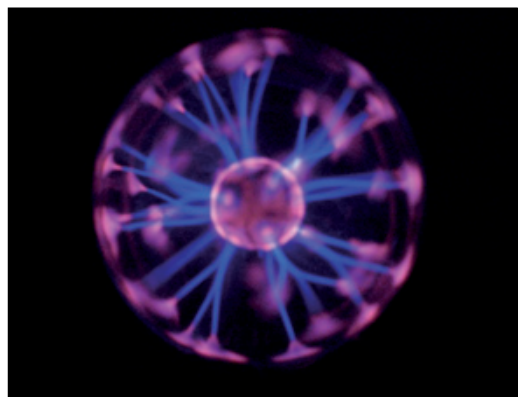


Optimización del tratamiento por plasma atmosférico sobre láminas de polietileno de baja densidad (LDPE)



Vicent Fombuena-Borràs
Teo Boronat-Vitoria
Octavio Fenollar-Gimeno
Lourdes Sánchez-Nácher
David García-Sanoguera

Ingeniero de Materiales
Dr. Ingeniero
Dr. Ingeniero
Dr. Ingeniero
Dr. Ingeniero

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALÈNCIA (UPV). Campus de Alcoi. Instituto de Tecnología de Materiales. Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n – 03801 Alacant. Tfno: +34 966 528433.
vifombor@upvnet.es

Recibido: 17/02/2012 • Aceptado: 04/06/2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4675>

OPTIMIZATION OF ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT OF LDPE SHEETS

ABSTRACT

- The vast majority of polymers and composites have low surface energy; this is due to the low presence of functional groups on their surface which results in low adhesive properties. In order to modify this intrinsic property chemical and physical processes are commonly used. These processes present disadvantages, such as the use of products harmful to the environment. An alternative to these processes is the use of plasma technology. The main objective of this study is the improvement of the adhesive properties of the low density polyethylene (LDPE). In order to achieve the target, atmospheric plasma pretreatment has been optimized in order to promote subsequent adhesion processes, as the ones needed in the toy industry or the application of dyes or printing on surfaces.

Plasma surface treatment is a clean process from the environmental viewpoint. This process does not emit any residue and it is easy to implement in an industrial process. Moreover the atmospheric plasma treatment is suitable to be applied in a large variety of materials even at high speeds when the treatment lasts less than a few seconds.

In the present study it is examined the physical and chemical processes that occur in the LDPE surface as function of speed rate and distance of treatment. An increase both of the polar groups on the surface and the roughness after the treatment may increase its adhesive properties. It has been analyzed the influence of the speed rate and the nozzle distance on the final results. The adhesive properties have been evaluated using the T-peel test. The results show that at low speeds rates and low nozzle/substrate distance there is a greater inclusion of polar molecules at the surface. Consequently the adhesion properties of LDPE are improved.

- **Key Words:** LDPE, atmospheric plasma, wettability, adhesion.

RESUMEN

La gran mayoría de polímeros poseen una baja energía superficial que, debido a la escasa presencia de grupos funcionales en su superficie, resulta en unas reducidas propiedades adhesivas. Normalmente se usan procesos químicos y físicos para modificar esta propiedad intrínseca. Dichos procesos tienen una serie de inconvenientes como el uso de productos nocivos para el medio ambiente. Una alternativa a dichos procesos es el uso de tecnologías de plasma. El principal objetivo de esta investigación es mejorar las propiedades adhesivas del polietileno de baja densidad (LDPE), optimizando un tratamiento previo por plasma atmosférico que favorecerá posteriores procesos adhesivos, como en la industria juguetera o la aplicación de tintes o artes gráficas sobre su superficie.

El tratamiento superficial con plasma es un proceso limpio desde el punto de vista medioambiental. Este proceso no emite ningún tipo de residuo y es de fácil implementación en un proceso industrial. Además, el tratamiento con plasma atmosférico permite la utilización sobre gran multitud de materiales y aplicarlo a grandes velocidades. En este caso el tratamiento dura menos de unos segundos.

En el presente estudio se analizan los procesos químicos y físicos que ocurren en la superficie del polímero de baja densidad (LDPE) en función de la velocidad y la distancia de tratamiento. Un incremento de los grupos polares en la superficie y de la rugosidad después del tratamiento puede incrementar sus propiedades adhesivas. Se analizan la influencia de la velocidad de tratamiento y de la distancia de tratamiento en los resultados finales. Las propiedades adhesivas son evaluadas por ensayos de pelado en "T". Los resultados muestran como a bajas velocidades y distancias de tratamiento, hay mayor inserción de moléculas polares en la superficie y se consigue mejorar las propiedades adhesivas del LDPE.

Palabras Clave: LDPE, plasma atmosférico, humectabilidad, adhesión.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se demandan materiales poliméricos para aplicaciones de alto grado tecnológico. Debido a la versatilidad, buen precio, facilidad de diseño, flexibilidad y densidad de las *poliolefinas*, éstas ocupan la gran mayoría del volumen de ventas de todos los materiales poliméricos. Las poliolefinas termoplásticas son los polímeros más comunes y más económicos. Anualmente se producen más de 113 millones de toneladas anualmente, con una proporción de crecimiento en torno al 4% anual. Una de esas poliolefinas es el polietileno de baja densidad (LDPE), debido a su excelente combinación de propiedades físicas y químicas y su reducido coste. Posee buenas propiedades resistentes, flexibilidad en el diseño, es fácilmente inyectable y posee buenas propiedades eléctrica [5-7].

No obstante, las poliolefinas y, en concreto, el LDPE presenta ciertas limitaciones en aplicaciones industriales donde se requiera de una buena adhesión, como son las uniones a otros materiales o uniones LDPE-LDPE. Las uniones adhesivas de LDPE se pueden encontrar en múltiples sectores, donde se requiera una unión con un reparto uniforme de los esfuerzos mecánicos sobre toda la superficie e una reducción de coste, ya que permite el uso de materiales más ligeros y la eliminación de operaciones de soldado, atornillado, etc. y en uniones, donde se requiera una correcta estanqueidad y buen acabado estético, ya que normalmente la unión adhesiva debe ser invisible.

Las bajas propiedades adhesivas del LDPE son debidas a su estructura química, la cual proporciona una elevada apolaridad y una baja humectabilidad que repercute en problemas en procesos donde se requiera una correcta adhesión o impresión sobre el LDPE [8].

