

Universidad Nacional de Ingeniería

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y MANUFACTURERA**



**ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS
Y PERMEABILIDAD A LOS GASES EN POLÍMEROS
TRATADOS POR DESCARGAS ELÉCTRICAS**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

Ingeniero Químico

CELIA E. FELICIANO VILCAYAURI

LIMA • PERU • 1979

INDICE

PAG.:

OBJETIVO DEL PRESENTE ESTUDIO

CAPITULO 1 : PERMEABILIDAD Y ADHESION : TEORIA Y METODOLOGIA

A.- PERMEABILIDAD

A1. Fenómeno de Transporte a través de Membranas Polímeras	-----	1
A2. Factores que influyen en la permeabilidad	-----	4
1. Temperatura		
2.- Temperatura de Transición Vitriosa		
3.- Estructura Química del Polímero		
4.- Estados Amorfos		
5.- Correlación entre la estructura y morfología de la matriz del Polímero con la permeabilidad mediante la teoría de Permachor.		
6.- Tasa de Cristalinidad		
7.- Plastificantes		
8.- Antiplastificantes		
9.- Estiramiento		
A3. Metodología y Equipo para la medición del Coeficiente de Permeabilidad.	-----	15

B.- ADHESION

B1. Introducción	-----	20
------------------	-------	----

1.- La adhesión mecánica	
2.- La adhesión Química o Específica	
B2. Capacidad de formar ligas adhesivas -----	20
B3. El fenómeno de adhesión en membranas polímeras -----	22
1.- Adherencia entre la tinta y la membrana polímera.	
B4. Propiedades relativas a la adhesión "ángulo de contacto" -----	24
1.- Tensión superficial de un sólido	
2.- Tensión de adhesión.	
B5. Descripción del equipo utilizado para filmar la caída y dispersión de una gota líquida. -----	26
1.- Partes del equipo	
2.- Modo operativo	

CAPITULO 2 : PARTE EXPERIMENTAL

A .- TRATAMIENTO EXPERIMENTAL DE POLIMEROS POR DESCARGAS ELECTRICAS EN ATMOSFERA GASEOSA.

A1. Introduucción -----	31
A2. Características de las descargas eléctricas -----	32
1.- Antes de la ionización	
2.- Iniciación	
3.- Diferentes tipos de descarga corona	
4.- Consecuencias del punto de vista térmico.	
A3. Parámetros a considerarse en el tratamiento por descarga eléctrica -----	36

1.- Influencia de la atmósfera gaseosa	
2.- Tiempo de tratamiento	
3.- Distancia entre los electrodos	
4.- Influencia de la intensidad de corriente.	
A4. Influencias de las descargas eléctricas sobre las Propiedades Físico-Químico de las superficies Polímeras -----	41
A5. Equipos Utilizados en los tratamientos por descarga eléctrica	42
1.- Equipo empleado en la descarga continua	
2.- Equipo empleado en la descarga alterna	
A6. Características Físicas y Químicas de los Polímeros empleados en nuestro estudio -----	46
1 - Polietileno	
2.- Polipropileno	
A7. Tratamiento Industrial -----	47
A8. Aplicaciones Industriales -----	49
B.- METODOS DE ANALISIS FISICO-QUIMICO DE SUPERFICIES	
B1. Método Físico para Analizar la Morfología Superficial -----	49
B2. Análisis Químico por el Método "ESCA" -----	50
1.- Fundamento	
2.- Descripción de la Técnica ESCA	
3.- Aplicaciones del Método ESCA	
4.- Aplicación particular del Método ESCA a los Análisis de superficies polímeras.	

C.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

C1. Análisis de la Morfología de las membranas Polímeras tratadas por descargas eléctricas -----	56
C2. Análisis Químicos y los ángulos de contacto de los polímeros tratados por descarga eléctrica -----	58
1.- Descarga eléctrica en atmósfera de aire	
a.- Tratamiento en corriente continua	
a1. Resultados de los análisis químicos	
a2. Análisis de los ángulos de contacto	
b.- Tratamiento en descarga de corriente alterna.	
b1. Resultados de los análisis químicos ESCA.	
2.- Mezclas de difluoruro de eteno con aire (CH ₂ = CF ₂ /aire)	
a.- Tratamiento en descarga continua	
a1. Resultados del análisis químico-ESCA.	
b.- Descarga eléctrica en corriente alterna	
b1. Resultados de los análisis químico-ESCA	
b2. Análisis de los ángulos de contacto.	
3.- Mezclas de Bromuro trifluoruro de metano con aire (CBrF ₃)	
a.- Descarga eléctrica en corriente continua	
a1. Resultados del análisis químico-ESCA.	
b.- Descarga en corriente alterna	
b1. Resultados del análisis químico-ESCA.	
b2. Análisis de los ángulos de contacto.	

4.- Mezclas de dicloruro difluoruro de metano con aire (C cl ₂ F ₂ /aire).	
a.- El tratamiento en corriente continua no ha sido realizado.	
b.- Descarga en corriente alterna	
b1. Resultado del análisis Químico-ESCA	
b2. Análisis de los ángulos de contacto	
5.- Atmosfera de Amoniacó	
a.- Descarga en corriente continua	
a1. Resultados de los análisis químico-ESCA	
a2. Análisis de los ángulos de contacto.	
C3. Resultados de las variaciones de permeabilidad -----	78
1.- Ejemplo ilustrado del cálculo de la Permeabilidad.	
2.- Medida de la permeabilidad de diferentes polímeros no tratados.	
3.- Medida de la permeabilidad al gas carbónico, de diferentes políme- ros tratados por descarga eléctrica.	
- Resultados	
- Observaciones	
C4. Análisis e interpretación de las modificaciones químicas, de las superficies polímeras tratadas por descargas eléctricas -----	96
1.- Mecanismo de la formación de grupos carbonilos	
2.- Mecanismo de la adhesión	
3.- Permeabilidad	
4.- Mecanismo degradativo y agregativo.	
C5. Interpretaciones Generales -----	105
C6. Conclusión General -----	108

OBJETIVO DEL PRESENTE ESTUDIO

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar la aplicación de una descarga eléctrica (en corriente continua y alterna) en una atmósfera gaseosa sobre membranas de polietileno y polipropileno, con la finalidad de analizar las influencias de este tratamiento sobre las propiedades de adhesión y permeabilidad a los gases de estos polímeros, siendo estas membranas las más utilizadas en el tratamiento por descargas eléctricas, debido a sus estructuras simples, gran resistencia mecánica y su continuo empleo en la industria.

Los polímeros al estado bruto presentan muy malas propiedades adhesivas (a los recubrimientos, ensamblaje de membranas, etc), permeabilidades no requeridas por la industria, y de composición superficial prácticamente inactiva. En vía de mejorar estas propiedades, es necesario realizar tratamientos superficiales antes del empleo industrial.

Existen diversos métodos de tratamientos superficiales, tales como : Tratamiento Químico (acción de soluciones oxidantes), tratamiento a la llama, descarga eléctrica en una atmósfera gaseosa etc. Donde la descarga eléctrica ha dado lugar a resultados óptimos e inesperados de gran aplicación industrial, pues presenta la ventaja de modificar las propiedades de superficie, sin cambiar las propiedades del conjunto del material. Se destaca este tratamiento con respecto a los otros métodos de tratamientos químicos por razones de la no contaminación y rapidez.

Este trabajo se divide en dos partes para su mejor comprensión. En la primera parte se recuerda algunas nociones teóricas de permeabilidad y adhesión, y en la segunda parte se describe detalladamente el proceso experimental desarrollado.

C A P I T U L O I

PERMEABILIDAD Y ADHESION : TEORIA Y METODOLOGIA

PERMEABILIDAD Y ADHESION : TEORIA Y METODOLOGIA

A.- PERMEABILIDAD

A.1.- Fenómeno de Transporte a través de Membranas Polímeras

La permeabilidad es un fenómeno físico que se define, como la medida de la facilidad con la cual el gas o líquido puede atravesar un material intacto. Este fenómeno físico depende de la posibilidad que tenga la molécula gaseosa o líquida para difundirse a través del polímero y de su solubilidad en este [1].

La dependencia general de las propiedades de transporte en los polímeros homogéneos, en lo que concierne a las condiciones experimentales externas (presión, temperatura), a la estructura interna y los diferentes pasos térmicos del polímero, son bien establecidos y predecibles.

De otro lado el fenómeno de transporte en las membranas de polímeros heterogéneos (grado de composición asimétrico de las membranas heterogéneas, intercambio iónico, composición estructural y química, etc.) es mucho más compleja y no es fácilmente predecible.

El flujo de difusión "J" de una sustancia que se encuentra mezclada con otras sustancias, puede ser definida como la cantidad de gas o líquido que pasa durante la unidad de tiempo, a través de una superficie unitaria normal a la dirección del flujo, independiente del estado de agregación de la mezcla.

$$J = Q / (A \cdot t_1) \quad \dots \quad (1)$$

Donde "Q" es la cantidad total de una sustancia determinada que ha pasado a través de la superficie "A" del polímero, durante el tiempo "t1".

expresión más simple corresponde a la fuerza conductriz de este flujo, es de

cir a la primera ley de FICK que concierne al flujo en estado estable.

$$J = - D (dc/dx).$$

Donde :

D : Es la constante de difusión (cm²/seg) que describe la interdifusión recíproca de los compuestos.

X : Es la coordenada espacial perpendicular a la unidad de superficie de referencia.

C : Concentración de los permeantes.

La concentración de equilibrio de un compuesto dentro de un sólido, puede ser relacionado a la presión parcial o actividad del gas o del líquido que se difunde a través de este sólido, por la expresión siguiente

$$C = S \cdot P \dots \dots \dots (3) \quad \text{Ley de Henry.}$$

En donde P es la presión parcial de los componentes de la mezcla difusora y S es el coeficiente de solubilidad. La solubilidad S puede ser función de la presión, concentración y temperatura pero, cuando aplicamos la ley de Henry, S es constante.

El flujo (J) en estado estable ($\frac{dc}{dt} = 0$), a una presión diferencial ΔP y a través de una membrana de espesor "l", puede ser expresado de la forma siguiente .

$$J = D \cdot S \cdot \Delta P / l \dots \dots \dots (4)$$

Donde P' es el coeficiente de permeabilidad y es el producto del coeficiente de difusión por la solubilidad (P' = D.S), supeditado a que "D" sea constante (difusión Fickiana). Los coeficientes S, D y P' son característicos de cada sistema, del material plástico, etc.

En muchos casos reales "D" y/o "S" son función de la concentración, presión, espesor de la membrana y del tiempo, la interpretación del fenómeno de transporte en este caso es más compleja y no se tratará en este trabajo.

Igualando la ecuación (1) y (4) obtenemos :

$$Q = A \times t \frac{P'}{l} \Delta P \dots\dots (5)$$

Donde :

Q : Es la cantidad de sustancia que atraviesa la membrana.

ΔP : Es la diferencia de presión parcial entre las dos caras de la membrana. (entrada y salida).

A : Superficie normal al flujo de gas.

t : Es el tiempo de pasaje del gas a través de la membrana.

l : Espesor de la membrana.

P' : Es el coeficiente de permeabilidad.

Encontramos dos términos implícitos en la ecuación (5), un factor de velocidad con la cual la sustancia atraviesa el polímero, es decir el coeficiente de difusión y un término cuantitativo que indica la cantidad de sustancia que puede ser retenida dentro de la membrana; éste término corresponde a la solubilidad de la sustancia en el polímero.

Cuando las leyes de FICK y de Henry son aplicables [2], "D" y "S" son independientes de la concentración y P' resulta ser una constante para el sistema, independiente de la presión parcial de la sustancia y del espesor del material. EC (5).

En lo que concierne a la penetración de vapores [3 a 7], si el vapor de agua es

absorbido por los plásticos altamente hidrofílicos (poliamidas, celulosa) puede plastificar el polímero, resultando D y P' dependiente de la presión, en este caso P' (de los gases) no es una constante, sino que crece con la humedad relativa. Los plásticos menos hidrofílicos (poliolefinos, polietileno, teraftalato) se comportan más regularmente y su permeabilidad no cambia con la humedad relativa. La presencia de un gas no cambia la permeabilidad del vapor de agua.

A2.- Factores que influyen en la Permeabilidad

1.- Temperatura.- La temperatura influye sobre los parámetros S , D y P' según las expresiones :

$$D = D_0 e^{-E_d/RT} \dots\dots (6)$$

$$S = S_0 e^{-E_s/RT} \dots\dots (7)$$

$$P' = P'_0 e^{-E_{p'}/RT} \dots\dots (8)$$

$$\text{Donde : } P'_0 = D_0 S_0 \dots\dots (9)$$

R : Constante universal de los gases

D_0 , S_0 , P'_0 factores preexponenciales. Valores de D , S , P' a temperatura infinita.

E_d , $E_{p'}$, E_s Energía de activación para la difusión, penetración y solubilidad respectivamente.

De las ecuaciones 6, 7, 8, 9 deducimos : la Ec.(10)

$$E_p = E_d + E_s \quad (10)$$

E_d es positivo por lo tanto " D " aumenta con la temperatura Ec. (6).

