# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

# SEDE CUENCA

CARRERA DE INGENÍERIA MECÁNICA

"ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE POLIETILENO, MEDIANTE PLASMA FRIO DE BAJA PRESIÓN COMO PRE-TRATAMIENTO PARA MEJORAR ADHESIÓN DE TINTES EN IMPRESIONES"

Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Mecánico.

Autores:

Idrovo Urgilés Diego Fabían

Director:

Ing. Luis Marcelo Lopéz Lopéz

Cuenca, Agosto 2014

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

# SEDE CUENCA

CARRERA DE INGENÍERIA MECÁNICA

"ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE POLIETILENO, MEDIANTE PLASMA FRIO DE BAJA PRESIÓN COMO PRE-TRATAMIENTO PARA MEJORAR ADHESIÓN DE TINTES EN IMPRESIONES"

Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Mecánico.


Autores:

Idrovo Urgilés Diego Fabían

didrovou@est.ups.edu.ec

Director:

Ing. Luis Marcelo Lopéz Lopéz

llopez@ups.ecu.ec


Cuenca, Agosto 2014

*A mis padres, por su amor y apoyo.*

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios, quien proveo fortaleza para culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres, Miguel y Paula, por ser los pilares más importantes, ustedes quienes con su amor, confianza y apoyo incondicional, pudieron ofrecer su cariño y compresión sin importar nuestras diferencias y opiniones.

A mis hermanos quienes con sus valiosos consejos hay ayudado a afrontar los retos que se han presentado.

Al Ing. Luis Lopéz por toda la paciencia y colaboración brindada, durante la elaboración de este proyecto.

Al Grupo de Investigación en Materiales de la Universidad Politécnica Salesiana (UPS), por generar interes y coperacíon en el proyecto.

Finalmente a mis amigos y compañeros con quienes compartí buenos y penosos momentos a lo largo de la carrera.

Diego

# DECLARATORIA

El trabajo de grado presentado, es original y basado en el proceso de investigación y/o adaptación tecnológica establecido en la Carrera de Ingeniería Mecánica de la Universidad Politécnica Salesiana. En tal virtud los fundamentos técnicos - científicos y los resultados son exclusiva responsabilidad de los autores.

A través de la presente declaración cedemos los derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Universidad Politécnica Salesiana, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la Normativa Institucional Vigente.

Idrovo Urgilés Diego Fabían

# CERTIFICADO

Que el presente proyecto de tesis *"Activación superficial de polietileno, mediante plasma frio de baja presión como pre-tratamiento para mejorar adhesión de tintes en impresiones"*, realizado por el estudiante: *Idrovo Urgilés Diego Fabían*, fue dirigido por mi persona.

Ing. Luis Marcelo Lopéz Lopéz

# RESUMEN

La siguiente investigación hace referencia a la activación, mediante plasma frio de baja presión sobre el sustrato de polietileno de baja densidad. Aquí se plantea la mejora de adhesión de tintes de impresión, teniendo como factor primordial un aumento de energía libre superficial y de rugosidad.

Los resultados fueron medidos con el ángulo de contacto del sustrato tratado con plasma de Oxígeno, Argón y una mezcla de los citados. Obteniendo los mejores resultados con plasma de argón el cual genera un ángulo de contacto aproximado a los veinte grados equivalente a una energía libre superficial aproximadamente de sesenta y cinco mN/m es decir una mayor energía libre superficial de la hallada al sustrato.

También se realizó pruebas de adherencia con tintes sobre la superficie tratada e inicial, las cuales mostraron una evidente mejora con resultado igual al grado 5B en la norma ASTM D3359.

**Palabras Clave:** Plasma,Oxígeno, Argon, Mezcla, Energia Superficial, Activacion, Polietiléno de baja densidad.

# ABSTRACT

The next investigation concerns the activation by the low pressure cold plasma on the substrate of low density polyethylene. This improved adhesion arises for printing inks, with the primary factor increased surface free energy and roughness.

The results were measured with the contact angle of the oxygen plasma treated, argon and a mixture of said substrate. The best results with argon plasma which generates a contact angle of approximately twenty degrees equivalent to a surface free energy approximately sixty five mN / m is higher surface free energy of the substrate found.

Adhesion tests were also conducted on the treated with dyes and initial surface, which showed a clear improvement with result equal to the degree 5B in ASTM D3359.

**Keywords:** Plasma, Oxygen, Argon, Mixing, Surface Energy, Activation, Low Density Polyethylene.

# ÍNDICE

Pág.

**Lista de Figuras** ..... **ix**

**Lista de Tablas** ..... **xii**

**1 TECNICAS TINTES Y PRETRATAMIENTO EN IMPRESIÓN DEL POLIETILENO** ..... **1**

1.1 TÉCNICAS DE IMPRESIÓN EN POLIETILENO ..... 1

1.1.1 SERIGRAFÍA ..... 1

1.1.2 FLEXOGRAFÍA ..... 2

1.2 TINTES UTILIZADAS EN IMPRESIÓN SOBRE POLIETILENO ..... 4

1.2.1 TINTAS EPÓXI ..... 4

1.2.2 TINTAS A BASE DE SOLVENTES ..... 5

1.2.3 TINTAS A BASE DE AGUA ..... 6

1.3 TRATAMIENTO PREVIO DE UNA SUPERFICIE CON PLASMA ..... 6

1.3.1 EL TRATAMIENTO CORONA ..... 8

1.3.2 EL TRATAMIENTO POR FLAMEADO ..... 9

1.3.3 EL TRATAMIENTO POR PLASMA A BAJA PRESIÓN ..... 10

**2 ACTIVACIÓN DE SUPERFICIES DE POLIETILENO MEDIANTE PLASMA FRÍO DE BAJA PRESIÓN** ..... **14**

2.1 ACTIVACIÓN CON PLASMA FRIO DE BAJA PRESIÓN ..... 14

2.1.1 CLASIFICACIÓN PLASMA PRESIÓN VS FRECUENCIA ..... 14

2.1.2 TEORÍA DE ACTIVACÍON EN POLÍMEROS ..... 16

2.1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS . . . . . 18

2.1.4 QUÍMICA Y FÍSICA DEL PLASMA . . . . . 19

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS . . . . . 24

2.2.1 MÉTODOS . . . . . 24

2.2.2 EQUIPOS UTILIZADOS . . . . . 29

2.2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL . . . . . 35

2.2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL . . . . . 40

**3 VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PLASMA EN EL PRE-TRATAMIENTO DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE EL ANÁLISIS ESTADISTICO EN LA EXPERIMENTACIÓN . . . . . 46**

3.1 EXPERIMENTACIÓN . . . . . 46

3.1.1 INFLUENCIA DE LA LIMPIEZA CON ALCOHOL ETILICO AL 96%. 46

3.1.2 ANÁLISIS DE RUGOSIDAD . . . . . 49

3.1.3 ANÁLISIS CON EXPOSICÍON A ARGÓN . . . . . 51

3.1.4 ANÁLISIS CON EXPOSICÍON A OXÍGENO . . . . . 69

3.1.5 MEZCLA DE GASES (ARGÓN-OXÍGENO) . . . . . 86

**4 CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO . . . . . 89**

4.1 CONCLUSIONES . . . . . 89

4.2 RECOMENDACIONES . . . . . 90

4.3 TRABAJO FUTURO . . . . . 90

**Referencias bibliográficas . . . . . 91**

# LISTA DE FIGURAS

**Pág.**


Figura - 1.1 Técnica de serigrafía. . . . . 1

Figura - 1.2 Tecnica de flexografía mediante rodillo de inmersión. . . . . 3

Figura - 1.3 Técnica de flexografía mediante cámara de resqueta. . . . . 3

Figura - 1.4 Estados de la materia. . . . . 7

Figura - 1.5 Casificación Plasmas. . . . . 8

Figura - 1.6 Esquema tratamiento corona. . . . . 9

Figura - 1.7 Flameado industrial. . . . . 10

Figura - 1.8 Ionización característica de un plasma. . . . . 11

Figura - 1.9 Generación plasma presión vs temperatura y equivalencia energía media. 11

Figura - 1.10 Generación plasma baja presión. . . . . 12

Figura - 2.1 Configuraciones de RF de placas paralelas, a) Plasma etching configuration, b) Reactive ion configuration y c) Triode etching configuration. . 15

Figura - 2.2 Proceso del tratamiento de activación. . . . . 17

Figura - 2.3 Tres especies químicas capaces de mejorar la humectabilidad superficial. 18

Figura - 2.4 Ilustración del radio Debye. . . . . 22

Figura - 2.5 Tensión superficial de un líquido con la distribución de fuerzas moléculares. 25

Figura - 2.6 Ángulo de contacto. . . . . 25

Figura - 2.7 Equipo de generacion plasma. . . . . 29

Figura - 2.8 Gases de generación plasma. . . . . 30

Figura - 2.9 Goniómetro para medición del ángulo de contacto. . . . . 31

Figura - 2.10 Estructura Polietileno. . . . . 31

Figura - 2.11 Cadenas usuales de las moléculas de polietileno. . . . . 33

Figura - 2.12 Muestra de polietileno de baja densidad. . . . . 34

Figura - 2.13 Factores y variables en el tratamiento de plasma sobre polietileno de baja densidad. . . . . 36
Figura - 2.14 Factores y variables en la medición angular mediante el goniómetro. . 36
Figura - 2.15 Energía de algunos líquidos patrones para cálculo de energía superficial. 37
Figura - 2.16 Separación de la variación total en un DCA. . . . . 38
Figura - 2.17 Deposición de gota. . . . . 41
Figura - 2.18 Sustrato de polietileno de baja densidad en la cámara durante exposición de plasma. . . . . 42
Figura - 2.19 Materiales para minimizar errores durante el tratamiento. . . . . 43
Figura - 2.20 Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión. . . . . 44
Figura - 3.1 Medida angular con Agua desionizada. . . . . 47
Figura - 3.2 Medida angular con Etilenglicol. . . . . 48
Figura - 3.3 Medida angular con Diyodometano. . . . . 48
Figura - 3.4 Distribución de toma de medida. . . . . 50
Figura - 3.5 Potencia utilizando valores medios cuando se expone a argón. . . . . 53
Figura - 3.6 Energía superficial con parámetro base de potencia en exposición a argón. . . . . 54
Figura - 3.7 Tiempo utilizando valores medios cuando se expone a argón. . . . . 56
Figura - 3.8 Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a argón. 57
Figura - 3.9 Flujo de gas utilizando valores medios cuando se expone a argón. . . . . 59
Figura - 3.10 Energía superficial con parámetro base el Flujo en exposición a argón. 60
Figura - 3.11 Energía superficial en exposición a argón. . . . . 63
Figura - 3.12 Ángulo de contacto, para prueba de envejecimiento expuesto a argón. 65
Figura - 3.13 Energía superficial, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. 66
Figura - 3.14 Influencia ángulo de contacto prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. . . . . 67
Figura - 3.15 Resultados prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. 68
Figura - 3.16 Potencia utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. . . . . 70
Figura - 3.17 Energía superficial con parametro base de potencia en exposición a

oxígeno. ..... 71
Figura - 3.18 Flujo de gas utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. .. 73
Figura - 3.19 Energía superficial con parámetro base el flujo en exposición a oxígeno. 74
Figura - 3.20 Tiempo utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. ..... 76
Figura - 3.21 Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a oxígeno. 77
Figura - 3.22 Energía superficial en exposición a oxígeno. ..... 80
Figura - 3.23 Ángulo de contacto, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. 82
Figura - 3.24 Energía superficial, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. 83
Figura - 3.25 Influencia ángulo de contacto prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. ..... 84
Figura - 3.26 Resultados prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. ..... 85
Figura - 3.27 Ángulo de contacto en mezcla de gases. ..... 86
Figura - 3.28 Energía libre superficial en mezcla de gases. ..... 87

# LISTA DE TABLAS

**Pág.**


Tabla 1.1 Componentes tintas base solvente. ..... 5

Tabla 1.2 Componentes tintas base agua. ..... 6

Tabla 1.3 Relación aire/gas. ..... 9

Tabla 2.1 Clasificación frecuencia de plasma de baja temperatura. ..... 14

Tabla 2.2 Clasificación general de los diseños experimentales. ..... 35

Tabla 2.3 Gases y líquidos de sublimación para iniciador plasma. ..... 37

Tabla 2.4 Suma de cuadrados. ..... 39

Tabla 2.5 Grados de libertad. ..... 39

Tabla 2.6 Cuadrado medio. ..... 39

Tabla 2.7 Tabla de ANOVA para DCA. ..... 39

Tabla 2.8 Ventajas y desventajas DCA. ..... 40

Tabla 3.1 Ángulo de contacto, influencia de la prelimpieza en el tratamiento plasma. 47

Tabla 3.2 Diferencia de energía superficial polímero sin tratamiento, limpieza con alcohol etílico 96% y plasma. ..... 49

Tabla 3.3 Ángulo de contacto medidos antes y después del tratamiento. ..... 50

Tabla 3.4 Energía superficial antes y después del tratamiento. ..... 50

Tabla 3.5 Análisis basado en la coeficiente de variación. ..... 51

Tabla 3.6 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. ..... 52

Tabla 3.7 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. ..... 52

Tabla 3.8 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. ..... 52

Tabla 3.9 Tabla resumen influencia de potencia en plasma de argón. ..... 53

Tabla 3.10 Energía superficial parámetro base potencia de generación. ..... 54
Tabla 3.11 Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. ..... 55
Tabla 3.12 Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. ..... 55
Tabla 3.13 Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. ..... 55
Tabla 3.14 Tabla resumen influencia del tiempo en plasma de argón. ..... 56
Tabla 3.15 Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a argón. 57
Tabla 3.16 Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. ..... 58
Tabla 3.17 Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. ..... 58
Tabla 3.18 Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. ..... 58
Tabla 3.19 Tabla resumen influencia del flujo de gas en plasma de argón. ..... 59
Tabla 3.20 Energía superficial con parámetro base de flujo en exposición a argón. . 60
Tabla 3.21 Ángulo de contacto con variables idóneas cuando se expone a argón. ... 61
Tabla 3.22 Ángulos de contacto prueba de repetibilidad plasma de argón. ..... 62
Tabla 3.23 Energía superficial prueba de repetibilidad plasma de argón. ..... 62
Tabla 3.24 ANOVA exposición argón medido con Agua desionizada. ..... 63
Tabla 3.25 ANOVA exposición argón medido con Diyodometano. ..... 64
Tabla 3.26 Ángulo de contacto, de prueba de envejecimiento cuando se expone a argón. ..... 65
Tabla 3.27 Energía superficial, prueba de envejecimiento cuando se expone a argón. 66
Tabla 3.28 Ángulo de contacto promedio prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. ..... 67
Tabla 3.29 Energía superficial, prueba de adherencia cuando se expone a argón. ... 68
Tabla 3.30 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante agua desionizada. ..... 69

Tabla 3.31 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante etilenglicol. . . . . 69
Tabla 3.32 Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante diyodometano. . . . . 70
Tabla 3.33 Tabla resumen influencia de potencia en plasma de oxígeno. . . . . 70
Tabla 3.34 Energía superficial parámetro base potencia de generación, utilizando plasma de oxígeno. . . . . 71
Tabla 3.35 Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante agua desionizada. . . . . 72
Tabla 3.36 Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante etilenglicol. . . . . 72
Tabla 3.37 Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante diyodometano. . . . . 72
Tabla 3.38 Tabla resumen influencia del flujo de gas en plasma de oxígeno. . . . . 73
Tabla 3.39 Energía superficial con parámetro base de flujo en exposición a oxígeno. 74
Tabla 3.40 Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante agua desionizada. . . . . 75
Tabla 3.41 Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante etilenglicol. . . . . 75
Tabla 3.42 Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante diyodometano. . . . . 75
Tabla 3.43 Tabla resumen influencia del tiempo en plasma de oxígeno. . . . . 76
Tabla 3.44 Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición del oxígeno. 77
Tabla 3.45 Ángulo de contacto con variables idóneas cuando se expone a oxígeno. . 78
Tabla 3.46 Ángulos de contacto prueba de repetibilidad plasma de oxígeno. . . . . 79
Tabla 3.47 Energía superficial prueba de repetibilidad plasma de oxígeno. . . . . 79
Tabla 3.48 ANOVA exposición a oxígeno medido con Agua desionizada. . . . . 80
Tabla 3.49 ANOVA exposición a oxígeno medido con Etilenglicol. . . . . 81
Tabla 3.50 ANOVA exposición a oxígeno medido con Diyodometano. . . . . 81
Tabla 3.51 Ángulo de contacto, de prueba de envejecimiento cuando se expone a

oxígeno. . . . . 82
Tabla 3.52 Energía superficial, prueba de envejecimiento cuando se expone a oxígeno. . . . . 83
Tabla 3.53 Ángulo de contacto promedio, prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. . . . . 84
Tabla 3.54 Energía superficial, prueba de adherencia cuando se expone a oxígeno. . 85
Tabla 3.55 Ángulo de contacto, análisis de mezclas. . . . . 86
Tabla 3.56 Energía superficial mezcla Argón-Oxígeno. . . . . 87

# 1 TECNICAS TINTES Y PRETRATAMIENTO EN IMPRESIÓN DEL POLIETILENO

## 1.1 TÉCNICAS DE IMPRESIÓN EN POLIETILENO

Las técnicas de impresión sobre un polímero son variadas y dependientes de cada proceso productivo de un artículo como también de la adhesión del tinte sobre el sustrato, a lo largo del tiempo la tecnología a mejorado estas técnicas favoreciendo a las actuales descritas a continuación.

### 1.1.1 SERIGRAFÍA

El método de impresión mediante serigrafía comprende la transferencia del tinte a través de una malla bien sea de acero, nylon o poliéster, tensada en un bastidor de madera, aluminio o PTR (perfil tubular de lámina de acero), el tinte se difunde a través de la malla según la geometría de la imagen, aquellas áreas que no crean la imagen generalmente son bloqueadas con emulsiones o barnices.

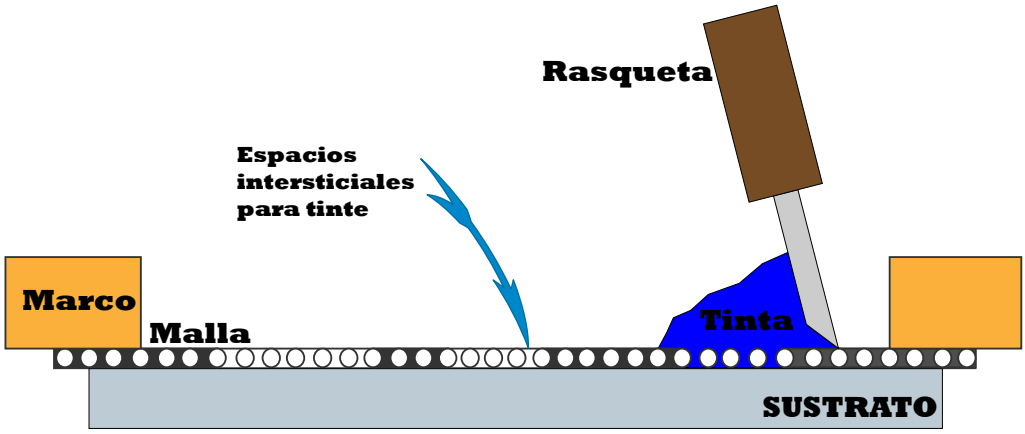


**Figura 1.1:** Técnica de serigrafía. **Adaptada de:** [1].

En la impresión, la tinta debe ser presionada mediante una escobilla de goma generalmente de uretano rígido, esta transfiere tinta a la superficie del objeto a deposición.

Las formas planas, cilíndricas, esféricas, cónicas o ovaladas pueden ser impresas de esta manera, de la misma forma los tintes de uso común se encuentra los colores básicos los cuales son el amarillo, magenta, cyan y negro [2], es decir la llamada cuatricromía[1].

La técnica es aplicable a varios materiales como el vidrio, polímeros, cerámicos, metales entre otros, las formas donde se destinara el tinte son variadas y tienen la posibilidad de automatización [3]. La selección de los tintes es amplia lo cual facilita la obtención de impresiones con colores saturados, trasparentes, fluorescentes, brillantes, mates o semibrillantes [4].

La serigrafía tiene la capacidad de lograr impresiones de forma portátil lo cual facilita algunos trabajos específicos, además de ser una técnica que logra fuertes depósitos de tinte que brinda resistencia y permanencia al ambiente, por lo tanto produce una buena rentabilidad en tirajes cortos y largos. La desventaja primordial en la impresión se debe a la baja eficacia de los soportes.

Los requisitos previos a la impresión son los siguientes:

a) El objeto debe exhibir trasparencia y limpieza.

b) El objeto no debe presentar cambios dimensionales causados por la temperatura y humedad.

c) La imagen en la película debe ser definida y totalmente opaca a la luz ultravioleta, pudiendo ser de colores negro opaco, rojo trasparente o naranja transparente.

d) La imagen no debe contener líneas o trazos demasiado finas que no puedan definirse en la matriz o a su vez durante la impresión no puedan bloquear el paso de la tinta.

e) Se requerirá una matriz para cada color de impresión.

### 1.1.2 FLEXOGRAFÍA

Esta es una técnica de impresión en alto relieve, debido al manejo planchas flexibles que generalmente son de fotopolímero, los cuales contienen la imagen en relieve y al revés para su correcta impresión, la imagen en relieve es entintada y mediante una ligera presión se trasfiere directamente la tinta sobre el sustrato. Las planchas flexibles tienen la capacidad de adaptarse a una cantidad amplia de soportes o sustratos de impresión. Las tintas utilizadas en el proceso son de secado rápido generalmente a base de alcoholes o acuosa [5].

[1]Superposición de matrices compuesto de colores, las cuales generan la imagen final.

La composición de este sistema puede ser por rodillo de inmersión o con una cámara de resqueta. En el sistema de rodillo por inmersión el tinte desde la bandeja es atraído por un rodillo inmersor que trasfiere el tinte sobre un segundo rodillo (anilox), el exceso de tinte es eliminado mediante una cuchilla rasqueta de acero. El tercer cilindro contiene la plancha de fotopolímero el cual entra en contacto con el rodillo anilox que sede la tinta a las zonas elevadas de la imagen que posteriormente serán trasmitidas al cuarto cilindro donde estará el sustrato.

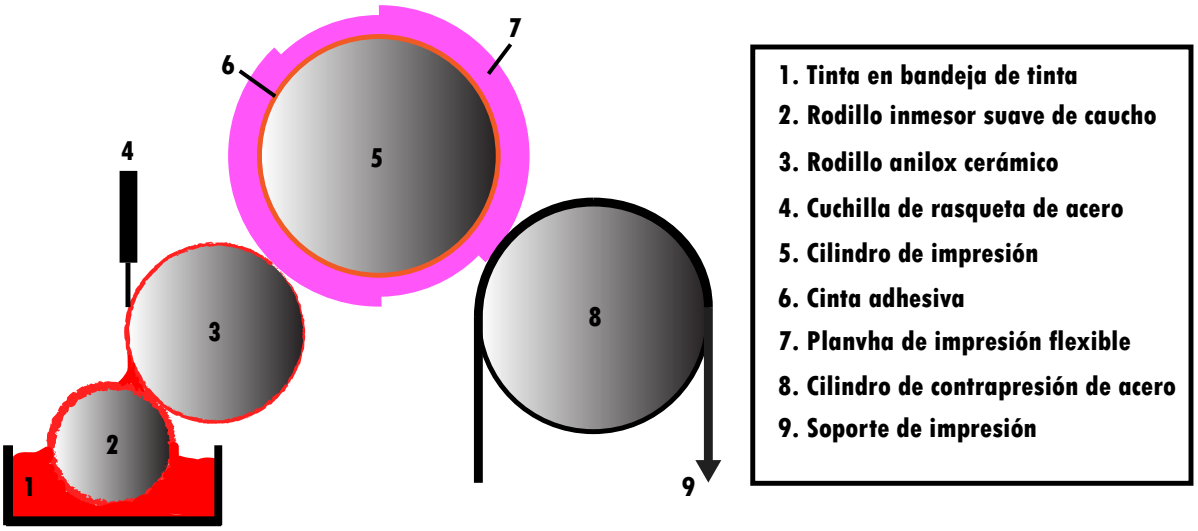


**Figura 1.2:** Tecnica de flexografía mediante rodillo de inmersión. **Adaptada de:** [6].

Así también el sistema con cámara de rasqueta es similar ya que sustituye la bandeja por una cámara que trasfiere y rasqueta el tinte hacia el rodillo anilox proporcionando así mayor rapidez y evitando salpicaduras en la impresión.

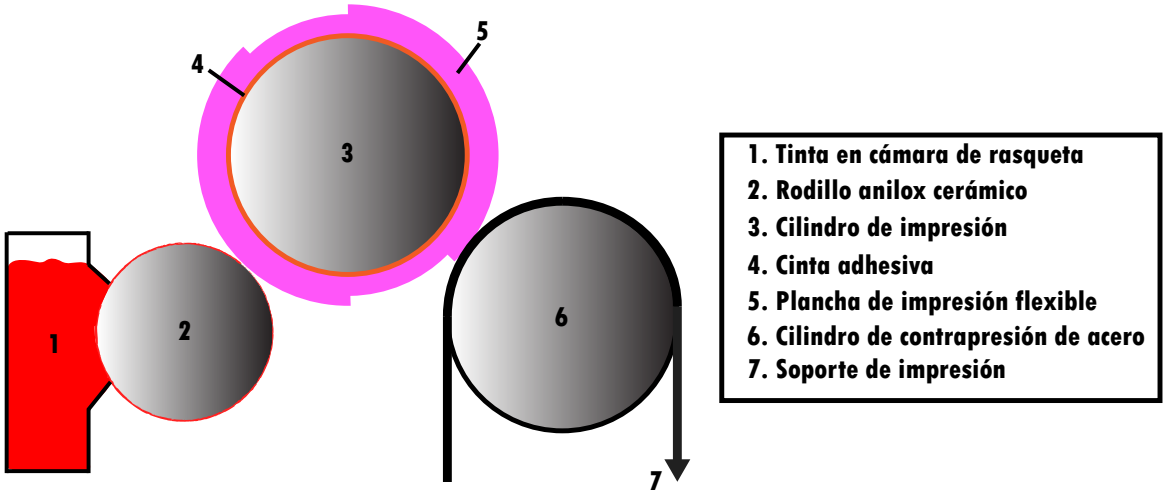


**Figura 1.3:** Técnica de flexografía mediante cámara de resqueta. **Adaptada de:** [6].

Las planchas de fotopolímero permiten una impresión continua sobre superficies no lisas, lo cual posibilita la realización de recubrimientos e impresiones en línea, además de ser fácilmente desmontable. De igual forma los sistemas de entintado permiten una amplia selección de tintes. Entre las dificultades de este proceso se encuentra la reproducción de detalles finos en la plancha de fotopolímero, igualmente su costo elevado comparado a las utilizadas para litografía offset, la tendencia a la variación de color en la regulación de velocidades y el remarcado problemático en la impresión.

## 1.2 TINTES UTILIZADAS EN IMPRESIÓN SOBRE POLIETILENO

El tinte es un aditivo encargado de colorear a un polímero, formando uniones químicas fuertes con las moléculas [7], estos son generalmente orgánicos, solubles en polímeros, brillantes y resistentes.

Además de los tintes existen los colorantes originados de pigmentos los cuales en mayoría tienen una base de metal, no producen colores brillantes, algunos de estos se encuentran restringidos debido a la toxicidad, su ventaja principal es la resistencia al calor como a la luz. Existen también los pigmentos de efecto especial que bien pueden ser orgánicos o inorgánicos, manipulados para efectos de color como es el brillo, tono reflectante, fluorescentes, entre otros [8].

### 1.2.1 TINTAS EPÓXI

Una tinta epóxica generalmente forma parte a las categorías de tintas a base de solvente, pero como es una de las mayormente utilizada en el proceso de serigrafía cabe resaltar su utilización en artículos sometidos a un trato riguroso como por ejemplo a grasas, detergentes, solventes, entre otros, estas tintas se encuentra compuestas por la base de color y el catalizador. Al ser la base de solvente se obtiene un secado y brillo característico, son adecuados en algunos artículos debido a la adherencia y resistencia que ellos ofrecen.

Una correcta utilización empieza al mezclar los componentes con un tiempo de reposo, aproximadamente unos 30 minutos, para la impresión en el sustrato, la vida útil al preparar la mezcla es de 6 horas por esta razón se planifica la producción y limpieza del equipo [9]. El secado se lo realiza con el soplado de aire en bandejas o por radiación de calor.

### 1.2.2 TINTAS A BASE DE SOLVENTES

Las tintas a base disolventes pueden ser de monocomponentes o de 2 componentes, en donde las monocomponentes pueden imprimirse sobre papel, cartón y PVC. Así también las tintas de 2 componentes se aplican para plásticos especiales, vidrio o metales, aquí el endurecedor se mezcla con la tinta enureciéndola de una forma química [10].

El pigmento no es soluble en el solvente, ya que este no se disuelve más bien se encuentra disperso en el solvente en forma de partículas diluidas, es decir el solvente actúa como un transporte de las partículas que brinda el color.

Las tintas solventes generalmente en polímeros son aquellas en donde la base de disolución de sus pigmentos son las bencinas y otros disolventes orgánicos no polares. La efectividad de estas tintas radican en el rápido proceso de secado. Las componentes generales de una tinta a base de solvente puede ser:

| **Componente** | **% Peso** | **Características** |
|---|---|---|
| Ciclo Hexanona | 4-8 | Pertenece al grupo de las cetonas es soluble al agua y miscible con los solventes orgánicos comunes |
| Butil Cellosolve | 10-15 | Es miscible con el agua y la mayoría de solventes, se suele utilizar en formulación de recubrimientos en la manufactura química de esteres además de estabilizar ingredientes inmiscibles. |
| Aromina 100 | 5-10 | Es un solvente que controla la evaporación. |
| Pigmentos coloridos | 10-14 | El pigmento cambia la luz reflejada como resultado de la absorción de la luz. |
| Resinas Poliméricas | 15-25 | Son sustancias solidas o seudosólidas los cuales tienen un elevado peso molecular. |
| Tensoactivos y compuestos | 1-3 | Son sustancias que influyen directamente en la tensión superficial entre dos fases. |

**Tabla 1.1:** Componentes tintas base solvente. **Fuente: Autor**

Entre las característica más relevante se encuentra los tensiactivos los cuales intervienen en la tensión superficial, los pigmentos que determinan la calidad de color, el compuesto de aromina 100 que determina la rapidez de secado y el mayor peso que son las resinas.

### 1.2.3 TINTAS A BASE DE AGUA

Generalmente son pigmentos solidos o anilinas que se mezcla con agua, estos se adhiere al sustrato debido a la fácil penetración. Estas tintas después de la impresión y ya secas son capaces de resistir al agua, posee una buena resistencia al frote como también en el proceso puede desarrollar altas y bajas velocidades, por lo tanto existe una alta velocidad de secado durante la impresión.

Además que la tinta como factor primordial tiene la amigabilidad para el medio ambiente. Una característica importante de esta tinta es el control de ph que debe ser regulado entre 8,5 a 9,5 debido a que así se prevendría los valores inadecuados en los niveles de viscosidad.

| Componente | Características |
|---|---|
| Pigmentos | Solubles o insolubles las cuales tienen propiedades específicas de tonalidad, densidad transparencia resistencia a la luz entre otras. |
| Resinas | Polímeros habitualmente sintéticos cuya función es dispersar el pigmento además de adherirse al sustrato. |
| Diluyentes | Es el solvente donde se encuentra disperso el elemento de la tinta. |
| Reguladores del índice de acidez, (pH) | Mantienen el pH de la tinta, por ende también las relaciones de los pigmentos resinas y disolventes. |
| Aditivos y compuestos | Son sustancias solidas o seudosólidas los cuales tienen un elevado peso molecular. |

**Tabla 1.2:** Componentes tintas base agua. **Fuente: Autor**

Para que esta tinta en la impresión sea resistente al agua el nivel de pH debe bajar aproximadamente a 7, esto se logra generalmente con reguladores de aminas como por ejemplo el amoniaco que posee el olor característico de una tinta.

## 1.3 TRATAMIENTO PREVIO DE UNA SUPERFICIE CON PLASMA

El plasma es una tecnología nueva la cual proporciona características superficies que por tecnología se tornarían únicas [11]. Al plasma se le considera como el cuarto estado de la materia [12], [13], ya que entre más energía se le proporcione la materia cambiara su estado de sólido, liquido, gaseoso al estado del plasma.