Durante las últimas décadas ha habido un creciente interés por los procesos industriales de modificaciones de superficies de sólidos. Se han estudiado técnicas que usan tecnologías químicas, térmicas o eléctricas [1-3]. Este creciente interés se debe al intento de conseguir una modificación química y física del material, lo cual afectará a sus comportamientos

en aplicaciones y en servicio, sin modificar intrínsecamente el material tratado. Uno de los procesos que ha contado con mayor interés durante los últimos años, son los tratamientos con tecnologías de plasma. Con este tipo de tratamientos se consigue una modificación superficial, además de no emitir ningún contaminante ni sustancia nociva para el medio ambiente. Entre otros, se trata de un proceso fácilmente adaptable a cualquier proceso industrial, debido a su facilidad y rapidez de uso [4].

Por lo tanto, es necesario un tratamiento superficial para reducir la apolaridad intrínseca del LDPE. Se ha demostrado que el tratamiento con plasma atmosférico incrementa la polaridad de materiales poliméricos y, consecuentemente, sus propiedades adhesivas. Se caracteriza por poder ser aplicado en un proceso en continuo, lo que aumenta considerablemente el interés industrial en dicho proceso. Además, se caracteriza por ionizar las especies presentes en el gas, en este caso aire, las cuales son bombardeadas sobre la superficie del polímero, dando lugar a la formación de radicales libre [9-11]. Estos radicales libres, unidos al microarraqe de material producido en la superficie del polímero ejercen de puentes químicos y físicos, los cuales facilitan un proceso adhesivo.

En el presente estudio se ha utilizado un sistema de plasma atmosférico y para simular posibles aplicaciones industriales se han evaluado dos parámetros: la velocidad de tratamiento de las muestras y la distancia existente entre la tobera y la muestra. Posteriormente se han evaluado los cambios químicos y físicos llevados a cabo en diversas condiciones de velocidad-distancia. Comentar que una posible disminución del ángulo de contacto de los líquidos sobre el sustrato

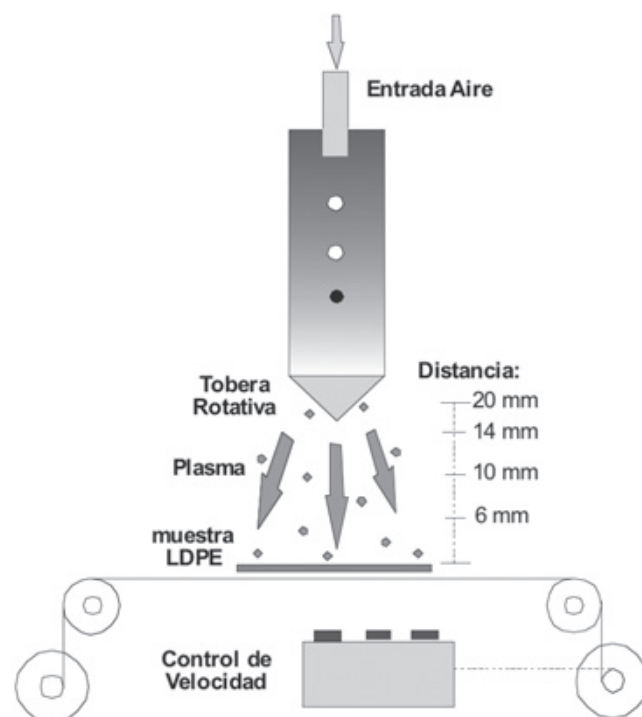


Fig. 1: Esquema de funcionamiento de tratamiento de plasma atmosférico

es consecuencia de una mayor humectabilidad y, como consecuencia, una mayor energía superficial lo que facilita procesos de impregnación o adhesión.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. MÉTODO DE ENSAYO

El equipo generador de plasma utilizado opera a 50/60 Hz, 230 V y 16 A. El equipo ha sido suministrado por la empresa *Plasmatreat GmbH*, mod. FG 3001 (*Steinhagen*, Alemania). Todas las muestras han sido tratadas con el equipo de plasma atmosférico a diferentes “distancias de tratamiento”, que es la distancia entre la tobera generadora de plasma y la propia muestra de LDPE (6, 10, 14 y 20 mm), y con una “velocidad de tratamiento”, que es la velocidad a la cual pasa el sustrato bajo la acción del plasma, entre 100 y 1000 mm/s. El esquema de funcionamiento del equipo de plasma atmosférico se muestra en la Figura 1.

La humectabilidad de las muestras ha sido medida con un goniómetro *Easydrop Standard*, mod. FM 40 (*KRÜSS GmbH Instruments*, Hamburg, Alemania). El ángulo de contacto estático es aquel que forma una gota de un líquido sobre un sustrato impermeable, en este caso el sustrato de LDPE. Los cuatro líquidos se depositan sobre el sustrato de LDPE mediante una jeringa. Este ángulo es medido 5 minutos después del tratamiento con plasma atmosférico. El error máximo en la medida del ángulo de contacto no debe exceder $\pm 3\%$. Las medidas de humectabilidad de las muestras tratadas son comparadas con las de una lámina de LDPE sin tratamiento de plasma atmosférico.

Los líquidos utilizados para la medida del ángulo de contacto estático han sido seleccionados teniendo en cuenta sus diferentes componentes polares y dispersivos como se ha explicado anteriormente. Los valores de las componentes de cada líquido se expresan en la Tabla 1.

Líquidos de contacto	γ_l^d (mJ·m ⁻²)	γ_l^p (mJ·m ⁻²)	γ_l (mJ·m ⁻²)
Agua	22.0	50.2	72.2
Glicerol	34.0	30.0	64.0
Diiodometano	48.5	2.3	50.8
Formamida	32.3	26.0	58.3

Tabla 1: Componentes dispersiva y polar de los líquidos de contacto

Una vez medidos los ángulos de contacto con los cuatro líquidos, se utiliza el método de Owens-Wendt para calcular la energía superficial de la lámina de LDPE. Este método ha sido seleccionado porque tiene en cuenta el cálculo de las dos componentes de la energía, la componente polar y la dispersiva, lo que nos aportará información sobre qué componente es modificada tras el tratamiento y qué influencia tiene sobre las propiedades adhesivas. La expresión gráficamente

representa una ecuación tipo $y = a + b \cdot x$, definida según la ecuación:

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

En esta ecuación θ es el ángulo de contacto, γ_l es la tensión superficial del líquido y γ_s es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Los términos con los subíndices ^d y ^p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Así, puede representarse $(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_l (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma_l^d)^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(\gamma_s^p)^{1/2}$, mientras aquel punto del eje “y” que intercepte a dicha recta será $(\gamma_s^d)^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes [12].