E_s es pequeña y positiva para los gases "permeantes", pero generalmente negativa para los vapores que se condensan fácilmente, con el aumento de temperatura " S " permanece casi constante en el primer caso y disminuye en el segundo caso.

E_p' es positiva para los gases y generalmente positiva para los vapores, en consecuencia P' aumenta con la temperatura Ec. (8).

2.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITRIOSA

Todos los polímeros debajo de una cierta temperatura " T_g " llamada temperatura de transición vítrea que depende de la naturaleza del polímero, son sólidos duros y quebradizos. El caucho y el polimetacrilato de metilo tienen sus temperaturas de transición vítrea a temperaturas inferiores de -70°C . y 100°C . respectivamente, para temperaturas superiores a los indicados estos materiales poseen propiedades físicas muy distintas y se comportan ya sea como un elástomero ó como un líquido; se admite en el primer estado (elástomero) que los movimientos vibratorios y oscilatorios de los segmentos de la macromolécula son mínimos, mientras que en el segundo estado los segmentos son más libres de vibrar y oscilar en una región más extensa.

En consecuencia los coeficientes de difusión varían según su determinación, realizado por encima ó por debajo de la temperatura de transición vítrea. Existe un aumento neto de los coeficientes de difusión por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

En un artículo reciente Kumis y Roterman [3], muestran que la difusión del CO_2 a través de un mismo polímero es afectado por la variación de la temperatura, en cambio para gases tales como H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , y CO que tienen diámetros moleculares más pequeños tienen coeficientes de difusión independientes de la temperatura. Estos autores explican éste fenómeno por el hecho de que, sí el polímero está encima de " T_g " hay un movimiento segmental suficiente para abrir "espacios" de tamaños adecuados para alejar a los permeantes más pequeños.

Cambios de energía puede esperarse alrededor del punto de transición vítrea de los polímeros, excepto si las moléculas que se difunden son muy pequeñas con respecto a los espacios que se encuentran en el interior de la estructura macromole

cular.

3.- ESTRUCTURA QUIMICA DEL POLIMERO

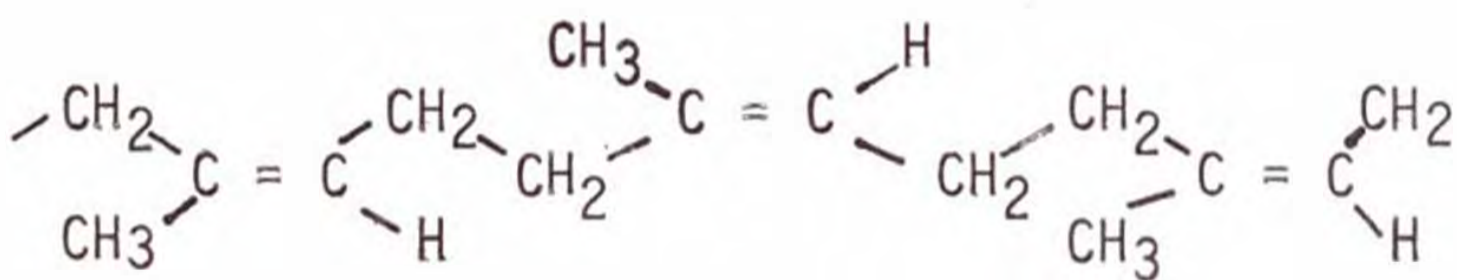
La naturaleza y la morfología del polímero determina la velocidad de permeación de los gases y líquidos através de las membranas polímeras.

Particularmente el arreglo de las cadenas macromoleculares [9] es favorecida por la existencia de una elevada simetría ó por las interacciones moleculares fuertes.

Por ejemplo los polímeros vinílicos simétricos tales como el polimetileno (ó polietileno) y el politetrafluoruroetileno (teflón) están siempre parcialmente cristalinizados.

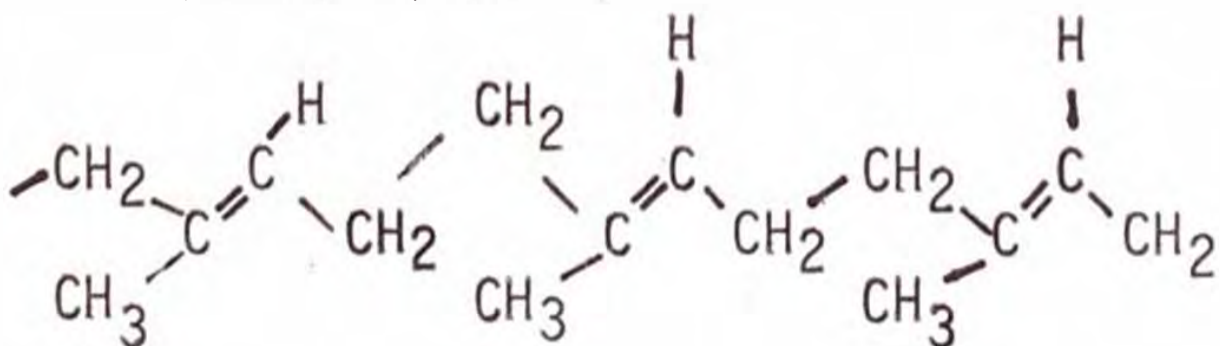
Una diferencia significativa de cristalinización existe igualmente entre el caucho natural y la guttapercha, es decir entre los isómeros cis y trans del poliisopreno :

Forma Cis



Poli 1-4 Cis - Isopreno (caucho natural)

Forma trans



Poli 1-4 trans - isopreno (guttapercha.)

La simetría más elevada de los dobles enlaces sustituidos en posición trans, permite a la guttapercha de cristalizarse más fácilmente, mientras que el caucho na

tural solamente se cristaliza cuando es fuertemente estirado. Esto explica, porque el caucho natural es mucho más permeable que la guttapercha.

La aptitud de un polímero a cristalinizarse depende, principalmente de la existencia de interacciones moleculares fuertes, asegurando así una buena cohesión de las cadenas macromoleculares.

Debe tenerse en cuenta que sólo las fracciones amorfas toman parte del fenómeno de transporte.

Es así que en las poliamidas, la estructura cristalina es favorecida por los numerosos enlaces intermoleculares de hidrógeno; de igual manera en los polioximetilenos, el carácter polar de los enlaces C-O del esqueleto macromolecular, asegura entre las cadenas vecinas fuertes interacciones laterales. En cambio en una molécula no polar como el poli-isotolueno, las únicas fuerzas intermoleculares existentes son de las de Van-der Waals, éstos polímeros difícilmente se cristalizan.

4.- LOS ESTADOS AMORFOS

El estudio del estado cristalino demuestra que la existencia de las zonas cristalinas en un polímero están ligados a la presencia de interacciones moleculares fuertes para asegurar una buena cohesión entre las cadenas macromoleculares. Cuando éstas interacciones son débiles las cadenas no son paralelas unas a las otras, en éste caso pueden adoptar una conformación desordenada, en los cuales los enlaces tienen una orientación aleatoria y donde la distancia promedio entre las cadenas son más elevadas que en el estado cristalino, el polímero frente a éstas características se encuentra en estado amorfo.

5.- CORRELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA DE LA MATRIZ DEL POLIMERO CON LA PERMEABILIDAD MEDIANTE LA TEORIA DE PERMACHOR

|10|, |11|

Números empíricos obtenidos a partir de resultados experimentales fueron atribuidos a cada átomo o grupos de átomos que constituyen la matriz del edificio macromolecular, a fin de correlacionar la estructura y morfología del polímero con la permeabilidad. Para calcular el valor Permachor (π) de un polímero, se hace la suma de los valores parciales de Permachor, es decir para cada átomo o grupos de átomos del segmento molecular considerando, luego éste valor se divide por la suma total de las contribuciones elementales del segmento.

Para el gas oxígeno la relación de permeabilidad - Permachor es el siguiente :

$$P' = (6.1 * 10^{-9}) e^{0.115\pi} \dots \dots (11)$$

Donde :

P' : Es la permeabilidad del oxígeno a través de los polímeros, a 25°C, expresado en (cc* cm) / (cm². seg. cmhg)

π : Es el valor de Permachor de la unidad de polimerización.

Vemos que con la ecuación (11) y los valores parciales de Permachor, la permeabilidad del oxígeno en muchos polímeros puede ser calculado.

Condiciones Teóricas.- La relación clásica entre la permeabilidad, la difusión, la solubilidad y la temperatura es la siguiente :

$$P' = D.S = (D_0 S_0) e^{-\frac{(E_d + E_s)}{RT}} \dots \dots (12)$$

Donde E_d es la energía de difusión y E_s es el calor de solubilidad del gas en el polímero.

La ecuación de "PERMACHOR" ha sido derivado empíricamente; sin embargo hay una relación definida entre esta y la clásica (12)

La ecuación de "Permachor" (11) puede también ser puesto sobre la forma :

$$P^v = e^{-0,115\pi} e^{-11200/RT} \dots\dots (13)$$

Permachor da un valor constante (Ed + Es) para el oxígeno en todos los polímeros

Esto se explica por el hecho que cuando Ed es elevado generalmente Es es pequeña y vice-versa.

Estos dos términos tienden a formar una suma constante para un gran número de polímeros. Aquí el valor formado para el oxígeno es (Ed + Es) = 11, 2 Kcal/mol.

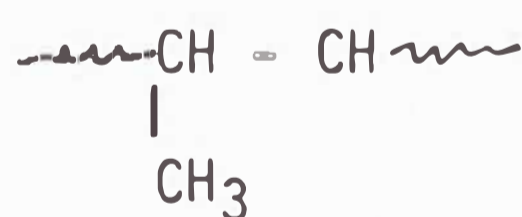
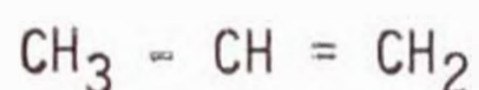
Ecuación de "Permachor" para otros gases a 25°C. son :

$$\text{Para } N_2 : P^v = (1,52 \times 10^{-9}) e^{-0,115\pi}$$

$$\text{Para } CO_2 : P^v = (2,2 \times 10^{-8}) e^{-0,115\pi}$$

Ejemplos para la determinación de π

Polipropileno



	n		
- CH -	1	40 /N	más de 60%
- CH -	1	40 /N	crystalizado
- CH ₃ -	0	6 /N	(sustitución)

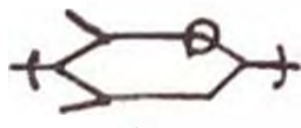



$$N = \epsilon n = 2$$


$$\pi = (40 + 40 + 6) / 2 = 43$$

N = Contribución total


n = Contribución elemental

Valores Parciales de "Permachor"

1. Cadena Principal	Contribución Elemental(n)	Valor Parcial de Permachor(π)	Observaciones
$\{CH_2\}$	1.0	40 /N	Para todo no vinílico y para vinílicos con más de 60% de cristalinidad.
$\{CH_2\}$	1.0	26 /N	Para vinílico que tienen entre 30% y 60% de tasa de cristalinidad.
$\{CH_2\}$	1.0	10 /N	Para vinílicos amorfos.
$\{CH\}$	1.0	12 /N	Para vinílicos comprendidos entre 30% a 60% de tasa de cristalinidad.
$\{CH\}$	1.0	4 /N	Para vinílicos amorfos.
$\{C\}$	1.0	10 /N	Para todo no vinílico y para vinílicos con más de 60% de cristalinidad.
$\{C\}$	1.0	4 /N	Para vinílicos de 30% a 60% de cristalinidad.
$\{C\}$	1.0	0	Para vinílicos amorfos.
	1.0	-100 /N	
	1.0	74 /N	
	1.0	-36 /N	
	1.0	70 /N	
$\{CO\}$	2.0	163 /N	
$\{CH = C\}$	2.0	-4 /N	
$\{CH = C\}$	2.0	18 /N	

2. Ramificación y sustituciones	Valor Parcial Permachor(π)	Observaciones
- CH ₃	6 /N	Para todo novinílico y para vinílicos con más de 60% de cristanilidad
- CH ₃	10 /N	Para vinílicos de 30% a 60% de cristanilidad.
- CH ₃	12 /N	Para vinílicos amorfos
- CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-102 /N	
- $\begin{array}{l} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-8 /N	
- $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-22 /N	
- CH = CH ₂	-10 /N	
	42 /N	Solamente para vinílicos y siempre que un segundo halógeno no está unido al mismo carbón (Para toda tasa de cristanilidad).
- Cl	110 /N	
- Cl	62 /N	Para todo no vinílico y para vinílicos donde al gún otro halógeno esta unido al mismo átomo de carbono (toda tasa de cristanilidad).
- F	42 /N	Para todo novinílico y para vinílicos con más de 60% de cristanilidad.
- F	24 /N	Para vinílicos de 30 a 60% de cristanilidad.
- F	6 /N	Para vinílicos amorfos.

Polietileno Teraftalato

- CH ₂ -	ⁿ 1	40 /N
- CH ₂ -	1	40 /N
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{CO} - \end{array}$	2	163 /N
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{CO} - \end{array}$	2	163 /N
	<u>1</u>	70 /N

$N = \epsilon n = 7$

$\pi = (40 + 40 + 163 + 163 + 70) / 7 = 68.$

6.- TASA DE CRISTANILIDAD

El grado de cristalinidad en el seno de un polímero influencia sobre la velocidad de transporte.