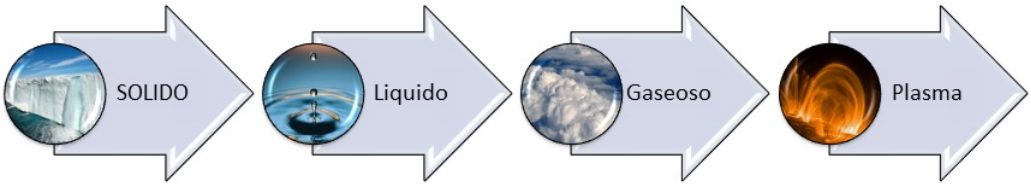


**Figura 1.4:** Estados de la materia. **Fuente: Autor.**

Las cargas de los iones y los electrones casi son las mismas por lo tanto las temperaturas serán próximas también. El plasma en la naturaleza conforma el 95 a 99% del universo y en la producción artificial el estado se encuentra dominado por las fuerzas electrónicas y magnéticas [11], [14], las cargas que poseen los iones y electrones crean una buena conducción de calor y electricidad los cuales destacan frente a conductores como el oro y el cobre.

El plasma puede ser utilizado industrialmente ya que ofrecen tres características esenciales para el estudio en la mejora de adhesión de tintes en polímeros, la primera característica que proporciona, es la de exceder las temperaturas de algunos componentes durante la generación plasma de igual forma modificación de la densidad, así el plasma tiene la capacidad de fusión o incluso vaporización, similares a procesos de soldadura, hornos de arco y otros procesos que manejan altas temperaturas, la segunda característica es la capacidad en la formación de especies activas tanto energéticamente como químicamente, estas especies permiten manipular superficies tratadas con el plasma de una manera económica e impracticable con otros métodos y finalmente la tercera característica la cual es el equilibrio termodinámico, superado al proveer concentraciones de especies químicamente activas, manteniendo la temperatura superior a la temperatura ambiente [15], [11].

Generalmente al estado plasma se lo puede dividir en dos tipos principales el de alta temperatura, en donde la ionización del gas es completa y el de baja temperatura en el cual la ionización es parcial. A su vez el plasma de baja temperatura, en plasma de equilibrio en donde la temperatura del electrón iguala a la del gas que es mucho mayor a la temperatura ambiente y el plasma de no equilibrio la cual se caracteriza por la falta de equilibrio térmico, entre electrones y las demás especies de plasma.

De igual forma plasmas de no equilibrio se pueden subdividir en descomposición de plasma, donde existe procesos que generan una química inusual por la construcción molecular y nanoestructural formando de esta manera nuevos materiales. Además el tratamiento superficial el cual modifica superficialmente a un sustrato, este puede primero crea nuevos grupos funcionales mediante la implantación de átomos, segundo generar

radicales libres que reaccionan hasta con el oxígeno atmosférico y tercero las moléculas de agua que dan formación a nuevos grupos funcionales adicionales los que se utilizan como injertos modificando así la superficie. En la siguiente figura se clasifica los tipos de plasma.

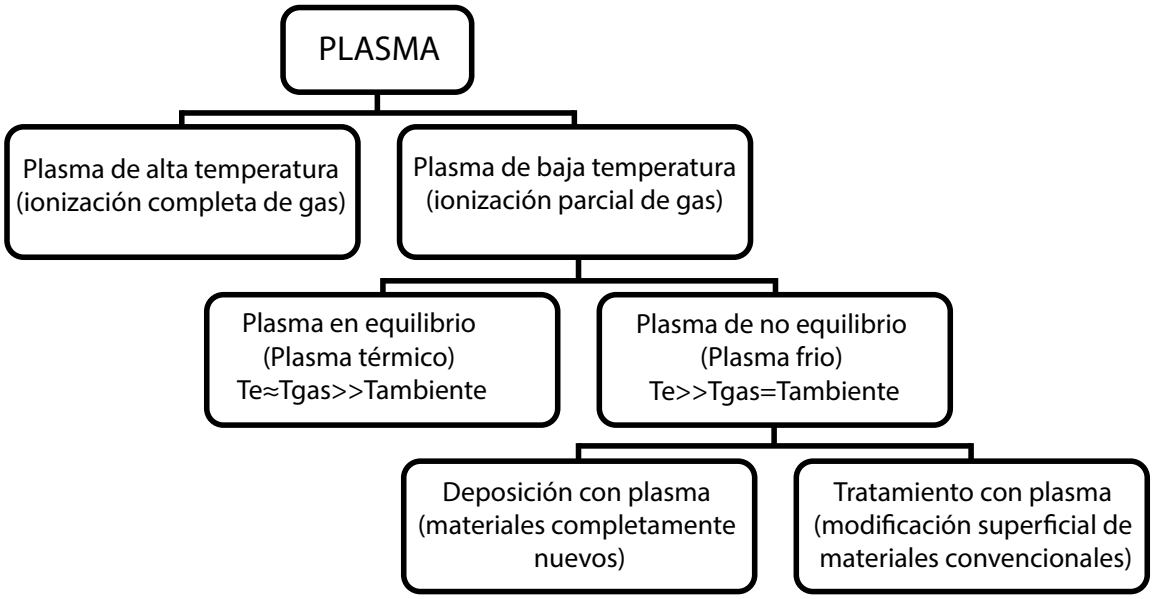


**Figura 1.5:** Casificación Plasmas. **Adaptada de:** [**16**].

A continuación se describe los principales tratamientos superficiales que suelen utilizar con propósito de mejoran la adhesión de tintes en la industrialización e investigación.

### 1.3.1 EL TRATAMIENTO CORONA

El tratamiento corona es el producto de aplicación de un voltaje que generalmente se encuentra en el orden de KV, entre un par de electrodos metálicos los cuales poseen una geometría determinada. El elemento a tratar tiene que ser conducido por medio del espacio libre entre los electrodos y es tratado mediante el aire ionizado con una presión atmosférica.

Una característica especial de la generación de plasma es la neutralidad eléctrica, en donde el campo de aplicabilidad es extendido y simplificado. La intensidad en este tratamiento es alto por ello se alcanza velocidades con valores de 1000 metro/minutos [12]. Habitualmente la temperatura del sustrato polimérico puede alcanzar los valores mayores de 20°C.

En este proceso el sustrato es activado mediante procesos de oxidación lo cual permite obtener tensiones superficiales mayores a las iniciales, en el caso de polímeros se pueden alcanzar valores de hasta 72mN/m [17]. En procesos de activación el plasma

primero produce una limpieza y finalmente puede generar una modificación superficial, con ayuda de la adición de un precursor el cual forma específicos nano recubrimientos que brindan otras propiedades.

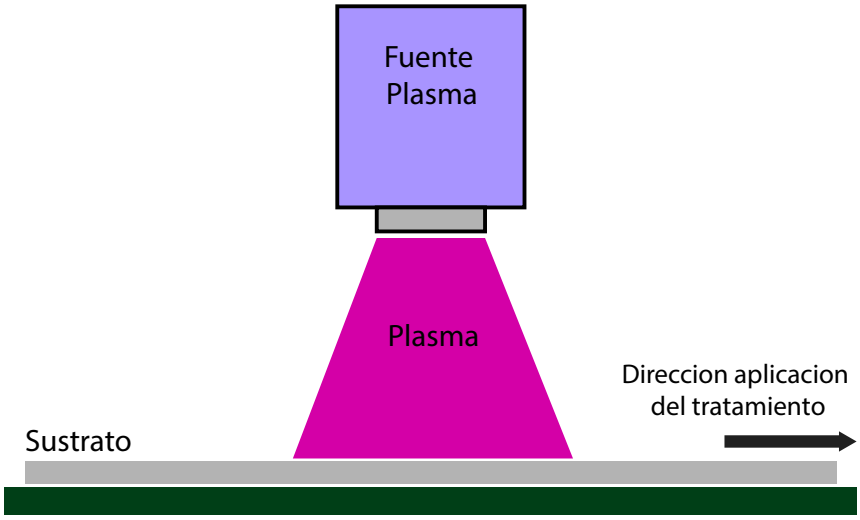


**Figura 1.6:** Esquema tratamiento corona. **Fuente: Autor.**

La principal ventaja que ofrece este método es la del tratamiento continuo y la falencia cuando se trata polímeros es la no homogeneidad del tratamiento, como también la limitada utilización de gases de tratamiento y la generación de ozono al ionizar el aire. Habitualmente este proceso es aplicado en películas o láminas de poco espesor, la energía de generación es alrededor de los 300W lo que significa un 3 % de plasma formado.

### 1.3.2 EL TRATAMIENTO POR FLAMEADO

El tratamiento por flameado se basa en la ionización de moléculas con la aportación de llama directamente sobre la superficie del polímero, esta realiza una rotura de las cadenas de carbono y crean electrones los cuales reaccionan con átomos de oxigeno, introduciendo así moléculas polares en la cadena de carbono como por ejemplo el carboxilo. El factor primordial en este tipo de tratamiento es la regulación de oxígeno y aire, donde el oxígeno debe exceder en un porcentaje de 10 a 15, además las mezclas generalmente para este proceso son:

| Mezcla | Porcentaje |
|---|---|
| Aire y gas natural | 10:1 |
| Aire y propano | 25:1 |
| Aire y butano | 33:1 |

**Tabla 1.3:** Relación aire/gas. **Fuente: Autor**

**Figura 1.7:** Flameado industrial. **Fuente: [18].**

El flameado se compone de un quemador y un depósito de combustible portátil para los tratamientos in-situ. El efecto del tratamiento se debe a la alta temperatura de proceso el cual puede llegar a valores de 1000°C a 2000°C y es el encargado de la creación de especies excitadas. De igual forma se tomara en cuenta la contaminación de los productos residuales de la combustión.

En el proceso los parámetro en los cuales hay que tener más énfasis son la relación aire/gas (su naturaleza), la distancia de la llama con el sustrato y el tiempo. Regularmente este tratamiento se lo utiliza cuando los artículos son de grandes tamaños y robustos como por ejemplo, los parachoques del automóvil los cuales deben pintarse con colores correspondientes a una carrocería.

### 1.3.3 EL TRATAMIENTO POR PLASMA A BAJA PRESIÓN

El plasma al ser un gas inerte que puede ser producido por varios fenómenos como son las frecuencias de radio, las de microondas o un campo eléctrico oscilante, son los creadores de iones cargados positivamente y electrones libres los cuales poseen una gran cantidad de energía la cual permite su movilidad e interacción con los materiales.

La ionización ocurre cuando un electrón cargado negativamente colisiona una molécula de gas lo que provoca la salida de otro electrón, que convierte a la molécula en un ion con carga positiva que tiende a moverse sobre el cátodo, el ion se mueve al ánodo y completando las moléculas adicionales. Los cationes acelerados son los que liberan varios electrones desde el cátodo. Finalmente este proceso sigue hasta que el gas termine de ionizarse completamente. Cabe recalcar que diferentes colisiones producen la luz de emisión visible. Adicionalmente la descarga permanecerá mientras exista la energía de excitación de electrones.

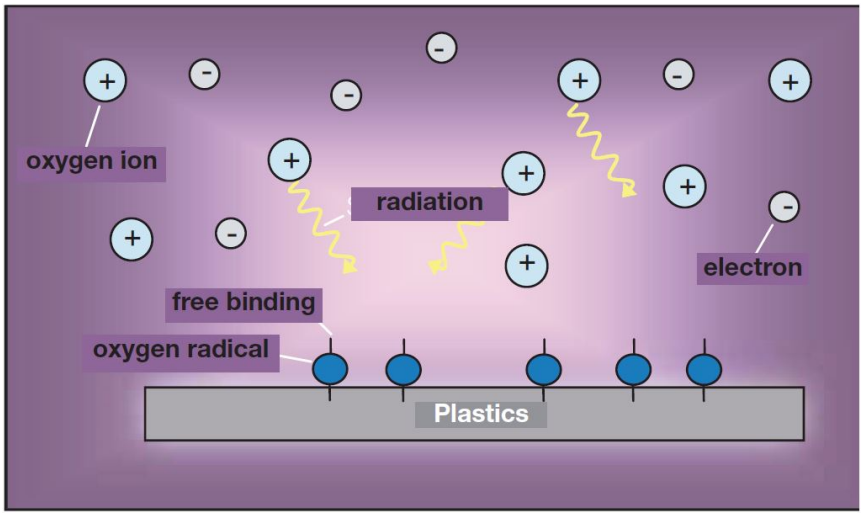


**Figura 1.8:** Ionización característica de un plasma. **Fuente:** [19].

El tratamiento de plasma a baja presión, se encuentra entre la clasificación de la generación plasma a baja temperatura, estos plasmas generalmente son poco ionizadas a comparación de los plasmas térmicos, los plasmas de baja presión y temperatura pueden alcanzar temperaturas de cinco mil a cien mil grados, aunque se debe aclarar que las especies son las trasmisoras de calor con los sustratos de contacto las cuales se mantendrán a temperatura ambiente.

En el siguiente grafico se observa el desequilibrio térmico del plasma de baja presión debido a que las temperaturas de los electrones $Te = 50.000°C$ resulta muy superior a la temperatura de corteza del sol la cual se encuentra $Te = 5.700°C$.

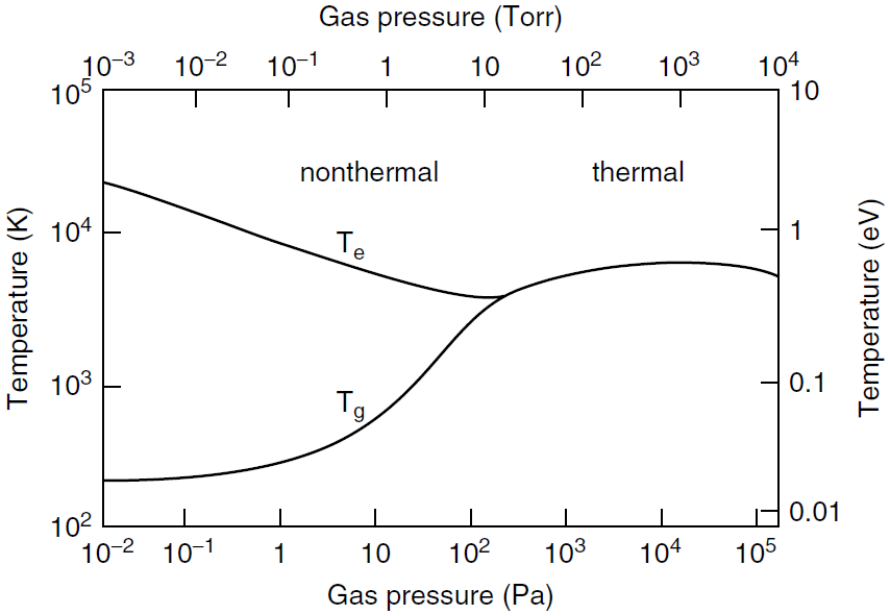


**Figura 1.9:** Generación plasma presión vs temperatura y equivalencia energía media. **Fuente:** [14].

La importancia de esta situación radica en tener electrones altamente energizados, en donde los choques elásticos no afectan a la velocidad de las partículas pesadas, pero en la efectividad de trasferencia de energía en otro tipo de proceso como es la activación de sustratos. Aquí radica la principal ventaja de estos plasmas, ya que es un medio de exitación desde el punto de vista químico el cual no proporciona problemas asociados con la temperatura [20], [21].

En sistemas plasma de baja presión, el plasma se genera en una cámara la cual evacua pequeñas cantidades del gas de los residuos del tratamiento en el sustrato. Los sustratos pueden ser de diferentes geometrías ya que el tratamiento abarca a toda superficie fácilmente. El plasma tiene la capacidad de realizar dos o más tratamientos, los cuales pueden llevarse a cabo sucesivamente, así por ejemplo se puede llegar a una limpieza superficial y revestimiento de superficie, o de limpieza, ataque químico, y la activación [19].

El componente más importante de estos sistemas plasmas es la cámara de vacío en donde se generara el plasma, la bomba de vacío la cual extraerá los subproductos del proceso y la alta frecuencia. En la siguiente figura se observa la generación plasma a travéz de la cámara en donde se realiza el vacío, hasta una presión aproximada de 0.1mbar, secuencialmente se proporcionará el gas de proceso hacia la cámara, además se suministra una potencia al generador, el cual reacciona con el gas que será ionizado. Aquí el plasma recibirá continuamente gas mientras que los subproductos son aspirados hacia la atmosfera.

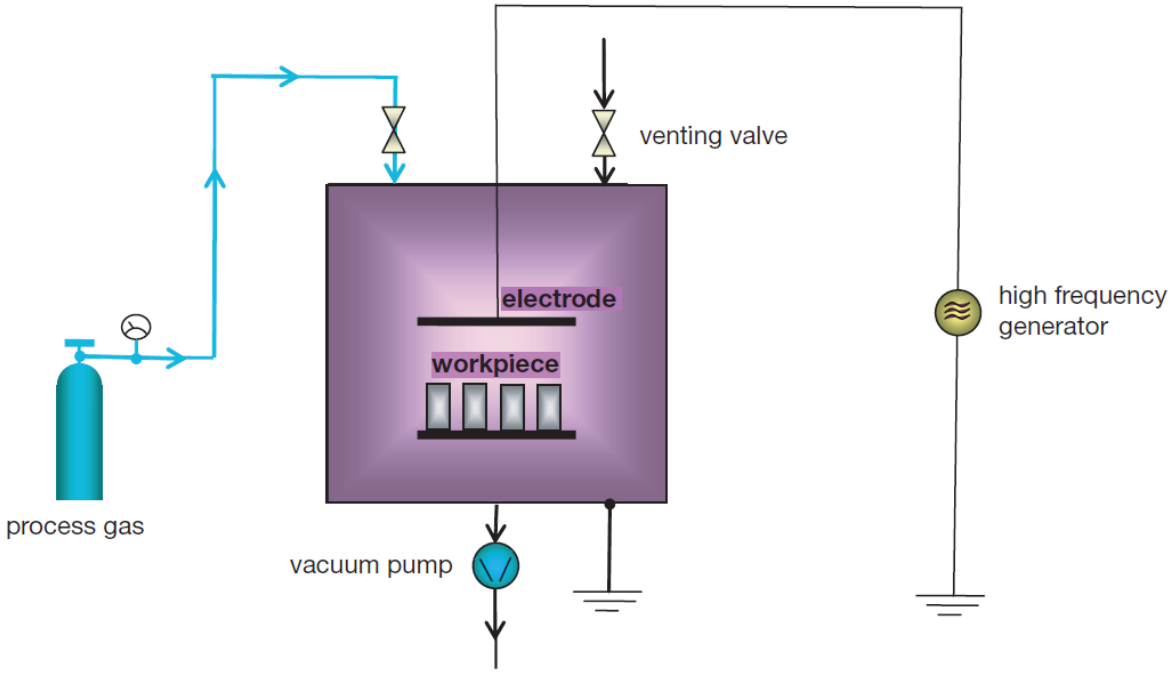


**Figura 1.10:** Generación plasma baja presión. **Fuente: [19].**

Los factores a tomar en cuenta cuando se desarrolla este proceso es el tamaño de la cámara, el cual es configurado según el tamaño y la cantidad del componente a ser tratado. Típicamente según grandes lotes pueden tener un volumen de 10.000 litros y los pequeños utilizados en laboratorio tienen un volumen en el rango de 1 a 50 litros [19]. Así también las bombas de vacío se ajustan al tamaño de receptor y el caudal de gas deseado durante el proceso de plasma.

# 2 ACTIVACIÓN DE SUPERFICIES DE POLIETILENO MEDIANTE PLASMA FRÍO DE BAJA PRESIÓN

## 2.1 ACTIVACIÓN CON PLASMA FRIO DE BAJA PRESIÓN

La activación en procesos de revestimiento superficiales de varios materiales con carácter apolar es prescindible para varias aplicaciones, debido a que mejoran la humectación superficial y proveen adhesión permanente con adhesivos los cuales pueden ser libres de COV [22], lo cual hace que estos procesos sean amigables con el medio ambiente.

### 2.1.1 CLASIFICACIÓN PLASMA PRESIÓN VS FRECUENCIA

El plasma se inicia o obtiene por medio de una fuente de corriente continua, radio frecuencia o microondas, ya que la descarga eléctrica es conservada por las colisiones de electrones con especies presentes, debido a la acción del campo eléctrico generado. Por lo que se hace necesaria la identificación de los equipos plasmas generados artificialmente. El siguiente cuadro se observa una clasificación de acuerdo a la frecuencia de descarga.

| **Frecuencia de descarga ($f$)** | **Plasma de no equilibrio Baja presión T electrón $\gg$ Tgas** | **Plasma de equilibrio Alta presión T electrón $\approx$ T gas** |
|---|---|---|
| Corriente continua ($0Hz < f < 10^4Hz$) | Descargas luminiscentes | Descargas de arco con gases a alta presión |
| Radio frecuencia ($10^5Hz < f < 10^8Hz$) | Descargas de radio frecuencia capacitivas o inductivas | Plasma acoplado individualmente |
| Microondas ($10^9Hz < f < 10^{11}Hz$) | Descargas inducidas por microondas | Pistola de plasma inducida por microondas o "Plasmatron" |

**Tabla 2.1:** Clasificación frecuencia de plasma de baja temperatura. **Fuente: [15].**

Según la clasificación en donde se denota los tipos de plasma y la tabla anterior se puede aceptar el plasma frio de baja presión, debido a la capacidad de ofrecer modificaciones superficiales de materiales comunes, como es el sustrato de polietileno de baja densidad [23]. La baja presión se logra a través del proceso de vacío en una cámara, donde se deposita el sustrato y gas inerte de activación para que con ayuda de energía proveniente de electrodos dentro de la cámara se genere plasma. En ciertas frecuencias las partículas liberan alta energía de fotones en el rango UV (ultra violeta), provocando así reacciones químicas en la superficie lo que resulta en la limpieza, reticulación o modificación química superficial [19].

Generalmente en corriente continua las audio frecuencias están a un rango de 10-50kHz, las radio frecuencias principalmente a 13,56 MHz y finalmente las frecuencias de microondas a 2,45GHz [24]. En la actualidad se cuenta con un equipo plasma el cual contiene una frecuencia media es decir es activada por frecuencias de radio capacitivas, la cual se encuentra compuesta de placas paralelas separadas a una distancia de 4cm, los electrodos por su composición no se encuentran cubiertos por una capa dieléctrica más bien se produce un campo eléctrico que acelera electrones de gas de trabajo neutro, existe varias configuraciones que dependen de la fuente de alimentación de radio frecuencia se encuentran conectado hacia el o los electrodos que se ilustran la siguiente figura.

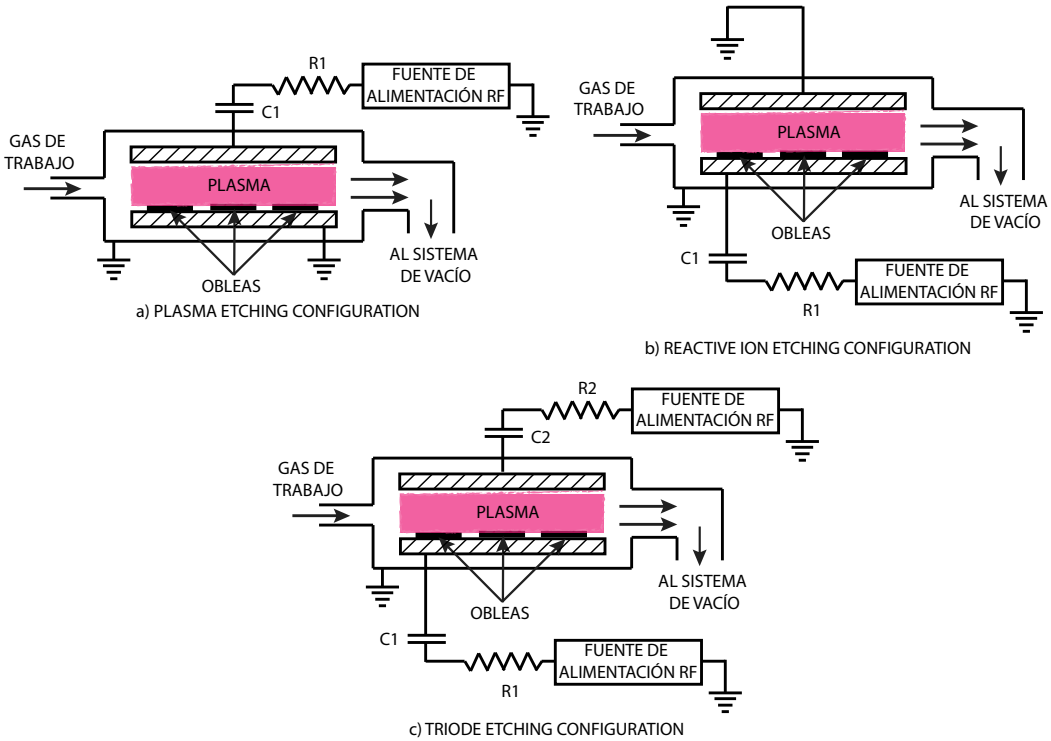


**Figura 2.1:** Configuraciones de RF de placas paralelas, a) Plasma etching configuration, b) Reactive ion configuration y c) Triode etching configuration. **Adaptada de: [20].**

Como se ilustra en la figura 2,1 en (a) el electrodo donde se deposita las muestras se encuentran conectado a tierra, mientras que el opuesto es conectado a la fuente de alimentación a RF, estos son llamados electrodos de grabado por plasma o (PE, plasma etching), de igual forma en (b) las muestras se depositan en el electrodo que contiene la fuente de alimentación, donde el opuesto es conectado a tierra, son llamados electrodos de grabado por iones reactivos (RIE, reactive ion etching), finalmente en (c) en donde se alimentan ambos electrodos con fuentes de alimentación a RF, donde se trata de igualar el potencial de la muestra con los potenciales de plasma con el grabado de configuración triodo [20].

El electrodo en el equipo es de composición RIE, permite una caída de tensión entre el plasma y la potencia del electrodo, provocando que en algunos procesos como el de grabado sean altos con pocas decenas de voltios suministrados. Cabe recalcar la energía de los iones se controla por el ajuste de la superficie relativa de los electrodos o mediante CC la polarización del electrodo alimentado respecto a la tierra. El electrodo RIE es bastante negativo, debido a esto las obleas en el electrodo alimentado no es propenso al bombardeo de electrones cargados energéticamente o iones negativos [20].

### 2.1.2 TEORÍA DE ACTIVACÍON EN POLÍMEROS

La baja adhesión y baja humectabilidad, son los factores primordiales en donde los polímeros vírgenes pueden causar varios problemas en aplicaciones prácticas, principalmente estas están relacionadas a la baja energía superficial del polímero, que contiene una baja proporción de grupos polares así también la falta de grupos funcionales conduce a fallos en la adhesión y la pobre reactividad química [25]. La modificación se puede lograr a través de la deposición, injerto, o mecanismo de funcionalización [17].

La deposición se logra cuando el gas reacciona con el área superficial del polímero y se forma una capa de deposición. Aquí las posiciones con radicales afines a compuestos polares se crean en el área superficial. Algunos gases se comportan como procesos de chorro de arena creando radicales en la superficie. Otras cargas ajenas al sustrato de polímero se descomponen o evaporan. La radiación ultravioleta forma radicales superficial. La siguiente figura ilustra el tratamiento con especies de oxígeno sobre un sustrato el cual activa la superficie.

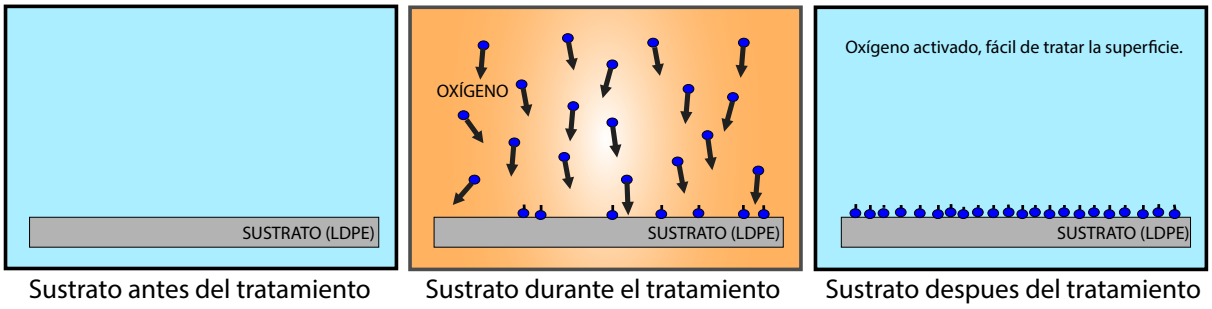


**Figura 2.2:** Proceso del tratamiento de activación. **Adaptada de: [19].**

El efecto que posee el plasma sobre la superficie de un material polimérico, se establece por las reacciones químicas y las especies reactivas del gas del proceso empleado, la cual contiene la energía suficiente para romper enlaces químicos [26], [17], que son termodinámicamente inestables y así tener la capacidad de combinar los fragmentos de gas, para normalizar la energía superficial y de esta forma producir una composición única que provee diferentes propiedades superficiales.

En el proceso de activación, podemos generar mediante la eliminación de agentes de separación en la superficie, como por ejemplo aceites o microorganismos que bien pueden ser atacados químicamente, por la baja presión y calefacción donde son evaporados, de esta forma se descomponen en moléculas más pequeñas, con partículas cargadas que luego por el efecto de vacío estas pueden ser aspiradas, así similarmente por radiación UV donde se rompe agentes de separación [19].

En los polímeros el plasma permite una activación efectiva superficialmente como un pre-tratamiento de la impresión, lacado o encolado. No solo los polímeros pueden ser activados sino también vidrio y cerámica de una manera similar, los gases de proceso que podrían ser considerados pueden ser por ejemplo aire, oxígeno, argón, argón-hidrogeno o fluorometano-oxígeno entre otros, generalmente existe tres procesos químicos capaces de mejorar la humectabilidad de una superficie de hidrocarburo al que están unidos especies mostrados en la siguiente figura en donde (a) el grupo carbonilo; (b) el grupo hidroxilo, y (c) el grupo carboxilo [17].

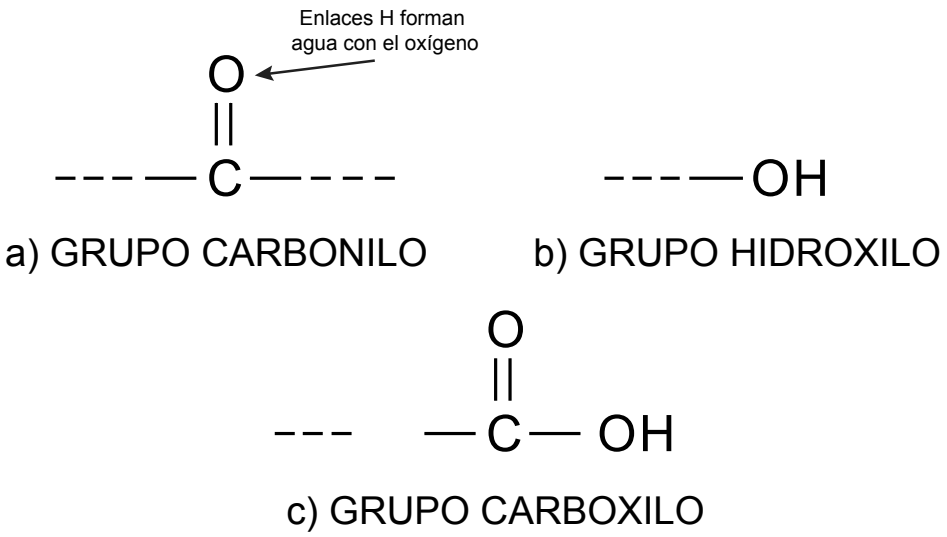


**Figura 2.3:** Tres especies químicas capaces de mejorar la humectabilidad superficial. **Adaptada de: [20].**

Los polímeros tratados tienen la posibilidad de permanecer activos durante unos pocos minutos hasta varios meses, dependiendo del material particular que ha sido tratado con plasma. Polipropileno por ejemplo, todavía puede ser reprocesado varias semanas después del tratamiento [19].