La composición química de la superficie antes y después del tratamiento ha sido analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Están realizados con un equipo *VG-Microtech Multilab* empleando radiación Mg K α (1253.6 eV) de un par anódico, con modo constante de análisis energético y una energía de paso de 50 eV. La regulación de la escala de energías de enlace se efectuó a partir de la transición C (1s) a 284.6 eV. La exactitud de los valores de energía de enlace fue ± 0.2 eV. Los valores de energía de enlace se obtuvieron a partir del programa Peak-fit implementado en el software de control del espectrómetro XPS.

El análisis de la rugosidad superficial se ha realizado con un equipo AFM equipado con un nanoscopio IIIa *ADCS controller* (*Veeco Metrology Group*, Cambridge, Reino Unido) y un cantilever de silicio (*NanoWorld Pointprobe*® *NCH*) con una fuerza constante de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 320 kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad (Rrms) en una dimensión de 20x20 μ m. Dicho equipo permite una representación en 2D y en 3D de las muestras analizadas, aportando más información que la microscopía electrónica de barrido. Además, la gran ventaja de la utilización de una técnica de AFM es el aporte de datos cuantitativos de la rugosidad superficial de las muestras [13]. Por tanto, mediante esta técnica se puede comparar el efecto de abrasión provocado en las láminas de LDPE tras el tratamiento, comparándolo con una muestra sin tratamiento [14].

2.2. MATERIALES

El polietileno utilizado en el presente estudio en un polietileno de baja densidad denominado comercialmente *Alcudia* PE-019, y es suministrado por *Repsol-YPF* (Madrid, España) en forma de pellets y sin aditivos. Este polímero es especialmente útil para ser inyectado o extruido. Posee un índice de fluidez de 20 g/min y una densidad de 0.919 g/cm³.

El polietileno en forma de pellet ha sido inyectado en una inyectora *Mateu-Solé*, mod. 270/5 (*Mateu-Solé S.A.*, Barcelona, España) en láminas de dimensiones 160x60x2 mm.

Los líquidos usados en las medidas del ángulo de contacto son escogidos debido a sus diferentes polaridades, con el

fin de determinar las componentes polar y dispersiva de la energía superficial. Los cuatro líquidos de contacto utilizados son: agua destilada, diiodometano al 99% estabilizado y suministrado por *Acros Organics*, formamida para análisis de *Scharlau Chemie S. A.* y glicerol al 99% suministrado por *Scharlau Chemie S. A.*

El adhesivo utilizado es un poliuretano monocomponente suministrado por *Kefren S. A.* Alicante y denominado *Gray Poliurethane 801*.

3. RESULTADOS

En primer lugar se mostrarán los resultados obtenidos mediante la medición del ángulo de contacto de los cuatro líquidos de contacto sobre una muestra no tratada de LDPE (Tabla 2). Estos resultados son los tomados como referencia para poder comparar posteriormente los valores de las muestras tratadas.

Agua		Glicerol		Diiodometano		Formamida	
θ	desv.	θ	desv.	θ	desv.	θ	desv.
100,05	2,89	86,72	2,79	62,00	1,98	80,96	2,14

Tabla 2: Valores de los ángulos de contacto en una muestra de LDPE sin tratamiento

Una vez calculados los ángulos de contacto de la muestra sin tratamiento mediante el *método Owens-Wendt*, se obtiene la energía superficial del sólido con sus componentes polar y dispersiva. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3. Tal y como se aprecia, la energía superficial es la suma de las componentes polar y dispersiva. La componente dispersiva presente en la apolaridad de las moléculas es la de mayor contribución a la energía superficial.

γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
27.44	0.58	26.86

Tabla 2: Energía superficial de una muestra de LDPE sin tratamiento

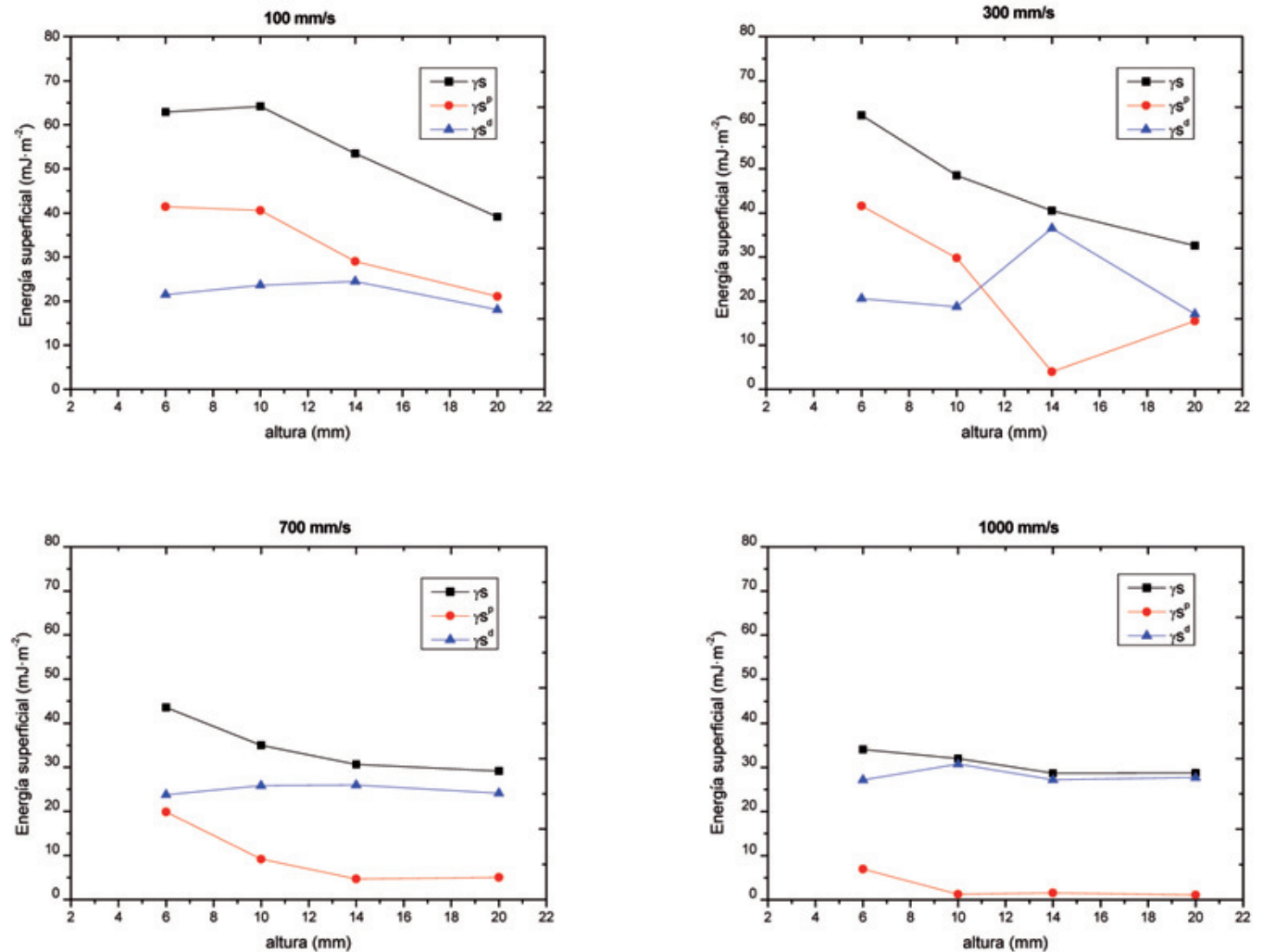


Fig. 2: Representación gráfica de la energía superficial en función de la velocidad y la distancia de tratamiento. De izquierda a derecha y de arriba abajo gráficas a velocidades de 100, 300, 500, 700 y 1000 mm/s.

Una vez obtenida la energía superficial de la lámina de LDPE sin tratamiento, se tratan las muestras a distintas velocidades y distancias de tratamiento, con el fin de buscar las condiciones óptimas para poder aplicar la tecnología de plasma atmosférico con garantías en el sector industrial. Recordemos que las muestras han sido analizadas a cuatro distancias entre la tobera generadora de plasma y el sustrato de LDPE (6, 10, 14 y 20 mm) y a 10 velocidades de paso distintas a intervalos de 100 mm/s entre 100 y 1000 mm/s. Seguidamente, y con el fin de abreviar el experimental, se muestran los resultados de la energía superficial obtenida a las cuatro distancias estudiadas y a velocidades de 100, 300, 700 y 1000 mm/s (Fig. 2). Tal y como se aprecia, la energía superficial disminuye a medida que aumenta la distancia entre la tobera rotativa generadora de plasma y la muestra de LDPE; además, a mayor velocidad de tratamiento menor es la energía superficial. Se puede observar la diferente contribución de las componentes polar y dispersiva en función de las velocidades y distancias utilizadas. A bajas velocidades, la mayoría de la energía superficial está compuesta por la componente polar, mientras que a

altas velocidades, la mayor contribución corresponde a la componente dispersiva.

Una forma esquemática de representar la evolución de la energía superficial en función de las distancias y velocidades de tratamiento, es representar en una gráfica tridimensional los resultados obtenidos (Fig. 3). Se observa como la componente polar sufre un decrecimiento a medida que la velocidad de tratamiento y la distancia aumentan, mientras que la componente dispersiva posee un comportamiento más o menos estable. La energía superficial del sólido surge como suma de las dos componentes nombradas anteriormente.

Una vez que ha sido comprobada la influencia de la velocidad y de la distancia en las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de las láminas de LDPE tratadas con plasma atmosférico, se debe registrar la topografía de la superficie de las muestras mediante. El plasma atmosférico provoca un fenómeno conocido como *microetching* o *etching*: conlleva un arranque de material de la superficie y provoca sobre la misma unas irregularidades que modifican los valores de rugosidad media con respecto al material sin tratar. En primer lugar se muestra la rugosidad máxima y