El polietileno de alta densidad y el policloruro de Vinilo son casi impermeables debido a las elevadas tasas de cristalinidad que estos presentan [12], en cambio en la guttapercha que es casi amorfo el coeficiente de permeabilidad a los gases es elevado.

7.- PLASTIFICANTES

La temperatura de transición vítrea puede ser descendida incorporando al polímero, ciertas sustancias llamadas "plastificantes" que se insertan entre las cadenas y debilitan las interacciones moleculares aumentando así su volumen libre.

Este fenómeno de plastificación externa presenta gran interés práctico y permite dar elasticidad o propiedades plásticas a las sustancias que serían demasiado rígidas a temperaturas ordinarias. Así el ftalato de dibutilo incorporado a razón

de 40 a 50% al cloruro de polivinilo rígido lo transforma a este último en un elastómero.

La temperatura "Tg" del polímero plastificado varía de una manera aproximadamente lineal con el plastificante agregado.

La copolimerización puede ser considerado como una verdadera plastificación llamado "Plastificación interna". Es así que la copolimerización del acetato y el cloruro de vinilo conduce a productos más livianos que el cloruro de polivinilo puro.

El aumento de la movilidad de cadenas provocadas por el plastificante, se traduce en un aumento notable de los coeficientes de difusión pudiendo llegar hasta cinco veces para el vapor de agua que atraviesa una membrana de copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo plastificado con el dioctilftalato.

Long y Thompson [12] demostró que la velocidad de difusión de los vapores orgánicos a través del acetato de polivinilo es incrementado por la presencia de vapor de agua. Podemos atribuir este efecto a la acción plastificante del vapor de agua que debilitará las interacciones moleculares; creando enlaces hidrógeno agua-acetato. A continuación se muestra una tabla donde se puede apreciar el rol plastificante del vapor de agua.

<u>Polímero</u>	<u>Coefficiente de Permeabilidad del Oxígeno a 25°C.</u>	
	0% H.R.	100% H.R.
Alcohol polivinílico	$5.99 * 10^{-15}$	$1.49 * 10^{-11}$
Polietileno teraftalato	$4.19 * 10^{-12}$	$3.59 * 10^{-12}$
Polietileno alta densidad	$6.59 * 10^{-11}$	$6.59 * 10^{-11}$

P' en cm^3 (C.N.) x $\text{cm}/\text{seg.}$ x cm^2 x cmHg. HR = Humedad relativa.

Los coeficientes de difusión de los vapores orgánicos (solventes) dependen de su concentración debido a su acción plastificante.

La medida del coeficiente de difusión por debajo de la temperatura de transición vítrea "Tg" en polímeros plastificados, manifiestan generalmente un comportamiento anormal o no Fickiano, porque hay por lo menos dos procesos que se manifiestan simultáneamente, siendo uno el transporte por salto y el otro la variación continua de Tg.

8.- ANTIPLASTIFICANTES

Los antiplastificantes son sustancias que al ser incorporados en los polímeros, aumenta la temperatura de transición vítrea [13, 14], dando lugar a un comportamiento particular del polímero: máxima densidad, elevación de la tensión de ruptura y elevación del módulo de elasticidad por debajo de la temperatura "Tg".

Para obtener este resultado es necesario, que el polímero tenga una temperatura de transición vítrea bastante elevada y que contenga grupos rígidos y polares como los policarbonatos y poliésteres de bifenoles. Los antiplastificantes más eficaces son moléculas que contienen grupos polares tales como: los halógenos, nitrógeno, oxígeno, azufre, con ciclos no condensados, pero unidos directamente a las moléculas rígidas.

La magnitud de los coeficientes de permeabilidad en estos polímeros así tratados disminuyen, debido a las fuertes interacciones macromoleculares que favorece a una mayor cohesión.

9.- ESTIRAMIENTO

Cuando la cristalización de un polímero se efectúa en ausencia de toda tensión mecánica, los cristales pequeños se orientan de manera aleatoria. En cambio la aplicación de una tensión que provoca el estiramiento del polímero, produce una o

orientación preferencial de las cadenas macromoleculares en la dirección de la tensión; por consiguiente la cristalización puede ser inducida por estiramiento de las fibras de los polímeros, aunque en otros provoca una organización de zonas amorfas.

El efecto de la orientación es significativo pero, no cambia el orden de magnitud de la permeabilidad.

A continuación se muestra la variación de la permeabilidad en función del grado de orientación.

<u>Polímero</u>	<u>Grado de Orientación</u>	<u>Permeabilidad</u> a CO ₂
Polipropileno	0	$8.98 * 10^{-11}$
	300	$4.79 * 10^{-11}$
Poliéster	0	$5.99 * 10^{-12}$
	500	$2.99 * 10^{-12}$

A3.- Metodología y Equipo para la Medición del Coeficiente de Permeabilidad

La permeabilidad a los gases en polímeros se mide determinando el volumen del gas que atraviesa la membrana polímera con ayuda de la cromatografía en fase gaseosa y el helio como gas vector (portador).

La celda de permeación esta formada por dos comportamientos, entre las cuales se coloca la membrana polímera a ser analizada. Siendo el área neta de $3,14 \text{ cm}^2$ que participa en el fenómeno de transporte.

El permeante gas o vapor es conducido por el helio del exterior al interior de uno de los comportamientos, en este momento comienza el pasaje de gas o vapor hacia la otra cara de la membrana. El gas portador (helio) fluye a velocidad constante por el otro comportamiento y arrastra al permeante que logró atravesar la

membrana y lo conduce a la columna C11. Los gases permeantes que no atravesaron la membrana son arrastrados por el helio del primer comportamiento y son expulsados a la atmósfera.

Los gases que llegan a la columna C11 son condensados por enfriamiento con nitrógeno líquido.

La permeación del permeante se realiza durante un tiempo " t_1 ", que varía desde algunos minutos hasta algunas horas y días, según la naturaleza de la membrana polímera.

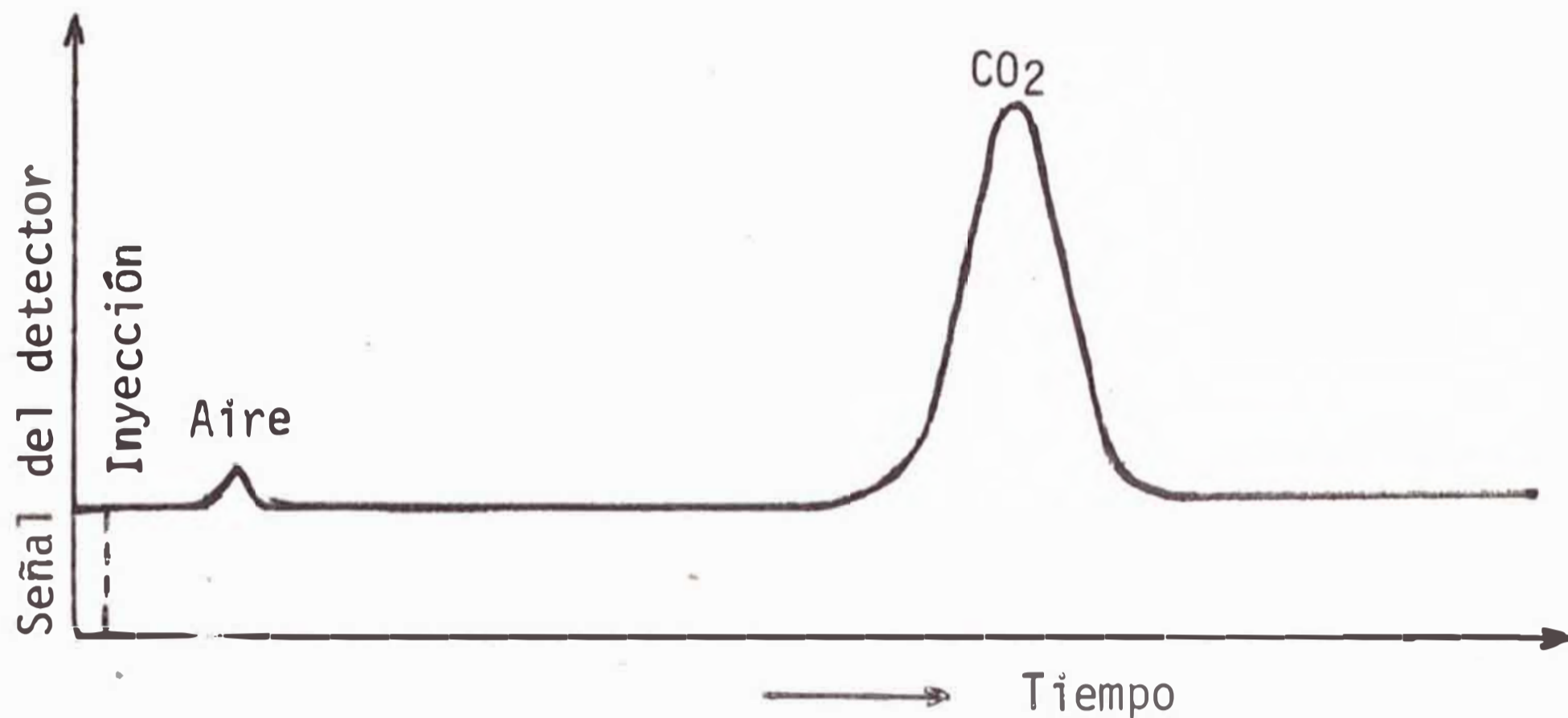
Los gases condensados en la columna C11 son calentados mediante un baño maria para ser evaporados y transportados mediante el helio a la columna cromatográfica C12, aquí la mezcla gaseosa es separada en sus componentes y además del aire.

Luego son analizados componente por componente en un detector de conductividad térmica Gow-Mac con filamentos calientes. Este detector mide la diferencia de conductividad térmica entre gas vector y la mezcla del gas vector con el gas permeante. Para obtener una sensibilidad máxima, esta diferencia debe ser lo más grande posible y de hecho el gas vector debe tener una conductividad térmica muy diferente de la mayor parte de los permeantes, tal como el helio que se caracteriza por su alta conductividad térmica. La conductividad térmica es característica de cada elemento y es así como se lleva a cabo el análisis cualitativo. El análisis cuantitativo se realiza por comparación de las áreas obtenidas del cromatograma de la muestra analizada, con una cantidad determinada de gas inyectado directamente a la columna cromatográfica.

Las características del detector determina gran parte la exactitud y sensibilidad del análisis completo, es por lo tanto importante la selección del tipo de detector ya que constituye la unidad más importante de una instalación cromatográfica. Un registrador es unido al detector, para que registre en un cromatograma las señales que proporciona el detector para cada componente de la mezcla

permeante.

El cromatograma presenta la forma siguiente :



En nuestro trabajo, el volumen del gas permeante (CO₂) se obtiene por una regla de tres simple, es decir nosotros inyectamos directamente a la columna cromatográfica una cantidad de CO₂ (0.5cc) y obtenemos en el cromatograma un área correspondiente a esta cantidad; luego relacionamos esta área con el área desconocida del CO₂ en el cromatograma anterior. Siendo indispensable que el sistema esté en las mismas condiciones de operación:

Condiciones de Operación

El recinto (E) debe tener una temperatura interior constante, con una desviación de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

La columna cromatográfica (C12), la celda de penetración (CM) y el detector (Cg) están contenidos en el recinto (E).

La corriente suministrada para el calentamiento del detector es de 0,2 Amp y debe ser constante, evitando la mínima desviación a través de todo el experimento, porque 1 Amp altera los resultados por un factor 10^5 veces más.

El flujo de Helio y del anhídrido carbónico (CO₂) en nuestro caso es de 60 y 120 cc/min respectivamente.

Nomenclatura empleada para la Descripción del Equipo Medidor de Permeabilidad

E recinto.

Cg detector de conductividad térmica Gow-Mac.

CM celda de permeación.

C11 columna recolectora de gas.

C12 columna cromatográfica en Poropak "Q".

D recipiente para el nitrógeno líquido

W₁, W2, W3 válvulas reguladores de flujos.

V₁, V2 válvulas de tres vías y V3 válvula de 2 vías.

d1, d2 medidores de flujo con burbujas de jabón.

B.- ADHESION

B1.- Introducción

Con el objetivo de entender mejor los principios de la adhesión, debemos mencionar brevemente que la adhesión es un fenómeno de superficie, independiente de las capas que tenga el adherente debajo de la superficie. Hay 2 tipos de adhesión, mecánica y Química. Nosotros nos ocuparemos en el presente estudio, solamente de la adhesión Química.

1.- La Adhesión Mecánica.- Consiste solamente en un entrelazado mecánico del adhesivo con el adherente poroso. El adhesivo fluye dentro de los poros o a través de los intersticios de un adherente y al secarse, efectúa un entrelazado igual a las fibras plásticas que se cosen a través de las mallas de una tela.