### 2.1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Actualmente la tecnología plasma a innovado varios procesos debido a la posibilidad de producción en nuevos materiales compuestos y cambios superficiales como tratamiento en vários procesos, por lo que tendremos las siguientes fortaleza y debilidades.

**Ventajas**

a) Es una herramienta que permite la reingeniería molecular de una superficie sin afectar a las del material base.

b) La física, química y térmica gama, permite la modificación de las propiedades superficiales de una forma única.

c) Su baja temperatura, permite la modificación superficial sin afectar la muestra.

d) La característica de no equilibrio ofrece nuevas áreas de investigación de materiales.

e) El tratamiento es muy amistoso con el medio ambiente comparado con el método de flameado y corona, debido a que no existe la formación de residuos como son gases

tóxicos.

f) Este tipo de plasma es controlable y reproducible en contraste con el método de flameado.

g) La versatilidad de gases utilizados es mayor como también la exposición se vuelve uniforme alcanzado lagunas y partes huecas que se puede tratar desde el interior.

h) El tratamiento es aplicable a todos los tipos de polímeros.

i) El consumo de gas es mínimo comparado a otras tecnologías que utiliza gases.

**Desventajas**

a) Algunos gases ionizados pueden reaccionar con el oxígeno del ambiente cambiando la estructura superficial del sustrato.

b) Se debe ajustar minuciosamente los parámetros del tratamiento o no se obtendrá el resultado esperado.

### 2.1.4 QUÍMICA Y FÍSICA DEL PLASMA

Los cambios químicos y físicos se manifiestan en el plasma, por lo que es necesario comprender su desarrollo a travéz de los estudios del comportamiento y reacciones en la generación del plasma artificial.

#### 2.1.4.1 Distribución de energía de electrones

Los procesos en el plasma, dependerán netamente del número de electrones que posee para realizar un trabajo específico, en este caso la activación, estos pueden ser descritos por la función de distribución de energía de los electrones (EEDF, electron energy distribution function) $f(\varepsilon)$, la cual es la probabilidad de que un electrón tenga energía. Esta distribución depende precisamente de la temperatura alcanzada de los electrones, la cual se encuentra descrita por la distribución de Maxwell-Boltzmann [11], de la manera siguiente:

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kTe)^3}}exp(\frac{-\varepsilon}{kTe})$$

Donde

$k$ es la constante de Boltzmann (k=1 cuando temperatura esta en unidades de energía),

$\varepsilon$ probabilidad del electrón contenga la energía y

$Te$ temperatura del electrón.

La energía media de los electrones, es el primer momento de la función de distribución, en este caso debe ser proporcional a la temperatura [11], obteniendo:

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = \frac{3}{2} Te$$

Es notorio que la distribución de los electrones dependen del campo eléctrico y la composición de gas, por lo que hace necesario especialmente en plasma no térmicos ya que a menudo se encuentran lejos de la distribución de equilibrio.

#### 2.1.4.2 Temperatura y distribución de energía en plasmas

La temperatura es una de las principales consideraciones debido a que en plasma de baja presión no térmico, un gas ionizado, no se encuentra en equilibrio térmico, debido a que se trata de ganar la perdida de energía de partículas en el plasma generado. Aquí los electrones se mantienen con la misma energía pero las moléculas e iones tiende a perderla debido a los colisiones con la molécula- molécula o molécula-ion [15]. La ecuación básica de la distribución de velocidades se ajustan con la distribución de Maxwell, por lo que se considera el movimiento de gas en una sola dirección y se tiene que:

$$f(u) = Aexp(\frac{-1/2mu^2}{KT})$$
$$A = n(\frac{m}{2\pi KT})^{1/2}$$

Al desarrollar la ecuación teniendo en cuenta el movimiento en una dirección la partícula de gas de no equilibrio, la energía cinética será:

$$Ec = \frac{1}{2} KT$$

Si se toma en cuenta este resultado para el movimiento de una partícula en tres dimensiones, donde la energía cinética tenemos que:

$$Ec = mv^2 = \frac{3}{2}KT$$

Lo que conlleva a la conclusión que la energía cinética relaciona las velocidades y temperaturas de la partícula, de aquí se establece que a mayor temperatura más activada es su movimiento.

#### 2.1.4.3 Longitud de Debye

Con el fin de minimizar la perturbación de dos cuerpos que son atraídos por cargas opuestas, las partículas que son atraídas para recuperar los cuerpos en la superficie activada forman una capa llamada envoltura de plasma [15], la cual controla la energía de iones que bombardean la superficie, minimizando el efecto de velocidad de envejecimiento. El desequilibrio afecta a los iones y electrones circundantes, en donde los electrones son más ligeros que los iones dejando la suposición que se encuentran estáticos. Los electrones dependientes de la energía cinética se pueden expresar en términos de temperatura de los electrodos [14]. La densidad de electrones en perturbación está dada por

$$n_e = n_\propto exp(e\phi/kTe)$$

Donde $n_\propto$ es la densidad no perturbada, en una dimensión tendremos la reacción del plasma, al proteger la perturbación a una distancia $x$ de la distancia del potencial que dado por

$$\phi = -\phi_0 exp(-x/\lambda_d)$$

Donde $\lambda_d$ tiene las dimensiones de longitud de Debye [14],[24], que está dada por

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kTe}{e^2 n_e}}$$

Donde

$\varepsilon_0$ la permeabilidad del espacio libre,

$k$ constante de Boltzmann,

$n_e$ densidad de electrones,

$Te$ temperatura de electrones

Esta longitud indica la rapidez de atenuación del potencial eléctrico. Además un plasma de gas ionizado se considera, $\lambda_D << L$, es decir, si la longitud de Debye ($\lambda_D$) es mucho más pequeña que las dimensiones el plasma de la región física (L). En caso cuando $\lambda_D \approx L$, la neutralidad del campo eléctrico no estaría garantizada y el plasma de gas ionizado no se podía considerar.

#### 2.1.4.4 Parámetro del plasma, número de electrones contenidos en la esfera Debye.

Una descripción estadística no es válida para un gran número de partículas, al contener un numero amplio de partículas se expresa en requisito de $ND \ggg 1$, donde $N_D$ es un número de electrones contenidos en la esfera de Debye [24],es decir

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_d^3$$

Además de $\lambda_D \lll L$ comportamiento colectivo requiere $N_D \ggg 1$.

A un plasma se puede visualizar como un fenómeno de igual número de electrones e iones positivos, los cuales están asociados por el radio de Debye ilustrado en la siguiente figura:

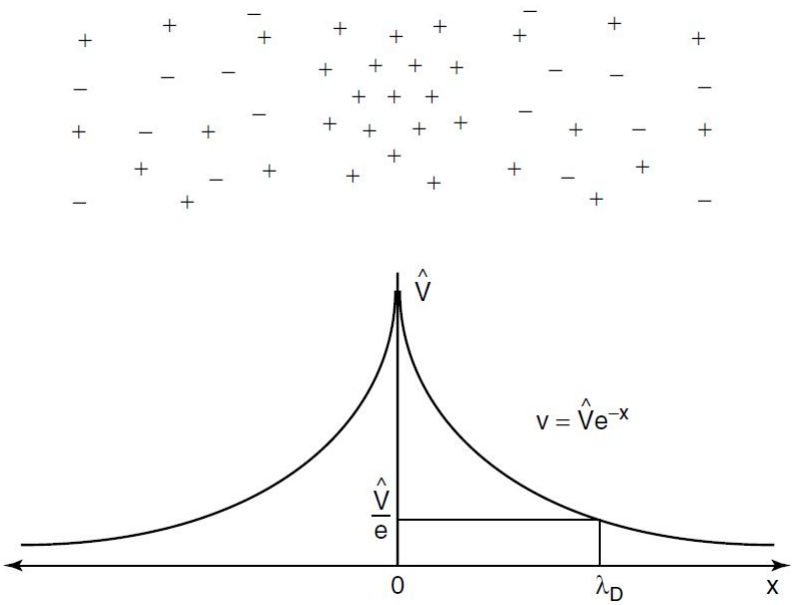


**Figura 2.4:** Ilustración del radio Debye. **Fuente: [14].**

#### 2.1.4.5 Frecuencia de Plasma

Las oscilaciones producidas por la frecuencia plasma ($\omega_{pe}$) se pueden describir cuando los electrodos se encuentran en movimiento.

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^3 n_e}{\varepsilon_0 m_e}}$$

Los electrones más ligeros están sujetos a campos eléctricos aquí los iones responden con la característica de frecuencia de plasma de iones [12], [24], representados con la siguiente formula:

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^3 n_e}{\varepsilon_0 m_i}}$$

Donde

$m_e$ la masa de electrón,

$n_e$ la densidad del electrón,

$m_i$ la masa del ion,

$e$ carga del electrón y

$\varepsilon_0$ la permeabilidad del espacio libre.

Las colisiones de electrones con moléculas de gas pueden amortiguar dichas oscilaciones del plasma, por lo tanto evita que reaccione con las escalas de tiempo. Es decir que se requiere que la frecuencia de colisión de electrones con las moléculas ($v_m$) sea menor que la frecuencia de plasma.

En conclusión hay tres condiciones para un gas ionizado se comporte en un plasma

$$L_p >> \lambda_d$$

$$N_D >> 1$$

$$v_m < \omega_{pe}$$

#### 2.1.4.6 Colisiones elásticas e inelásticas.

Las colisiones elásticas conservan la energía cinética cuando las partículas internas colisionan, las mismas son el resultado solo de la dispersión geométrica y la redistribución de la energía cinética. De la misma forma las colisiones inelásticas como también la ionización da lugar a la trasferencia de energía interna. Finalmente cuando los átomos o moléculas pueden trasferir de nuevo energía cinética estos pueden ser considerados como colisiones súper-elásticas.

En las colisiones se encuentran descritas por la sección transversal, la probabilidad, la trayectoria libre media, frecuencia de interacción, velocidad de reacción y los coeficientes de velocidad de reacción, donde la más relevante es la trayectoria libre media que se encuentra descrito por:

$$\lambda = \frac{1}{N\pi(r_1 + r_2)^2}$$

Donde

$r_1$ y $r_2$ radio de las partículas que chocan y

$N$ partículas por cantidad de volumen.

Cabe mencionar que la trayectoria libre media es inversamente proporcional a la densidad del gas y por ende a la presión[15].

## 2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Los métodos de verificación del tratamiento pueden definirse de maneras físicas. En este caso se utilizara la medición de ángulo de contacto con el fin de calcular la energía superficial, ensayos FTIR (Espectroscopia infrarroja por trasformada de Fourier) para determinar los cambios superficiales existentes y finalmente prueba según la norma ASTM D3359 de adherencia.

### 2.2.1 MÉTODOS

#### 2.2.1.1 ÁNGULO DE CONTACTO (HUMECTABILIDAD)

Cuando un sustrato se le aplica plasma posiblemente, la característica más significativa es la relacionada con la energía superficial, es decir la humectabilidad. Esta característica es

esencial para otras propiedades funcionales importantes de las superficies. La humectabilidad, se define a la capacidad de adsorción de un líquido sobre una superficie sólida, o a su vez para absorber el líquido con materiales de fibra como son papel o tejidos. La humectabilidad involucra una energía superficial alta que se encuentra a (50-70 dinas / cm) y un ángulo de contacto bajo [20].

Las moléculas en el interior de un líquido son atraídos isotrópicamente por fuerzas atómicas de las moléculas cercanas, pero los de la superficie solo se sienten atraídos hacia el interior o en horizontal.

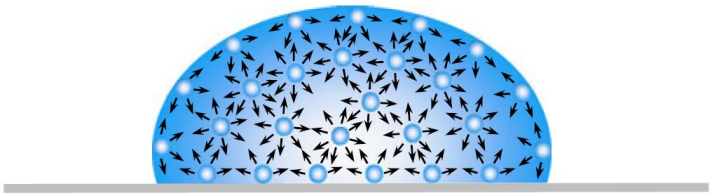

**Figura 2.5:** Tensión superficial de un líquido con la distribución de fuerzas moléculares. **Fuente: [27].**

El ángulo de contacto, es el ángulo formado entre una línea trazada de la superficie del sustrato y de la línea tangente a la gota trazada sobre el límite de las tres fases donde el líquido, sólido y gas atmosférico interactúan. Las fuerzas adhesivas son los encargados de la deposición de gota sobre la superficie y las fuerzas cohesivas son las que contraen la gota que adopta la forma esférica. Por lo tanto el ángulo de contacto se determina por una combinación fuerzas de tensíon superficial y las fuerzas externas general de gravedad.

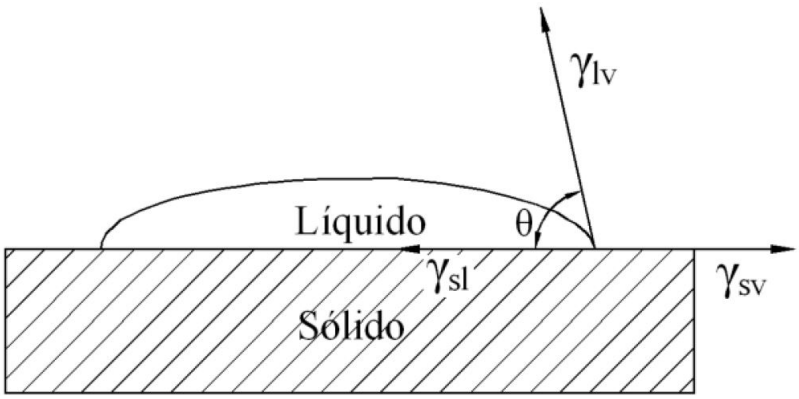


**Figura 2.6:** Ángulo de contacto. **Fuente: [21].**

De aquí se denota la ecuación de Thomas Young referente al equilibrio mecánico entre las tres tensiones.

$$\gamma_{lv} cos\theta_{\gamma} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Donde

$\gamma_{lv}$ liquido-vapor

$\gamma_{sv}$ solido-vapor

$\gamma_{sl}$ solido-liquido

Para este método de prueba son utilizados diferentes líquidos con características polares y no polares, con el objetivo de calcular la energía superficial, en nuestro caso se evaluarla con agua desionizada, etilenglicol y diyodometano, debido a que en tintes la mejor opción desde el parámetro ambiental es la utilización de tintes a base de agua se tomara en cuenta activación superficial con energías de 40-60 dinas / cm [20].

Industrialmente los polímeros se comportan de manera hidrófoba por lo que existe la susceptibilidad a la impresión [23], el avance de los tintes a hecho que tintes utilizados con baja energía superficial, a base de hidrocarburos con energías superficiales de solo 30 - 40 dinas / cm sean utilizados, esto repercute en la atmosfera ya que para adherirlos con polímeros estos tienen disolventes los cuales producen compuestos orgánicos volátiles (COV) [22].

Por este motivo los tintes a base de agua pueden ser utilizados con una correcta activación ya que las energías superficiales son mayores a la energía natural del polímero.

#### 2.2.1.2 CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL

La energía libre superficial es tangencial a la superficie con unidades de fuerza por unidad de longitud. Esta energía está formada por dos partes la componente polar y la dispersiva por lo que surgió algunos métodos que se describen a continuación.

**Teoría de Fowkes**[1]

Cita que varias fuerzas pueden interactuar de diferente manera, en donde las interacciones dispersivas y las del ácido base son las contribuyentes de la adhesión. Aquí la componente de dispersión incluye las fuerzas de dispersión de London (London-van der Waals), la orientación (Keesom-van der Waals), la inducción (Debye-van der Waals) y fuerzas de Lifshitz-van der Walls [28], de igual forma la componente polar que abarca la unión de hidrogeno y de la superficie del ácido base. Para lo cual se define la siguiente ecuación:

[1]Frederick M. Fowkes. Docente e investigador del Departamento de Quńica de la Universidad Lehigh de Bethlehem, quien contribuyó en la determinación de tensiones interfaciales, los ángulos de contacto y las fuerzas de dispersión en superficies.

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

Donde

$\gamma_s$ energía libre superficial

$\gamma_s^p$ componente dispersivo

$\gamma_s^d$ componente polar

Con la media geométrica de ambos componentes se puede obtener

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}$$

Sustituyendo en la ecuación de Young se tiene la ecuación de Fowkes en función de las distribuciones en cada una de las fases[29].

$$\gamma_{lv}(1 + cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}$$

De manera similar se puede establecer cuando actúan fuerzas de dispersión y fuerzas polares, obteniendo:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}) + 2(\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p})$$

De esta forma nuevamente utilizamos la ecuación general de Young y obtenemos la energía superficial.

$$\gamma_{lv}(1 + cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}$$

**Teoría de Wu**[2]

El teorema de Wu similarmente a la ecuación de Fowkes donde se utiliza la media geométrica, Wu, utiliza la media armónica para la suma de contribuciones de componentes dispersivas y polares [15], de esta manera se obtiene:

[2]Desarrollador de la teoría armónica de Wu, quien compartiendo puntos en común con la teoría de Owens e Wendt.

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

Es notorio que para poder aplicar esta formulación se necesitara dos líquidos con componente polar y apolar respectivamente.

**Teoría de ácido base**

La teoría fue desarrollada por van Oss, Chaudhury y Good[3], el cual propone la relación entre el componente polar con el ácido base o componentes no polares como la fuerza de London-van der Waals que de una forma similar se complementa con la ecuación de Young, [30] obteniendo:

$$\gamma_L(1 + cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^{+}\gamma_L^{-}} + 2\sqrt{\gamma_S^{-}\gamma_L^{+}}$$

Similar a la ecuación de Wu este método en esta ocasión se debe utilizar tres líquidos, en el cual dos deben ser polares y uno apolar [15].

#### 2.2.1.3 MÉTODO ESTÁNDAR DE PRUEBA PARA MEDIR ADHESIÓN POR PRUEBA DE CINTA

El método utilzado se basa en la norma ASTM D3359, es utilizada para la evaluación de adherencia de péliculas de revestimiento sobre sustratos que pueden ser poliméricos mediante la aplicación y eliminación de cinta sensible a la presión sobre recortes hechos sobre la pélicula [31]. El método de ensayo B fue utilizado por ser adecuado al uso en laboratorio.

El inconveniente del método radica en la escala limitada de 0-5, que bien fue seleccionada para evitar diagnósticos erróneos, delimita a tener valores precisos, es decir se aprecia visualmente la existencia de mejora o no del tratamiento expuesto al sustrato y por norma no se establece sesgo. Si se realiza la prueba con cuchillas de puntas múltiples se debe tener en cuenta que las superficie donde se realice el tramado sea plano. Las pruebas se repiten para dar validez de la prueba.

[3]Van Oss-Chaudhury-Good, contribuyentes de la teoría de humectabilidad quienes ayudad a entender el rol hidrófilo e hidrf́obo de fuerzas interface.

### 2.2.2 EQUIPOS UTILIZADOS

#### 2.2.2.1 Equipo de plasma

Las pruebas fueron ejecutadas en el equipo Diener electronic GmbH + Co. KG, Serie PICO, la cual posee un sistema de control semiautomático en donde los pasos del proceso son establecidos por el operador manualmente. El mismo se encuentra compuesto principalmente por el equipo de generación plasma y la bomba de vacío.

**Figura 2.7:** Equipo de generacion plasma. **Fuente: Autor.**

El equipo de Plasma posee una cámara de acero inoxidable cilíndrica con dimensiones, diámetro de 150mm y profundidad de 320mm es decir una capacidad aproximada de 5,6L. Cuenta con una tapa de aluminio-vidrio la cual permite observar el proceso dentro de la cámara. Además se encuentra los instrumentos de inserción de variables independientes como la selección de hasta tres tipos de gases o precursores, regulación de tiempo de proceso, regulación de generación de alta frecuencia, regulación de flujo dentro de la cámara y las variables dependientes como es a presión interna a la cámara.

Generalmente a una presión aproximadamente a 0,1 mbar el gas de proceso se alimenta y el generador trabaja a una señal de radiofrecuencia de 13,556MHz con una potencia máxima de 100W.

La bomba de vacío es de la empresa Leybold de la marca TRIVAC E2, modelo

D 2,5E la cual es una bomba de paletas de doble etapa que posee un gasto másico de 2,5m3/h y presión de 2 x 10-3mbar[32].

#### 2.2.2.2 Gases

Los gases inertes utilizados en la generación del plasma fue el argón y el oxígeno los cuales gozan un 99,99 % de pureza y fueron obtenidos de la empresa INDURA S.A.

**Figura 2.8:** Gases de generación plasma. **Fuente: Autor.**

#### 2.2.2.3 Goniómetro

Se utilizó un goniómetro adquirido a la empresa KSV, modelo CAM 100. El cual incluye un software que integra la ecuación de Young-Laplace para el ajuste de la curva existe la opción de detección de línea base automático, de la misma forma se reduce el tiempo de cálculo ajustándolo con círculos y polinomios. El tamaño máximo de una muestra para medición es largo ilimitado, ancho 150mm y altura 150mm. Así también el tiempo de visualización es ajustable desde los 0,1s con la capacidad de ilimitadas imágenes de toma de datos.

La iluminación de fondo se basa en un LED rojo relampagueante, el ángulo de medición es de 180 grados con una inexactitud de +/- 0.1 grados. El módulo de la cámara de video cuenta con tecnología FireWire posee una resolución de 640 x 480 pixeles, un lente óptico de 50mm y un tubo de 40mm de extensión [33].

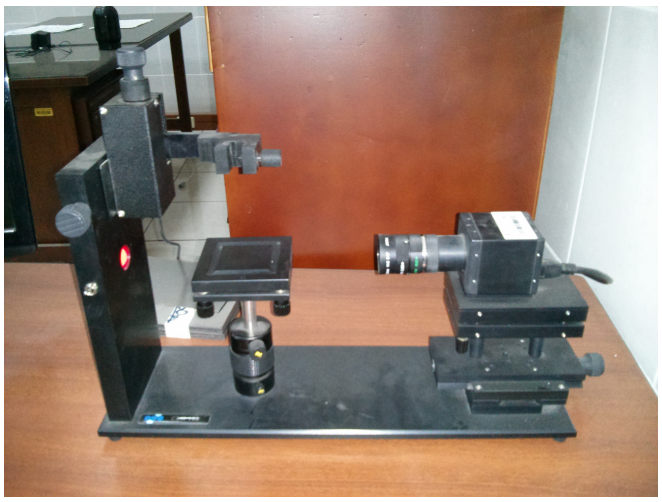

**Figura 2.9:** Goniómetro para medición del ángulo de contacto. **Fuente: Autor.**

Entre las sustancias de medición se manejó el agua desionizada que tiene carácter polar, etileno glicol igualmente de carácter polar y diyodometano de carácter apolar. Cabe recalcar que las sustancias de medición son aptas para análisis de laboratorio.

#### 2.2.2.4 Muestra (Polietileno de baja densidad)

Con el fin de optimizar el proceso es primordial la caracterización la superficie. Lo que conlleva al estudio de la misma. El polietileno con sus siglas PE es uno de los polímeros termoplásticos más utilizados con aplicaciones industriales y médicas debido a sus propiedades moleculares propias como densidad, peso molecular promedio y la distribución del peso molecular, proporcionando así una alta o baja densidad, flexibilidad y alta resistencia química. La estructura química fundamental del polímero será:

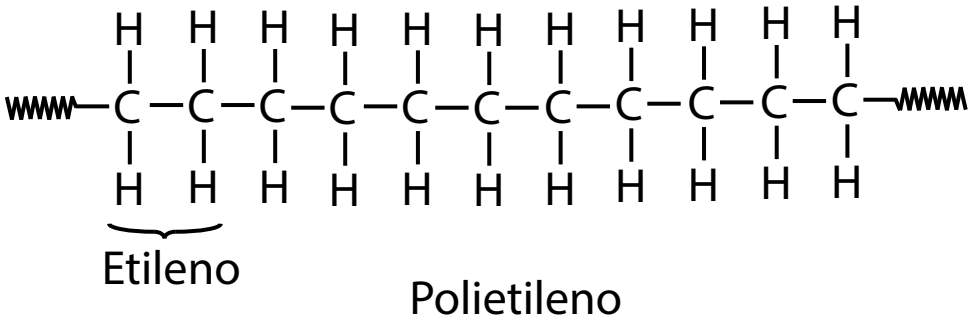


**Figura 2.10:** Estructura Polietileno. **Adaptada de: [34].**

Sin embargo poseen bajos valores de energía superficial, inercia química y superficie lisa, lo que provoca varios problemas en la deposición de tintes en un producto final. En general por su utilización el polietileno se lo clasificar por su peso molecular y su acrónimo en inglés como:

- Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)
- Polietileno de ultra bajo peso molecular (ULMWPE o PE-WAX)
- Polietileno de alto peso molecular (HMWPE)
- Polietileno de alta densidad (HDPE)
- Polietileno de alta densidad reticulado (HDXLPE)
- Polietileno reticulado (PEX o XLPE)
- Polietileno de media densidad (MDPE)
- Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)
- Polietileno de baja densidad (LDPE)
- Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)
- Polietileno clorado (CPE)

Entre los más usuales se encuentra el polietileno de alta densidad donde su densidad es mayor o igual a 0,941 g/cm3, los que contienen bajo grado de ramificación (es decir, estructuración de cadena recta o lineal) y por ende fuerzas intermoleculares fuertes que aportan con resistencia a la tracción. La producción se lo realiza con catalizadores encargados de proporcionar la ramificación característica y bajo condiciones de reacción. Generalmente al tener un peso molecular elevado físicamente es un sólido blanco y traslúcido en secciones delgadas. A temperaturas ambiente se comporta tenaz y flexible, a medida de proporcionar temperatura se vuelve blando hasta llegar a un punto de fusión de 110°C transformándose en un líquido trasparente, similar si se deja caer la temperatura se comportara más rígido y quebradizo.

El polímero utilizado en esta investigación es el polietileno de baja densidad, se seleccionó debido a su alta aplicación y problemas generados por la susceptibilidad de impresión que pueden ser solucionados con un pre-tratamiento plasma. El polietileno de baja densidad el cual se encuentra en un intervalo de densidad 0,910-0,940 g/cm3, contiene altos grados de ramificaciones en la cadena polimérica, es decir por las configuraciones las cadenas no se distribuyen bien en la estructura cristalina, debido a esto las fuerzas de tracción son menos fuertes a comparación del polietileno de alta densidad. La producción se lo realiza con el método de polimerización por radicales libres. La siguiente figura muestra las cadenas conformadas por estos principales tipos de polietileno.

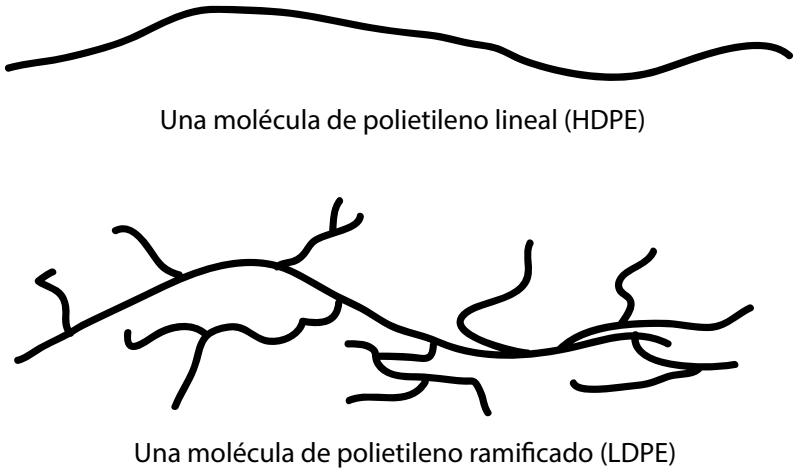


**Figura 2.11:** Cadenas usuales de las moléculas de polietileno. **Adaptada de: [34].**

Entre las características que presenta el polietileno tendremos

a) Es sólido, incoloro, translucido y ligero,

b) Resistencia térmica y química,

c) Buena resistencia al impacto,

d) Procesabilidad buena, lo que permite la trasformación del polímero con varios métodos,

e) La flexibilidad aún a bajas temperaturas,

f) Tenacidad y excelente rigidez comparada con el polietileno de baja densidad,

g) Presenta dificultades para imprimir.

El sustrato de polietileno de baja densidad fue obtenido localmente, el polímero se encontró en forma de lámina, adquiridas en carpetas con la marca CARIOCA de la empresa Plastiuniversal S.A. La lámina de 0,170mm de espesor fue cortada en muestras de 3 x 5 cm las cuales ingresan sin problema a la cámara del plasma.

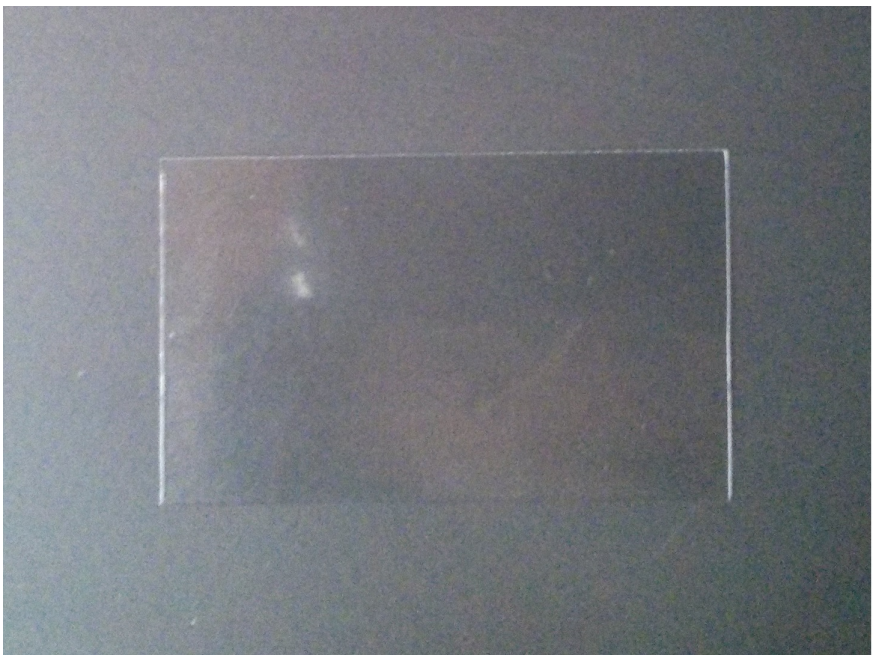

**Figura 2.12:** Muestra de polietileno de baja densidad. **Fuente: Autor.**

#### 2.2.2.5 Cuchilla de corte

La cuchilla de corte de acero al carbono fue realizada localmente, contiene once filos distanciados a un milímetro para varios cortes a la vez.

#### 2.2.2.6 Cinta normada ASTM 3359

La cinta de marca Scotch compuesta por un adhesivo a base de caucho y un soporte de polipropileno, posee una adherencia 6 N/10mm similar a la mínima resistencia de la cinta Elometer 99 según el estándar PSTC-101 en acero inoxidable en 90 segundos.