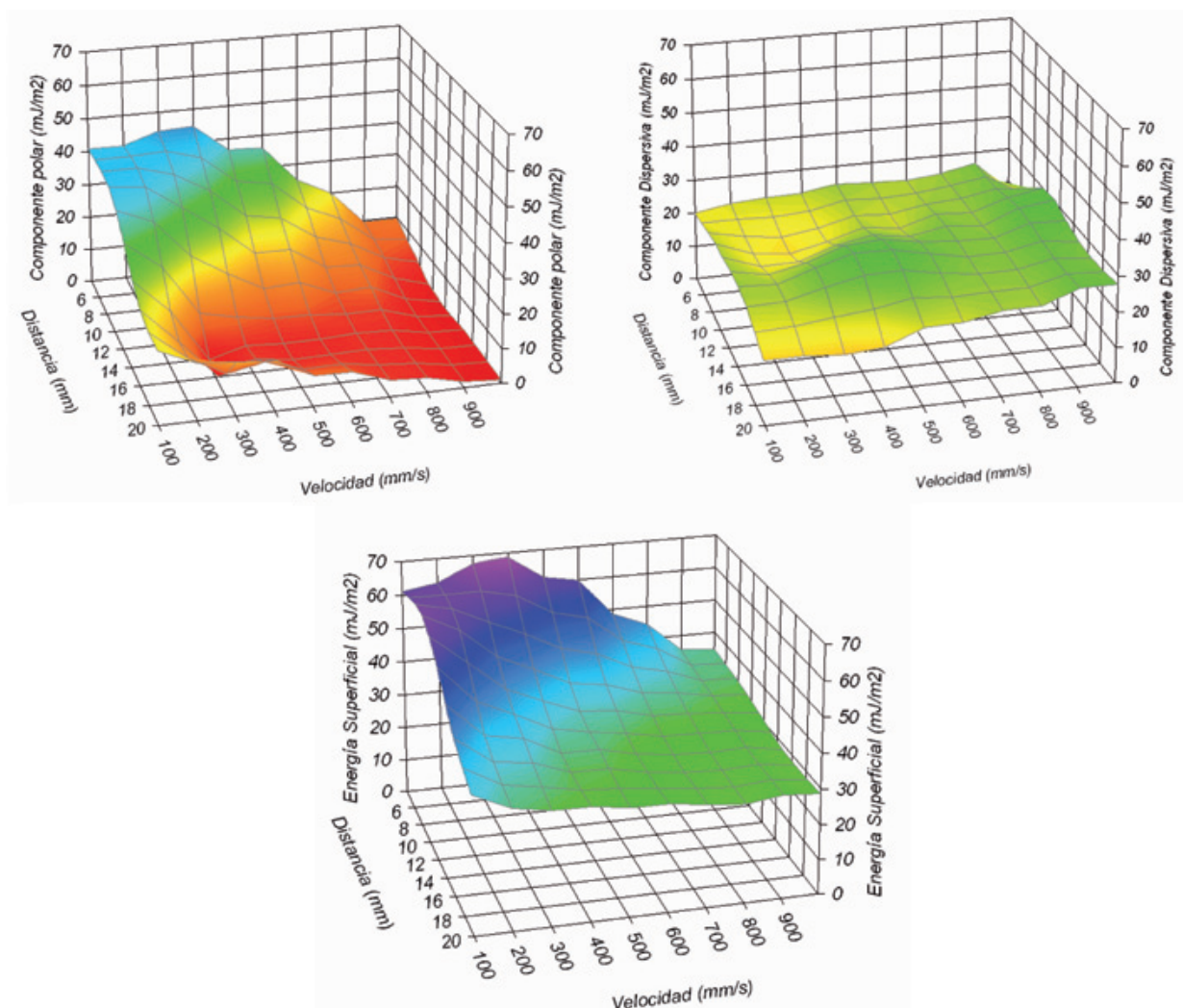


Fig. 3: Representación de la componente polar (superior izquierda) y dispersiva (superior derecha) vista en perspectiva 3D. Abajo representación de la energía superficial total.

media de una muestra de LDPE sin tratamiento (Tabla 2).
De las cuatro distancias estudiadas, la que mayor contribución polar posee es la de 6 mm, como se ha comprobado con la medida de la energía superficial; en la Tabla 3 se detallan los resultados obtenidos mediante AFM de muestras tratadas a 100, 300, 700 y 1000 mm/s.

En la anterior Fig. 4 se detallan los perfiles de rugosidades de una muestra sin tratar, y de muestras tratadas a 6 mm de distancia y diferentes velocidades. Tal y como se observa, la rugosidad es mucho más acusada y con mayores diferencia en la altura entre picos y valles, en la muestra tratada a 6 mm de distancia y 100 mm/s que en las muestras tratadas a mayores velocidades.

La técnica XPS nos permite conocer el estado químico y la estructura electrónica de la superficie de la muestra. Es decir, la técnica XPS nos proporciona las cantidades de cada elemento presente en la superficie del LDPE. En mayor detalle, cada elemento puede tener varias contribuciones, como es el caso del carbono, que en función de la molécula que forme, da lugar a unas u otros picos identificables y cuantificables mediante XPS. Por lo tanto, la Tabla 4, muestra los resultados obtenidos para las contribuciones relativas de los diferentes tipos de carbono presentes en el proceso de deconvolución del espectro de alta resolución del pico C 1s. Por ejemplo la contribución C_I indica uniones C-C o C-H, las cuales son características de la propia estructura del LDPE. La contribución C_{II} muestra las uniones C-O, que no son propias en la estructura química, salvo por posibles degradaciones o suciedad en la superficie. Finalmente la contribución C_{III} aparece en uniones C=O en especies más oxidadas como ácidos carboxílicos, ésteres o éteres. Estas especies solo aparecen debido a la acción del plasma atmosférico que injerta especies oxidadas en la superficie del LDPE.

La Fig. 5 muestra los espectros XPS de baja resolución de una muestra de LDPE sin tratamiento y de sustratos de LDPE tratados a 6 mm de distancia y diferentes velocidades. Mediante esta representación se puede apreciar la aparición de nuevos picos no presentes en la muestra sin tratamiento y correspondientes a especies polares que contienen moléculas de oxígeno.

LDPE Virgen	Rugosidad Media (20mm x 20mm) (nm)	Rugosidad Máxima (nm)
	26,59	155,03

Tabla 2: Rugosidad media y máxima de una muestra de LDPE sin tratar

Finalmente se muestran en la Tabla 5, los resultados de fuerza máxima en ensayos de pelado en T en láminas tratadas