2.- La Adhesión Química o Específica.- Generalmente resulta de las fuerzas de valencia residual del mismo tipo de las que ocasionan la cohesión. Por lo general la selección de un adhesivo dependerá, entre otros factores, de la polaridad o polarizabilidad de los adherentes.

B2.- Capacidad de Formar Ligas Adhesivas

No todos los materiales sólidos son capaces de ser ligados adhesivamente, y la mayoría de los que pueden, deben ser limpiados antes, para que sea posible una buena ligadura.

Energías de Atracción. /15/

Un líquido se extenderá sobre un sólido cuando la tensión de superficie del sólido es alta y la tensión de superficie del líquido y la tensión interfacial del líquido al sólido son bajas. Esto indica que mientras un material de energía superficial baja puede ser extendido sobre uno de energía superficial alta, lo contrario no ocurre ; El aceite se puede extender en el agua, pero el agua no se

puede extender en el aceite.

Algunos sólidos, por ejemplo, "Teflón", polietileno, polipropileno sin ningún tratamiento previo, ceras de parafina, etc, no se prestan para ligamentos adhesivos porque sus energías superficiales son más bajas de las que tienen cualquier solvente o adhesivo útil.

Sólidos con energías de superficie alta, por ejemplo, metales limpios, minerales, vidrio y otros materiales hidrofílicos, son rápidamente contaminados por aceites con energías superficiales bajas, desde el momento que los adhesivos en lo general no se extenderán sobre estas películas absorbidas de aceite, las películas deben ser removidos si se desean tener ligamentos fuertes.

Este es la razón del por qué el desgrasado, es el primer paso común al preparar tales materiales para ligarlos.

El Mecanismo Responsable de la atracción de los materiales es de naturaleza básicamente electrónica, por ejemplo :

a.- Grupos de átomos, tales como las radicales en una molécula orgánica, pueden estar balanceada electrónicamente, y sin embargo, pueden compartir sus electrones, hasta cierto punto, con los grupos adyacentes.

En este caso, la magnitud de la atracción depende del número de electrones en el grupo y de cargas positivas de los centros atómicos. Estas fuerzas no polares que se encuentran dentro de todos los átomos se conocen como las fuerzas de LONDON.

b.- Cuando un grupo electrostáticamente positivo (deficiente en electrones) o electrostáticamente negativo (exceso de electrones) en una molécula se pone en contacto con un metal, los electrones altamente móviles del metal se arreglan entre sí para compensar el exceso o la deficiencia. A este arreglo se le llama la i

magen del espejo dipolar y probablemente sea el responsable de la habilidad de las superficies metálicas limpias, de atraer cualquier grupo electrostáticamente desbalanceado.

Las interacciones de dipolos permanentes (fuerzas de Keepson) dan por resultado ligaduras fuertes, especialmente si el dipolo positivo es un átomo de hidrógeno (H).

La ligadura de hidrógeno, tipificado por :



Da cuenta del excelente éxito que tienen los adhesivos tan diversos como almidón, dextrina, alcohol polivinílico, acetales polivinílicos, nitrato de celulosa con los adherentes polares fenólicas y epóxidas. Todos estos adhesivos contienen grupos fenólicos o hidroxidos alifáticos.

Dentro de los adherentes ligados con adhesivos polares están : la madera, el papel, vidrio, metales y plásticos olefínicos previamente tratados.

B3.- El Fenómeno de Adhesión en Membranas Polímeras

Las membranas de poliolefinas son notablemente indiferentes a la adhesión (a los revestimientos, a las tintas, etc).

Los investigadores han atribuido a estas características no-adhesivas, la carencia de grupos polares en las superficies polímeras.

El tratamiento de las superficies polímeras por una descarga eléctrica en atmósfera gaseosa controlada, da como resultado el mejoramiento de las propiedades adhesivas, las cuales pueden ser explicadas al menos en parte, por la incorporación de elementos en la superficie de la membrana; es decir por la formación de grupos polares en la superficie polímera.

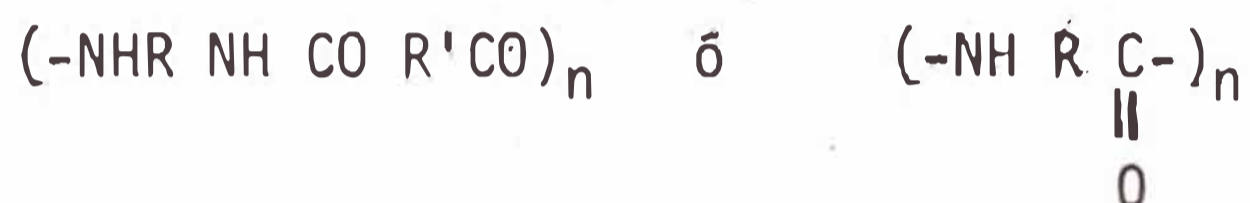
1.- Adherencia entre la Tinta y la Membrana Polímera

Las propiedades de adherencia son específicas para cada aplicación industrial, no nosotros hablaremos del caso particular de tinta de impresión reticulables.

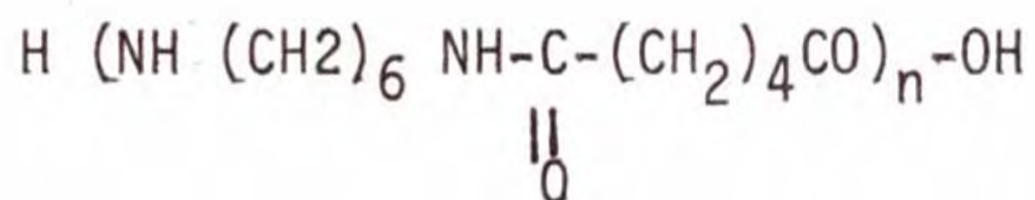
La tinta de impresión es un material complejo que debe adaptarse al soporte sobre el cual es empleado. Las tintas empleadas para los polietilenos y los polies_tiremos tienen generalmente la composición siguiente :

a) Un varnis reticulable constituyente esencial de la tinta.

- Se trata frecuentemente de un poliamida.

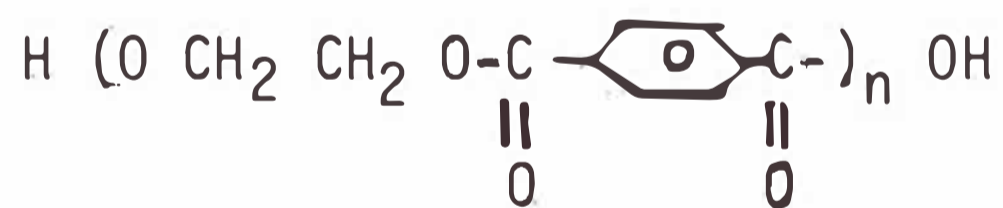


Ejemplo :



- De un poliester de tipo $-(\text{ORO - } \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{ R' } \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-})_n \quad \text{ó} \quad (-\text{O-R-C-})_n$

Como :



Politereftalato de etilenglicol

- O de una resina acrílica.

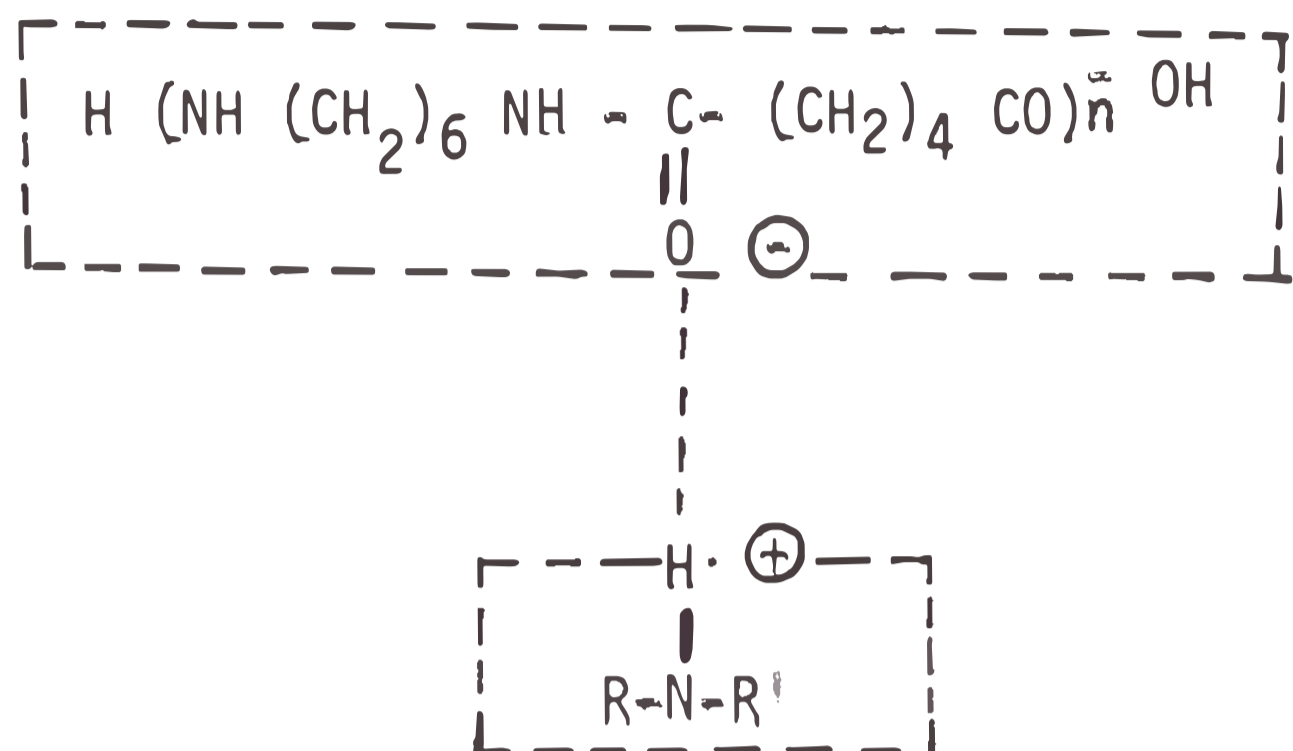
b) De pigmentos cuya función es colorear la tinta (negro de humo)

c) De aditivos : plastificantes, cristalizadores, secativos, etc.

d) De un solvente : se trata generalmente del tolueno, su proporción define la viscosidad de la tinta.

Observando los constituyentes esenciales de la tinta vemos que, para que exista u-

na buena adherencia con el polietileno hay que crear enlaces de Hidrógeno entre los grupos aceptores de electrones C=O y los grupos donadores de electrones C-H, $R-N \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow R \end{matrix}$; como se muestra a continuación.



La acción de la descarga sobre la superficie de la membrana polímera se manifiesta por el aumento de la rugosidad, oxidación superficial, difusión, fisuración, creación de grupos activos [16, 17, 18]. Por estos efectos, en las primeras capas superficiales del polietileno, polipropileno intervienen orientaciones dipolares que favorece la interacción del polietileno y la tinta [19, 20], el mecanismo de la interacción consiste en un intercambio de electrones entre un ácido y una base de Lewis [21, 22]. El pasaje de una función peroxida a una función carboxílica o a una función cetona se traduce por una reducción de la fuerza de adhesión en una relación de 2 a 3 [23 a 26].

B4.- Propiedades Relativas a la Adhesión "Angulo de Contacto"

1.- Tensión superficial de un sólido [27, 28].

Las tensiones superficiales e interfaciales de los sólidos no presentan nada más que un interés especulativo, puesto que no existen métodos para medirlos.

Sin embargo es posible evaluar el trabajo de adhesión de un líquido a un sólido gracias a la determinación experimental del ángulo de contacto.

El Trabajo de Adhesión. Es el trabajo necesario para separar el líquido sobre 1 cm² de contacto. Esto se expresa por la Ecuación de Dupré.