### 2.2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

En el campo industrial o áreas investigativas es frecuente realzar experimentos o pruebas con el fin de resolver problemas o comprobar una idea, lo cual hace necesario tener un diseño estadístico con el fin de realizar estas pruebas con mayor eficacia. Actualmente existen varios métodos que proveen respuesta y se los puede clasificar según la figura a continuación:

| | | |
|---|---|---|
| Diseños para comparacion de dos o más tratamientos | Diseño completamente al azar | |
| | Diseño de bloques completamente al azar | |
| | Diseño cuadros latino y grecolatino | |
| Diseño en estudio de varios factores de una o más variables de respuesta | Diseño factoriales $2^k$ | |
| | Diseño factoriales $3^k$ | |
| | Diseños factoriales fraccionados $2^{k-p}$ | |
| | Diseños añadidos | |
| | Diseño en parcelas divididas | |
| Diseños para la optimización de procesos | Modelos de primer orden | Diseños factoriales $2^k$ y $2^{k-p}$ |
| | | Diseño de Plakett-Burman |
| | | Diseños simplex |
| | Modelos de segundo orden | Diseño de composicion central |
| | | Diseño de Box Behnken |
| | | Diseños factoriales $3^k$ y $3^{k-p}$ |
| Diseños robustos | Arreglos ortogonales en diseños factoriales | |
| | Diseño con arreglos interno y externo | |
| Diseños de mezclas | Diseño simplex-reticular | |
| | Diseño simplex con centroide | |
| | Diseño con restricciones | |
| | Diseño axial | |

**Tabla 2.2:** Clasificación general de los diseños experimentales. **Adaptada de: [35].**

En la experimentación de activación de plasma frio de baja presión es fundamental el estudiar los factores en el proceso que determinaran las respuestas o resultados, así tenemos que:

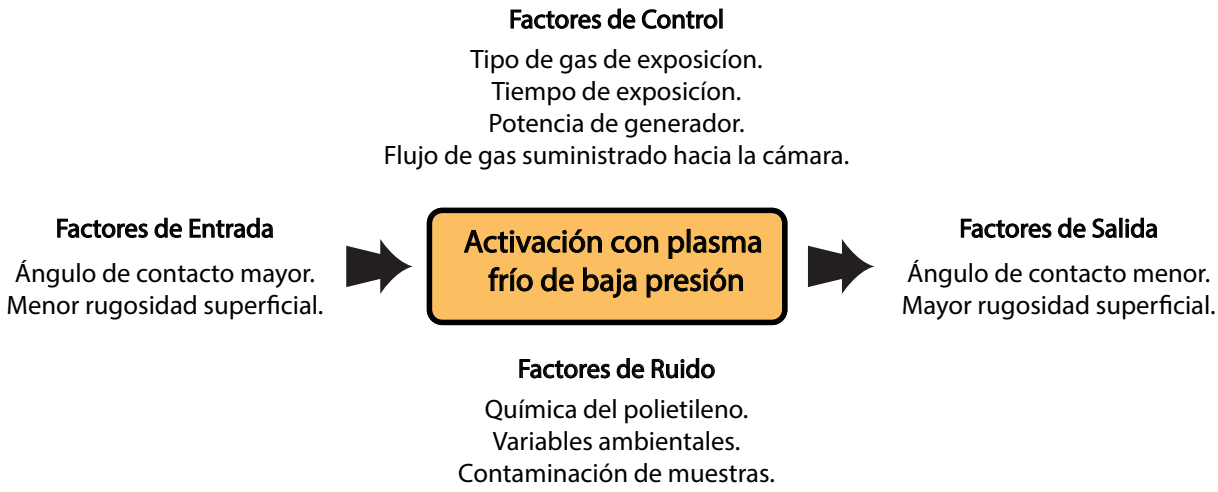


**Figura 2.13:** Factores y variables en el tratamiento de plasma sobre polietileno de baja densidad. **Fuente: Autor.**

De igual forma se debe considerar la medición del ángulo, establecido por medio del goniómetro ya que estas determinarán las respuestas.

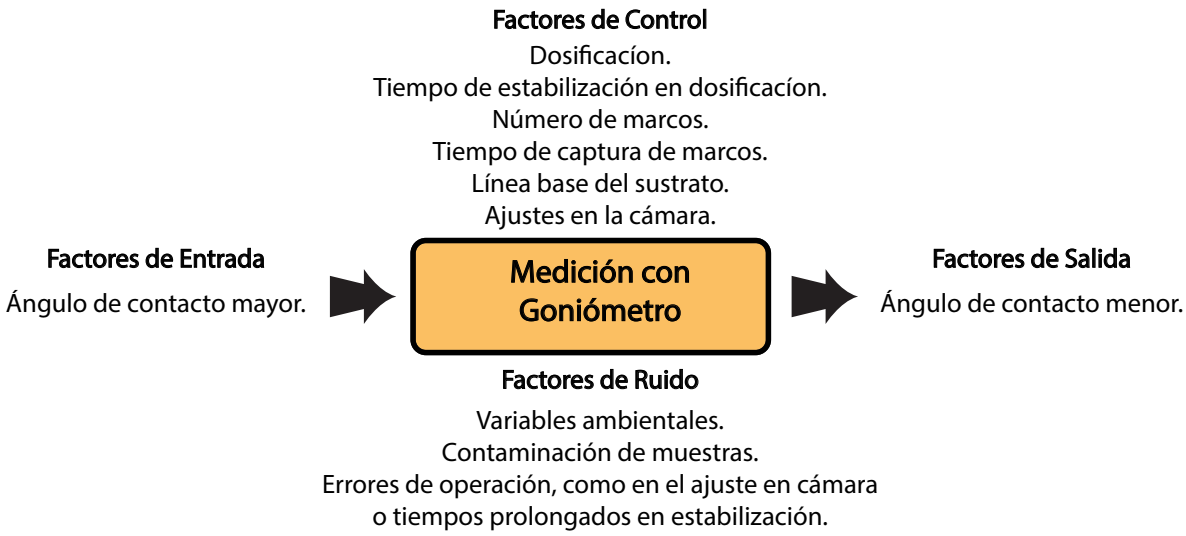


**Figura 2.14:** Factores y variables en la medición angular mediante el goniómetro. **Fuente: Autor.**

#### 2.2.3.1 Causas y variables.

La principal causa en la que se basa la variable de respuesta es la energía superficial, en la cual se medirá el ángulo de contacto con diferentes soluciones tales como el agua

desionizada, el etilenglicol y el diodometano. La siguiente tabla indica los valores de las componentes dispersivas, ácido y base de la tensión superficial para los líquidos patrones a 20° C en mN/m.

| *Líquido patrón* | $\gamma^{Tot}$ | $\gamma^{LW}$ | $\gamma^{ab}$ | $\gamma^{+}$ | $\gamma^{-}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Agua ($H_2O$) | 72,80 | 21,90 | 51,00 | 25,50 | 25,50 |
| Glicerol ($C_3H_8O_3$) | 64,00 | 34,00 | 30,00 | 3,92 | 57,40 |
| Formamida ($CH_3NO$) | 58,00 | 39,00 | 19,60 | 2,28 | 39,60 |
| Diyodometano ($CH_2I_2$) | 50,80 | 50,80 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Etilenglicol ($C_2H_6O_2$) | 47,99 | 29,00 | 18,99 | 1,92 | 47,00 |

**Figura 2.15:** Energía de algunos líquidos patrones para cálculo de energía superficial. **Fuente: [30].**

La rugosidad es uno de los puntos clave de la exposición a plasma ya que fortalece el efecto de adhesión por lo que al ser tratado con el plasma conferirá un grabado o bombardeado a la superficie.

#### 2.2.3.2 Factores de Control

El gas para ionización de la cámara en un factor de diseño debido al comportamiento diverso de su estructura molecular a continuación se identifica algunos gases y líquidos para creación de plasma en general.

| **Ejemplos de gases** | **Ejemplos de líquidos** |
|---|---|
| Oxigeno | Metanol |
| Argón | Agua |
| Helio | Alilamina |
| Nitrógeno | Etilendiamina |
| Amoníaco | Ácido acrílico |
| Hidrogeno | Acetona |
| Óxido nitroso | Hidroxietilmetacrilato |
| Dióxido de carbono | Etanol |
| Aire | Tolueno |
| Metano | Diaminopropano |
| Etano | Butilamina |
| Etileno | Gluteraldehyde |
| Acetileno | Hexametildisiloxano |
| Tetrafluorometano | Tetrametilsilano |
| Hexafluoroetano | Glicoles de polietileno |
| Hexafluoropropileno | Diglymes |
| | Silanos (Amino, Carboxilo, Hidroxilo, Mercapto, Vinilo) |

**Tabla 2.3:** Gases y líquidos de sublimación para iniciador plasma. **Adaptada de: [36].**

La potencia de la exposición de plasma podrá incrementar o disminuir la energía de los radicales. Así también el tiempo de exposición alcanzara afectar directamente al tratamiento, esto no significa que a un mayor tiempo de exposición mejorara notablemente el tratamiento, ya que es netamente superficial. De igual forma flujo de gas hacia la cámara conseguirá ocasionar un defecto al retirar los residuos del tratamiento hacia la atmosfera.

#### 2.2.3.3 Factores de ruido

Similarmente existirán factores de ruido como es la química del polímero como por ejemplo los porcentajes de aditivos, pigmentos, entre otros, con los cuales se encuentre compuestos, igual la temperatura de ionización en la cámara o la de factores externos como es el ambiente y por su puesto la contaminación de las muestras por errores imperceptibles.

#### 2.2.3.4 Diseño completamente al azar (DCA) y ANOVA

De la clasificación referente a los diseños experimentales y de debido a los factores en el proceso que determinaran las respuestas o resultados, se escogió el diseño completamente al azar, el cual compara dos o más tratamientos ya que considera al tratamiento y el error aleatorio como las fuentes de variabilidad.

**Figura 2.16:** Separación de la variación total en un DCA. **Adaptada de: [35].**

El diseño al ser balanceado se realizó el mismo número de repeticiones en cada tratamiento, en este caso fue de 5 repeticiones, debido a que existe poca dispersión en los resultados, toma tiempo entre cada prueba y se desea detectar diferencias grandes entre los tratamientos.

El diseño completamente al azar y Anova pretende la aceptación o rechazo de una hipótesis de igualdad de tratamiento respecto a la media $H_0 : \mu_1 = \mu_2 ... = \mu_k$, de lo

contrario la media mayor a cero indicara la variabilidad entre los efectos grupales es decir $H_A : \mu_i \neq \mu_j$ para algún $i \neq j$ [35],[37].

El método ANOVA separa las fuentes de variación, que pueden ser expresadas como la suma total de los cuadrados las cuales serán:

| **Tratamiento** | **Error** | **Total** |
|---|---|---|
| $SC_{TRAT} = \sum_{i=1}^{k} \frac{Y_{i\bullet}^2}{n_i} - \frac{Y_{\bullet\bullet}^2}{N}$ | $SC_E = SC_T - SC_{TRAT}$ | $SC_T = \sum_{i=1}^{k} \sum_{i=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - \frac{Y_{\bullet\bullet}^2}{N}$ |

**Tabla 2.4:** Suma de cuadrados.

Los grados de libertad correspondientes a los factores de interés los cuales son:

| **Tratamiento** | **Error** | **Total** |
|---|---|---|
| $k-1$ | $N-k$ | $N-1$ |

**Tabla 2.5:** Grados de libertad.

La magnitud a las fuentes de variabilidad está definido por los cuadrados medios correspondientes a

| **Tratamiento** | **Error** |
|---|---|
| $CM_{TRAT} = \frac{SM_{TRAT}}{K-1}$ | $CM_E = \frac{SC_E}{N-k}$ |

**Tabla 2.6:** Cuadrado medio.

Con las expresiones anteriores, se define que cuando una hipótesis nula es verdadera los cuadrados medios estiman la varianza formando el estadístico

$$F_0 = \frac{CM_{TRAT}}{CM_E}$$

Con el fin de simplificación de fórmulas para el cálculo del estadístico de $F_0$ hasta llegar al valor $-p$ se describe en la siguiente tabla de análisis de varianza ANOVA.

| **Fuente de variabilidad** | **Suma de cuadrados** | **Grados de libertad** | **Cuadrado medio** | $\boldsymbol{F_0}$ | **Valor p** |
|---|---|---|---|---|---|
| Tratamientos | $SC_{TRAT} = \sum_{i=1}^{k} \frac{Y_{i\bullet}^2}{n_i} - \frac{Y_{\bullet\bullet}^2}{N}$ | $k-1$ | $CM_{TRAT} = \frac{SM_{TRAT}}{K-1}$ | $F_0 = \frac{CM_{TRAT}}{CM_E}$ | $-p = P(F > F_0)$ |
| Error | $SC_E = SC_T - SC_{TRAT}$ | $N-k$ | $CM_E = \frac{SC_E}{N-k}$ | | |
| Total | $SC_T = \sum_{i=1}^{k} \sum_{i=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - \frac{Y_{\bullet\bullet}^2}{N}$ | N-1 | | | |

**Tabla 2.7:** Tabla de ANOVA para DCA.

En conclusión cuando $F_0$ es grande contradice la hipótesis de que no hay efectos sobre el tratamiento, a su vez si $F_0$ es pequeño se confirmara la validez de $H_0$. Asi

también para un valor de significancia $\alpha$ prefijado se rechaza $H_0$ si $F_0 > F_{\alpha,k-1,N-k}$, donde $F_{\alpha,k-1,N-k}$, es el percentil $(1-\alpha) \times 100$ de la distribución $F$. Finalmente también podrá ser rechazada $H_0$ si el valor de $-p < \alpha$ donde e valor de $-p$ en el área bajo la distribución $F_{\alpha,k-1,N-k}$, a la derecha del estadístico $F_0$, es decir $-p = P(F > F_0)$ es la significancia observada[35].

| **Ventajas** | **Desventajas** |
|---|---|
| La flexibilidad en el número de tratamientos y repeticiones, pueden variar según disponga el investigador. | Es apropiado para pequeños número de tratamientos y no siempre se puede garantizar las condiciones de homogeneidad. |
| Los grados de libertad es máximo comparado con otros modelos en la estimación del error experimental. | Presenta en el control local sensibilidad, debido a los factores que no se controlan son acumulaos en los errores experimental, provocando un aumento y no permite diferencias significativas entre los tratamientos. |
| Permite observaciones perdidas que no dificultan análisis estadísticos. | |
| La facilidad de utilización e interpretación de resultados. | |

**Tabla 2.8:** Ventajas y desventajas DCA.

## 2.2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.2.4.1 PROCEDIMIENTO ÁNGULO DE CONTACTO Y CÁLCULO DE ENERGIA SUPERFICIAL

Los ángulos de contacto de las muestras fueron medidas antes del tratamiento con plasma, tomando cada muestra colocándola sobre la mesa del goniómetro, la cual se ajustó a un nivel inferior del marco presentado por el software SFE (Surface Free Energy), de igual forma se ajusta la inclinación de la mesa regulable, así de esta manera se depositó con una jeringuilla una gota de cada sustancia de medición en diferentes partes de la superficie. La toma de fotogramas fue insertado en el software donde el intervalo fue de 1000 ms y el número de fotogramas captados fue 10, de igual forma se activó la opción de line base y auto calculo, como también se regulo el brillo y contraste para que el perfil de la gota sea visible en cada fotograma, de tal forma que no surja errores en cada toma, al finalizar con los 10 fotogramas creamos el reporte de medición y según cada experimentación fue guarda. El reporte creado contiene el ángulo de contacto proveniente de las medias de las

mediciones izquierdo, derecho de y de entre ambas de la gota, el ángulo total es el que se manipuló para el cálculo de la energía superficial.

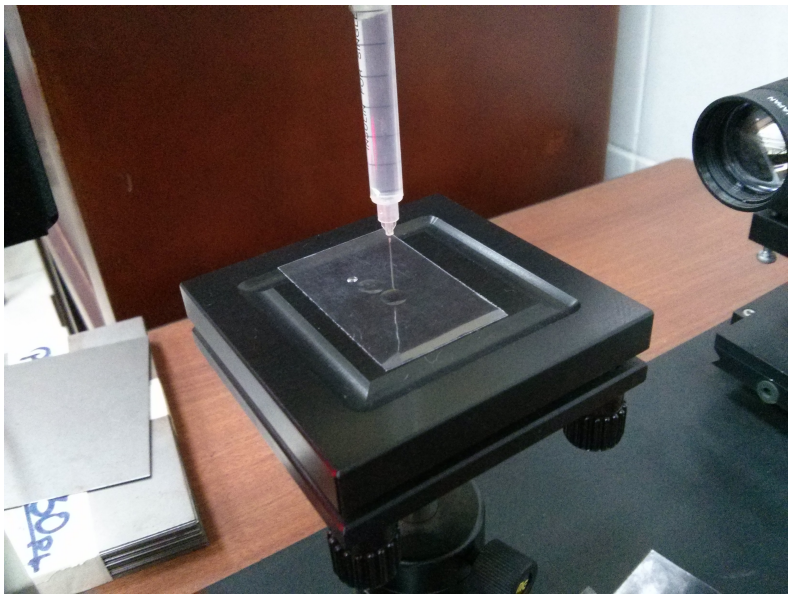

**Figura 2.17:** Deposición de gota. **Fuente: Autor.**

Después de obtener las mediciones correspondientes al ángulo de contacto se procede a realizar una limpieza superficial con la ayuda de una botella de lavado con alcohol etílico a 96 %. La muestra se retira el exceso con un paño y es secado al ambiente alrededor de un minuto, a medida que pasa el tiempo se procede al encendido general del equipo, y la bomba de vacío. Posterior al secado se inserta en la cámara el sustrato de polietileno de baja densidad, se coloca la tapa y se enciende el pulsante para generar el vacío provocando una succión en la tapa y su respectiva presurización. Durante la generación de vacío a una presión residual de aproximadamente 0,4mbar se activa el visor y ajuste de tiempo donde se establecerá el tiempo de cada experimentación. De la misma forma se puede establecer la potencia de generador de alta frecuencia mediante la perilla donde se regula el porcentaje. Por otra parte al observar la estabilización del vacío generado en la cámara hasta una presión residual de 0,14mbar, se procede a abrir las válvulas de los tanques de oxígeno o argón según sea necesario para el experimento, las válvulas reguladoras de presión, finalmente se enciende el interruptor y se regula el flujo del gas hacia la cámara mediante el flujometro de gas cuya medida viene en cssm es decir standard cubic centimeter per minute. Luego al notar una estabilización de la cámara se procede a encender el interruptor del generador excitando al gas y generando plasma dentro de la cámara.

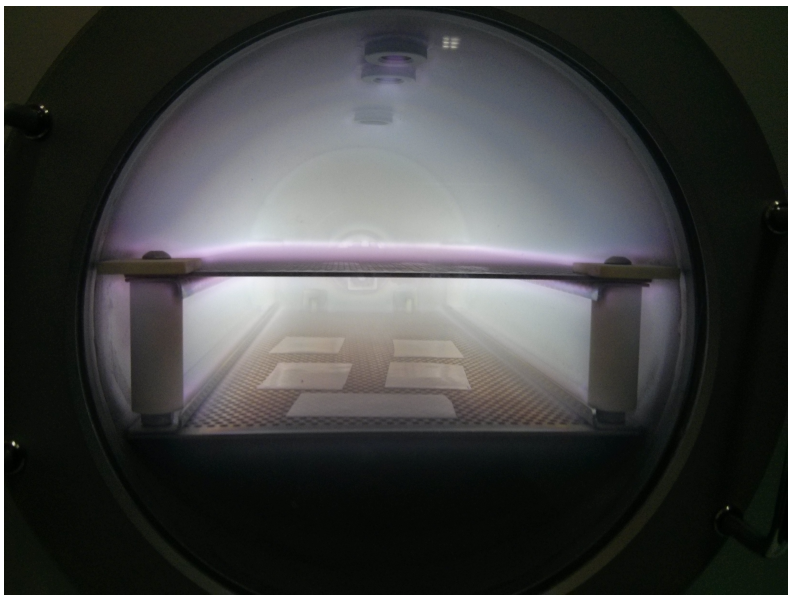

**Figura 2.18:** Sustrato de polietileno de baja densidad en la cámara durante exposición de plasma. **Fuente: Autor.**

La aplicación de plasma sobre el sustrato se encuentra establecida por el tiempo prefijado de cada tratamiento, al finalizar el mismo se apaga automáticamente la generación de plasma volviendo a un reset el tiempo y a la disipación de potencia. Posterior a esto se cierra el flujometro y desactiva el interruptor gas. De la misma manera se realiza el apagado de generación de vacío y se activara la ventilación provocando que la cámara vuelva a la presión atmosférica y empujando de una forma ligero la tapa. Adicionalmente la tapa es removida, se procede a retirar la muestra y al apagado de la bomba de vacío como del equipo de plasma, por último las válvulas reguladores de caudal y válvulas del tanque. Finalmente se realiza una nueva toma del ángulo de contacto siguiendo el mismo procedimiento ya descrito con el fin de obtener un ángulo y calcular la energía superficial para determinar la o las nuevas características superficiales en el sustrato.

La importancia de no contaminar la muestra, elimina un factor de ruido el cual se intenta minimizar, con la utilización de guantes para la manipulación de las muestras. De la misma manera se debe evitar una dosificación inadecuada de la gota.

**Figura 2.19:** Materiales para minimizar errores durante el tratamiento. **Fuente: Autor.**

#### 2.2.4.2 PROCEDIMIENTO ASTM D3359 MÉTODO DE ENSAYO B

Como se mencionó anterior nos sirve para generar una evaluación de adherencia. Las muestras tratadas con plasma son pintadas, cuando se finalza el secado se lleva a cabo la prueba de cinta a temperatura ambiente, en donde como se indica el método de ensayo B requiere realizarse en una superficie firme.

Se seleccionó el centro de la muestra para la realización del tramado, para así generar con ayuda de la cuchilla los once cortes en dirección horizontal y vertical sobre el sustrato con revestimiento, aquí el movimiento debe ser constante igualmente que la presión ejercida. Al finalizar los cortes la superficie debe ser limpiada generalmente se utilizan cepillos o pañuelos para eliminar escamas desprendidas del corte.

Se coloca la cinta en el centro de la cuadricula, se ejerce presión sobre la cinta, se puede asegurar un buen contacto frotándola con una goma de borrar. Después de un minuto de aplicación se retira la cinta agarrando un extremo libre y rápidamente se desprende a un ángulo lo más cercano de 180° [31].

Luego de retirar la cinta, la adhesión se evalúa comparando con la siguiente ilustración.

| CLASIFICACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADHESIÓN | | |
|---|---|---|
| CLASIFICACIÓN | PORCENTAJE DE ÁREA ELIMINADO | SUPERFICIE DEL ÁREA DE LA PIEZA DE LA QUE SE HA PRODUCIDO LA DESCAMACIÓN POR SEIS CORTES PARALELOS Y RANGO DE ADHERENCIA POR CIENTO |
| 5B | 0% Ninguno | |
| 4B | Menor a 5% | |
| 3B | 5 - 15% | |
| 2B | 15 - 35% | |
| 1B | 35 - 65% | |
| 0B | Mayor que 65% | |

**Figura 2.20:** Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión. **Adaptada de:** [**31**]

Donde

**5B:** Los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados de la red no está fijada.

**4B:** Pequeñas escamas del recubrimiento están separadas en las intersecciones; menos de 5% de la superficie se ve afectada.

**3B:** Pequeñas escamas del recubrimiento están separadas a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es del 5 al 15% de la celosía.

**2B:** El recubrimiento tiene en copos a lo largo de los bordes y en partes de los cuadrados. El área afectada es del 15 al 35% de la celosía.

**1B:** El revestimiento ha escamas a lo largo de los bordes de los cortes en grandes cintas y plazas enteras han separado. El área afectada es de 35 a 65% de la red.

**0B:** Descamación y desprendimiento peores al Grado 1.

# 3 VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PLASMA EN EL PRE-TRATAMIENTO DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE EL ANÁLISIS ESTADISTICO EN LA EXPERIMENTACIÓN

## 3.1 EXPERIMENTACIÓN

La experimentación se la realizó con base a los gases utilizados los cuales fueron el argón y el oxígeno, de esta manera se estableció el tipo de gas de exposicíon reduciendo un tanto los factores de diseño, quedando de esta manera el control de las variables de tiempo de exposicíon, la potencia del generador y el flujo de gas suministrado.

De la misma forma se realizó una mezcla de gases, en donde se controló las variables de potencia y tiempo de generación plasma. La orientación mediante el análisis ANOVA señalado en el diseño experimental permite la generación de hipótesis durante la investigación. Aquí la energía superficial se obtuvo los tres métodos de cálculo y mediante la medición de tres sustancias las cuales fueron el Agua desionizada, Etilenglicol y Diyodometano.

### 3.1.1 INFLUENCIA DE LA LIMPIEZA CON ALCOHOL ETILICO AL 96%.

Para determinar la influencia de la limpieza de sobre el sustrato mediante alcohol etílico al 96% se propuso la realización del siguiente experimento en donde se midió la muestra sin tratar, con la limpieza con alcohol etílico y finalmente con la aplicación de plasma obteniendo con el goniómetro los siguientes ángulos de contacto.

| Agua desionizada | | | Etilenglicol | | | Diodometano | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sin Tra. | Limpieza | Plasma | Sin Tra. | Limpieza | Plasma | Sin Tra. | Limpieza | Plasma |
| 86,4 | 69,94 | 15,26 | 73,15 | 49,6 | * | 23,76 | 26,46 | 33,34 |
| 91,27 | 74,19 | 18,92 | 66,4 | 58,95 | * | 27,83 | 28,89 | 35,42 |
| 84,88 | 70,93 | 14,88 | 61,55 | 54,31 | * | 25,18 | 29,44 | 30,84 |
| 84,57 | 69,96 | 18,03 | 68,86 | 53,78 | * | 25 | 30,08 | 33,41 |
| 87,92 | 67,23 | 18,44 | 64,09 | 46,72 | * | 26,44 | 28,42 | 30,34 |
| | | | | **Media** | | | | |
| 87,008 | 70,45 | 17,106 | 66,81 | 52,672 | 0 | 25,642 | 28,658 | 32,67 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.1:** Ángulo de contacto, influencia de la prelimpieza en el tratamiento plasma. **Fuente: Autor.**

A continuación se presentan las gráficas de las mediciones mediante el goniómetro en las diferentes sustancias de medición.

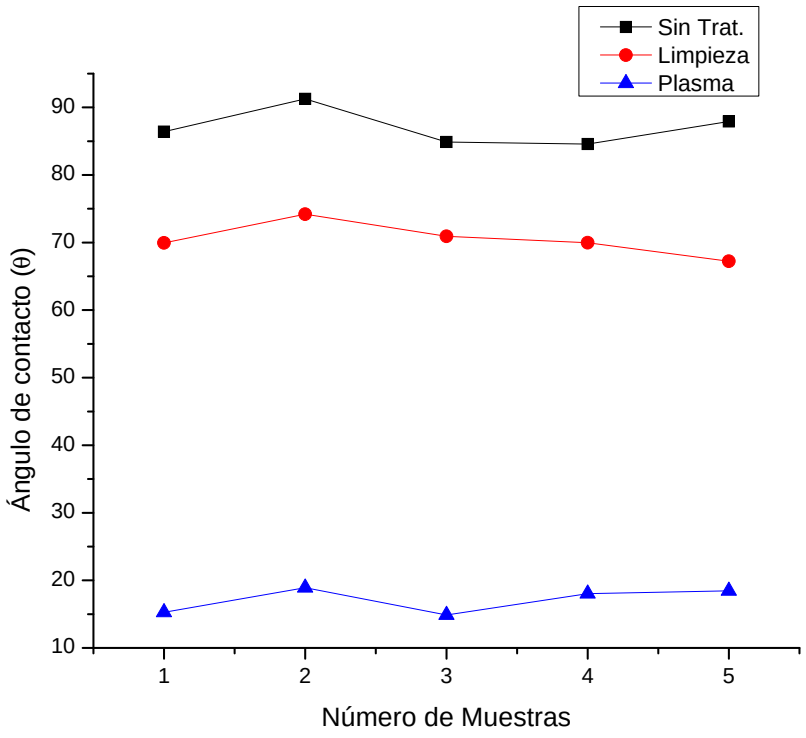


**Figura 3.1:** Medida angular con Agua desionizada. **Fuente: Autor.**

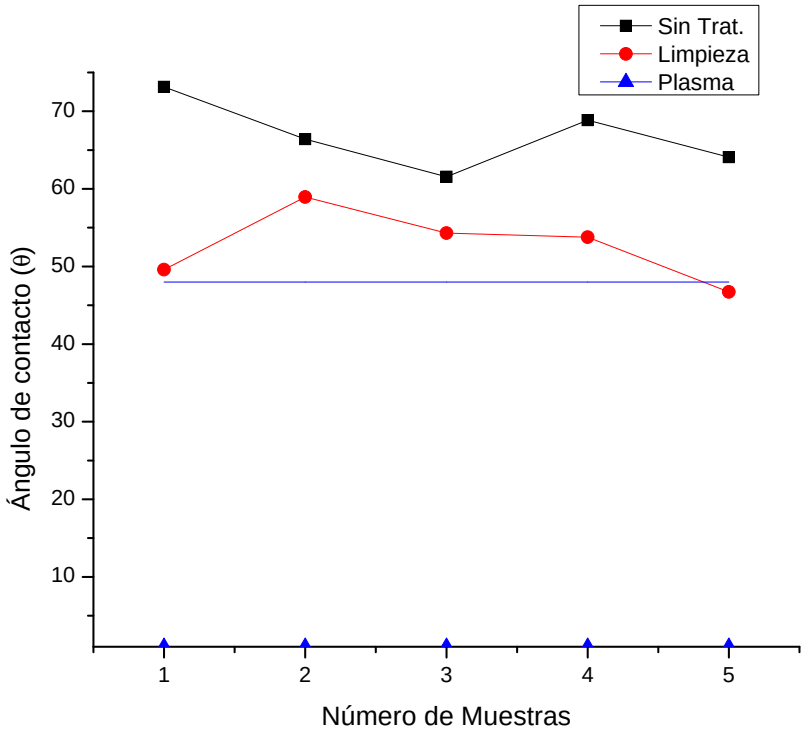


**Figura 3.2:** Medida angular con Etilenglicol. **Fuente: Autor.**

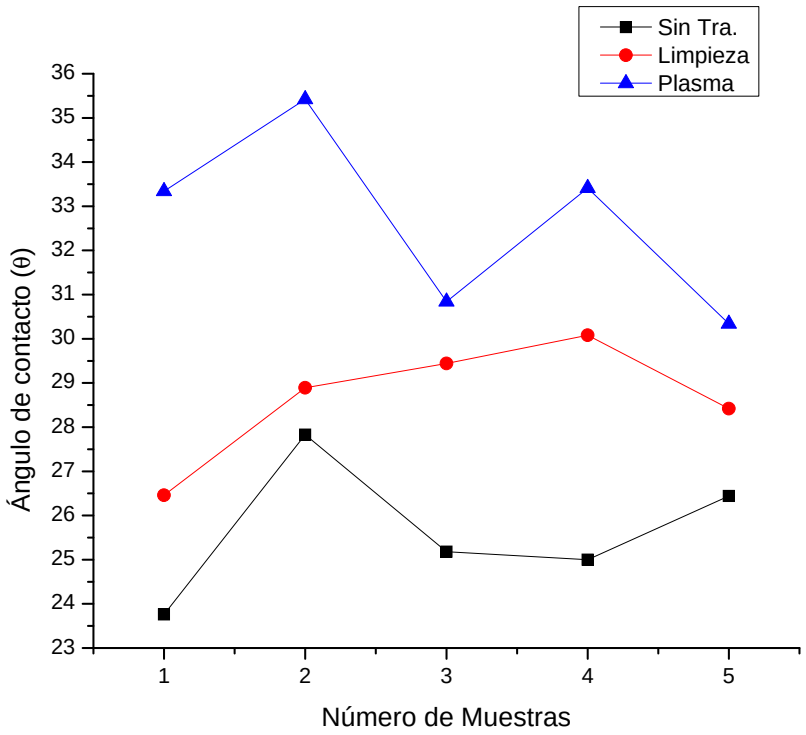


**Figura 3.3:** Medida angular con Diyodometano. **Fuente: Autor.**

Donde la energía superficial será:

| Método | | Sin tratamiento | Alcohol Etílico 96% | Plasma Argón |
|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 40,48 | 38,71 | 34,33 |
| | Sfe_p | 0,81 | 5,71 | 31,59 |
| | Sfe_Tot | 41,29 | 44,42 | 65,92 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 43,9 | 40,63 | 37,24 |
| | Sfe_p | 2,27 | 8,99 | 33,59 |
| | Sfe_Tot | 46,17 | 49,92 | 70,83 |
| | Sfe_err | 4,96 | 6,21 | 6,78 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 45,92 | 44,77 | 43,08 |
| | V"'Sfe_A | -0,89 | -0,41 | 0,28 |
| | V"'Sfe_B | 2,21 | 3,84 | 7,75 |
| | Sfe_AB | -3,93 | -3,14 | 4,33 |
| | Sfe_Tot | 49,85 | 47,91 | 47,41 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.2:** Diferencia de energía superficial polímero sin tratamiento, limpieza con alcohol etílico 96% y plasma. **Fuente: Autor.**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Se aprecia tanto la disminución del ángulo de contacto, como también el aumento de la enería superficial, notando así un cambio ligero en el energía superficial de la limpieza con alcohol etílico al 96% que no es muy significativo a comparación del tratamiento con plasma de argón. De esta manera se utilizó la medida del ángulo de contacto sin tratamiento y con tratamiento plasma descartando la limpieza mediante alcohol etílico a 96% que fue utilizado con la intención de remover sólidos y grasas contenidas en la manipulación y medio ambiente.

