,62887	,583	-2,8106	6,2706
Polar	1,00	2,00	-11,65240*	1,53439	<,001	-15,9296	-7,3752
		3,00	-23,02240*	1,53439	<,001	-27,2996	-18,7452
	2,00	1,00	11,65240*	1,53439	<,001	7,3752	15,9296
		3,00	-11,37000*	1,53439	<,001	-15,6472	-7,0928
	3,00	1,00	23,02240*	1,53439	<,001	18,7452	27,2996
		2,00	11,37000*	1,53439	<,001	7,0928	15,6472

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.

Ilustración III-6: Tabla de comparación múltiple de análisis ANOVA de un factor para polipropileno