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (14)$$

σ_L : Es la tensión superficial del líquido (dinas/cm) . conocido

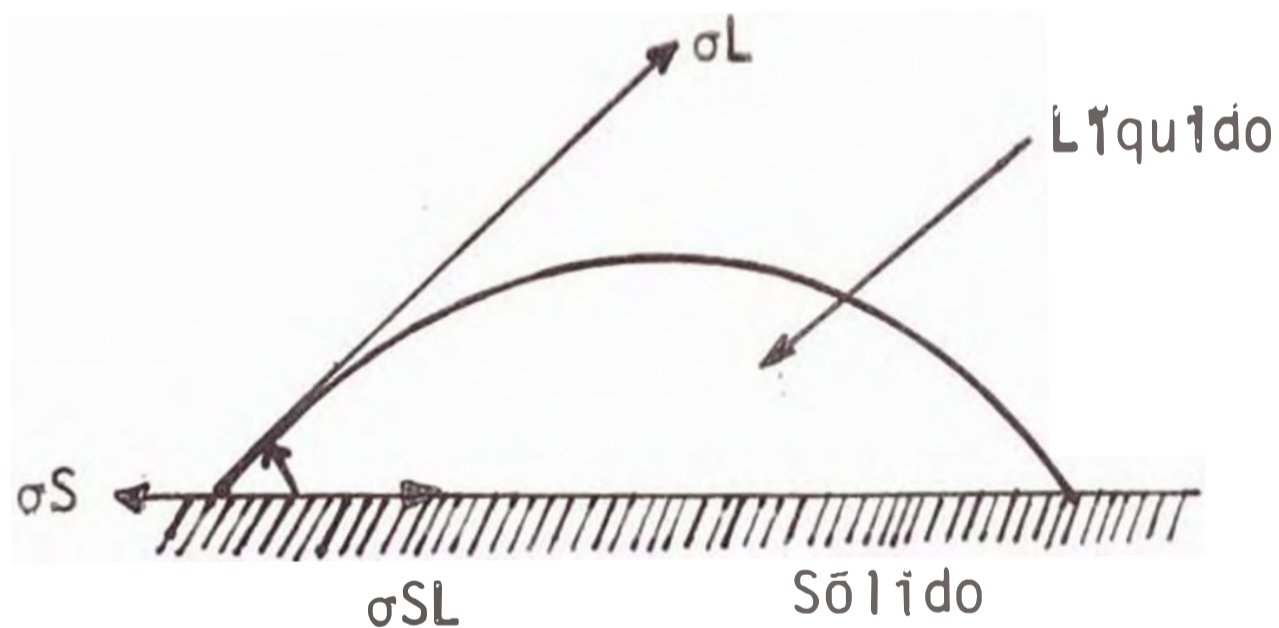
σ_S : Tensión superficial del sólido (dinas/cm)

σ_{SL} : Tensión superficial sólido-líquido (dinas/cm)

W_{SL} : Trabajo de adhesión (dinas * cm)

Angulo de Contacto (θ) .- La gota del líquido de referencia es depositada con ayuda de una microbureta, luego a esta gota se le fotografía desde el momento que se puso en contacto con la membrana polímera hasta que esta gota alcance un estado estable [29,30,31]

La medida del ángulo es realizado por aumento optico de la fotografía tomada, trazando la tangente en los extremos de la gota, como se muestra a continuación.



El ángulo de contacto (θ) está comprendido entre ($0, \pi$).

La gota de líquido depositado sobre la superficie, tiende a reducir su superficie libre para alcanzar el equilibrio termodinámico donde la energía libre de la superficie es mínima.

En equilibrio y asimilando las tensiones de superficie a vectores (fuerzas) tenemos las siguientes ecuaciones.

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad (15)$$

$$\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos \theta \quad (16)$$

Reemplazando la Ec. (16) en (14) tenemos :

$$W_{SL} = \sigma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Ecuación dado por Young en 1805.} \\ (17)$$

En la Ec (17) vemos que las tensiones superficiales del sólido no medibles se encuentran eliminados. Así el cálculo del trabajo de adhesión se hace fácil, tan sólo conociendo dos variables : El ángulo de contacto (θ) que lo encontramos experimentalmente y la tensión superficial del líquido de referencia que puede encontrarse en los manuales o bien pueden ser calculados.

2.- Tensión de Adhesión.- La tensión de adhesión de un líquido a un sólido es igual al producto de la tensión superficial (σ_L) del líquido por el coseno del ángulo de contacto.

$$\tau = \sigma_L \cos \theta$$

Resulta que la tensión de adhesión es igual a la diferencia entre la tensión superficial (σ_S) del sólido y su tensión interfacial (σ_{SL}) estas dos magnitudes no son directamente accesibles.

B5.- Descripción del Equipo Utilizado para Filmar la Caída y Dispersión de una Gota Líquida

1.- Partes del Equipo

En el diagrama del equipo que se presenta a continuación podemos apreciar las partes siguientes :

a.- El Recinto.- Es un cilindro hueco de latón, cuyos diámetros son de 14 y 3 cm

respectivamente. Este cilindro se encuentra rodeado de un aislante térmico y en el interior de un cubo metálico de 27 x 27 x 27 cms.

El recinto debe mantenerse a una temperatura constante, para el cual tiene un sistema de calentamiento por conducción y un regulador de temperatura.

El portamuestra y la microbureta (conteniendo el líquido a ser analizado) se encuentran en el interior del recinto.

El interior del recinto es negreado para evitar reflejo parásitos.

b.- El Portamuestra.- Es un cilindro de latón deslizable, de 3 cm de diámetro, ensamblado verticalmente en un cubo metálico.

Para poder observar la muestra (polímero) sobre todas sus dimensiones, éste cilindro puede pivotear y su altura es graduable. Una cavidad en su parte superior permite depositar las membranas polímeras de 2cm. de lado, contiene también una garganta para el pasaje del termocupla destinado a la regulación del calentamiento.

c.- La Microbureta.- Está constituido por un cilindro de acero, hueco, de diámetro interior 6 mm, en cuyo interior se mueve un pistón metálico, el avance del pistón esta graduado por un sistema a tornillo micrométrico fijado en la parte superior. Las gotas son formadas al extremo de una aguja intercambiable de 1.5 cm de longitud, fijado en la parte inferior de la microbureta.

Un juego de agujas de diámetros diferentes permiten operar en condiciones optimas, dependiendo de la viscosidad del líquido estudiado.

La microbureta esta localizada dentro de un cilindro de latón, vertical, de 3 cm de diámetro, empotrado dentro del cubo metálico y abierto en la cima del recinto, se opera de tal manera que la aguja quede justo arriba del centro de la membrana polímera.

Este cilindro contiene igualmente una termocupla destinado al control de temperatura

d.- Sistema de Calentamiento. El conjunto del recinto del portamuestra y de la microbureta es calentado por conducción.

La temperatura es mantenida constante a $\pm 1^\circ\text{C}$, por un regulador de temperatura.

e.- Banco Optimo. Está constituido por 2 piezas metálicas pesadas, verticales, unidas por cuatro barras paralelas en acero cromado de 1 m de longitud. El cubo que contiene el recinto del experimento es fijado al interior del cuadrilátero así formado, cerca de un extremo. Las dos barras paralelas superiores soportan un plato, sobre el cual es fijado de manera deslizable la cámara de tomar vistas.

La cámara (Bolex H 16 M 16 mm) permite tomar vista por vista o bien a velocidades de 12 - 16 - 24 - 32 - 48 y 64 imágenes por segundo.

El banco óptico también soporta una lámpara de microscopio pudiendo dar luz a una intensidad graduable, aclarando la gota contra el día.

2.- Modo Operativo. Nosotros ponemos en funcionamiento la cámara, a la velocidad deseada, después formaremos una gota al extremo de la aguja de la microbureta. Cuando la gota cae y alcanza la muestra sólida, se pone en marcha el cronómetro. Toda operación puede ser vigilado gracias al enfocador reflector.

La imagen es proyectado (en nuestro caso) con un aumento de 50 veces sobre el papel milimetrado, luego medimos sistemáticamente los ángulos de contacto entre el líquido y el sólido.

Una serie de fotos son presentados posteriormente.

Observación.

El método es bastante simple, pero su precisión está supeditado a lo siguiente:

a.- ausencia de polvos

b.- limpieza de la superficie

c.- pureza de los líquidos empleados como referencia

d.- montaje óptico

e.- trazado de la tangente.

C A P I T U L O I I

PARTE EXPERIMENTAL

- TECNICA ESCA
- ANALISIS MORFOLOGICO
- ANALISIS QUIMICO ESCA
- ANALISIS DE LOS ANGULOS DE CONTACTO
- MEDIDA DE LOS COEFICIENTES DE PERMEABILIDAD
- INTERPRETACIONES Y CONCLUSIONES GENERALES.

PARTE EXPERIMENTAL

A.- TRATAMIENTO EXPERIMENTAL DE POLIMEROS POR DESCARGAS ELECTRICAS EN ATMOSFERA GASEOSA

A1.- Introducción

Para ionizar un gas es necesario suministrarle energía de algún modo, así cuando se aplica un elevado voltaje (alrededor de 11 Kv.) algunas moléculas son ionizadas por desprendimiento de uno o más electrones exteriores. Algunos de estos electrones se unen después a moléculas neutras, formando iones negativos y las moléculas que pierden electrones se carga positivamente; los iones positivos, negativos y los electrones pueden ser acelerados por el campo eléctrico que existe en el gas, adquiriendo energía suficiente para ionizar una molécula neutra, cuando tiene lugar una colisión.

A este medio en el cual abunda los radicales, átomos y partículas ionizadas se le denomina PLASMA.

En nuestro estudio el tipo de plasma fué el de la descarga corona, la palabra corona se emplea para indicar dispositivos con electrodos no simétricos tales como : Filamento cilindro, punto - plano, etc.

El plasma (a efecto corona) parece ser el mejor medio adaptado para la modificación de propiedades de superficies de los materiales. Así la primera técnica puesta en marcha ha sido la metalización sobre plasma de argón en el vacío, técnica que permite una buena adhesión de la película depositada y el control del espesor del material depositado. En el caso de membranas de polietileno la capa delgada depositada puede ser en oro o en aluminio. [32] .

Nuestro estudio esta orientado a crear nuevos enlaces químicos en las superfi -

cies tratadas ya que las membranas polímeras fabricadas por los procesos comunes presentan dificultades para el revestimiento con : pintura, entintado (impresión), tintorería, colage, metalización, ensamblaje, etc. Las superficies tratadas por un plasma presentan enlaces químicos que facilitan las operaciones anteriormente señalados.

A2.- Características de las Descargas Electricas

Para que una descarga tenga lugar se necesita de una fuente de ionización exterior, pero una vez iniciada ya no necesita de esta fuente [33].

1) Antes de la Ionización.- V_s (voltage de iniciación) de la descarga corona se caracteriza por una brutal elevación de la corriente (de 10^{-14} A a 10^{-6} A) y por la aparición de un débil resplandor, alrededor de los electrodos de más débil radio de curvatura. Para una tensión inferior a V_s , la corriente es debido al movimiento de las cargas provenientes de la ionización del gas.

Dentro del aire, sobre presión atmosférica y un campo eléctrico débil, los electrones producidos convierten rápidamente las moléculas de oxígeno en iones negativo del tipo O_3^- (O_3^- , CO_3^-) ó O_2^- (O_2^- , O_4^- , CO_4^- , $N_2O_2^-$) reunidas con las otras moléculas neutras mayormente con el agua, el ión positivo predominante es del tipo H^+ (H_2O) $_n$. Los iones deberán atravesar el gas debido a la influencia del campo eléctrico.

Nótase que la creación de un ión-electrón por ionización exige una energía del orden de 35ev, sin embargo en el caso de las moléculas de N_2 y O_2 , la energía de ionización es de 15, 6ev y 12 ev respectivamente.

Por consiguiente más de la mitad de la energía suministrada se disipa en otras formas, particularmente en energía cinética, energía de disociación molecular, excitación atómica.

Las dos últimas formas pueden conducir a reacciones químicas en el volumen del gas de descarga o sobre la superficie de los electrodos.

Iniciación.- La descarga corona, propiamente dicha, comienza por una avalancha electrónica. Si hay solamente iones negativos en el origen, el electrón debe en principio ser arrancado de un ión negativo antes de formarse la avalancha

En un campo no homogéneo, las avalanchas se desarrollarán cerca de la región donde el campo es el más fuerte, es decir donde la curvatura del electrodo es la más fuerte.

Si el valor de la relación energética E_{max}/E_{min} que depende de la geometría y del voltaje suministrado al sistema excede de un valor, estas avalanchas conducen a la descarga corona. Para valores más pequeños de esta relación nosotros tendremos la formación de chispas y no de una descarga corona.

3) Diferentes Tipos de Descarga Corona - Consideremos el caso de una alimentación en tensión alternativa que produce secuencialmente descargas de tipo corona positiva y corona negativa [34, 35] La descarga corona negativa esta formado de pequeñas impulsiones, correspondientes a los fenómenos de ionización que son localizados en las zonas donde el campo eléctrico es fuerte y que se repiten con una frecuencia de orden del megaciclo

La fijación a las moléculas, de los electrones creados en zonas activas forman iones negativos que se difunden practicamente sin energia cinética, ellos se conducen a los electrodos opuestos a densidades de corriente que en el caso de un dispositivo punto-plano se reparten segun la ley siguiente

$$J(r) = J_0 / [1 + (r/d)^2]^5 \quad (18)$$

$$J = J_0 \cos^5 \theta$$

Donde J es la densidad de corriente a una distancia "r" del eje, J_0 densidad de

corriente en el centro. $\theta = \arctg (r/d)$, donde d es la distancia de los interelectrodos y r radio de curvatura del cátodo.

El conjunto de iones negativos creados en la atmósfera gaseosa, reaccionan químicamente con la superficie del material aislante (polímero), estos iones pueden ser O_2^- , O_3^- , etc., reunidos con otras moléculas neutras, tal como el agua.

En la Descarga Corona Positiva.- Ciertas aureolas se propagan dentro el espacio de los interelectrodos, aportando sobre la superficie aislante (polímeros) los iones positivos (N_2^+ , O_2^+) de energía cinética suficiente para romper los enlaces y crear una pulverización superficial del material dentro de la zona del impacto que no excede de unos $10 \mu m$ de radio por cada aureola.