### 3.1.2 ANÁLISIS DE RUGOSIDAD

Existe dos formas de determinar la influencia de adhesión de un polímero, los factores son el incremento de la energía superficial del sustrato como también la rugosidad, para lo cual se necesita una valoración en cuanto a los resultados obtenidos con el equipo de rugosidad mitutoyo surftest 301 existente, por lo tanto se realizó un estudio estadístico.

Con las variables de potencia regulada a 90%, flujo fijado a 75% como también un tiempo de 5 minutos donde se encontró el mejor ángulo de contacto con la solución de agua desionizada se realizó la medida de rugosidad como la del ángulo de contacto. Para después de esta forma obtener la energía superficial del sustrato antes y después del tratamiento. Así también se considera el diseño experimental donde se denoto las 5 muestras para su estudio.

| | Agua desionizada | | Etilenglicol | | Diyodometano | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n | Sin trat. | Plasma | Sin trat. | Plasma | Sin trat. | Plasma |
| 1 | 76,77 | 18,28 | 63,68 | * | 23,11 | 42,66 |
| 2 | 74,83 | 24,45 | 57,48 | * | 26,17 | 35,02 |
| 3 | 79,01 | 30,58 | 63,29 | * | 27,83 | 34,43 |
| 4 | 67,85 | 23,31 | 58,73 | * | 32,92 | 32,41 |
| 5 | 75,59 | 18,13 | 61,06 | * | 28,49 | 36,19 |
| Media | 74,81 | 22,95 | 60,848 | 0 | 27,704 | 36,142 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.3:** Ángulo de contacto medidos antes y después del tratamiento. **Fuente: Autor.**

| Método | | Sin tratamiento | Plasma Argón |
|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 38,11 | 33,65 |
| | Sfe_p | 3,98 | 30,55 |
| | Sfe_Tot | 42,09 | 64,2 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 41,33 | 36,36 |
| | Sfe_p | 6,58 | 32,44 |
| | Sfe_Tot | 47,9 | 68,8 |
| | Sfe_err | 6,83 | 6,3 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 45,14 | 41,49 |
| | V"'Sfe_A | -0,82 | 0,43 |
| | V"'Sfe_B | 3,7 | 7,46 |
| | Sfe_AB | -6,08 | 6,48 |
| | Sfe_Tot | 51,22 | 47,98 |
| | Sfe_err | 0 | 0 |

**Tabla 3.4:** Energía superficial antes y después del tratamiento. **Fuente: Autor.**

Para medir la rugosidad se determina los siguientes puntos, los cuales ofrecerán la presición del equipo, para lo cual se tomara la rugosidad medida ($Ra$) la cual mide los valores absolutos de entre el perfil y la línea central. Formando el siguiente cuadro.

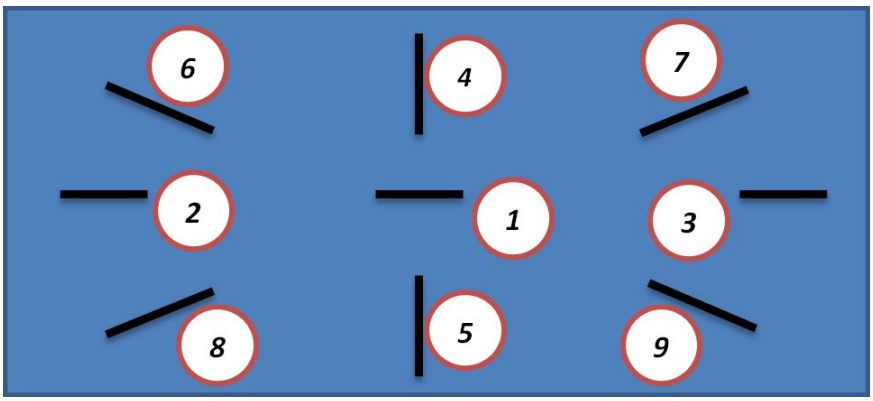


**Figura 3.4:** Distribución de toma de medida. **Fuente: Autor.**

| Punto | Rugosidad antes del tratamiento | | | | | Rugosidad superficie tratada | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 |
| 1 | 0,32 | 0,3 | 0,38 | 0,46 | 0,29 | 0,22 | 0,27 | 0,2 | 0,34 | 0,26 |
| 2 | 0,31 | 0,24 | 0,18 | 0,32 | 0,21 | 0,23 | 0,12 | 0,18 | 0,4 | 0,12 |
| 3 | 0,2 | 0,13 | 0,32 | 0,45 | 0,3 | 0,31 | 0,15 | 0,36 | 0,13 | 0,27 |
| 4 | 0,79 | 0,21 | 0,39 | 0,39 | 0,55 | 0,16 | 0,19 | 0,33 | 0,49 | 0,27 |
| 5 | 0,35 | 0,25 | 0,42 | 0,31 | 0,43 | 0,16 | 0,17 | 0,32 | 0,25 | 0,12 |
| 6 | 0,22 | 0,32 | 0,38 | 0,39 | 0,27 | 0,15 | 0,11 | 0,24 | 0,3 | 0,21 |
| 7 | 0,19 | 0,3 | 0,18 | 0,44 | 0,35 | 0,19 | 0,11 | 0,21 | 0,3 | 0,19 |
| 8 | 0,24 | 0,35 | 0,27 | 0,53 | 0,15 | 0,12 | 0,3 | 0,16 | 0,32 | 0,2 |
| 9 | 0,34 | 0,5 | 0,25 | 0,65 | 0,32 | 0,16 | 0,37 | 0,14 | 0,21 | 0,25 |
| Media | 0,329 | 0,289 | 0,308 | 0,438 | 0,319 | 0,189 | 0,199 | 0,238 | 0,304 | 0,210 |
| Des Stan | 0,183 | 0,103 | 0,092 | 0,105 | 0,118 | 0,057 | 0,093 | 0,080 | 0,105 | 0,059 |
| CV (%) | 55,785 | 35,657 | 29,813 | 24,087 | 36,887 | 30,233 | 46,995 | 33,696 | 34,337 | 28,172 |

**Tabla 3.5:** Análisis basado en la coeficiente de variación. **Fuente: Autor.**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Al estimar que el coeficiente de variación no debe sobrepasar el 10% o el método utilizado con el rugosimetro palpador no será el apropiado para la determinación de la rugosidad sobre el sustrato. Así de esta manera se observa los valores están sobre el límite establecido por lo tanto se dice que no hay confiabilidad de la medida sobre el sustrato.

## 3.1.3 ANÁLISIS CON EXPOSICÍON A ARGÓN

### 3.1.3.1 ANÁLISIS CON VARIABLES MEDIAS

Con el fin de obtener una noción de cómo influyen las variables independientes sobre el sustrato de polietileno se realizó una experimentación inicial con los valores medios, aquí se mantuvo un par de variables fijos y las otra fueron cambiando en ciertos porcentajes determinados, de esta manera se obtuvo lo siguiente.

**Parámetro base de Potencia**

Para esta investigación se tomo como parámetro base la potencia, es decir el flujo se regulo a un 50% equivalente a 20 sccm y el tiempo se fijó 1 minuto. El sustrato fue tratado con plasma en diferentes condiciones de potencia como son el 25%, 50%, 75% y 100% equivalentes a 25W, 50W, 75W y 100W respectivamente. Los valores tomados del ángulo de contacto mediante las tres sustancias de medición se observan en las tablas siguientes:

| | Potencia de generador (W) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50W | 75W | 100W |
| 1 | 87,63 | 100,48 | 72,42 | 73,38 | 45,39 | 48,34 | 39,78 | 32,48 |
| 2 | 86,10 | 88,47 | 77,17 | 81,92 | 41,53 | 46,59 | 39,44 | 28,71 |
| 3 | 77,76 | 79,28 | 73,96 | 81,01 | 45,28 | 51,20 | 39,28 | 32,47 |
| 4 | 76,16 | 67,08 | 81,35 | 79,76 | 45,94 | 40,82 | 36,90 | 34,91 |
| 5 | 80,11 | 92,64 | 74,48 | 70,82 | 42,90 | 47,45 | 36,49 | 38,52 |
| Media | 81,55 | 85,59 | 75,88 | 77,38 | 44,21 | 46,88 | 38,38 | 33,42 |

**Tabla 3.6:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | Potencia de generador (W) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50W | 75W | 100W |
| 1 | 73,28 | 56,19 | 64,53 | 62,44 | 10,44 | 19,01 | 15,72 | 15,62 |
| 2 | 70,80 | 56,33 | 64,00 | 70,18 | 8,58 | 14,65 | 16,76 | 8,37 |
| 3 | 66,01 | 58,70 | 56,32 | 60,96 | 13,06 | 16,38 | 17,39 | 10,10 |
| 4 | 61,64 | 52,92 | 69,32 | 70,74 | 12,32 | 14,54 | 18,65 | 13,84 |
| 5 | 64,22 | 65,07 | 58,35 | 96,06 | 17,56 | 11,73 | 23,93 | 11,01 |
| Media | 67,19 | 57,84 | 62,50 | 72,08 | 12,39 | 15,26 | 18,49 | 11,79 |

**Tabla 3.7:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | Potencia de generador (W) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50W | 75W | 100W |
| 1 | 17,33 | 18,73 | 15,01 | 22,01 | 35,83 | 32,04 | 39,38 | 38,00 |
| 2 | 19,25 | 19,02 | 22,11 | 21,53 | 40,69 | 35,46 | 33,67 | 35,02 |
| 3 | 22,06 | 20,58 | 28,87 | 20,32 | 35,88 | 44,07 | 35,57 | 32,41 |
| 4 | 27,08 | 18,77 | 22,45 | 21,70 | 33,27 | 34,86 | 39,31 | 37,53 |
| 5 | 22,20 | 25,04 | 25,05 | 29,38 | 34,70 | 38,96 | 40,01 | 34,14 |
| Media | 21,58 | 20,43 | 22,70 | 22,99 | 36,07 | 37,08 | 37,59 | 35,42 |

**Tabla 3.8:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores obtenidos, son presentados en la siguiente tabla que acompañada de grafica se obtiene una apreciación visual de la influencia de la potencia sobre el sustrato.

| **Sustancias de medición** | **Potencia de generador (W)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Agua desionizada | 80,10 | 44,21 | 46,88 | 38,38 | 33,42 |
| Etilenglicol | 64,90 | 12,39 | 15,26 | 18,49 | 11,79 |
| Diyodometano | 21,92 | 36,07 | 37,08 | 37,59 | 35,42 |

**Tabla 3.9:** Tabla resumen influencia de potencia en plasma de argón. **Fuente: Autor.**

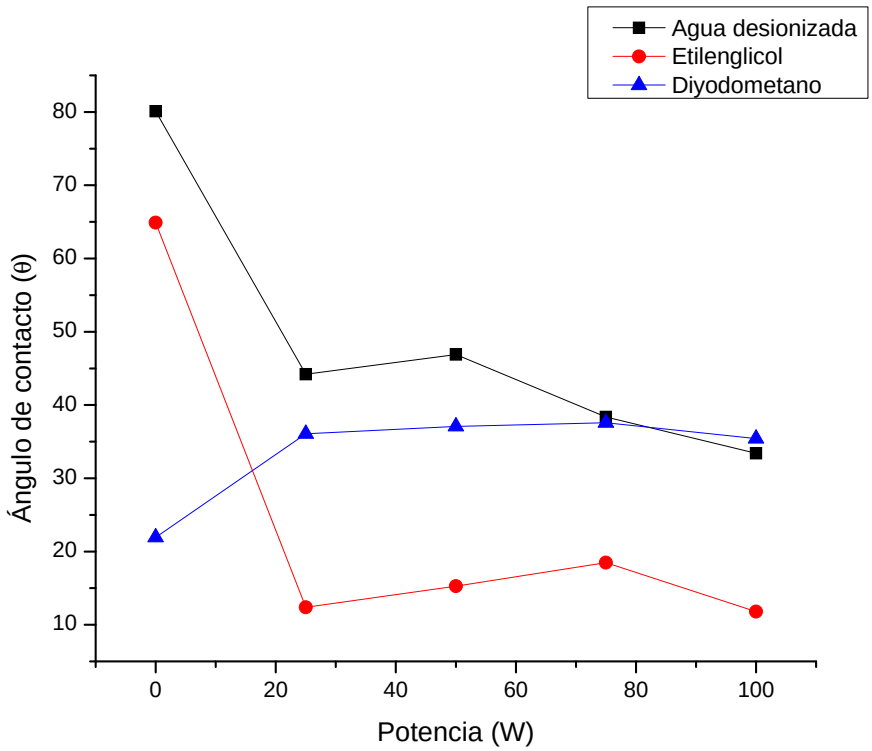


**Figura 3.5:** Potencia utilizando valores medios cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de argón con parametrización en la potencia es señalada a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 25W | 50W | 75W | 100W |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 40,07 | 36,41 | 36,35 | 34,34 | 34,87 |
| | Sfe_p | 2,07 | 20,29 | 19,02 | 23,75 | 25,78 |
| | Sfe_Tot | 42,14 | 56,7 | 55,37 | 58,09 | 60,65 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 43,91 | 37,86 | 37,65 | 36,41 | 37,09 |
| | Sfe_p | 4,11 | 23,42 | 22,26 | 26,19 | 28,17 |
| | Sfe_Tot | 48,02 | 61,28 | 59,91 | 62,6 | 65,26 |
| | Sfe_err | 6,49 | 4,93 | 4,73 | 5,81 | 5,95 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 47,19 | 41,53 | 41,05 | 40,8 | 41,83 |
| | V"'Sfe_A | -1,05 | 0,7 | 0,74 | 0,5 | 0,48 |
| | V"'Sfe_B | 3,14 | 5,71 | 5,47 | 6,45 | 6,76 |
| | Sfe_AB | -6,57 | 8,04 | 8,09 | 6,44 | 6,49 |
| | Sfe_Tot | 53,76 | 49,56 | 49,14 | 47,24 | 48,33 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.10:** Energía superficial parámetro base potencia de generación. **Fuente: Autor.**

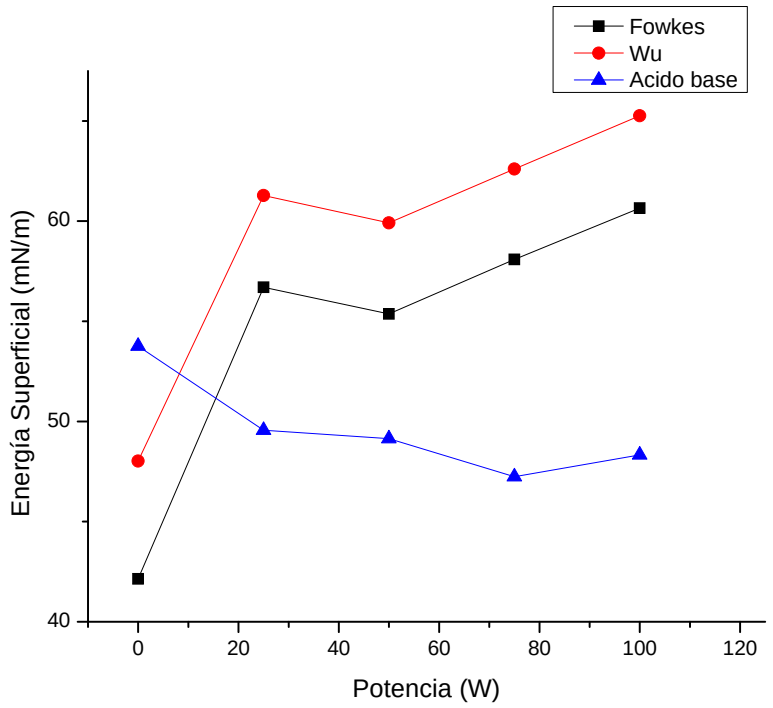


**Figura 3.6:** Energía superficial con parámetro base de potencia en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

### Parámetro base el Tiempo

Al tomar como parámetro base el tiempo, el sustrato fue expuesto a plasma de argón en diferentes condiciones de tiempo como son 30s, 60s, 90s y 120s. Aquí el flujo se regulo a un 50% equivalente a 20 sccm y la potencia al 50% equivalente a 50W. Los valores

medidos del ángulo de contacto mediante las tres sustancias de medición se observan en las tablas siguientes:

| | **Tiempo de tratamiento (s)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 30s | ST 60s | ST 90s | ST 120s | 30s | 60s | 90s | 120s |
| 1 | 81,88 | 100,48 | 83,73 | 78,40 | 57,13 | 48,34 | 29,54 | 24,55 |
| 2 | 83,77 | 88,47 | 68,40 | 84,32 | 43,39 | 46,59 | 39,76 | 28,69 |
| 3 | 78,27 | 79,28 | 57,72 | 82,11 | 46,58 | 51,20 | 40,84 | 28,78 |
| 4 | 81,58 | 67,08 | 82,81 | 91,51 | 42,54 | 40,82 | 41,28 | 31,81 |
| 5 | 83,51 | 92,64 | 77,67 | 83,44 | 54,85 | 47,45 | 40,60 | 33,29 |
| Media | 81,80 | 85,59 | 74,07 | 83,96 | 48,90 | 46,88 | 38,40 | 29,42 |

**Tabla 3.11:** Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | **Tiempo de tratamiento (s)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 30s | ST 60s | ST 90s | ST 120s | 30s | 60s | 90s | 120s |
| 1 | 48,73 | 56,19 | 58,01 | 67,93 | 25,07 | 19,01 | 19,49 | 6,82 |
| 2 | 51,68 | 56,33 | 59,65 | 73,77 | 31,06 | 14,65 | 27,81 | 0,94 |
| 3 | 60,70 | 58,70 | 58,52 | 58,64 | 29,37 | 16,38 | 28,72 | 21,39 |
| 4 | 61,91 | 52,92 | 64,21 | 67,28 | 29,61 | 14,54 | 27,87 | 12,80 |
| 5 | 61,55 | 65,07 | 54,05 | 62,53 | 39,54 | 11,73 | 29,41 | 18,12 |
| Media | 56,91 | 57,84 | 58,89 | 66,03 | 30,93 | 15,26 | 26,66 | 12,01 |

**Tabla 3.12:** Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | **Tiempo de tratamiento** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 30s | ST 60s | ST 90s | ST 120s | 30s | 60s | 90s | 120s |
| 1 | 19,76 | 18,73 | 21,93 | 27,87 | 22,52 | 32,04 | 39,68 | 32,07 |
| 2 | 21,98 | 19,02 | 20,86 | 27,51 | 31,17 | 35,46 | 39,49 | 28,58 |
| 3 | 27,50 | 20,58 | 18,33 | 27,27 | 28,03 | 44,07 | 47,72 | 36,92 |
| 4 | 22,39 | 18,77 | 27,23 | 22,12 | 36,38 | 34,86 | 39,24 | 35,90 |
| 5 | 23,78 | 25,04 | 22,08 | 26,19 | 42,94 | 38,96 | 40,61 | 43,33 |
| Media | 23,08 | 20,43 | 22,09 | 26,19 | 32,21 | 37,08 | 41,35 | 35,36 |

**Tabla 3.13:** Comportamiento del tiempo con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores obtenidos, se presenta en la siguiente tabla y gráfica en donde se observa la influencia del tiempo en el sustrato tratado.

| **Sustancias de medición** | **Tiempo de tratamiento (s)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Agua desionizada | 81,35 | 48,90 | 46,88 | 38,40 | 29,42 |
| Etilenglicol | 59,92 | 30,93 | 15,26 | 26,66 | 12,01 |
| Diyodometano | 22,95 | 32,21 | 37,08 | 41,35 | 35,36 |

**Tabla 3.14:** Tabla resumen influencia del tiempo en plasma de argón. **Fuente: Autor.**

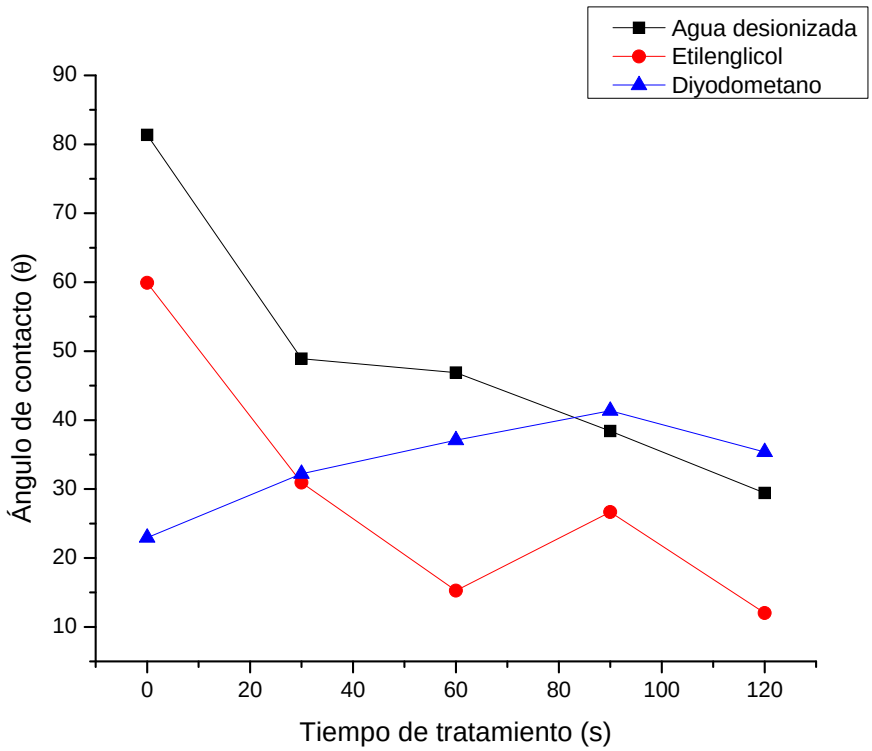


**Figura 3.7:** Tiempo utilizando valores medios cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de argón con parametrización en el tiempo es específica a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 30s | 60s | 90s | 120s |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 41,54 | 36,72 | 36,35 | 32 | 34,33 |
| | Sfe_p | 1,84 | 16,85 | 19,02 | 24,65 | 27,64 |
| | Sfe_Tot | 43,38 | 53,57 | 55,37 | 54,65 | 61,96 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 44,22 | 38,5 | 37,65 | 34,43 | 36,79 |
| | Sfe_p | 4,32 | 20,07 | 22,26 | 26,57 | 29,8 |
| | Sfe_Tot | 48,53 | 58,58 | 59,91 | 61 | 66,6 |
| | Sfe_err | 5,2 | 6,23 | 4,73 | 6,31 | 6,26 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 46,87 | 43,28 | 41,05 | 38,92 | 41,86 |
| | V"'Sfe_A | -0,65 | 0,19 | 0,74 | 0,37 | 0,41 |
| | V"'Sfe_B | 2,61 | 5,67 | 5,47 | 6,72 | 7,1 |
| | Sfe_AB | -3,4 | 2,14 | 8,09 | 4,98 | 5,8 |
| | Sfe_Tot | 50,27 | 45,43 | 49,14 | 43,91 | 47,66 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.15:** Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

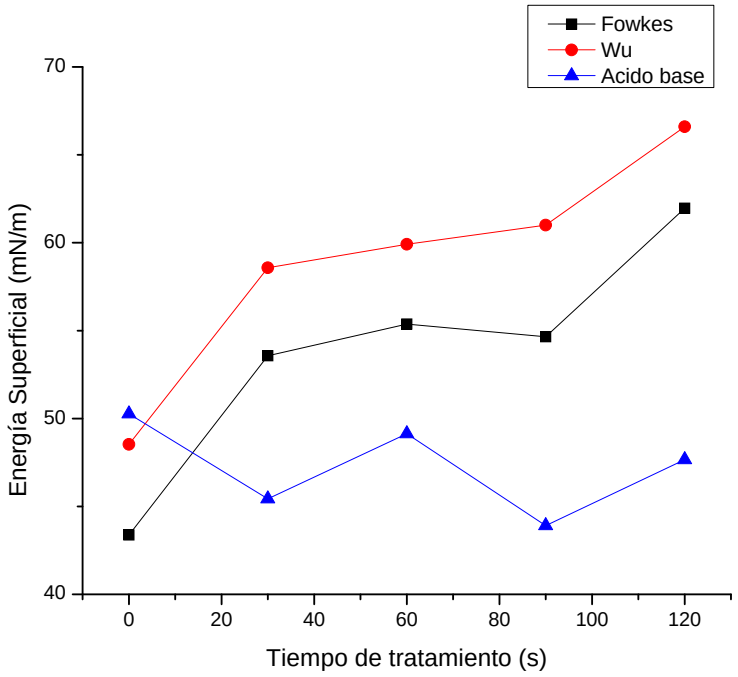


**Figura 3.8:** Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

### Parámetro base el Flujo de argón

El flujo como parámetro base, fue regulado a diferentes condiciones como son 25%, 50%, 75% y 1020% que equivalen a 10sccm, 20sccm, 30sccm y 40sccm respectivamente. Aquí el tiempo se regulo a un 1 minuto y la potencia al 50% equivalente a 50W. Los

valores recopilados del ángulo de contacto mediante las tres sustancias de medición se observan en las siguientes tablas.

| | **Flujo de gas (%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 99% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| 1 | 75,52 | 100,48 | 93,88 | 79,91 | 46,14 | 48,34 | 39,70 | 35,04 |
| 2 | 72,01 | 88,47 | 62,76 | 57,11 | 46,52 | 46,59 | 43,72 | 40,54 |
| 3 | 80,61 | 79,28 | 84,81 | 79,91 | 42,24 | 51,20 | 37,66 | 36,66 |
| 4 | 75,12 | 67,08 | 81,34 | 82,72 | 46,21 | 40,82 | 38,32 | 39,95 |
| 5 | 83,14 | 92,64 | 79,97 | 85,71 | 41,18 | 47,45 | 38,77 | 39,13 |
| Media | 77,28 | 85,59 | 80,55 | 77,07 | 44,46 | 46,88 | 39,63 | 38,26 |

**Tabla 3.16:** Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | **Flujo de gas (%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 99% | 25% | 50% | 75% | 99% |
| 1 | 51,28 | 56,19 | 69,71 | 65,67 | 46,24 | 19,01 | 7,89 | 14,98 |
| 2 | 70,00 | 56,33 | 75,38 | 53,94 | 36,94 | 14,65 | 10,13 | 16,80 |
| 3 | 71,66 | 58,70 | 73,29 | 67,02 | 13,55 | 16,38 | 11,78 | 13,57 |
| 4 | 62,11 | 52,92 | 58,17 | 64,68 | 12,86 | 14,54 | 12,48 | 20,61 |
| 5 | 62,15 | 65,07 | 67,84 | 62,73 | 13,13 | 11,73 | 12,72 | 17,48 |
| Media | 63,44 | 57,84 | 68,88 | 62,81 | 24,54 | 15,26 | 11,00 | 16,69 |

**Tabla 3.17:** Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | **Flujo de gas (%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 99% | 25% | 50% | 75% | 99% |
| 1 | 19,52 | 18,73 | 21,62 | 18,17 | 36,77 | 32,04 | 26,22 | 36,29 |
| 2 | 20,02 | 19,02 | 22,81 | 21,16 | 23,01 | 35,46 | 31,81 | 37,18 |
| 3 | 21,08 | 20,58 | 23,18 | 21,66 | 27,12 | 44,07 | 32,78 | 38,14 |
| 4 | 21,85 | 18,77 | 23,32 | 18,85 | 23,56 | 34,86 | 35,63 | 37,71 |
| 5 | 20,92 | 25,04 | 22,68 | 26,96 | 26,52 | 38,96 | 33,43 | 36,15 |
| Media | 20,68 | 20,43 | 22,72 | 21,36 | 27,40 | 37,08 | 31,97 | 37,09 |

**Tabla 3.18:** Comportamiento del flujo de gas con valores medios utilizando plasma de argón medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores son resumidos en la siguiente tabla y gráfica en donde se observa la influencia del flujo sobre el sustrato tratado.

| **Sustancias de medicion** | **Flujo de gas (sccm)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Agua desionizada | 80,12 | 44,46 | 46,88 | 39,63 | 38,26 |
| Etilenglicol | 63,24 | 24,54 | 15,26 | 11,00 | 16,69 |
| Diyodometano | 21,30 | 27,40 | 37,08 | 31,97 | 37,09 |

**Tabla 3.19:** Tabla resumen influencia del flujo de gas en plasma de argón. **Fuente: Autor.**

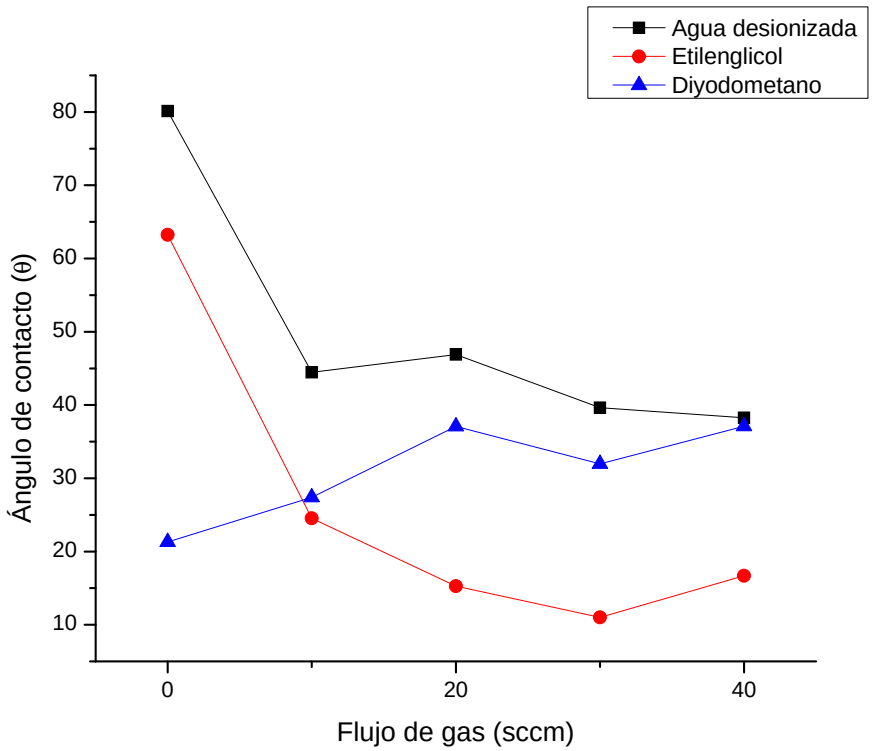


**Figura 3.9:** Flujo de gas utilizando valores medios cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de argón con parametrización en el flujo de gas se especifica a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 10 sccm | 20 sccm | 30 sccm | 40 sccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 40,69 | 38,27 | 36,35 | 37,13 | 34,66 |
| | Sfe_p | 2,04 | 18,43 | 19,02 | 21,87 | 23,7 |
| | Sfe_Tot | 42,73 | 56,7 | 55,37 | 59 | 58,36 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 44,21 | 40,06 | 37,65 | 38,87 | 36,69 |
| | Sfe_p | 4,24 | 21,81 | 22,26 | 24,95 | 26,21 |
| | Sfe_Tot | 48,46 | 61,87 | 59,91 | 63,82 | 62,89 |
| | Sfe_err | 6,18 | 6,28 | 4,73 | 5,57 | 5,72 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 47,39 | 45,26 | 41,05 | 43,39 | 41,04 |
| | V"'Sfe_A | -0,94 | 0,2 | 0,74 | 0,52 | 0,52 |
| | V"'Sfe_B | 3,02 | 5,93 | 5,47 | 6,15 | 6,42 |
| | Sfe_AB | -5,69 | 2,4 | 8,09 | 6,4 | 6,73 |
| | Sfe_Tot | 53,08 | 47,66 | 49,14 | 49,79 | 47,77 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.20:** Energía superficial con parámetro base de flujo en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

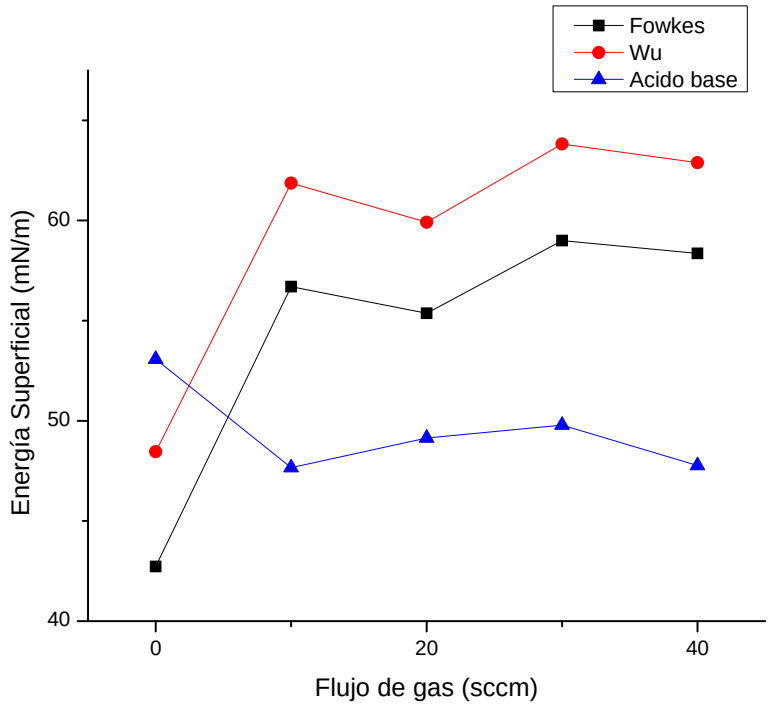


**Figura 3.10:** Energía superficial con parámetro base el flujo en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se observa que al utilizar potencias altas de radiofrecuencia elevara la energía superficial del sustrato de la misma forma a un mayor tiempo de exposición la energía superficial aumentará. En este caso particular el flujo se comporta adecuadamente a un

porcentaje de 75% que equivalente a 30 sccm. Esto se observó con otros experimentos, los cuales tuvieron la misma influencia, de esta manera se determinaron las variables idóneas.