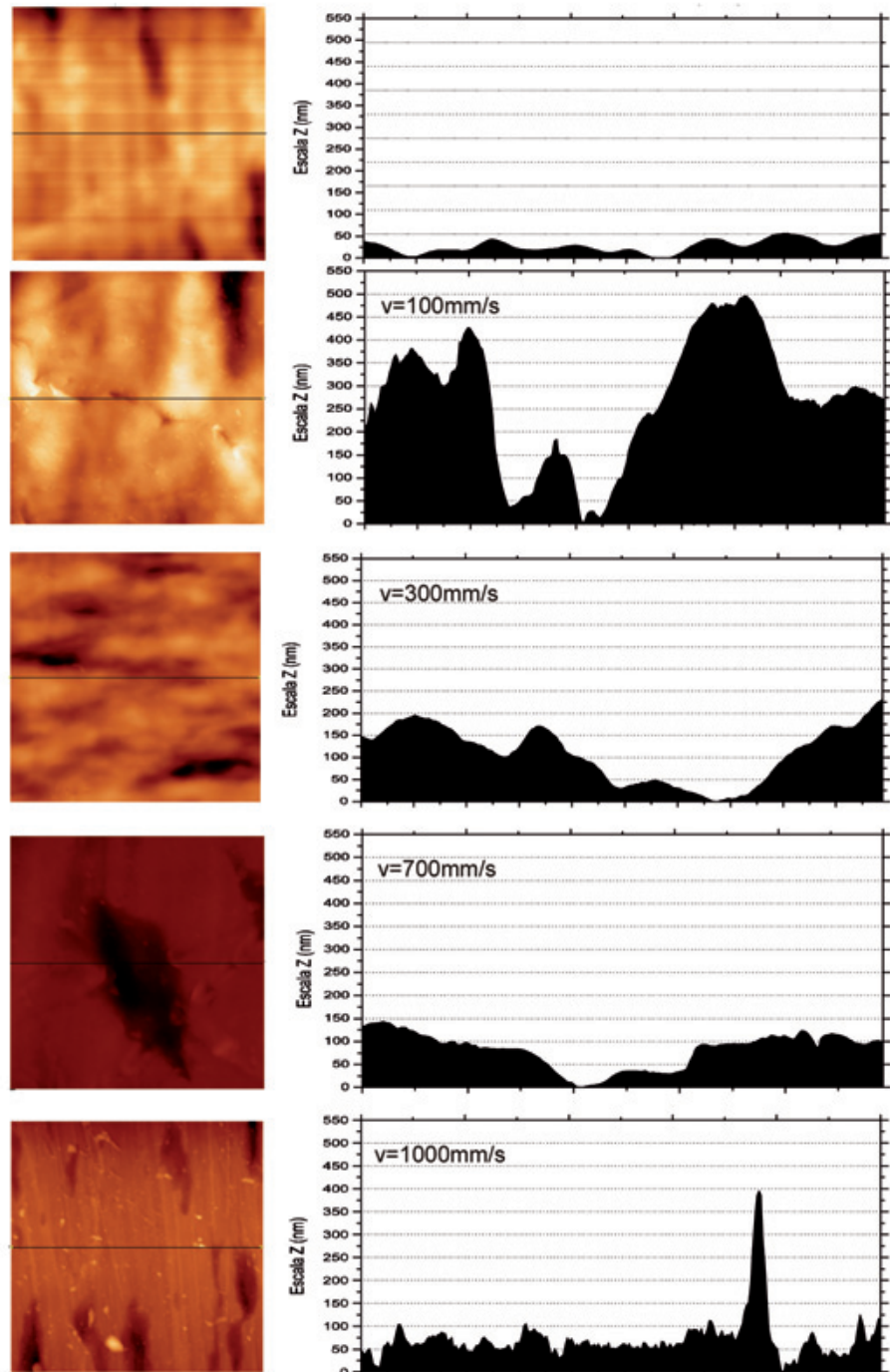


Fig. 4: Perfil de rugosidades de una muestra sin tratar y muestras tratadas a diferentes velocidades a 6 mm de distancia.

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rrms (20mm x 20mm) (nm)	Rmax (nm)
6	100	123,64	827,55
6	300	81,66	471,76
6	700	57,38	484,67
6	1000	59,69	632,24

Tabla 3: Rugosidad media y máxima de muestras tratadas a 6 mm de distancia y diferentes velocidades de pasada

a diferentes velocidades a 6 mm de distancia. Dos sustratos de LDPE sin tratamiento y sometido a un ensayo de pelado en T proporciona una fuerza máxima nula debida a la poca adhesión entre el sustrato y el poliuretano.

muestra tratada a 6 mm asciende hasta 41,50 mJ/m² [15]. La componente polar de la energía, disminuye a medida que se aumenta la distancia entre tobera y sustrato, mientras que la componente dispersiva aumenta. Para una muestra tratada a

distancia de tratamiento: 6 mm			
Velocidad de tratamiento (mm/s)	% C _I [-C-C-], [-CH ₂]	% C _{II} [-C-O]	% C _{III} [-C=O]
100	78,09	17,39	4,52
300	83,71	13,55	2,74
700	83,47	13,03	3,51
1000	94,83	5,17	-
LDPE virgen	89,20	10,80	-

Tabla 4: Contribución de las diferentes especies de carbono de una muestra sin tratar y muestras tratadas a diferentes velocidades a 6 mm de distancia

Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Fuerza Máx.(N)	Desv.
6	100	164,8	16,4
6	300	88,2	11,2
6	700	81,5	8,1
6	1000	46,0	5,8

Tabla 5: Resultados de fuerza máxima en un ensayo de pelado en "T" a diversas velocidades y a distancia de 6 mm

4. DISCUSIÓN

En el anterior apartado ha quedado demostrada la influencia de la distancia y la velocidad de pasada en el valor final de la energía superficial. A menor distancia de tratamiento y menor velocidad de pasada de las muestras bajo la acción del plasma, mayor es el efecto de activación superficial y, consecuentemente, mayor es la energía superficial conseguida en el sustrato de LDPE. Además se ha comprobado como a cualquier velocidad de pasada y distancia la componente polar de la energía superficial aumenta respecto a la muestra sin tratamiento.

Para la distancia de 6 mm se aprecia como existe un incremento desde 27,44 mJ/m² hasta 62,89 mJ/m², lo que supone un incremento de más del 67%. No obstante el incremento sobre el valor final de la energía superficial se debe principalmente a un incremento sobre la componente polar de la energía. Mientras que en la muestra sin tratamiento el valor es prácticamente nulo, ya que el LDPE por su naturaleza apolar tiene mayor componente dispersiva, en la

20 mm de distancia la energía superficial aumenta en un 48%, valor inferior al proporcionado con 6 mm pero muy superior al obtenido por la muestra sin tratamiento. Recordemos que una disminución del ángulo de contacto, proporciona una mayor humectabilidad y, por tanto, una mayor energía superficial. Ello se debe a que el tratamiento con plasma produce un incremento de las contribuciones polares (γ_s^p) en valor global de la energía superficial del sólido, mientras que las contribuciones no-polares (dispersivas, γ_s^d) se mantienen en valores bajos para todo el rango de tiempos de exposición [16] [17].

Mediante el estudio cuantitativo de la rugosidad superficial de las muestras (Tablas 2 y 3), se destaca cómo una muestra sin tratamiento posee una rugosidad superficial de 26.59 nm y tras el tratamiento a una distancia de 6 mm y una velocidad de 100 mm/s, pasa a tener una rugosidad superior a 123 nm. A medida que se aumentan las velocidades y las distancias, las rugosidades disminuyen hasta alcanzar valores muy similares a las de una muestra sin tratamiento. Con una velocidad de 300 mm/s el valor desciende un 35% respecto la muestra tratada a 100 mm/s. La muestra tratada a 700 mm/s desciende un 54%, y la tratada a 1000 mm/s desciende un 53% su rugosidad superficial. La rugosidad máxima puede ser creada por un pico puntual como muestra el perfil de rugosidades de una muestra tratada a 1000 mm/s, siendo poco representativo de la rugosidad superficial media [18].