Esta aureola es rodeada por una nube de iones positivos que se propagan con una repartición semejante al caso de la descarga corona [36] negativa, donando una corriente de difusión I_c que obedece [37] a la ley de Townsend.

$$I_c = K V (V - V_s) \quad (19)$$

Donde V representa la tensión aplicada y V_s la tensión de iniciación de la descarga. La superposición de la corriente de las aureolas a la corriente de descargas difusas hace crecer la corriente más rápidamente que la ley cuadrática en V .

Una parte de las cargas pueden penetrar en el material aislante a profundidades que pueden alcanzar el micrón, como orden de magnitud. La penetración depende notablemente de la energía cinética de las cargas (siempre débil en el caso de las descargas considerados en razón de sus trayectores libres promedios muy reducidos) y de la conductividad del material; ella puede ser favorecida por la existencia de una gradiente de conductividad que permite a las cargas penetrarse en el dieléctrico para luego quedarse atrapado. [38].

Por otra parte, el movimiento de las cargas creadas en la región de un campo e -

l ctrico fuerte (descarga negativa), engendra un desplazamiento de los gases neutros en la dirección del electrodo opuesto. Este fenómeno constituye un parámetro importante en las interacciones consideradas, ya que contribuye al transporte hacia las superficies de partículas neutras susceptibles de inter-reaccionar, debido a su energía potencial de que estas están dotadas [39].

Las emisiones de luces en los régimenes de descarga revelan una ionización importante del gas.

En resumen nosotros podemos decir que obtenemos una repartición más uniforme de las cargas sobre el plano, si nosotros aplicamos una tensión de punta continua negativa.

Sin embargo nosotros observamos un importante uso de la punta continua positiva que produce la pulverización catódica.

4) Consecuencias del Punto de Vista Térmico

Los trabajos anteriores efectuados en laboratorio [40, 41], permitieron evaluar la elevación de temperatura por el impacto de iones de la aureola en descarga corona positiva. Nosotros consideraremos el caso de un electrodo plano metálico y que est  cubierto de una membrana de polietileno o de polipropileno.

La mayor cantidad de la energía cinética de los iones es transformado en el calentamiento del cátodo o de la capa dieléctrica (polímero) cubridor del cátodo.

Para un radio de impacto del orden de 12 micrones y para los iones de 5 a 8 eV el cálculo a dado una elevación de temperatura pudiendo ocasionar la fusión local del polímero.

Si nosotros introducimos un dieléctrico poroso (papel, lana, ...) entre la punta y el plano metálico, en contacto con el plano; nosotros reencontramos la misma sucesión de fenómenos impulsionales. Esto se explica por los fenómenos de descar

ga a través los poros de estos dieléctricos.

A3.- Parámetros a Considerarse en el Tratamiento por Descarga Eléctrica

Estos son : Atmósfera gaseosa, tiempo de tratamiento, la distancia entre los electrodos, intensidad de corriente.

Experimentalmente se demuestra lo siguiente :

1.- Influencia de la atmósfera gaseosa.- Este juega un rol determinante en el tratamiento, ya que el tipo de atmósfera define los grupos químicos, radicales que se fijarán sobre la superficie polimera. Así la atmósfera aire puede fijar grupos carbonilos ($-C=O$, $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$) mientras que, el amoníaco fijará grupos aminos ($-NH_2$).

2.- Tiempo de tratamiento (t₂)

Variando t₂ y manteniendo constante los otros parámetros comprobamos experimentalmente (gráfico 1) que la relación O/C aumenta con la duración del tratamiento.

3.- Distancia entre los electrodos (d)

En el gráfico 2 podemos observar que el aumento de la distancia entre los electrodos y manteniéndose constante los otros parámetros, produce disminución de la relación (O/C) y esto trae como consecuencia la disminución de las fuerzas adhesivas.

4.- Influencia de la Intensidad de Corriente (I)

Experimentalmente hemos comprobado que los ángulos de contacto (fuerzas adhesivas) y la relación (O/C) aumenta linealmente con la intensidad de corriente ver gráfico (3, 4).

A4.- Influencias de las Descargas Eléctricas sobre las Propiedades Físico-Químico de las Superficies Polímeras

Las principales modificaciones superficiales de los polímeros tratados en plasma son :

- a) Variación de la propiedad adhesiva entre la superficie polímera y los diferentes aditivos que sirven para su revestimiento.
- b) Variación de la masa molecular.
- c) Variación de la composición Química de la capa superficial.

La superficie sufre generalmente una oxidación más o menos marcada (en un plasma de oxígeno), debido a esta oxidación aparecen grupos polares que confieren a la membrana polimérica propiedades "adhesivas".

Muchos investigadores, especialmente Kreide, afirma que el efecto del tratamiento ha sido la oxidación de la superficie de la membrana, los análisis realizados ponen en evidencia la fijación de los grupos polares tales como : C = O, - CO₂H y O - H, o bien de insaturaciones tales como : - CH = CH- , o -CH = CH₂ estos últimos no han sido convincentes.

Muchos otros investigadores han encontrado que tratamientos en plasma de amoníaco produce fijación de grupos polares de aminas ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{N}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{<}}}$) que también favorecen las propiedades adhesivas. [42, 43].

Los mecanismos responsables de la variación de la masa molecular puede ser : la escisión (reducción de la longitud de la cadena principal), reacciones de cadenas cruzadas (creación de una estructura en tres dimensiones para favorecer la formación de enlaces covalentes entre dos cadenas adyacentes), uniones laterales (uniones de grupos químicos sobre la cadena principal).

La modificación de la masa molecular en la superficie contribuye a modificar la

permeabilidad, la temperatura de fusión, solubilidad, fuerza de cohesión, etc. El plasma crea grupos reactivos de tipo radical, los cuales son los responsables de las modificaciones de la composición química de la superficie. En efecto estos reactivos son capaces de reordenar los enlaces y permite la fijación de especies presentes en la atmósfera de descarga sobre la superficie polímera.

A5.- Equipos utilizados en los tratamientos por Descarga Eléctrica.

1.- Equipo empleado en la Descarga Continua.

La descarga es producida entre los electrodos punto-plano dentro de una celda que aísla la atmósfera gaseosa.

La celda es de Pirex, cuya capacidad es de un litro.

Un sistema de rocas permite subir o descender el plano (cátodo) para regular la distancia interelectrodo punto-plano, esta distancia puede variar hasta 5 cm.

La tensión promedio de utilización es de 11 Kv y la intensidad de corriente de unos cuantos microamperios.

Una membrana polímera de dimensión ($2 \times 4 \text{ cm}^2$) es depositada sobre el electrodo plano (cátodo) de tal manera que lo cubra completamente. Los contactos entre el polímero y la pared de la celda deberá evitarse para no crear microdescargas en la pared de la celda.

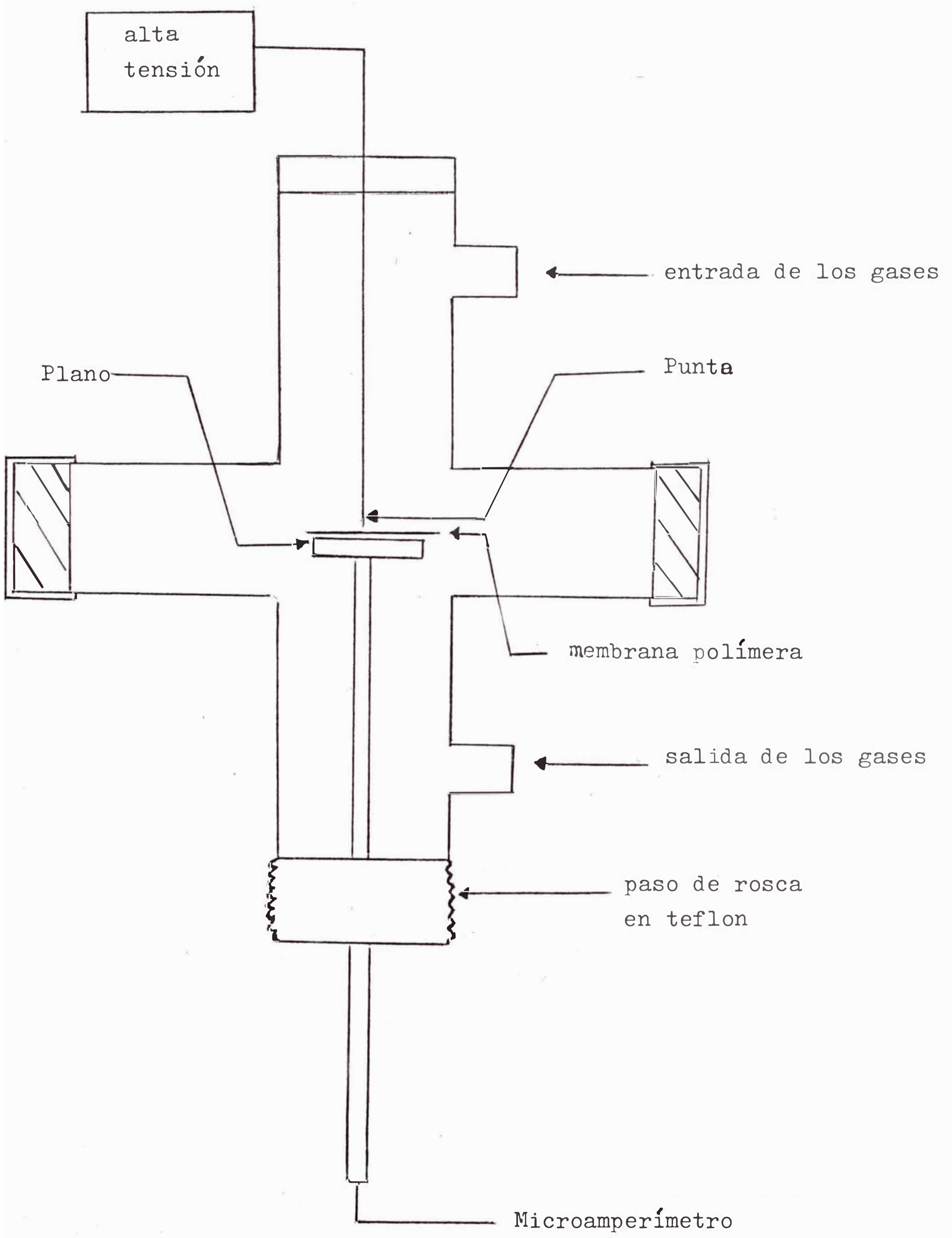
2.- Equipo empleado en la Descarga Alterna

La descarga es producida entre un filamento y un cilindro, sobre el cual está enrollado la membrana polímera ($11 \times 20 \text{ cm}^2$). La distancia filamento-cilindro es de unos cuatros milímetros. La tensión promedio utilizada es de 8 Kv. y la intensidad es de $100 \mu\text{A}$.

La celda tiene una capacidad de 5 litros.

Para la mejor comprensión de la descripción de estos equipos, se presentan los esquemas correspondientes y el montaje del equipo punto-plano, teniendo en cuenta la polaridad (positivo o negativo).

Esquema de una celda para descarga continua Punto-Plano



A6.- Características físicas y químicas de los polímeros empleados en nuestro estudio.

1.- Poliétileno

Se ha empleado membranas de poliétileno biestirada de baja densidad, fabricado por polimerización radical del etileno con alta presión. Su densidad promedio es de 0.92 gr/cm³, con una tasa de cristalinidad comprendida entre 40% y 60%, su espesor promedio es de 42.9 µm.

Las propiedades mecánicas del poliétileno de baja densidad están comprendidas dentro de los materiales rígidos como el poliestileno y dentro de los polímeros flexibles plastificados como los vinílicos.

El poliétileno posee una buena tenacidad y flexibilidad en un amplio intervalo de temperatura. Su punto de fusión del poliétileno cristalino relativamente bajo (alrededor de 115°C) limita el rango de temperaturas de buenas propiedades mecánicas.

Las Propiedades eléctricas del poliétileno son excepcionalmente buenas probablemente próximas a las del politetrafluoretileno para su empleo en alta frecuencia.

El poliétileno es químicamente muy inerte, no se disuelve en ningún disolvente a temperatura ambiente, tiene una buena resistencia a los ácidos y a los álcalis, a 100°C no es afectado en 24 horas por el ácido sulfúrico o el clorhídrico, pero el ácido nítrico lo carboniza. Se utiliza frecuentemente como recipientes para ácidos e incluso para el ácido fluorhídrico.

El poliétileno envejece expuesto a la luz y al oxígeno, con pérdida de resistencia al desgaste, y resistencia al desgarro. Probablemente el punto de ataque son los hidrógenos terciarios de la cadena en los puntos de ramificación.

2.- Polipropileno

El polipropileno empleado fué fabricado por polimerización de coordinación (con catalizadores Ziegler-Natta), resultando el polímero de la forma isotáctica. Es el más ligero de los plásticos empleados en la industria, con una densidad promedio de 0.90 gr/cm³.

Su alta tasa de cristalinidad (mayor de 70%) le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza.

El elevado punto de fusión (alrededor de 167°C) hace que el polipropileno conserve su alta resistencia a la tracción a elevadas temperaturas.

Presenta su punto de transición vítrea alrededor de 0°C.