#### 3.1.3.2 ANÁLISIS CON VARIABLES IDONEAS

Los valores de mayor aceptación para el sustrato, acerca de parámetros utilizádos en la exposición con argón, fueron cuando se utilizó una potencia de generación del 70% (70W), un tiempo de exposicíon de 3 minutos y un flujo de 75% (30sccm) que mantiene una presión en la cámara de aproximadamente 0,8 mbar. La experimentación se llevó acabo con las variables descritas, exponiéndolas cinco veces para determinar la repetibilidad y la acción que tiene sobre el sustrato, de igual forma se mantuvo el diseño experimental descrito. Se estableció los ángulos de contacto del sustrato tratado y no tratado con el fin de calcular la energía superficial ganada obteniendo así:

| **Ángulo de contacto ($\theta$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Muestra | Sin Tratamiento | | | Plasma de Argón | | |
| | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| P1 | 92,36 | 61,99 | 25,63 | 18,13 | * | 31,75 |
| | 94,18 | 62,43 | 21,49 | 20,44 | * | 33 |
| | 90,07 | 61,1 | 20,42 | 19,55 | * | 30,41 |
| | 89,33 | 60,39 | 25,51 | 23,73 | * | 31,92 |
| | 91,58 | 62,18 | 24,94 | 21,5 | * | 31,9 |
| P2 | 90,8 | 63,91 | 23,88 | 20,72 | * | 32,09 |
| | 93,77 | 60,89 | 25,4 | 23,25 | * | 30,09 |
| | 91,53 | 60,32 | 25,68 | 20,48 | * | 34,28 |
| | 92,76 | 58,44 | 25,89 | 22,2 | * | 33,9 |
| | 92,37 | 59,64 | 26,43 | 21,43 | * | 33,47 |
| P3 | 95,35 | 59,69 | 22,77 | 23,24 | * | 33,49 |
| | 92,95 | 58,94 | 20,78 | 21,11 | * | 33,87 |
| | 89,26 | 59,8 | 26,22 | 19,03 | * | 33,39 |
| | 90,12 | 59,92 | 26,59 | 17,48 | * | 33,57 |
| | 88,71 | 60,11 | 25,52 | 19,69 | * | 32,53 |
| P4 | 88,77 | 62,47 | 25,53 | 18,6 | * | 33,05 |
| | 91,11 | 62,03 | 24,5 | 19,94 | * | 33,24 |
| | 89,13 | 62,52 | 24,41 | 18,65 | * | 33,19 |
| | 88,92 | 62,68 | 24,64 | 20,43 | * | 33,07 |
| | 87,01 | 62,35 | 24,14 | 19,19 | * | 33,73 |
| P5 | 87,17 | 62,12 | 24,19 | 22,03 | * | 32,8 |
| | 88 | 63,99 | 22,04 | 18,44 | * | 32,65 |
| | 90,65 | 65,64 | 22,5 | 21,81 | * | 32,97 |
| | 89,71 | 64,1 | 29,7 | 21,73 | * | 34,05 |
| | 88,77 | 65,66 | 28,08 | 22,38 | * | 33,6 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.21:** Ángulo de contacto con variables idóneas cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

Tomando los valores señlados, según las pruebas obtenemos los siguientes datos referentes a la media aritmética.

| **Ángulo de contacto ($\theta$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Muestra | Sin Tratamiento | | | Plasma de Argón | | |
| | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| P1 | 91,50 | 61,62 | 23,60 | 20,67 | * | 31,80 |
| P2 | 92,25 | 60,64 | 25,46 | 21,62 | * | 32,77 |
| P3 | 91,28 | 59,69 | 24,38 | 20,11 | * | 33,37 |
| P4 | 88,99 | 62,41 | 24,64 | 19,36 | * | 33,26 |
| P5 | 88,86 | 64,30 | 25,30 | 21,28 | * | 33,21 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.22:** Ángulos de contacto prueba de repetibilidad plasma de argón. **Fuente: Autor.**

La energía superficial se calcula como se estableció en un principio, es decir con los tres métodos los cuales ayudan a una interpretación ideal de lo que deseamos interpretar.

| **Método** | | **Plasma de Argón** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 35,13 | 34,7 | 34,35 | 34,32 | 34,52 |
| | Sfe_p | 30,11 | 30,16 | 30,83 | 31,05 | 30,39 |
| | Sfe_Tot | 65,24 | 64,86 | 65,18 | 65,37 | 64,91 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 37,88 | 37,43 | 37,15 | 37,15 | 37,26 |
| | Sfe_p | 32,32 | 32,28 | 32,86 | 33,06 | 32,47 |
| | Sfe_Tot | 70,21 | 69,71 | 70,01 | 70,21 | 69,73 |
| | Sfe_err | 6,71 | 6,57 | 6,61 | 6,65 | 6,57 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 43,72 | 43,04 | 42,77 | 42,82 | 42,84 |
| | V"'Sfe_A | 0,28 | 0,33 | 0,33 | 0,32 | 0,34 |
| | V"'Sfe_B | 7,56 | 7,51 | 7,6 | 7,64 | 7,54 |
| | Sfe_AB | 4,23 | 4,95 | 4,98 | 4,84 | 5,08 |
| | Sfe_Tot | 47,95 | 47,99 | 47,75 | 47,66 | 47,92 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.23:** Energía superficial prueba de repetibilidad plasma de argón. **Fuente: Autor.**

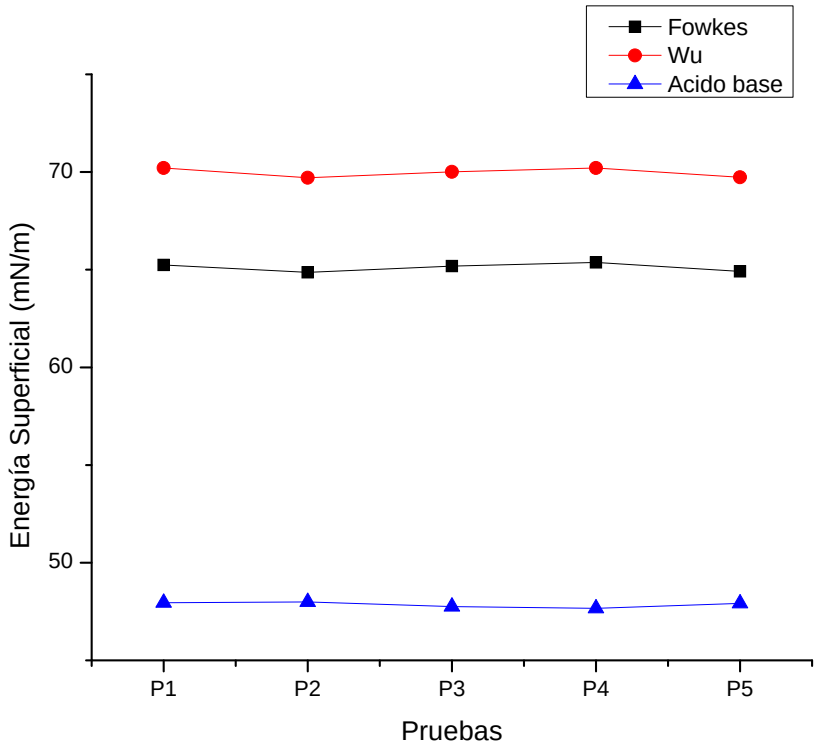


**Figura 3.11:** Energía superficial en exposición a argón. **Fuente: Autor.**

### AŃALISIS ANOVA EN VARIABLES IDONEAS

Los resultados de los ángulos de contacto obtenidos fueron analizados en con el diseño ANOVA, con el fin de determinar si existe igualdad o repetibilidad en la exposición de plasma de argón. Este análisis no incluye en la medición realizada con Etilenglicol ya que la gota se derramo sobre el sustrato. Aquí se tomará un nivel de significancia $\alpha = 0,05$.

| **Muestras tratadas, medidas con Agua desionizada** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| n | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| 1 | 18,13 | 20,72 | 23,24 | 18,6 | 22,03 |
| 2 | 20,44 | 23,25 | 21,11 | 19,94 | 18,44 |
| 3 | 19,55 | 20,48 | 19,03 | 18,65 | 21,81 |
| 4 | 23,73 | 22,2 | 17,48 | 20,43 | 21,73 |
| 5 | 21,5 | 21,43 | 19,69 | 19,19 | 22,38 |

| Fuente de Variabilidad | Suma de Cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_0$ | Valor-p | Distribución F (FISHER) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tratamiento | 16,35 | 4 | 4,09 | 1,49 | 0,24 | 2,87 |
| Error | 54,92 | 20 | 2,75 | | | |
| Total | 71,27 | 24 | | | | |

**Tabla 3.24:** ANOVA exposición argón medido con Agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| Muestras tratadas, medidas con Diyodometano | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| n | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| 1 | 31,75 | 32,09 | 33,49 | 33,05 | 32,8 |
| 2 | 33 | 30,09 | 33,87 | 33,24 | 32,65 |
| 3 | 30,41 | 34,28 | 33,39 | 33,19 | 32,97 |
| 4 | 31,92 | 33,9 | 33,57 | 33,07 | 34,05 |
| 5 | 31,9 | 33,47 | 32,53 | 33,73 | 33,6 |

| Fuente de Variabilidad | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_0$ | Valor-p | Distribución F (FISHER) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tratamiento | 8,41 | 4 | 2,10 | 2,36 | 0,09 | 2,87 |
| Error | 17,80 | 20 | 0,89 | | | |
| Total | 26,21 | 24 | | | | |

**Tabla 3.25:** ANOVA exposición argón medido con Diyodometano. **Fuente: Autor.**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Con base a lo que se refleja el estadístico de prueba, se observa que $F_0$ es menor que el valor establecido en la distribución de Fisher por lo tanto se aceptará la hipótesis nula $H_0 : \mu_1 = \mu_2 ... = \mu_k$, es decir no existe cambios por lo tanto la repetibilidad en la experimenntación es confiable. De esta forma podemos observar que las significancias son mayores a la prefijada lo que contribuye al resultado dándola como válida.

#### 3.1.3.3 ENVEJECIMIENTO DEL SUSTRATO TRATADO CON ARGÓN

Al realizar ensayos, en diferentes fechas podemos determinar el envejecimiento del polímero, los datos obtenidos fueron recopilados después de la activación mediante plasma de argón. Como observación primordial las muestras fueron almacenadas e etiquetadas adecuadamente en cajas bipetri. Finalmente se obtuvo:

| Ángulo de contacto ($\theta$) | | | |
|---|---|---|---|
| Envejecimiento | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| Sin Trat. | 87,61 | 61,69 | 27,06 |
| 5 minutos | 18,09 | * | 42,09 |
| 24 horas | 35,34 | 11,08 | 41,61 |
| 48 horas | 36,41 | 11,76 | 40,96 |
| 72 horas | 38,26 | 15,14 | 41,89 |
| 96 horas | 45,05 | 22,37 | 42,20 |
| 120 horas | 49,07 | 26,96 | 41,98 |
| 144 horas | 54,54 | 28,87 | 42,65 |
| 168 horas | 56,22 | 30,84 | 42,66 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.26:** Ángulo de contacto, de prueba de envejecimiento cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

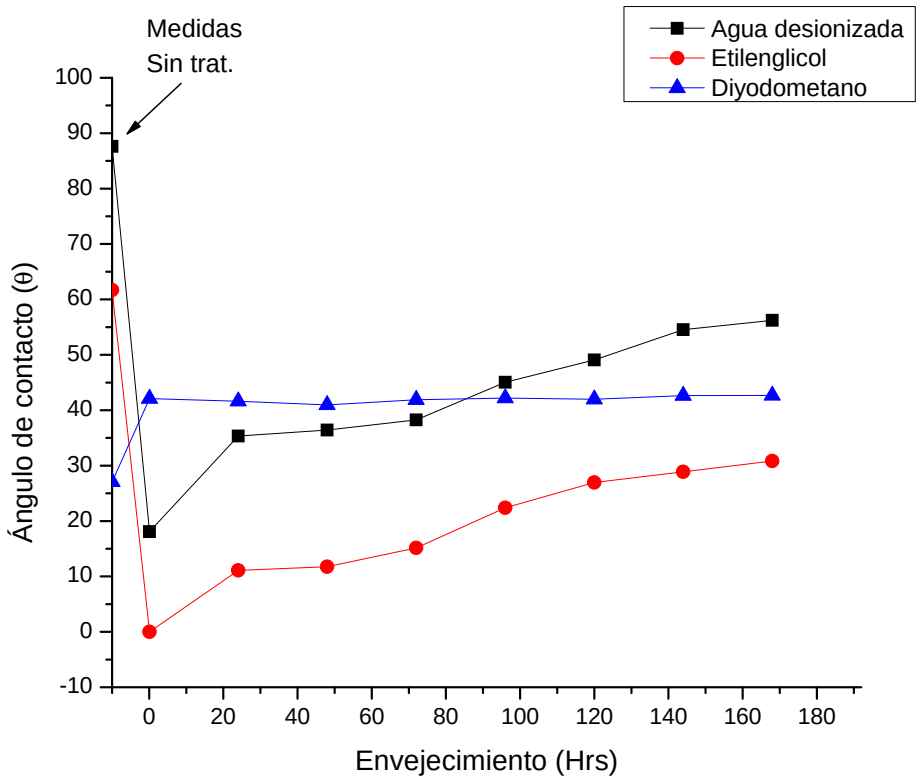


**Figura 3.12:** Ángulo de contacto, para prueba de envejecimiento expuesto a argón. **Fuente: Autor.**

La energía libre superficial se aprecia a continuacíon.

| Método | | Plasma de Argón | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Sin Trat. | 5 min. | 24 Hrs | 48 Hrs | 72 Hrs | 96 Hrs | 120 Hrs | 144 Hrs | 168 Hrs |
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 41,67 | 30,95 | 32,81 | 34,38 | 32,9 | 33,29 | 33,61 | 34,21 | 34,29 |
| | Sfe_p | 0,78 | 34 | 26,45 | 24,91 | 24,96 | 21,22 | 18,84 | 15,87 | 14,91 |
| | Sfe_Tot | 42,45 | 64,95 | 59,76 | 59,29 | 57,86 | 54,52 | 52,45 | 50,07 | 49,2 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 43,83 | 34 | 35,01 | 36,43 | 34,98 | 35,08 | 35,26 | 35,49 | 35,54 |
| | Sfe_p | 2,72 | 35,17 | 28,44 | 27,29 | 27,09 | 23,74 | 21,61 | 19,03 | 18,16 |
| | Sfe_Tot | 46,55 | 69,17 | 63,95 | 63,73 | 62,06 | 58,82 | 56,87 | 54,53 | 53,69 |
| | Sfe_err | 3,8 | 6,1 | 5,34 | 5,54 | 5,29 | 5,16 | 5,16 | 4,62 | 4,62 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 45,38 | 38,54 | 38,79 | 40,62 | 38,64 | 38,49 | 38,59 | 38,25 | 38,24 |
| | V"'Sfe_A | -0,49 | 0,56 | 0,71 | 0,61 | 0,7 | 0,67 | 0,62 | 0,7 | 0,67 |
| | V"'Sfe_B | 1,77 | 7,76 | 6,62 | 6,51 | 6,42 | 5,89 | 5,57 | 4,97 | 4,82 |
| | Sfe_AB | -1,73 | 8,63 | 9,34 | 7,89 | 8,98 | 7,94 | 6,85 | 7 | 6,5 |
| | Sfe_Tot | 47,12 | 47,17 | 48,63 | 48,51 | 47,62 | 46,43 | 45,45 | 45,25 | 44,74 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.27:** Energía superficial, prueba de envejecimiento cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

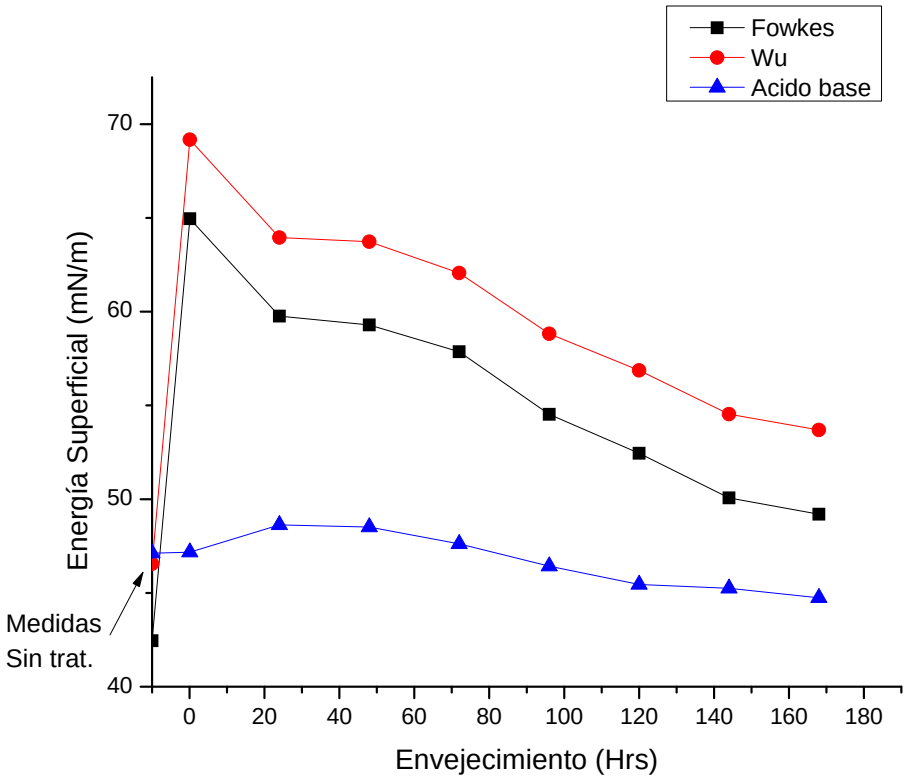


**Figura 3.13:** Energía superficial, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. **Fuente: Autor.**

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

La activación superficial del sustrato tratado, muestra que en el trascurso de tiempo existen reacciones que generan perdida de energía libre superficial. Se notó que

tanto las interacciones dispersiva como la de ácido base y polar, contribuyen a la mejora de adhesión, la parte dispersiva tiende a disminuir y conforme avanza el tiempo recupera el estado inicial, contrario a la parte dispersiva la polaridad aumenta en un inicio y conforme avanza el tiempo tiende a perderla. Finalmente se observa que en el método de ácido base la energía existe una disminución de energía provocada por la componente base.

#### 3.1.3.4 ANÁLISIS DE ADHESIÓN POR PRUEBA DE CINTA ASTM D3359.

Tratada superficialmente la muestra con plasma de argón, los sustratos fueron lacados con pintura después de 5 minutos, luego como se recomienda en el manual TEC SCREM, la prueba de adhesión fue realizada a los 72 horas[38]. Se designaron 5 muestras siguiendo el diseño propuesto, con el fin de comparar que no halla variabilidad. Las variables utilizadas en el equipo fue de un tiempo de 3 minutos, la potencia fue de 70W, se regulo a un caudal de 30sccm que origino una presión de cámara de 0,3mbar durante el vacío y finalmente en operación la presión se incrementó hasta 0,87mbar.

| | **Ángulo de contacto** | | |
|---|---|---|---|
| Condicion | Agua desionizada | Etilenglicol | Diodometano |
| Sin tratamiento | 90,37 | 65,682 | 28,168 |
| Con tratamiento | 17,892 | * | 36,67 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.28:** Ángulo de contacto promedio prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. **Fuente: Autor.**

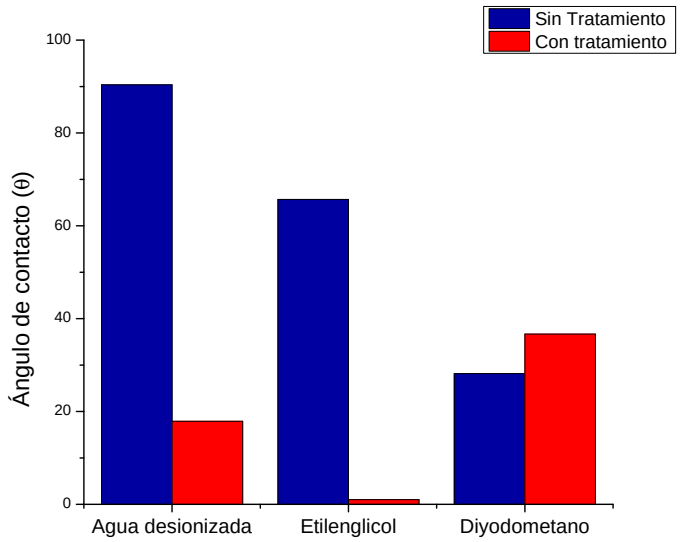


**Figura 3.14:** Influencia ángulo de contacto prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. **Fuente: Autor.**

| Energía libre superficial total (mN/m) | | | |
|---|---|---|---|
| Método | Fowkes | Wu | Acido Base |
| Sin tratamiento | 41,43 | 45,36 | 47,06 |
| Con tratamiento | 65,42 | 70,03 | 47,33 |

**Tabla 3.29:** Energía superficial, prueba de adherencia cuando se expone a argón. **Fuente: Autor.**

Los resultados obtenidos de la prueba son expuestos en la siguiente figura.

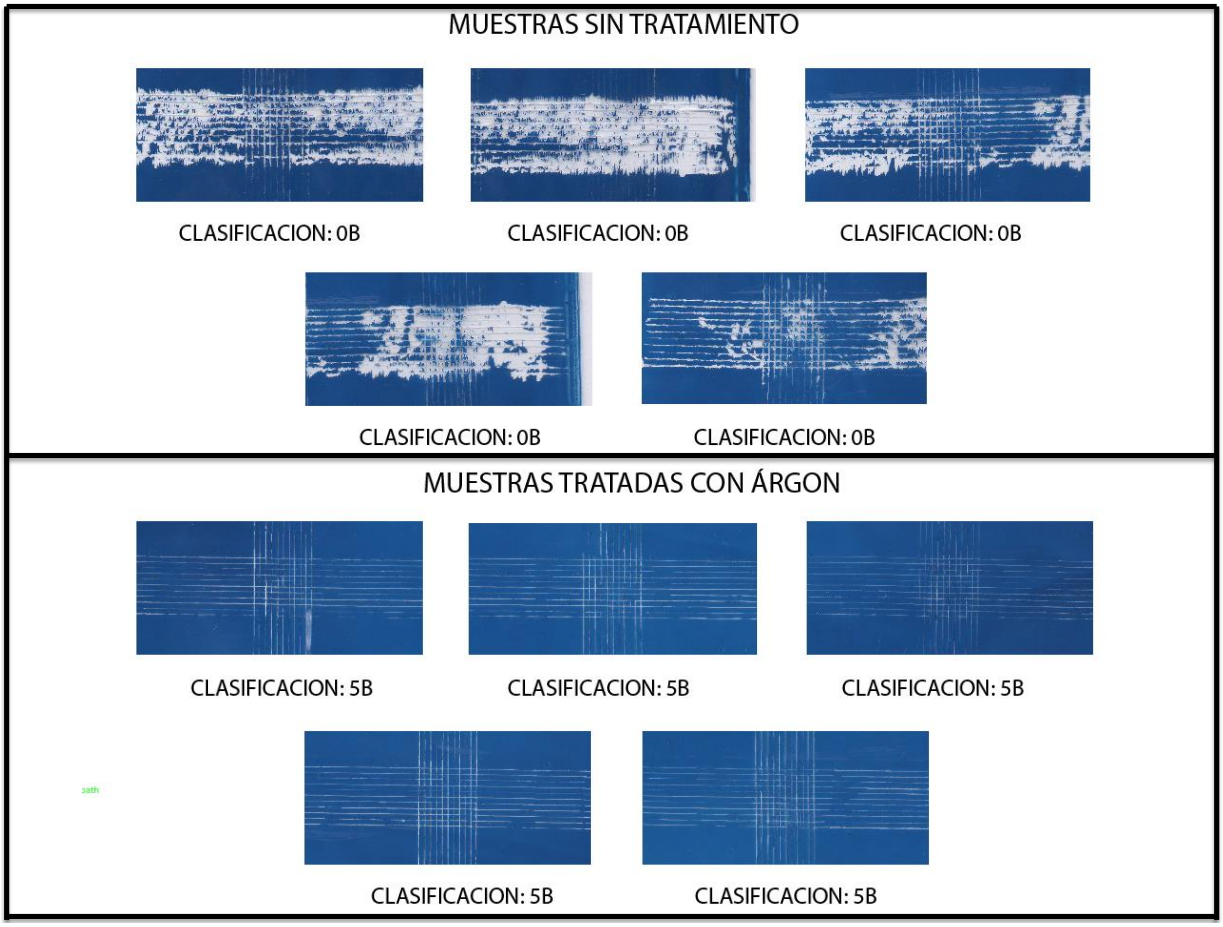


**Figura 3.15:** Resultados prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de argón. **Fuente: Autor.**

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se observa que con ayuda del tratamiento los bordes de los cortes son completamente lisos y que ninguno de los cuadrados de la red se encuentra estropeada, en comparación a la muestra sin tratar que presenta unas descamación y desprendimiento del recubrimiento, por este motivo se le clasifico como grado 5B.

### 3.1.4 ANÁLISIS CON EXPOSICÍON A OXÍGENO

#### 3.1.4.1 ANÁLISIS CON VARIABLES MEDIAS

Los experimentos con variables medias definen el comportamiento del tratamiento sobre el sustrato, de esta manera se mantuvo una variable cambiante en ciertos porcentajes determinados para la investigación y las otras se fijaron en valores medios.

**Parámetro base de Potencia**

El parámetro cambiante fue la potencia en donde para cada tratamiento se estableció diferentes condiciones como son el 25%, 50%, 75% y 100% equivalentes a 25W, 50W, 75W y 100W respectivamente. Los valores fijos fueron el flujo el cual se regulo a un 50% equivalente a 20 sccm y el tiempo se fijó 1 minuto. Los valores medidos del ángulo de contacto con las tres sustancias de medición se observan en las tablas siguientes:

| | **Potencia de generador (W)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50W | 75W | 100W |
| 1 | 90,53 | 82,51 | 83,92 | 85,82 | 54,77 | 54,42 | 58,70 | 51,02 |
| 2 | 86,98 | 84,13 | 87,91 | 81,41 | 59,38 | 58,18 | 59,30 | 66,25 |
| 3 | 82,71 | 82,04 | 81,27 | 81,80 | 56,22 | 59,74 | 60,71 | 60,05 |
| 4 | 89,21 | 76,45 | 85,09 | 84,26 | 58,58 | 58,74 | 64,43 | 55,38 |
| 5 | 85,51 | 77,62 | 85,08 | 80,43 | 63,28 | 58,27 | 62,20 | 57,92 |
| Media | 86,99 | 80,55 | 84,65 | 82,74 | 58,45 | 57,87 | 61,07 | 58,12 |

**Tabla 3.30:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | **Potencia de generador (W)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50W | 75W | 100W |
| 1 | 60,07 | 68,84 | 62,96 | 69,66 | 29,99 | 31,23 | 32,00 | 29,95 |
| 2 | 60,88 | 69,45 | 62,25 | 68,94 | 31,89 | 27,28 | 33,94 | 38,48 |
| 3 | 66,40 | 67,20 | 63,98 | 78,31 | 30,16 | 25,51 | 32,39 | 38,90 |
| 4 | 67,65 | 65,20 | 61,53 | 66,71 | 30,64 | 37,53 | 34,22 | 36,54 |
| 5 | 69,22 | 66,67 | 61,16 | 61,91 | 30,78 | 33,52 | 33,11 | 29,78 |
| Media | 64,84 | 67,47 | 62,38 | 69,11 | 30,69 | 31,01 | 33,13 | 34,73 |

**Tabla 3.31:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | Potencia de generador (W) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25W | ST 50W | ST 75W | ST 100W | 25W | 50 | 75W | 100W |
| 1 | 27,43 | 32,50 | 30,09 | 29,88 | 32,48 | 33,30 | 28,95 | 32,03 |
| 2 | 29,52 | 27,62 | 34,36 | 30,10 | 35,55 | 31,06 | 29,88 | 33,30 |
| 3 | 30,94 | 24,55 | 32,31 | 29,63 | 29,55 | 31,29 | 30,78 | 34,03 |
| 4 | 27,51 | 24,88 | 33,10 | 27,58 | 29,75 | 33,22 | 30,95 | 33,69 |
| 5 | 27,16 | 23,74 | 30,39 | 33,37 | 31,37 | 28,27 | 30,19 | 33,92 |
| Media | 28,51 | 26,66 | 32,05 | 30,11 | 31,74 | 31,43 | 30,15 | 33,39 |

**Tabla 3.32:** Comportamiento potencia con valores medios utilizando plasma de oxígeno medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores obtenidos, se presenta en la siguiente tabla que acompañada de la gráfica se obtiene interpretación de los resultados es decir de la influencia de la potencia sobre el sustrato.

| Sustancias de medición | Potencia de generador (W) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Agua desionizada | 83,73 | 58,45 | 57,87 | 61,07 | 58,12 |
| Etilenglicol | 65,95 | 30,69 | 31,01 | 33,13 | 34,73 |
| Diyodometano | 29,33 | 31,74 | 31,43 | 30,15 | 33,39 |

**Tabla 3.33:** Tabla resumen influencia de potencia en plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

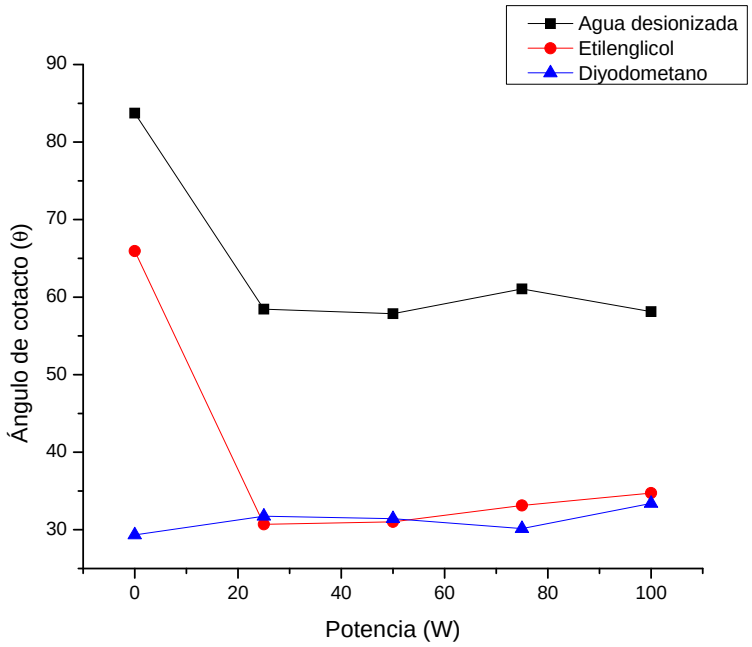


**Figura 3.16:** Potencia utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de argón con parametrización en la potencia es muestra a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 25W | 50W | 75W | 100W |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 38,66 | 39,06 | 38,98 | 39,85 | 37,74 |
| | Sfe_p | 1,58 | 11,73 | 11,97 | 10,18 | 12,12 |
| | Sfe_Tot | 40,24 | 50,79 | 50,95 | 50,03 | 49,86 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 42,07 | 40,01 | 40,01 | 40,74 | 39,01 |
| | Sfe_p | 3,44 | 15,73 | 15,93 | 14,31 | 15,84 |
| | Sfe_Tot | 45,51 | 55,74 | 55,94 | 55,05 | 54,85 |
| | Sfe_err | 5,58 | 4,88 | 5,02 | 4,83 | 5,37 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 44,5 | 43,49 | 43,62 | 44,16 | 42,76 |
| | V"'Sfe_A | -0,85 | 0,43 | 0,4 | 0,37 | 0,3 |
| | V"'Sfe_B | 2,68 | 4,45 | 4,54 | 4,18 | 4,67 |
| | Sfe_AB | -4,58 | 3,84 | 3,59 | 3,07 | 2,77 |
| | Sfe_Tot | 49,08 | 47,33 | 47,21 | 47,23 | 45,54 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.34:** Energía superficial parámetro base potencia de generación, utilizando plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