Para comprobar que el tratamiento de plasma realiza, por un lado, cambios físicos y, por otro, cambios químicos, la representación gráfica del espectro de baja resolución de

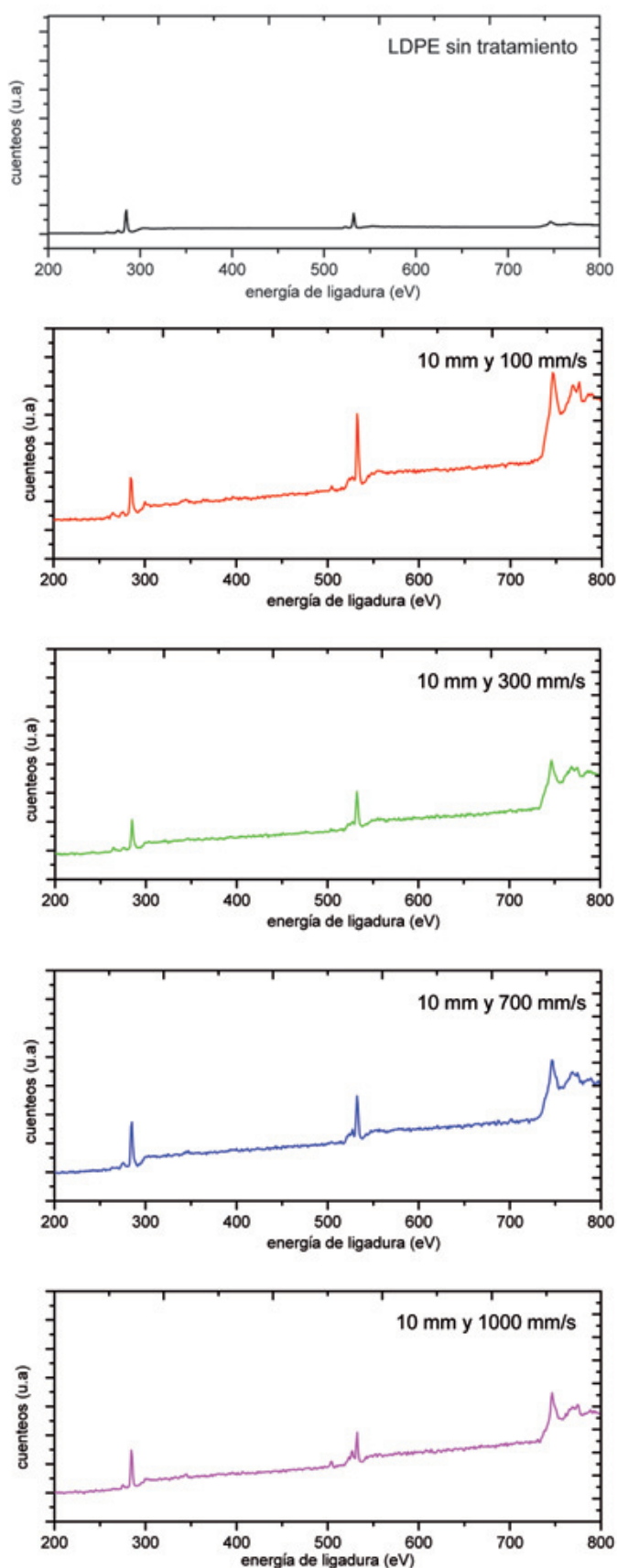


Fig. 5: Espectro XPS de baja resolución de una muestra sin tratar y de muestras tratadas a una distancia de 6 mm y diferentes velocidades

una muestra de LDPE sin tratamiento presenta claramente un pico debido a la contribución del carbono, con una energía de ligadura en torno a 285 eV, y unos pequeños picos correspondientes a la transición del oxígeno, a 533 eV.

La presencia de la transición del oxígeno se debe principalmente a la presencia de especies oxidadas en la superficie, así como a posible suciedad absorbida. En cambio, al estudiar las muestras tratadas a diferentes velocidades y distancias, se muestran tres hechos significativos:

1. un incremento del pico correspondiente a la transición del oxígeno (O 1s)
2. una presencia de especies que contienen nitrógeno solo presentes en las muestras tratadas en las condiciones de menor velocidad y distancia, lo que provoca además, conjuntamente con la inserción de especies de oxígeno, una disminución de la contribución del carbono (C 1s)
3. un efecto atenuador de la distancia de tratamiento, que provoca que a mayores distancias menor inserción de especies de oxígeno y nitrógeno haya sobre la superficie del LDPE.

Según los resultados observados, se demuestra que el plasma atmosférico consigue unos niveles de funcionalización superficial elevados provocados por una inserción de diferentes especies que contienen oxígeno como *son hidróxilos, hiperóxidos, ésteres o éteres*. En menor medida también existe una inserción de especies que contienen oxígeno de naturaleza más polar como son los grupos carboxílicos. Esta inserción de especies se ve incrementada al trabajar en condiciones agresivas, es decir, bajas velocidades y bajas distancias de tratamiento. Este estudio químico de la superficie de los sustratos de LDPE determina que es la inserción de especies polares tipo hidróxilos, hiperóxidos, ésteres, etc. a provocar el aumento de la componente polar observado en el anterior estudio de la energía superficial de las muestras. Estas especies son insertadas al activar la superficie por medio del tratamiento de plasma lo que provoca la formación de gran cantidad de radicales libres que reaccionan con el oxígeno y el nitrógeno presentes en el aire dando lugar a una serie de reacciones que permiten anclar átomos de oxígeno en la superficie del material tratado [19].

Finalmente, los ensayos de pelado en "T" muestran la relación existente entre una mayor humectabilidad y las propiedades adhesivas de los sustratos. Los resultados obtenidos muestran valores superiores a los 164 N para una muestra tratada a 100 mm/s. Se aprecia una tendencia a disminuir la fuerza máxima de pelado a medida que la velocidad de tratamiento aumenta. Es decir, a bajas velocidades de tratamiento con el plasma atmosférico, las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas de sustratos de LDPE son superiores. Esta tendencia se ve ratificada con los resultados obtenidos con la mojabilidad. De manera simultánea, a menores velocidades de tratamiento mayor es la humectabilidad de las muestras. Este aumento de la humectabilidad

de las muestras, aumenta las propiedades mecánicas en las uniones adhesivas [20] [21].

5. CONCLUSIONES

Con el presente estudio se ha cuantificado el efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre sustratos de LDPE. A diferentes condiciones de procesado se ha concluido que - a bajas distancias y a bajas velocidades - el tratamiento tiene una mayor eficiencia en cuanto a la funcionalización lograda por la superficie del sustrato. Posteriormente esta activación superficial mejorará la humectabilidad, como se ha comprobado mediante la medición de los ángulos de contacto. Se ha comprobado como la distancia de 6 mm y velocidades comprendidas entre 100 y 300 mm/s son las que mejores resultados obtienen, de manera que una unión de dos sustratos de LDPE sin tratamiento que poseía una fuerza máxima en un ensayo de pelado en "T" nula, pase a tener una fuerza máxima superior a los 160 N tras el tratamiento en estas condiciones.