El polipropileno posee conductividad eléctrica muy baja, carácter químico inerte y resistencia a la humedad. Pero es menos estable al calor, a la luz, y los ataques oxidantes (posiblemente debido a la presencia de hidrógenos terciarios) que el polietileno y debe estabilizarse con antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta para que su procesamiento y su comportamiento a la intemperie sean satisfactorios.

Hemos empleado dos tipos de membranas de Polipropileno, uno de los cuales fué el polipropileno no orientado con espesor de 58 µm y el otro fué el polipropileno orientado con un espesor de 19 µm.

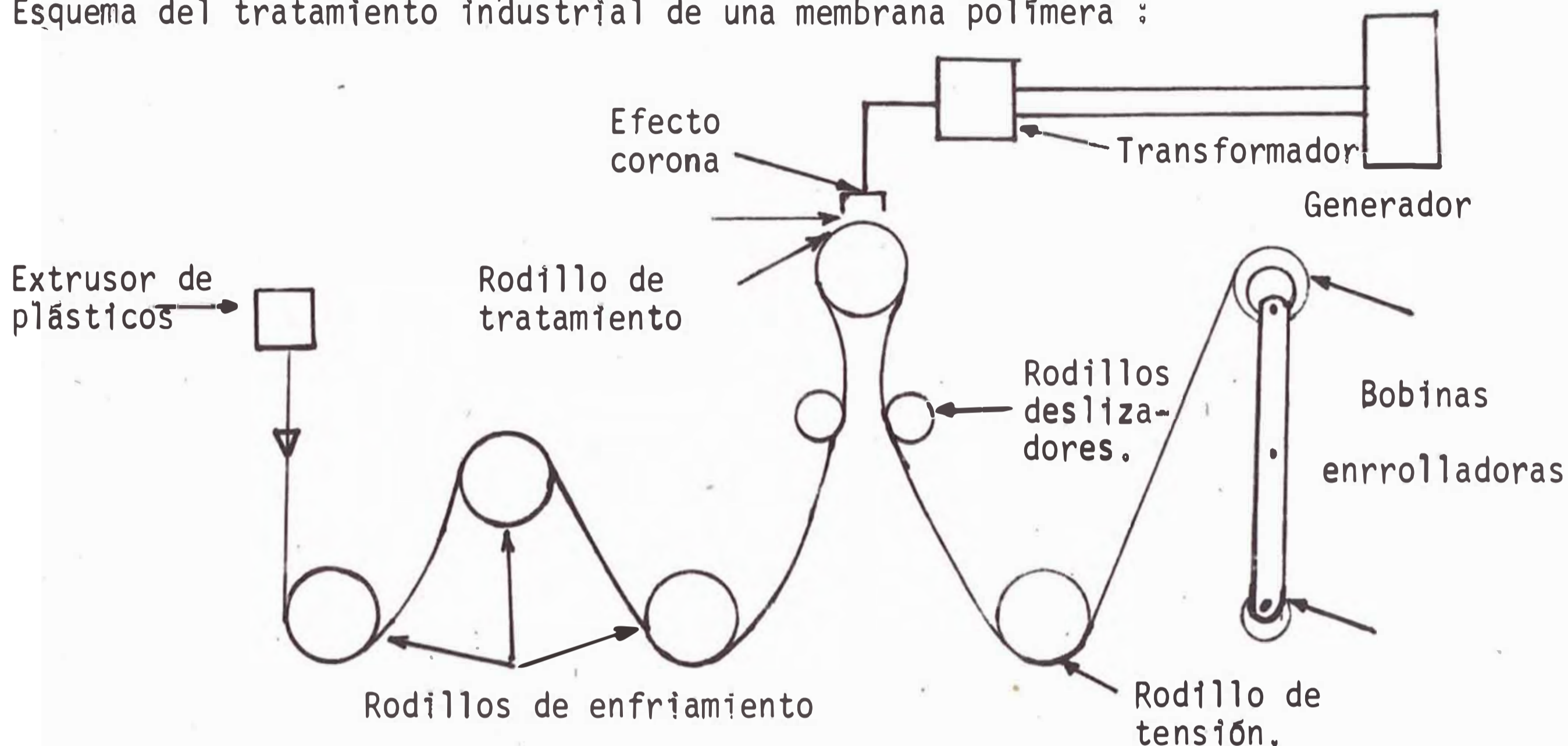
A7.- Tratamiento Industrial

Los aparatos industriales de tratamiento a efecto corona sirven para múltiples fines : Tratamientos de membranas plásticas, papeles revestidos de plásticos, láminas metálicas, tubos de plásticos, etc.

En un proceso industrial la membrana polímera pasa sobre un rodillo metálico

(ver esquema), llamado "rodillo de tratamiento", que está cubierto de un material de buenas propiedades dieléctricas; paralela y sobre toda la longitud de rodillo se encuentran uno o muchos electrodos en forma de barra a efecto corona colocado a unos milímetros de la membrana polímera.

Esquema del tratamiento industrial de una membrana polímera :



El electrodo o la barra a efecto corona es alimentado por un transformador unido a un generador. Este generador tiene por función de realizar entre el rodillo y el electrodo (barra) una fuente de alta tensión y de alta frecuencia que nosotros podemos regularlo a nivel requerido.

La concepción de este tipo de aparato suministra la posibilidad de actuar sobre cinco variables importantes que controlan el proceso, éstas variables son : La Potencia del equipo suministrador de energía, la corriente que es prácticamente proporcional a esta energía, la velocidad de desplazamiento de la membrana, el espesor del dieléctrico sobre el rodillo, la frecuencia y la distancia entre el electrodo fijo y la membrana polímera.

A fin de tener una idea de la capacidad de este tratamiento, podemos citar el equipo marca "Radyne Limited", que para una membrana de polietileno con un mínimo

de aditivos de corrimiento y de anticollaje es posible tratar 65 m² por minuto y por Kv.A. Para una membrana con un grado elevado de aditivos, esta tasa de tratamiento se reduce a 37 m² por minuto y por Kv.A., siendo la distancia de 1.6 entre el electrodo y el rodillo de tratamiento.

A8.- Aplicaciones Industriales

Los polímeros tratados por descarga eléctrica (efecto corona) tiene una gran aplicación industrial tales como : Realización de membranas porosas (empleado en el fenómeno de diálisis y ósmosis), embalaje, impresión, inducción (aplicación fotográfica), metalización (industria de los condensadores), ensamblaje de membranas polímeras de propiedades iguales o diferentes, fabricación de tubos de polietileno tratados en un plasma de amoníaco y luego recubierto por una sustancia llamada heparina que sirve para retardar la coagulación de la sangre (medicina), revestimientos con pinturas, coloreado de plásticos, busca de propiedades semiconductoras para la óptica integrada e industrias eléctricas, etc.

B₁- MÉTODOS DE ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE SUPERFICIES

B1.- Método físico para analizar la Morfología Superficial

El microscopio electrónico de exploración, es un instrumento muy apropiado y eficaz para realizar los análisis morfológicos superficiales de los materiales, particularmente en nuestro caso para estudiar las modificaciones morfológicas superficiales de las membranas polímeras tratadas en descarga eléctrica, ya que las membranas polímeras son casi transparentes y el microscopio óptico sólo muestra la morfología del interior de la membrana y no de la superficie.

El método de utilización de este instrumento es complicado, nosotros daremos solamente a conocer los puntos más importantes del principio de funcionamiento.

Que consiste en barrer un área cuadrada superficial graduable y en modular la intensidad del punto luminoso de un oscilógrafo catódico a exploración sincroniza-

do, con una señal ligada a la detección de una emisión de la superficie polímera. La imagen es formada punto a punto y línea a línea, y no globalmente como sucede en el microscopio óptico.

Kim y Goming [44], han realizado un estudio interesante sobre la morfología superficial de la membrana de polietileno tratado por una descarga continua de tipo corona. La morfología observada varió con la atmósfera de la descarga, la distancia entre los electrodos, el tiempo de la descarga, y la polaridad de la descarga. Esto puede ser resumido de la siguiente manera : Polietileno tratada por descarga corona y atmósfera de nitrógeno, hidrógeno, helio no mostró ninguna modificación morfológica superficial; sólo en las membranas tratadas en atmósfera de oxígeno apareció algunas protuberancias, cuyas dimensiones disminuyen cuando la distancia de los interelectrodos aumentan, observándose mayor cantidad y nitidez en la descarga positiva. Estas protuberancias superficiales pueden ser eliminadas por lavados con solventes químicos, tales como : etanol, tetracloruro de carbono, soda acuosa al 0.2%. Estos autores han atribuido que éstas protuberancias son producidas por la migración de los productos oxidados hacia las regiones cargadas.

Los resultados descritos arriba fueron obtenidos para un tiempo de tratamiento inferior a una hora, para tiempos de tratamientos más prolongados (algunos días) Mayoux, ha observado un amarillamiento del polietileno y deterioraciones sobre la superficie en forma de cráteres [45].

B2.- Análisis Químico por el Método "ESCA"

1.- Fundamento

La espectroscopía ESCA (Electrón Spectroscopy for chemical Analysis) consiste [46] en analizar la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por el sólido

do (polímero) al ser bombardeados por los rayos X. La energía del fotón $h\nu$, es igual a la energía cinética del electrón emitido, más la energía de enlace, más el trabajo del espectrofotómetro.

$$E_{h\nu} = E_c + E_e + \phi \quad (20)$$

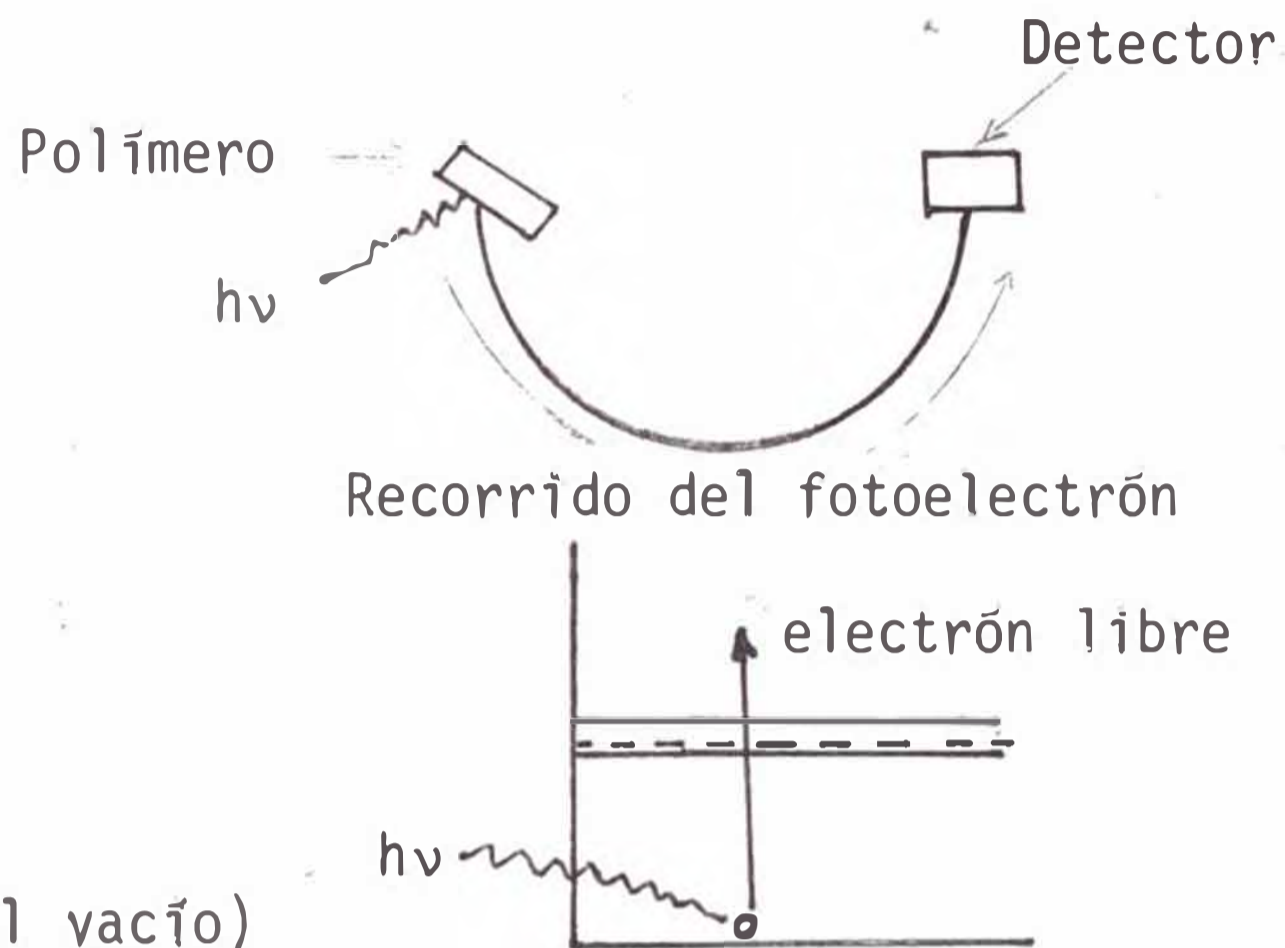
$E_{h\nu}$: Energía de los fotones incidentes

E_c : Energía cinética

E_e : Energía de enlace

ϕ : Trabajo del espectrofotómetro

(es despreciable porque se opera en el vacío)



Esta técnica nos permite determinar la energía de enlace de los electrones y la valencia de los diferentes átomos constituyentes del sólido, ya que la energía cinética como la energía de enlace son características de cada capa electrónica y de cada elemento.