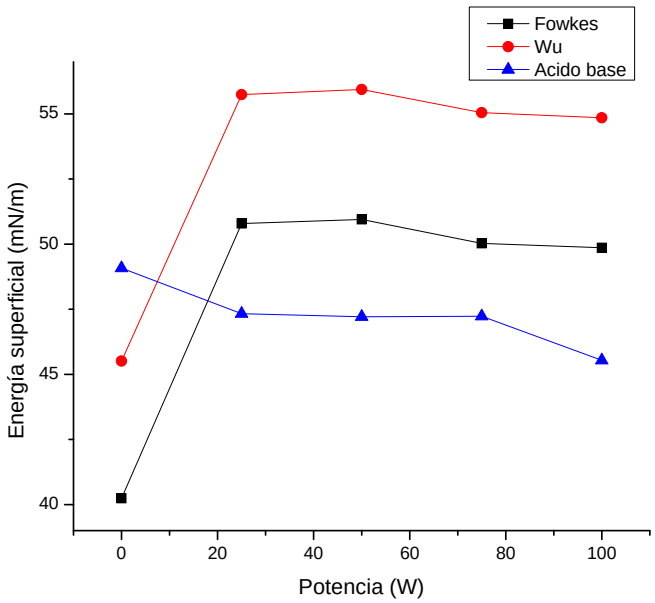


**Figura 3.17:** Energía superficial con parametro base de potencia en exposición a oxígeno. **Fuente: Autor.**

### Parámetro base el Flujo de Oxígeno

El flujo como parámetro base, se reguló a diferentes condiciones como son 25%, 50%, 75% y 100% equivalentes a 10sccm, 20sccm, 30sccm y 40sccm respectivamente. Los

parámetros fijos se regulo a un 1 minuto referente al tiempo de exposición y la potencia al 50% equivalente a 50W. Los valores determinados del ángulo de contacto mediante las sustancias de medición se observan en las siguientes tablas.

| | **Flujo de gas (%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 100% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| 1 | 79,84 | 82,51 | 74,87 | 78,91 | 58,94 | 54,42 | 61,13 | 62,56 |
| 2 | 79,10 | 84,13 | 77,38 | 82,93 | 52,99 | 58,18 | 57,42 | 63,46 |
| 3 | 88,50 | 82,04 | 85,59 | 101,04 | 62,63 | 59,74 | 58,05 | 62,80 |
| 4 | 91,49 | 76,45 | 79,66 | 107,27 | 52,99 | 58,74 | 60,75 | 56,70 |
| 5 | 87,37 | 77,62 | 95,42 | 82,82 | 49,63 | 58,27 | 52,63 | 62,19 |
| Media | 85,26 | 80,55 | 82,58 | 90,59 | 55,44 | 57,87 | 58,00 | 61,54 |

**Tabla 3.35:** Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | **Flujo de gas(%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 100% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| 1 | 67,66 | 68,84 | 69,10 | 72,34 | 30,14 | 31,23 | 35,47 | 32,93 |
| 2 | 65,94 | 69,45 | 64,13 | 67,85 | 32,40 | 27,28 | 31,00 | 38,70 |
| 3 | 66,96 | 67,20 | 93,65 | 79,46 | 29,94 | 25,51 | 36,41 | 30,80 |
| 4 | 68,67 | 65,20 | 81,57 | 75,07 | 23,47 | 37,53 | 30,42 | 25,22 |
| 5 | 68,74 | 66,67 | 74,57 | 77,51 | 32,80 | 33,52 | 28,66 | 32,07 |
| Media | 67,59 | 67,47 | 76,60 | 74,45 | 29,75 | 31,01 | 32,39 | 31,94 |

**Tabla 3.36:** Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | **Flujo de gas (%sccm)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 25% | ST 50% | ST 75% | ST 100% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| 1 | 16,25 | 32,50 | 26,72 | 27,29 | 27,03 | 33,30 | 43,29 | 28,22 |
| 2 | 22,43 | 27,62 | 26,03 | 29,48 | 28,56 | 31,06 | 30,29 | 30,94 |
| 3 | 22,04 | 24,55 | 22,24 | 25,87 | 27,59 | 31,29 | 27,89 | 30,74 |
| 4 | 27,67 | 24,88 | 25,88 | 25,12 | 29,85 | 33,22 | 29,85 | 31,03 |
| 5 | 23,62 | 23,74 | 21,11 | 22,68 | 30,15 | 28,27 | 25,78 | 30,10 |
| Media | 22,40 | 26,66 | 24,40 | 26,09 | 28,64 | 31,43 | 31,42 | 30,21 |

**Tabla 3.37:** Comportamiento del flujo de oxígeno con valores medios, medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores son resumidos en la siguiente tabla y gráfica en donde se aprecia la influencia del flujo sobre el sustrato tratado.

| **Sustancias de medición** | **Flujo de gas (sccm)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Agua desionizada | 84,75 | 55,44 | 57,87 | 58,00 | 61,54 |
| Etilenglicol | 71,53 | 29,75 | 31,01 | 32,39 | 31,94 |
| Diyodometano | 24,89 | 28,64 | 31,43 | 31,42 | 30,21 |

**Tabla 3.38:** Tabla resumen influencia del flujo de gas en plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

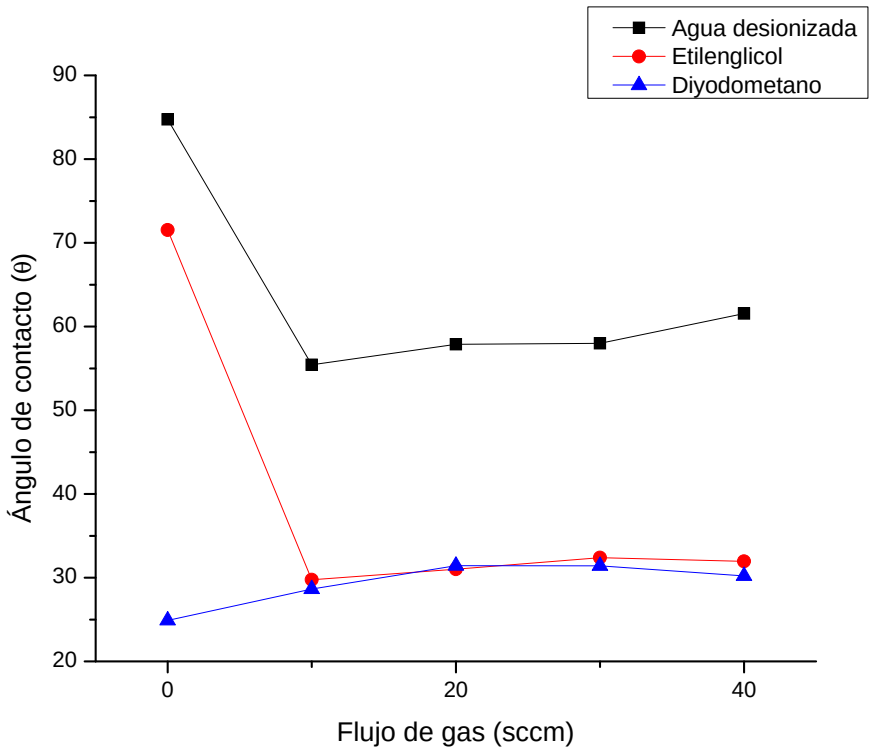


**Figura 3.18:** Flujo de gas utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de oxígeno con parametrización en el flujo de gas se especifica a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 25W | 50W | 75W | 100W |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 38,7 | 39,52 | 38,98 | 38,79 | 40,14 |
| | Sfe_p | 1,15 | 12,82 | 11,97 | 11,9 | 9,97 |
| | Sfe_Tot | 39,86 | 52,35 | 50,95 | 50,69 | 50,11 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 43,49 | 40,7 | 40,01 | 39,91 | 40,9 |
| | Sfe_p | 2,28 | 16,77 | 15,93 | 15,8 | 14,18 |
| | Sfe_Tot | 45,77 | 57,47 | 55,94 | 55,71 | 55,08 |
| | Sfe_err | 6,51 | 5,37 | 5,02 | 5,17 | 4,6 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 46,19 | 44,77 | 43,62 | 43,62 | 44,13 |
| | V"'Sfe_A | -1,31 | 0,31 | 0,4 | 0,34 | 0,43 |
| | V"'Sfe_B | 2,9 | 4,8 | 4,54 | 4,58 | 4,07 |
| | Sfe_AB | -7,62 | 3,02 | 3,59 | 3,14 | 3,5 |
| | Sfe_Tot | 53,81 | 47,79 | 47,21 | 46,77 | 47,64 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.39:** Energía superficial con parámetro base de flujo en exposición a oxígeno. **Fuente: Autor.**

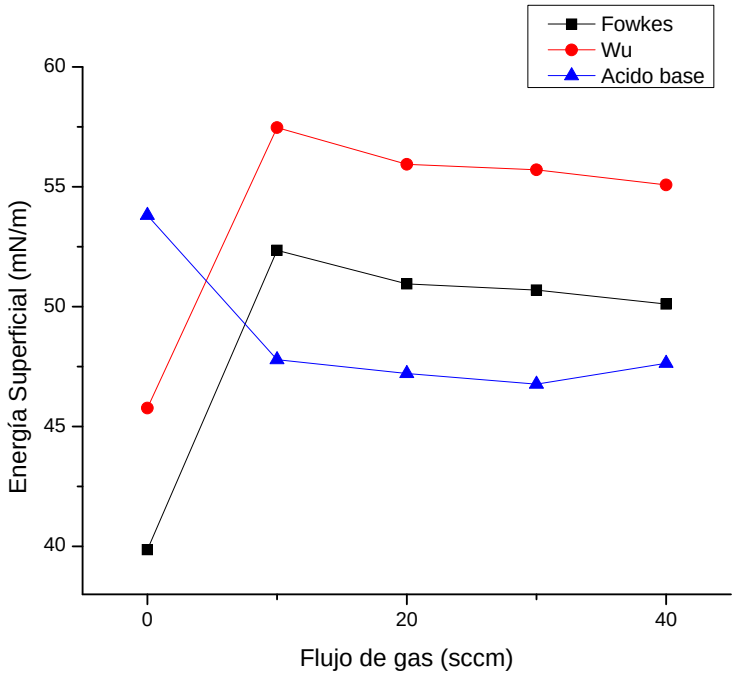


**Figura 3.19:** Energía superficial con parámetro base el flujo en exposición a oxígeno. **Fuente: Autor.**

### Parámetro base el Tiempo

Al tomar como parámetro base el tiempo, el sustrato fue expuesto a plasma de oxígeno en diferentes condiciones de tiempo como son 2min, 3min, 4min y 5min. Aquí el flujo se regulo a un 50% equivalente a 20 sccm y la potencia al 50% equivalente a 50W.

Los valores obtenidos del ángulo de contacto mediante las tres sustancias de medición se observan en las tablas siguientes.

| | **Tiempo de generación (minuto)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 2min | ST 3min | ST 4min | ST 5min | 2min | 3min | 4min | 5min |
| 1 | 79,84 | 86,75 | 92,56 | 93,60 | 58,94 | 55,42 | 46,30 | 53,49 |
| 2 | 79,10 | 95,22 | 88,47 | 100,12 | 52,99 | 48,40 | 49,55 | 50,14 |
| 3 | 88,50 | 79,70 | 76,64 | 100,96 | 62,63 | 48,53 | 56,15 | 56,99 |
| 4 | 91,49 | 86,45 | 96,16 | 95,69 | 52,99 | 59,16 | 54,05 | 51,23 |
| 5 | 87,37 | 92,95 | 82,83 | 94,45 | 49,63 | 53,00 | 44,76 | 57,30 |
| Media | 85,26 | 88,21 | 87,33 | 96,96 | 55,44 | 52,90 | 50,16 | 53,83 |

**Tabla 3.40:** Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| | **Tiempo de generación (minuto)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 2min | ST 3min | ST 4min | ST 5min | 2min | 3min | 4min | 5min |
| 1 | 67,66 | 65,56 | 73,14 | 73,20 | 30,14 | 33,07 | 23,97 | 23,81 |
| 2 | 65,94 | 73,40 | 63,38 | 75,94 | 32,40 | 19,92 | 19,88 | 18,74 |
| 3 | 66,96 | 51,38 | 66,45 | 78,62 | 29,94 | 23,85 | 24,34 | 19,49 |
| 4 | 68,67 | 72,46 | 78,34 | 73,06 | 23,47 | 27,77 | 21,99 | 30,16 |
| 5 | 68,74 | 70,52 | 69,84 | 77,29 | 32,80 | 23,41 | 28,76 | 28,71 |
| Media | 67,59 | 66,66 | 70,23 | 75,62 | 29,75 | 25,60 | 23,79 | 24,18 |

**Tabla 3.41:** Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| | **Tiempo de generación (minuto)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Inicial | | | | Final | | | |
| n | ST 2min | ST 3min | ST 4min | ST 5min | 2min | 3min | 4min | 5min |
| 1 | 16,25 | 30,07 | 30,51 | 29,59 | 27,03 | 34,58 | 24,89 | 36,33 |
| 2 | 22,43 | 24,99 | 38,44 | 23,37 | 28,56 | 29,79 | 26,79 | 35,04 |
| 3 | 22,04 | 24,53 | 23,03 | 25,23 | 27,59 | 32,76 | 24,37 | 32,83 |
| 4 | 27,67 | 28,77 | 24,55 | 30,85 | 29,85 | 28,87 | 25,02 | 33,99 |
| 5 | 23,62 | 22,62 | 27,33 | 23,98 | 30,15 | 31,22 | 25,77 | 38,72 |
| Media | 22,40 | 26,20 | 28,77 | 26,60 | 28,64 | 31,44 | 25,37 | 35,38 |

**Tabla 3.42:** Comportamiento del tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, con valores medios, medidos mediante diyodometano. **Fuente: Autor.**

Los valores medidos, son presentados en la siguiente tabla y gráfica en donde se muestra la influencia del tiempo sobre el sustrato tratado.

| **Sustancias de medición** | **Tiempo de generación (minutos)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Agua desionizada | 89,44 | 55,44 | 52,90 | 50,16 | 53,83 |
| Etilenglicol | 70,03 | 29,75 | 25,60 | 23,79 | 24,18 |
| Diyodometano | 25,99 | 28,64 | 31,44 | 25,37 | 35,38 |

**Tabla 3.43:** Tabla resumen influencia del tiempo en plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

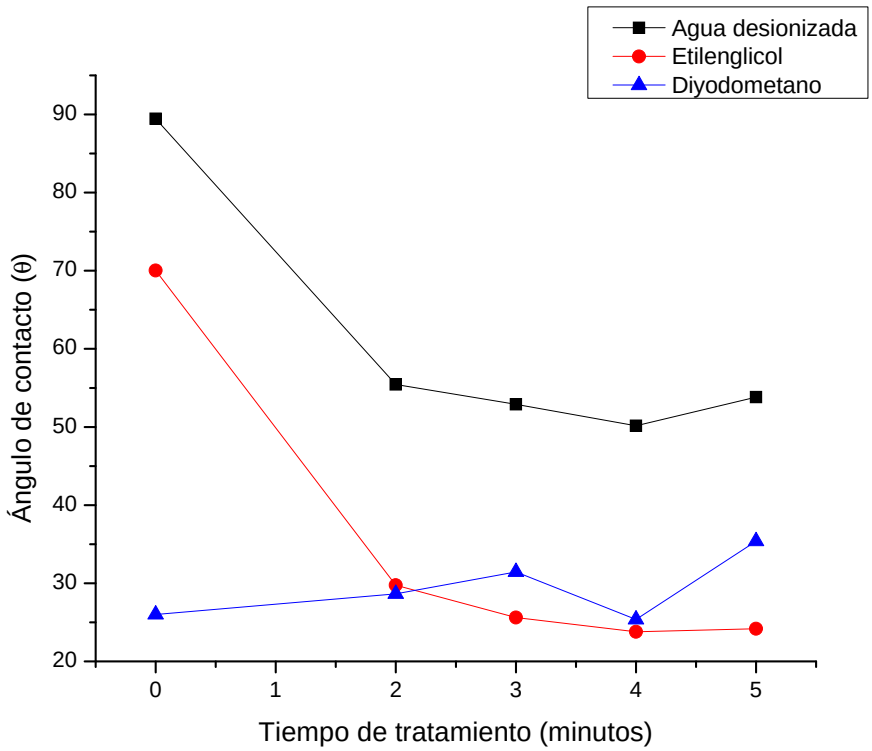


**Figura 3.20:** Tiempo utilizando valores medios cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

La energía superficial del plasma de oxígeno con parametrización en el tiempo se especifica a continuación.

| Método | | Sin Trat. | 2min | 3min | 4min | 5min |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 40,15 | 39,52 | 38,6 | 40,15 | 37,57 |
| | Sfe_p | 0,47 | 12,82 | 14,61 | 15,14 | 14,81 |
| | Sfe_Tot | 40,62 | 52,35 | 53,21 | 55,29 | 52,38 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 44,02 | 40,7 | 39,75 | 41,45 | 38,58 |
| | Sfe_p | 1,38 | 16,77 | 18,41 | 19,07 | 18,53 |
| | Sfe_Tot | 45,4 | 57,47 | 58,16 | 60,52 | 57,1 |
| | Sfe_err | 4,89 | 5,37 | 5,14 | 5,6 | 4,66 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 45,79 | 44,77 | 43,62 | 46,02 | 41,85 |
| | V"'Sfe_A | -1,03 | 0,31 | 0,46 | 0,32 | 0,63 |
| | V"'Sfe_B | 2,06 | 4,8 | 4,99 | 5,24 | 4,85 |
| | Sfe_AB | -4,26 | 3,02 | 4,61 | 3,32 | 6,14 |
| | Sfe_Tot | 50,05 | 47,79 | 48,23 | 49,34 | 47,99 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.44:** Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición del oxígeno. **Fuente: Autor.**

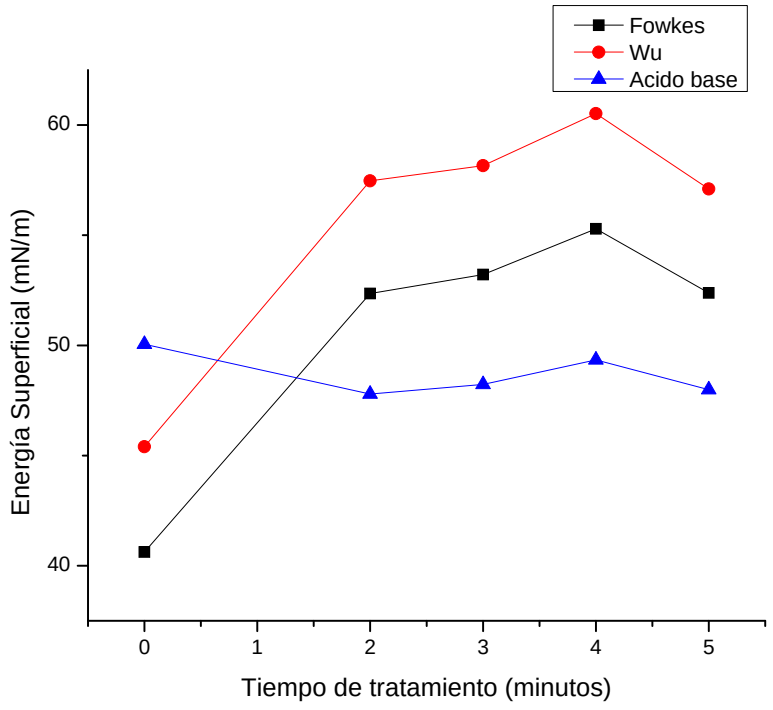


**Figura 3.21:** Energía superficial con parámetro base el tiempo en exposición a oxígeno. **Fuente: Autor.**

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al exponer el sustrato a potencias altas de radiofrecuencia se ve afectada la energía superficial del sustrato. Similarmente cuando se expone a un mayor tiempo y se establece

menores flujos y potencias será mejora la energía superficial. La particularidad se observa en el tiempo de exposición ya que el tiempo en ciertos valores ya no influyen sobre el sustrato. Lo observado se suscitó con otros experimentos, de esta manera se determinaron las variables idóneas.

#### 3.1.4.2 ANÁLISIS CON VARIABLES IDONEAS

Los valores de mayor aceptación para el sustrato cuando se expuso con oxígeno, fue cuando se utilizó una potencia de generación del 50% (50W), un tiempo de exposicíon de 4 minutos y un flujo de 25% (10sccm) que mantiene una presión en la cámara de aproximadamente 0,55 mbar. La experimentación se basa en la repetibilidad, por lo tanto se estableció con las variables descritas, tratar al sustrato cinco veces, finalmente se mantuvo el diseño experimental descrito. Se estableció como primer paso utilizar los ángulos de contacto medidos con el fin de calcular la energía superficial ganada obteniendo así:

| **Ángulo de contacto($\theta$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Muestra | Sin Tratamiento | | | Plasma de Oxígeno | | |
| | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| P1 | 87,82 | 64,65 | 24,95 | 49,78 | 23,07 | 32,62 |
| | 86,2 | 63,44 | 22,21 | 51,66 | 25,73 | 27,69 |
| | 87,2 | 65,18 | 22,61 | 51,1 | 25,87 | 29,07 |
| | 87,22 | 60,57 | 22,4 | 50,38 | 29,36 | 31,6 |
| | 93,37 | 64,33 | 22,66 | 51,8 | 30,08 | 30,1 |
| P2 | 93,02 | 65,04 | 22,38 | 48,73 | 27,84 | 20,12 |
| | 92,23 | 66,01 | 22,64 | 51,1 | 26,72 | 34,1 |
| | 89,71 | 62,02 | 22,53 | 50,2 | 28,51 | 35,75 |
| | 88,16 | 61,62 | 23,72 | 51,34 | 27,37 | 35,1 |
| | 86,73 | 61,62 | 23,25 | 50,06 | 27,92 | 30,55 |
| P3 | 90,42 | 59,65 | 22,63 | 53,99 | 28,54 | 27,41 |
| | 89,91 | 60,62 | 13,36 | 50,73 | 27,94 | 30,95 |
| | 89,36 | 60,67 | 22,18 | 49,84 | 29,37 | 30,45 |
| | 94,36 | 66,33 | 22,13 | 49,1 | 22,09 | 29,26 |
| | 86,59 | 60,94 | 21,86 | 46,64 | 23,02 | 30,75 |
| P4 | 88,55 | 57,66 | 25,28 | 49,13 | 26,06 | 33,44 |
| | 91,01 | 58,26 | 22,12 | 51,73 | 26,58 | 36 |
| | 89,32 | 66,28 | 22,68 | 50,46 | 29,4 | 32,73 |
| | 89,1 | 66,29 | 20,52 | 52,59 | 26,97 | 30,76 |
| | 89,82 | 61,38 | 19,94 | 51,51 | 28,42 | 31,91 |
| P5 | 90,05 | 62,55 | 20,3 | 50,75 | 27,08 | 31,91 |
| | 89,03 | 63,35 | 22,99 | 52,08 | 26,32 | 30,78 |
| | 89,78 | 64,11 | 21,3 | 50,68 | 28,47 | 30,45 |
| | 90,88 | 58,98 | 19,94 | 50,17 | 28,45 | 30,12 |
| | 89,6 | 65,4 | 30,22 | 46,78 | 27,88 | 30,01 |

**Tabla 3.45:** Ángulo de contacto con variables idóneas cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

A continuación se muestra las medias aritméticas originadas de las pruebas.

| Ángulo de contacto ($\theta$) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Muestra | Sin Tratamiento | | | Plasma de Oxígeno | | |
| | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| P1 | 88,36 | 63,63 | 22,97 | 50,94 | 26,82 | 30,22 |
| P2 | 89,97 | 63,26 | 22,90 | 50,29 | 27,67 | 31,12 |
| P3 | 90,13 | 61,64 | 20,43 | 50,06 | 26,19 | 29,76 |
| P4 | 89,56 | 61,97 | 22,11 | 51,08 | 27,49 | 32,97 |
| P5 | 89,87 | 62,88 | 22,95 | 50,09 | 27,64 | 30,65 |

**Tabla 3.46:** Ángulos de contacto prueba de repetibilidad plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

La energía superficial calcula por medio de los tres métodos se señala a continuación.

| **Método** | | **Plasma de Oxígeno** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 39 | 38,46 | 39,06 | 38,39 | 38,5 |
| | Sfe_p | 14,89 | 15,35 | 15,27 | 14,9 | 15,46 |
| | Sfe_Tot | 53,89 | 53,81 | 54,33 | 53,28 | 53,95 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 40,59 | 40,15 | 40,7 | 40,14 | 40,18 |
| | Sfe_p | 18,57 | 18,9 | 18,92 | 18,43 | 19,01 |
| | Sfe_Tot | 59,16 | 59,06 | 59,62 | 58,57 | 59,19 |
| | Sfe_err | 6,14 | 6,29 | 6,22 | 6,43 | 6,26 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 45,48 | 45,16 | 45,72 | 45,23 | 45,17 |
| | V"'Sfe_A | 0,14 | 0,11 | 0,13 | 0,05 | 0,12 |
| | V"'Sfe_B | 5,37 | 5,49 | 5,46 | 5,47 | 5,5 |
| | Sfe_AB | 1,53 | 1,2 | 1,37 | 0,54 | 1,34 |
| | Sfe_Tot | 47,01 | 46,36 | 47,09 | 45,77 | 46,51 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.47:** Energía superficial prueba de repetibilidad plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

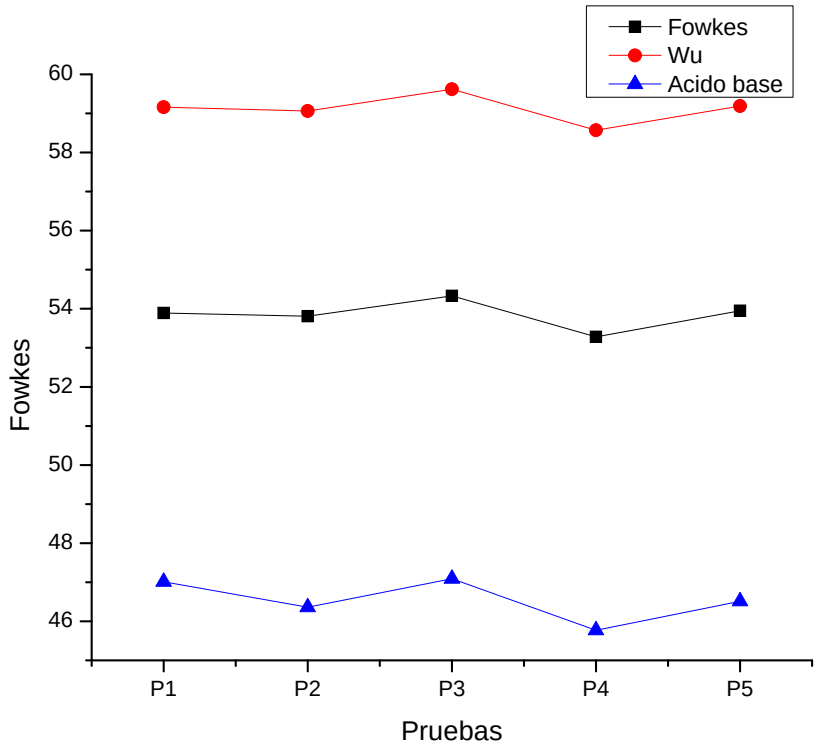


**Figura 3.22:** Energía superficial en exposición a oxígeno. **Fuente: Autor.**

## ANÁLISIS ANOVA EN VARIABLES IDONEAS

Los resultados de los ángulos de contacto obtenidos se analizaron con el diseño completamente al azar ANOVA, para determinar la repetibilidad en la exposición de plasma de oxígeno.

| **Muestras tratadas, medidas con Agua desionizada** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| n | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| 1 | 49,78 | 48,73 | 53,99 | 49,13 | 50,75 |
| 2 | 51,66 | 51,1 | 50,73 | 51,73 | 52,08 |
| 3 | 51,1 | 50,2 | 49,84 | 50,46 | 50,68 |
| 4 | 50,38 | 51,34 | 49,1 | 52,59 | 50,17 |
| 5 | 51,8 | 50,06 | 46,64 | 51,51 | 46,78 |

| Fuente de variabilidad | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_0$ | Valor-p | Distribución F (FISHER) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tratamiento | 4,72 | 4 | 1,18 | 0,40 | 0,80 | 2,87 |
| Error | 58,54 | 20 | 2,93 | | | |
| Total | 63,26 | 24 | | | | |

**Tabla 3.48:** ANOVA exposición a oxígeno medido con Agua desionizada. **Fuente: Autor.**

| Muestras tratadas, medidas con Etilenglicol | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| 1 | | 23,07 | 27,84 | 28,54 | 26,06 | 27,08 |
| 2 | | 25,73 | 26,72 | 27,94 | 26,58 | 26,32 |
| 3 | | 25,87 | 28,51 | 29,37 | 29,4 | 28,47 |
| 4 | | 29,36 | 27,37 | 22,09 | 26,97 | 28,45 |
| 5 | | 30,08 | 27,92 | 23,02 | 28,42 | 27,88 |
| Fuente de variabilidad | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_0$ | Valor-p | Distribución F (FISHER) |
| Tratamiento | 8,25 | 4 | 2,06 | 0,45 | 0,77 | 2,87 |
| Error | 91,69 | 20 | 4,58 | | | |
| Total | 99,94 | 24 | | | | |

**Tabla 3.49:** ANOVA exposición a oxígeno medido con Etilenglicol. **Fuente: Autor.**

| Muestras tratadas, medidas con Diyodometano | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
| 1 | | 32,62 | 20,12 | 27,41 | 33,44 | 31,91 |
| 2 | | 27,69 | 34,1 | 30,95 | 36 | 30,78 |
| 3 | | 29,07 | 35,75 | 30,45 | 32,73 | 30,45 |
| 4 | | 31,6 | 35,1 | 29,26 | 30,76 | 30,12 |
| 5 | | 30,1 | 30,55 | 30,75 | 31,91 | 30,01 |
| Fuente de variabilidad | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_0$ | Valor-p | Distribución F (FISHER) |
| Tratamiento | 30,68 | 4 | 7,67 | 0,73 | 0,58 | 2,87 |
| Error | 209,33 | 20 | 10,47 | | | |
| Total | 240,01 | 24 | | | | |

**Tabla 3.50:** ANOVA exposición a oxígeno medido con Diyodometano. **Fuente: Autor.**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Similar al análisis cuando se expone a argón el estadístico de prueba, $F_0$ es menor que el valor establecido en la distribución de Fisher por lo tanto se aceptó la hipótesis nula $H_0 : \mu_1 = \mu_2 ... = \mu_k$, es decir no existe cambios en el tratamiento por lo tanto la repetibilidad confiable. Finalmente la significancia observada es mayor a la prefijada lo que contribuye al resultado como válida.