El tratamiento mediante plasma atmosférico ha demostrado ser eficiente desde el punto de vista industrial: en primer lugar, permite el trabajo en continuo, no como otros procesos de plasma que requieren cámaras cerradas limitando además el tamaño de piezas a tratar; además el sistema de plasma atmosférico es limpio, ya que no genera ningún tipo de residuos químicos o nocivos para el medio ambiente y de fácil implementación en cualquier proceso industrial. No es necesaria la utilización de personal altamente cualificado para realizar un tratamiento mediante plasma atmosférico. Finalmente el proceso se realiza en unos pocos segundos, con lo que el gasto energético es mucho menor que otros procesos de modificación superficial mediante técnicas químicas o físicas. La mejora de la humectabilidad y de las propiedades adhesivas cuantificadas en el presente estudio muestran al tratamiento con plasma atmosférico una técnica eficaz para mejorar posteriores procesos de impregnación o adhesión. En industrias donde se requiera un buen aspecto superficial del LDPE con acabados de productos atractivos, es necesaria muchas veces la impregnación de una pintura, de un tinte o de artes gráficas. En este tipo de industrias, un tratamiento previo de las piezas mediante plasma atmosférico, garantizaría una mejora en la impregnación y adhesión de pinturas o impresiones.

Además, la presente investigación ha cuantificado los cambios químicos (XPS) y topográficos (AFM) llevados a cabo sobre el sustrato de LDPE, pero las conclusiones obtenidas pueden ser generalizadas al conjunto de las poliolefinas con bajas propiedades adhesivas, como puede ser el polietileno de alta densidad, polipropileno, PVC, etc.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Universidad Politécnica de Valencia PAID 05-10 Ref: 2489 por la financiación recibida.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sanchis M R, Calvo O, Fenollar O, et al. "Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment." *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol.105-3, p.1077-1085. DOI 10.1002/app. 26250
- [2] Wang J K, Liu X Y, Choi H S. "Graft copolymerization kinetics of acrylic acid onto the poly(ethylene terephthalate) surface by atmospheric pressure plasma inducement." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Vol.46-15, p.1594-1601.
- [3] Wang Y, Liu Z M, Xu Z K, et al. "Surface modification of acrylate intraocular lenses with dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure." *Science In China Series B-Chemistry*, Vol.52-8, p.1235-1243. DOI 10.1007/s11426-009-0048-5
- [4] Pascual M. B R. "Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface ". *Journal Mater Science*, DOI 10.1007/s10853-008-2712-0
- [5] Guimond S, Wertheimer M R. "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge." *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol.94-3, p.1291-1303. DOI 10.102/app.21134
- [6] Novak I, Pollak V. "Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma." *Plasma Processes And Polymers*, Vol.3-4-5, p.355-364. DOI 10.1002/ppap.200500163
- [7] Novak I, Pollak V, Chodak I. "Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma." *Plasma Processes And Polymers*, Vol.3-4-5, p.355-364 DOI 10.1002/ppap.200500163
- [8] Wertheimer M R, Bartnikas R. (1997). "Degradation effects of plasma and corona on polymers." *Plasma Processing of Polymers*, R. F. P. F. F. Dagostino, ed., Springer, Dordrecht, 435-450.
- [9] Claire Tendo a, Christelle Tixier a, Pascal Tristant a, Jean Desmaison a, Philippe Leprince b. "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part B*, Vol.DOI 10.1016/j.sab.2005.10.003
- [10] Claire Tendo a, Christelle Tixier a, Pascal Tristant a, Jean Desmaison a, Philippe Leprince b. "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part A*, Vol.DOI 10.1016/j.sab.2005.10.003
- [11] Inagaki N, Narushim K, Tuchida N, et al. "Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Vol.42-20, p.3727-3740. DOI 10.1002/polb.20234
- [12] Gisbert R S. (2006). "Investigación de los mecanismos de actuación del plasma de baja presión por descarga luminiscente sobre films poliméricos. Optimización de laminados film-espuma de polietileno para aplicaciones en el sector del automóvil", Universidad Politécnica de Valencia.
- [13] Raffaele-Addamo A, Selli E, Barni R, et al. "Cold plasma-induced modification of the dyeing properties of poly(ethylene terephthalate) fibers." *Applied Surface Science*, Vol.252-6, p.2265-2275. DOI 10.1016/j.apsusc.2005.04.013
- [14] Dudek M M, Gandhiraman R P, Volcke C, et al. "Evaluation of a Range of Surface Modifications for the Enhancement of Lateral Flow Assays on Cyclic Polyolefin Micropillar Devices." *Plasma Processes And Polymers*, Vol.6-10, p.620-630. DOI 10.1002/ppap.200900053
- [15] Bonizzoni G, Vassallo E. "Plasma physics and technology; industrial applications." *Vacuum*, Vol.64-3-4, p.327-336. DOI 10.1016/S0042-207X(01)00341-4
- [16] Bilurbina F L y L. "Adhesivos industriales." B. Marcombo, ed.
- [17] Martinez J M M. "II Jornadas sobre Adhesivos." U. d'Alacant, ed., Alacant.
- [18] Chen T H, Liu C H, Teng J T, et al. "Atmospheric-pressure spin plasma jets processing of polymethylmethacrylate surface using experimental design methodology." *Surface And Interface Analysis*, Vol.41-11, p.886-892. DOI 10.1002/sia.3110
- [19] James M. (2007). "Physical Properties of Polymers Handbook".
- [20] Bin Lee S, Kim Y K. "Adhesion Improvement of Polyimide/Metal Interface by He/O-2/NF3 Atmospheric Pressure Plasma." *Plasma Processes And Polymers*, Vol.6-p.5525-S529. DOI 10.1002/ppap.200931111
- [21] Nwankire C E, Dowling D P. "Influence of nm-Thick Atmospheric Plasma Deposited Coatings on the Adhesion of Silicone Elastomer to Stainless Steel." *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol.24-7, p.1291-1302. DOI 10.1163/016942409X12561252292062