#### 3.1.4.3 ENVEJECIMIENTO DEL SUSTRATO TRATADO CON OXÍGENO

Se realizó el ensayo, con el fin de determinar el envejecimiento del polímero, los datos obtenidos en el trascurso de tiempo después del tratamiento fueron asociados obteniendo así el envejecimiento. Como observación primordial las muestras fueron almacenadas e etiquetadas adecuadamente en cajas bipetri. Finalmente se obtuvo

| | Ángulo de contacto($\theta$) | | |
|---|---|---|---|
| Envejecimiento | Agua desionizada | Etilenglicol | Diyodometano |
| Sin Trat. | 86,50 | 65,57 | 24,25 |
| 5 minutos | 51,34 | 18,27 | 30,84 |
| 24 horas | 62,58 | 40,23 | 32,09 |
| 72 horas | 72,33 | 46,45 | 27,79 |
| 96 horas | 73,68 | 48,94 | 28,47 |
| 120 horas | 74,71 | 50,54 | 27,82 |
| 144 horas | 80,03 | 51,76 | 27,38 |
| 168 horas | 83,02 | 54,16 | 28,48 |

**Tabla 3.51:** Ángulo de contacto, de prueba de envejecimiento cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

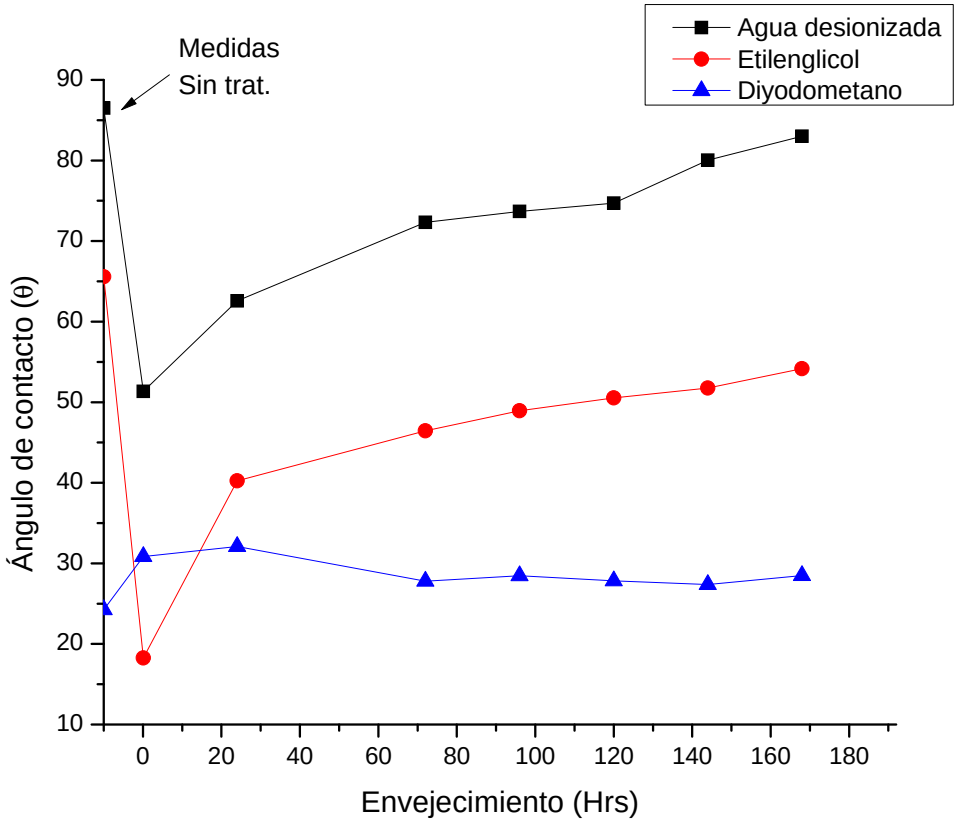


**Figura 3.23:** Ángulo de contacto, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. **Fuente: Autor.**

| Método | | Plasma de Oxígeno | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Sin Trat. | 5 min. | 24 Hrs | 72 Hrs | 96 Hrs | 120 Hrs | 144 Hrs | 168 Hrs |
| Fowkes (mN/m) | Sfe_d | 41,09 | 39,29 | 38,27 | 40,95 | 40,53 | 40,64 | 41,99 | 41,89 |
| | Sfe_p | 0,85 | 15,38 | 9,66 | 4,96 | 4,51 | 4,09 | 2,44 | 1,74 |
| | Sfe_Tot | 41,94 | 54,67 | 47,93 | 45,91 | 45,04 | 44,73 | 44,42 | 43,64 |
| Wu (mN/m) | Sfe_d | 44,35 | 40,25 | 39,63 | 42,18 | 41,95 | 42,21 | 43,19 | 43,12 |
| | Sfe_p | 2,45 | 19,31 | 13,42 | 8,76 | 8,14 | 7,59 | 5,74 | 4,73 |
| | Sfe_Tot | 46,79 | 59,56 | 53,05 | 50,94 | 50,09 | 49,8 | 48,94 | 47,85 |
| | Sfe_err | 4,89 | 4,73 | 5,48 | 4,77 | 4,87 | 4,95 | 3,94 | 3,6 |
| Acido Base (mN/m) | Sfe_LW | 46,42 | 43,87 | 43,33 | 45,11 | 44,84 | 45,1 | 45,27 | 44,84 |
| | V"'Sfe_A | -0,85 | 0,6 | 0,13 | -0,01 | -0,09 | -0,17 | -0,09 | -0,12 |
| | V"'Sfe_B | 2,2 | 4,97 | 4,31 | 3,19 | 3,14 | 3,07 | 2,32 | 2,01 |
| | Sfe_AB | -3,72 | 6,14 | 1,13 | -0,06 | -0,59 | -1,04 | -0,4 | -0,46 |
| | Sfe_Tot | 50,14 | 50,01 | 44,47 | 45,17 | 45,43 | 46,14 | 45,67 | 45,3 |
| | Sfe_err | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**Tabla 3.52:** Energía superficial, prueba de envejecimiento cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

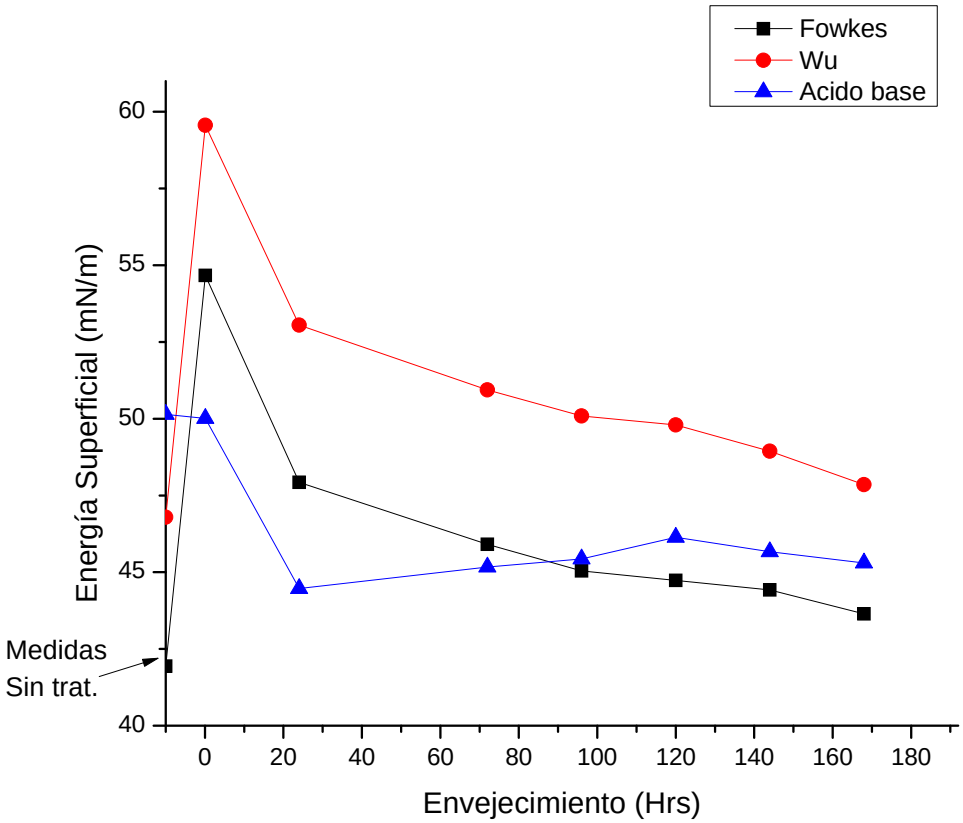


**Figura 3.24:** Energía superficial, para prueba de envejecimiento expuesto a oxígeno. **Fuente: Autor.**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

La activación superficial del sustrato tratado con oxígeno, similar al análisis realizado con argón muestra perdida de energía debido a reacciones que generan perdida de la misma. Se notó que tanto las interacciones dispersiva como la de ácido base y polar, contribuyen a la mejora de adhesión, los componentes dispersivos disminuyen y conforme avanza el tiempo recupera la energía inicial, contrario a la parte dispersiva la polaridad aumenta en un inicio y conforme avanza el tiempo tiende a perderla. Finalmente se observa que en el método de ácido base, la energía existe una variación debido a la restructuración molecular obteniendo una recuperación de 4 mN/m en el quinto día.

#### 3.1.4.4 ANÁLISIS DE ADHESIÓN POR PRUEBA DE CINTA ASTM D3359

Sustratos tratados con plasma de oxígeno, son laqueados después del tratamiento, con un tiempo de secado de 72 horas fueron expuestos a la prueba de adhesión. Similar al análisis con argón se designaron 5 muestras siguiendo el diseño experimental. Las variables utilizadas en el equipo fue de un tiempo de 4 minutos, la potencia fue de 50W, se regulo a un caudal de 10sccm que origino una presión de cámara de 0,64mbar.

| | **Ángulo de contacto($\theta$)** | | |
|---|---|---|---|
| Condicion | Agua desionizada | Etilenglicol | Diodometano |
| Sin tratamiento | 87,12 | 70,01 | 28,53 |
| Con tratamiento | 52,39 | 19,98 | 29,89 |

**Tabla 3.53:** Ángulo de contacto promedio, prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

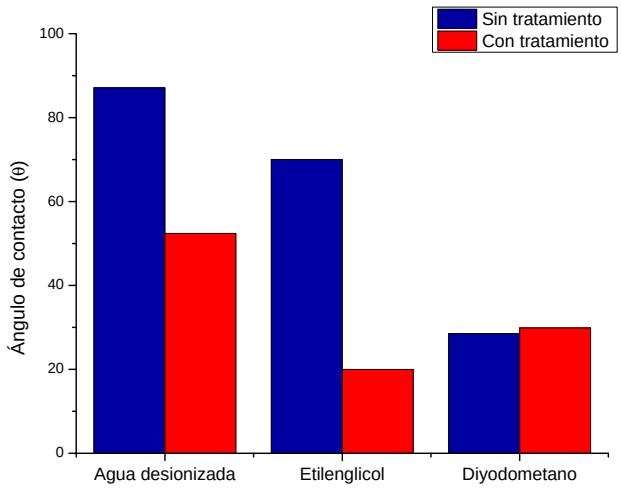


**Figura 3.25:** Influencia ángulo de contacto prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

| Energía libre superficial total (mN/m) | | | |
|---|---|---|---|
| Método | Fowkes | Wu | Acido Base |
| Sin tratamiento | 39,61 | 44,81 | 49,95 |
| Con tratamiento | 54,34 | 59,28 | 49,91 |

**Tabla 3.54:** Energía superficial, prueba de adherencia cuando se expone a oxígeno. **Fuente: Autor.**

Los resultados obtenidos de la prueba son expuestos en la siguiente figura.

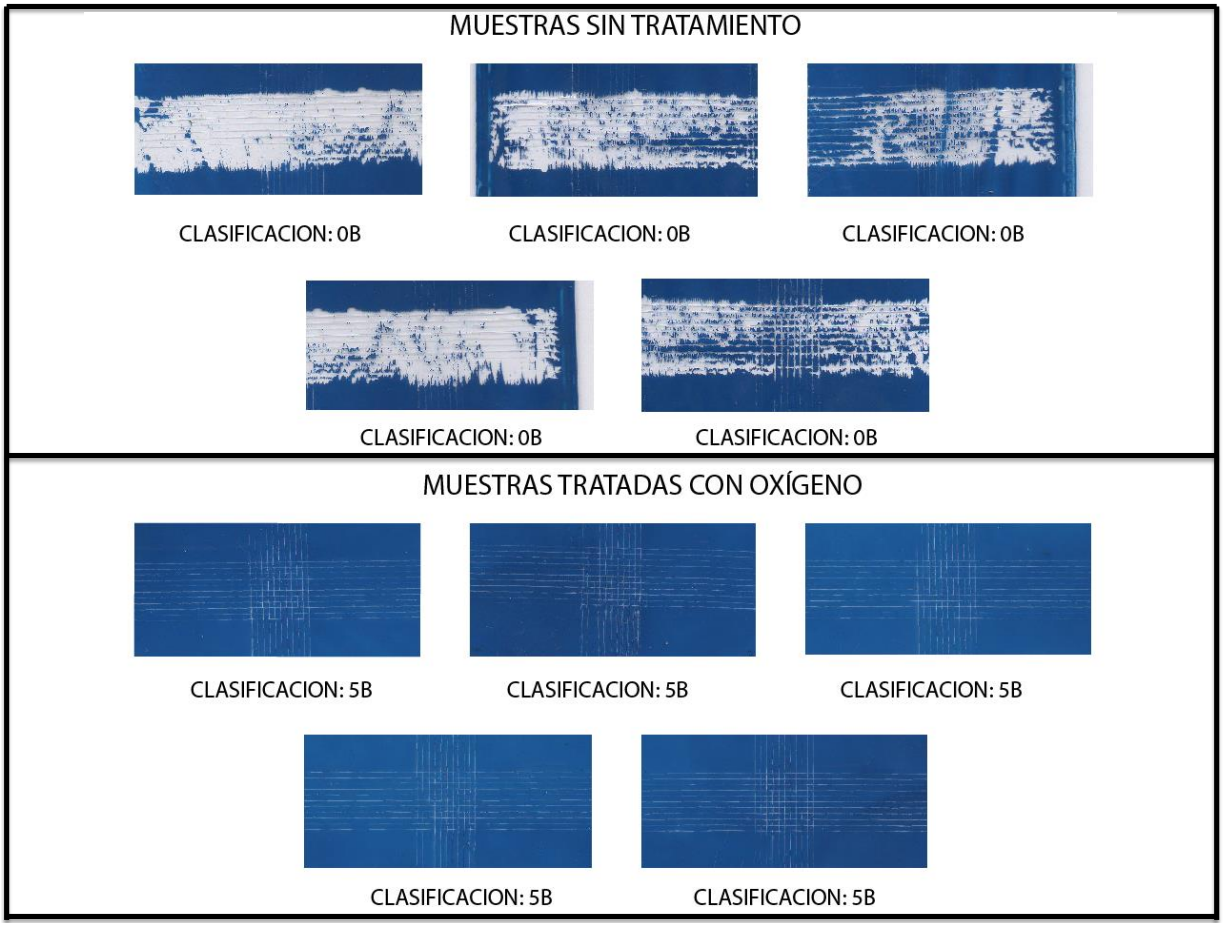


**Figura 3.26:** Resultados prueba de adhesión en sustrato tratado con plasma de oxígeno. **Fuente: Autor.**

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al aplicar el tratamiento sobre el sustrato los bordes de cortes realizados son completamente lisos y que ninguno de los cuadrados de la trama realizada se encuentra estropeada, a diferencia a las muestras sin tratar que presenta una descamación y desprendimiento, por lo que se clasifico como categoría 5B.

### 3.1.5 MEZCLA DE GASES (ARGÓN-OXÍGENO)

Se utilizó la mezcla para determinar si existe una mejora al utilizarla, por lo que se partió del mejor resultado referente a activación, es decir con las mejores condiciones que se obtuvieron del análisis cuando se expone a plasma de argón (potencia 70%, tiempo 3 minutos). La mezcla se regulo con la cantidad de flujo por lo tanto se propuso una relación entre gases partiendo desde el gas argón puro hasta el oxígeno puro. De esta manera y utilizando las cinco muestras planteadas en ese obtuvo.

| **Ángulo de contacto ($\theta$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Relación $Ar : O_2$ | Agua desionizada | | Etilenglicol | | Diodoemetano | |
| | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final |
| 100:0 | 89,69 | 20,07 | 73,21 | * | 23,66 | 32,33 |
| 75:25 | 89,97 | 48,86 | 76,59 | 17,69 | 28,27 | 31,89 |
| 50:50 | 92,29 | 56,74 | 76,45 | 28,56 | 27,53 | 33,56 |
| 25:75 | 91,46 | 56,88 | 79,87 | 15,88 | 27,35 | 29,44 |
| 0:100 | 94,80 | 54,23 | 78,35 | 14,58 | 26,06 | 31,40 |

*La gota depositada presenta derramamiento sobre el sustrato.

**Tabla 3.55:** Ángulo de contacto, análisis de mezclas. **Fuente: Autor.**

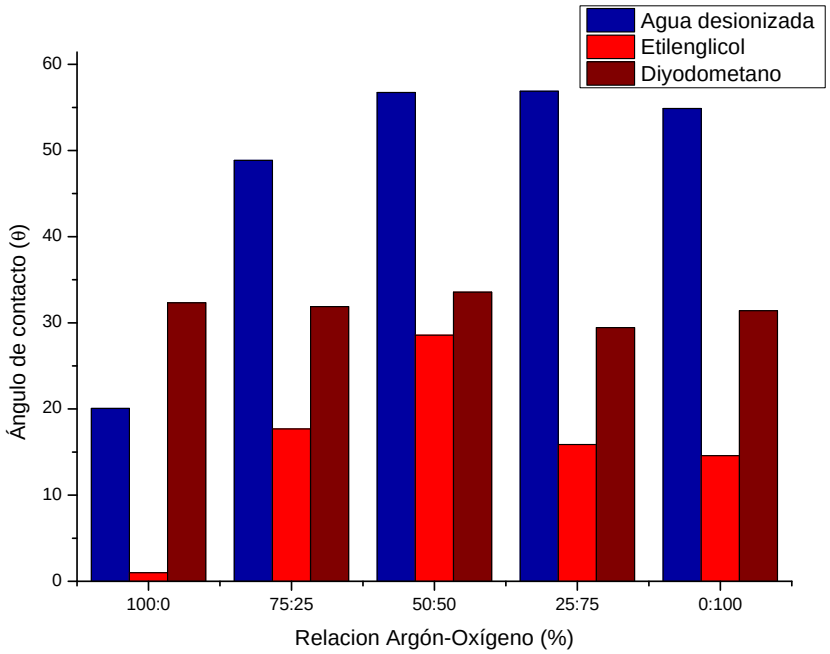


**Figura 3.27:** Ángulo de contacto en mezcla de gases. **Fuente: Autor.**

| Energía superficial total (mN/m) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pruebas | Relacion Argón:Oxígeno | Fowkes | Wu | Acido base |
| P1 | 100:0 | 65,28 | 70,18 | 47,81 |
| P2 | 75:25 | 55,35 | 60,19 | 49,7 |
| P3 | 50:50 | 51,23 | 56,09 | 47,4 |
| P4 | 25:75 | 53,54 | 58,36 | 51,02 |
| P5 | 0:100 | 53,27 | 57,99 | 50,78 |

**Tabla 3.56:** Energía superficial mezcla Argón-Oxígeno. **Fuente: Autor.**

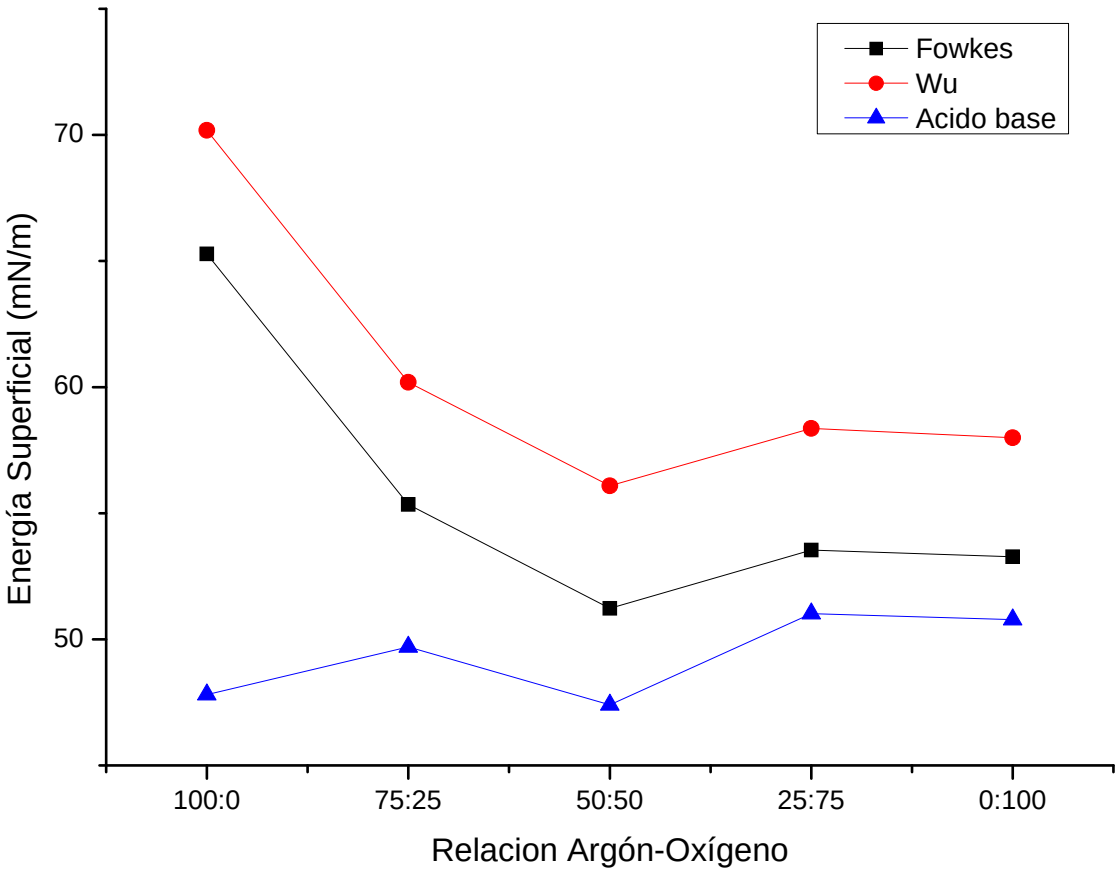


**Figura 3.28:** Energía libre superficial en mezcla de gases. **Fuente: Autor.**

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se observa que el argón se comporta de una mejor manera, ya que el ángulo como la energía superficial presentan mejores resultados, no obstante la energía libre superficial generada por el oxígeno es la suficiente para mejorar la adhesión de tintes sobre el sustrato de polietileno de baja densidad.

# 4 CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

## 4.1 CONCLUSIONES

Una pre-limpieza con alcohol etilico al 96%, proporciona una remocion de solidos y gasas en la película incluidas por la manipulación y medio ambiente. El aumento de la enregía libre superficial es ligero, lo que conlleva a decir que la superficie del polietileno de baja densidad quedara libre de otras sustancias que no integren el polímero.

La sugosidad no pudo ser medida con palpadores de rugosidad, ya que el palpador afecta la superficie generando valores erroneos.

Resultados obtenidos en la exposición a plasmas de argón, oxígeno y mezcla, tienden a una rápida disminución del ángulo de contacto referente a líquidos de cáracter polar. Por ende existe cambios superficiales claros, en el aumento de la humectabilidad, en los tratamientos bajo gases de argón, oxígeno y mezcla, pero el mejor que se desarrollo fue el de argón ya que con este se obtuvo energías libres superficial aproximadamente 65 mN/m respecto al oxigeno que se obtuvo 53 mN/m calculados según la teoría de Fowkes. Lo que representa una buena adhesion en tintas a base de agua que requieren de 40 - 60 mN/m, es decir tendremos una superficie humectable o de carácter hidrofilica. Finalmente si se considera que si la energía es mayor a 60 mN/ m se representaria como una superficie muy humectable.

Se observa con los métodos que la energía libre superficial, mejora las contribuciones polares, los cuales son indicativos de la importancia en la activación.

La aplicacion de la norma ASTM D3359, referente a la prueba de adherencia por medio de una prueba de cinta, se aprecia claramente la mejora de adherencia con calificación 5B, obtenida en los sustratos tratados en los que no se desprendió ni escamo durante la trama y al retirar la cinta con clasificacón 0B.

Con el trascurso del tiempo, desde el sustrato expuesto a plasma el ángulo de

contacto aumenta, como resultado del reordenamiento de macromoléculas degradadas. Es decir, se perderá energía libre superficial, esto es notorio en muestras tratadas, medidas en tiempos más largos. Finalmente esto se puede tratar como procesos de envejecimiento.

En mezcla de Argón-Oxígeno, los aportes pequeños de argón incrementa la acción de energía superficial del oxígeno.

## 4.2 RECOMENDACIONES

La rugosidad al no poder medirse adecuadamente a travez del rugosimetro con palpador, se recomienda utilizar métodos no físicos como por ejemplo un microscopio de fuerza atomica (AFM).

Para determinar las formaciones superficiales de componentes polares sobre la superficie, se sugiere un estudio bajo la espectroscopia infrarroja por la trasformada de Fourier (FTIR).

Si se desea repetir los experimentos se aconseja seguir el procedimiento experimental, la limpieza es primordial.

## 4.3 TRABAJO FUTURO

Realizar los estudios sobre otros polimeros y tipo de gases.

Trasferencia tecnologíca para impresion sobre sustratos de polietileno de baja densidad.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS


[1] PLASTIC, R. *Autonomía y resistencia.* Disponible en: <http://www.rose-plastic.es/22259.8.html>.

[2] NO, G. D. *Cuatricromía.* Disponible en: <http://diccionariografico.es/cuatricomia.html>.

[3] LAGUNA, L. Proyecto final de Ingeniería Mecánica, *Diseño y construcción de una impresora de serigrafía neumática para superficies planas de funcionamiento autoḿtico.* Riobanba, Ecuador: [s.n.], 2009.

[4] MEDIO, T. *Curso Básico de serigrafía.* Avenida de la Industria 87, Polígono Industrial El Lomo: [s.n.]. Disponible en: <www.mediotono.es>.

[5] DIGITAL, I. *La flexografía.* Disponible en: <http://gusgsm.com/flexografia>.

[6] GALLUS. *Gallus in Touch.* Junio 2012. Edición 30. Disponible en: <http://www.gallus-group.com/es/DesktopDefault.aspx/tabid-366/547_read-1417/>.

[7] GARAVITO, J. *Plasticos Protocolo- Curso de procesos de manufactura.* Laboratorio de producción, Febrero 2007. Disponible en: <http://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/2734_plimeros.pdf>.

[8] S/N. *Plasticos / Materia primas.* Leccion 8. Disponible en: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion8.PLASTICOS.MateriasPrimas.pdf>.

[9] SERINET. *Tintas serigráficas epóxicas.* Disponible en: <http://www.serinet.net/>.

[10] AMORÓS, A. G. V.; GARCÍA, R. *Guia de Tintes y Disolventes.* [S.l.]. Gabinete de Salud Laboral de la FeS-UGT. Disponible en: <http://www.ugt.es/saludlaboral/publicaciones/manual_estudio/2001-01.pdf>.

[11] FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry.* [S.l.]: Cambridge University Press, 2008. ISBN 9781139471732.

[12] ROTH, J. *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles.* [S.l.]: Taylor & Francis, 1995. (Industrial Plasma Engineering). ISBN 9780750303170.

[13] RAUSCHER, H.; PERUCCA, M.; BUYLE, G. *Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces: Food, Biomedical and Textile Applications.* [S.l.]: Wiley, 2010. ISBN 9783527630462.

[14] HARRY, J. *Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering, and Applications.* [S.l.]: Wiley, 2013. ISBN 9783527643707.

[15] PÉREZ, T. G. *Estudo da influência do plasma de baixa pressão no comportamento mecânico das uniões adesivas metal-borracha.* Tesis (Doutorado) — Universidade estadual de campinas., Campinas - São Paulo, Setembro 2010.

[16] TYCZKOWSKI, J. Cold plasma - a promising tool for the development of electrochemical cells. *Electrochemical Cells - New Advances in Fundamental Researches and Applications*, InTech, Mar 2012.

[17] SHISHOO, R. *Plasma Technologies for Textiles.* [S.l.]: Elsevier Science, 2007. (Woodhead Publishing Series in Textiles). ISBN 9781845692575.

[18] LOGISMARKET.ES. Disponible en: <http://www.logismarket.es/croma-iberica/sistema-flameado-automatico/3317836523-962992000-nd.html>.

[19] ELECTRONIC, D. *Plasma Technology - Diener: Plasma Surface Technology.* Talstr. 5 72202 Nagold Germany, 2007. Disponible en: <http://www.plasma.de>.

[20] ROTH, J. *Industrial Plasma Engineering: Volume 2 - Applications to Nonthermal Plasma Processing.* [S.l.]: Taylor & Francis, 2001. (Industrial Plasma Engineering). ISBN 9780750305457.

[21] SARMIENTO, P. Proyecto final de Ingeniería Mecánica, *Limpieza superficial de chapa de acero impregnada con aceite mediante la utilización de plasma frío a baja presión.* Cuenca, Ecuador: [s.n.], 2013. Disponible en: <www.ups.edu.ec/biblioteca>.

[22] PLASMATREAT. *Activación con Plasma Openair®: Activación de superficies eficiente, precisa, selectiva, permanente y ecológica.* Disponible en: <http://www.plasmatreat.es/>.

[23] D'AGOSTINO, R. et al. *Plasma Processes and Polymers: 16th International Symposium on Plasma Chemistry Taormina, Italy June 22-27, 2003.* [S.l.]: Wiley, 2006. ISBN 9783527605576.

[24] (EDITORS), A. D. T. K. G. L. S. *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects (Lecture Notes in Physics).* [S.l.]: Springer, 2005. ISBN 3540252746.

[25] CANADAS, J. *Estudio del efecto de a cristalización fría y del envejecimietno físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente.* Tesis (Doutorado) — Universidad Politécnica de catalunta, Catalunya, 1999.

[26] LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* [S.l.]: Wiley, 2005. ISBN 9780471724247.

[27] YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. *Springer Series in Surface Sciences*, Springer Science + Business Media, p. 334, 2013. ISSN 0931-5195.

[28] GARCÍA, N. E. *MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES POLIMÉRICOS MEDIANTE FUENTES DE PLASMA FRÍO.* Tesis (Tesis Doctoral) — UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID, Septiembre 2012.

[29] RAMOS SALLES, B.; AGUILA. Combinación de análisis de xps y análisis goniométrico para el estudio de la remoción del aceite superficial en aluminio utilizando plasma frío. v. 41, p. 12, 2007.

[30] GARCÍA, H. C. P. A. A. T. G. Evaluación del trabajo de adhesión termodinámico en placas de acero aisi 4140 y pistas de rodamiento utilizando adhesivos anaeróbicos. p. 12, 2005. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n37/n37a15.pdf>.

[31] ASTM. Norma, *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test Designation: D3359 - 09*. 2009. ASTM. Disponible en: <www.astm.org>.

[32] LEYBOUD. *Leybold Vacuum Trivac E2*. BorIner Strasse 498 (Bayenthal).

[33] LTD, K. I. *Contact Angle Meter- CAM 100*. Höyläämötie 7 00380 Helsinki FINLAND.

[34] ANTOQUIA, U. *Estructura Molecular*. Disponible en: <http://docencia.udea.edu.co/ingenieria/moldes_inyeccion/unidad_1/estruc_molecular.html>.

[35] PULIDO, H.; SALAZAR, R. de la V. *ANALISIS Y DISENO DE EXPERIMEN*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2012. ISBN 9786071507259.

[36] LARNER, S. L. K. M. The challenge of plasma processing-its diversity. p. 6, 2004. Disponible en: <http://www.4thstate.com/publications/Challenge%20of%20Plasma%20Proc%2004.pdf>.

[37] KUEHL, R. O. *Diseno de Experimentos - Segunda Edicion (Spanish Edition)*. [S.l.]: I.T.P. Latin America, 2001. ISBN 9706860487.

[38] INKS, T. S. *TEC SCREEM INKS*. Brazil.