Las coordenadas del espectro ESCA representan : A la energía cinética de los fotoelectrones (la abcisa), y el número de impulsiones por segundo (la ordenada) - que es proporcional al número de fotoelectrones.

El método ESCA permite un análisis cuantitativo, mediante la medida de la intensidad de las radiaciones emitidas (representada por la altura del espectro). Un análisis cualitativo mediante el estudio de los desplazamiento químicos (representado por la semi-altura del espectro).

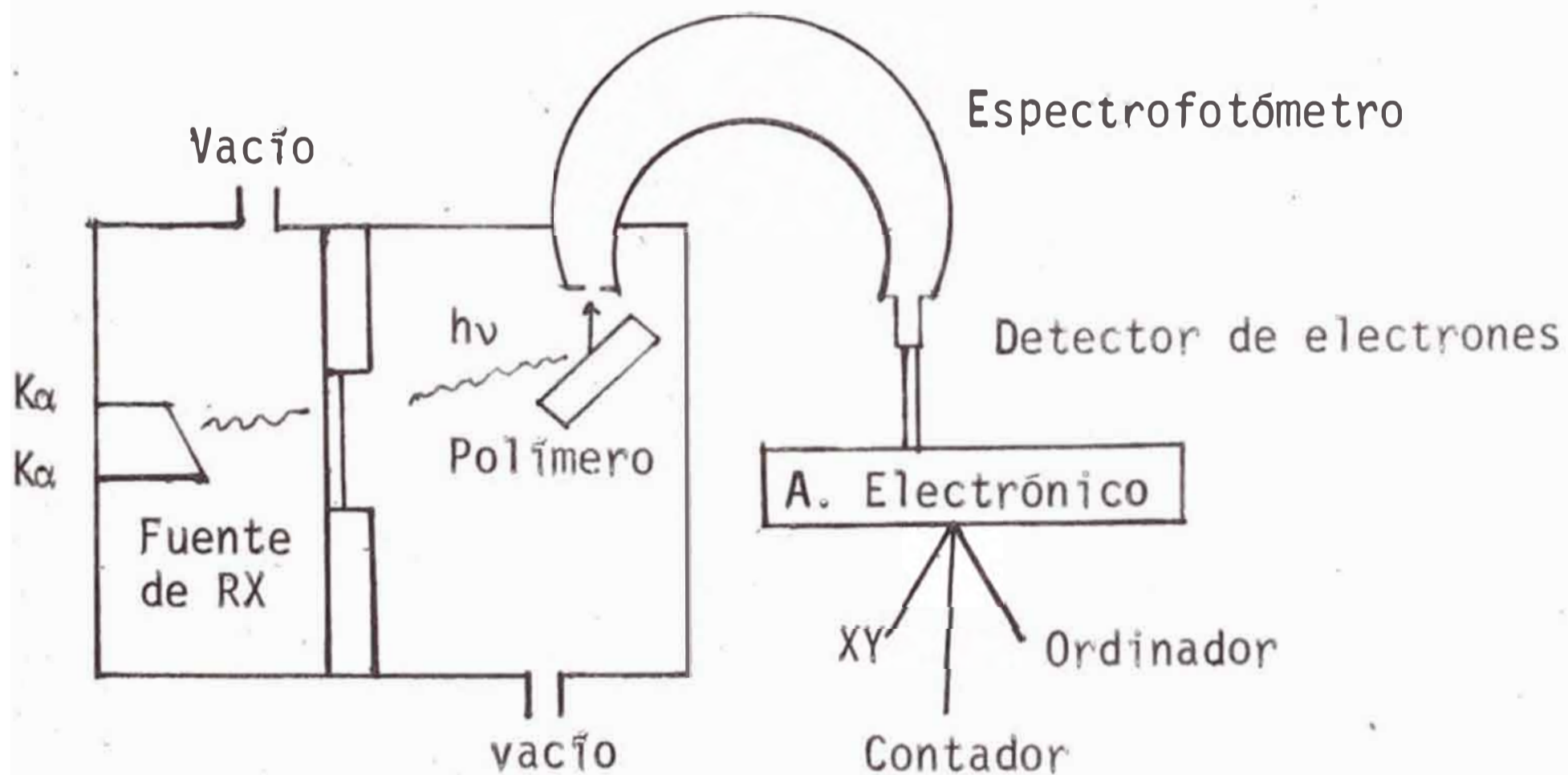
Análisis Cualitativo.- Para un nivel dado de un elemento, se pone en evidencia un efecto de desplazamiento químico, es decir una variación de la energía de enlace de los electrones con la carga que lleva el átomo. Por ejemplo : Los electrones C1s correspondientes a los grupos carbonilos tienen una energía de enlace superior de 3 eV con respecto a los carbonos metilos, de igual manera los elec -

trones N1s del nitrógeno del nitrobenzeno tiene una energía superior de 7 eV a los de la anilina. El análisis cualitativo está determinado por el ancho de la semi-altura del espectro, que es de 1.5 eV para el carbono y de 2 eV para el caso del nitrógeno.

Análisis Cuantitativo. Las intensidades de las radiaciones emitidas por el polímero son proporcionales al número de fotoelectrones que no han sufrido ninguna pérdida de energía, las intensidades relativas de estas radiaciones pueden ser utilizadas como medidas cuantitativas de concentración, si el coeficiente de intensidades que les relacionan son independientes de los diferentes compuestos presentes en la muestra analizada (efecto matriz), y si no hay gradiente de composición en el espesor analizado por ESCA.

2.- Descripción de la Técnica ESCA

DIAGRAMA DEL EQUIPO ESCA

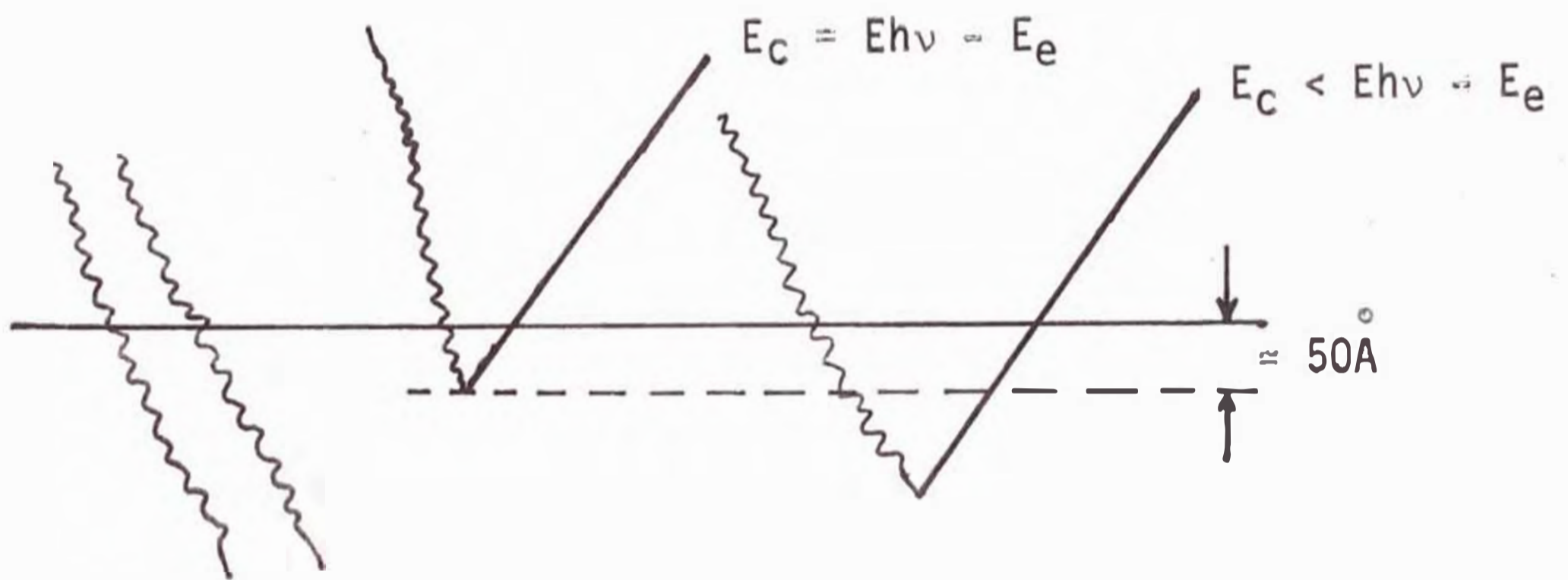


El polímero es bombardeado oblicuamente por una fuente de rayos X (provenientes de una radiación $AlK\alpha_{1,2} = 1,486.6$ eV o $MgK\alpha_{1,2} = 1,253.6$ eV), en un recinto que está al vacío de (10^{-6} a 10^{-11} mm Hg).

Los fotoelectrones son recibidos dentro de un analizador de focalización puntual (analizador electrónico es el más frecuente), que a su vez está unido a un detec

tor multiplicador de electrones (XY). Mediante programas se pide información del elemento o compuesto deseado al ordenador que se encuentra unido al analizador electrónico. Los espectrogramas son registrados sobre una pantalla o en papel.

Los electrones de las primeras capas superficiales tienen una energía cinética, igual a la prevista por la Ec.(20), mientras que los electrones que provienen de capas más profundas, tienen energía cinética inferior a este valor, debido a las colisiones que sufren los electrones antes de abandonar la superficie.



La profundidad efectiva, donde los electrones pueden escapar del fenómeno de colisión es de 50 \AA , esto hace que el método ESCA sea particularmente muy importante para el análisis químico de superficie.

3.- Aplicaciones del Método ESCA

Esta técnica permite la identificación y análisis de todos los elementos excepto el hidrógeno, en cantidades superiores de 0.1%.

Particularmente, es en el campo del estudio físico-químico de las superficies [47], que este método presenta gran interés. Los trabajos realizados abarcan numerosos campos, tales como : Catálisis, Metalurgia, Capas finas, Mineralogía, Polímeros, vidrios, lubricantes, adhesión, corrosión, contaminación ambiental, etc.

El método ESCA permite un estudio bastante completo de las propiedades de superficie y modificaciones superficiales de los más variados, tales como : Oxidación. alteraciones diversas, difusión elemental o molecular de ciertos compuestos, fijación de grupos reactivos o de iones, adsorción de gases, transferencia de materia. etc.

A pesar de este amplio campo de aplicación que tiene el método ESCA, su empleo queda limitado por dos razones : Uno por ser bastante costoso y el otro por las condiciones delicadas que este método exige. Así tenemos que la precisión de los análisis dependen de los efectos electrostáticos y electromagnéticos, estos efectos se deben a los materiales constituyentes del espectrómetro, al contacto eléctrico entre la muestra y la portamuestra, al gas residual del vacío, a la contaminación de la muestra, etc.

4.- Aplicación particular del Método ESCA a los Análisis de Superficies Polímeras.

Con respecto a los métodos de análisis de superficie, utilizados corrientemente, tales como : La difracción de los electrones, la espectroscopía de fotoelectrones a partir de los rayos ultravioletas, la fluorescencia, el método ESCA es el más apreciado para realizar estos análisis por dos razones : Porque resiste muy bien a las irradiaciones de los rayos X de débil energía y porque la profundidad del análisis del método ESCA es menor de 60 \AA , conveniente perfectamente a las débiles modificaciones de superficies que producen las descargas eléctricas a las membranas polímeras.

En efecto, en estos últimos años, el análisis químico por ESCA de las superficies del fluoruro de polietileno tratados por diferentes descargas [48, 49, 50 y 51] dió resultados interesantes que jamás, se había encontrado por los métodos clásicos (incorporación de grupos reactivos en un espesor menor de 15 \AA). Los resultados cualitativos se obtuvieron por los desplazamientos químicos (ancho de

los espectrogramas a semialtura) y los análisis cuantitativos por las alturas de los espectrogramas.

Un inconveniente técnico suplementario puede presentarse en el caso de las membranas polímeras, que son aislantes al principio, tienden a cargarse positivamente a medida que los electrones son arrancados de la superficie. Nosotros tendremos en este caso, una energía de enlace ligeramente superior al valor real [52]; felizmente, este efecto es compensado por la emisión de electrones producidos por la irradiación de los rayos X en el recinto, en donde se encuentra la membrana polímera. Por otra parte las técnicas de cargas han sido consideradas para medir y corregir estos efectos.

El método infrarojo parece ser más ventajoso que el método ESCA, por su bajo costo de operación y por su fácil manipulación, pero es menos eficaz en el estudio de capas finas. En nuestro estudio, el método de infrarojo a reflexión total no dió resultados esperados, debido a que el espesor superficial tratado fué inferior a la requerida por este método.

C. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Poliétileno y polipropileno fueron tratados por descargas eléctricas de tipo corona en diferentes atmósferas gaseosas tales como : Aire, oxígeno, mezclas de hidrocarburos halogenados con aire y amoniaco. A continuación se presentan los resultados para cada atmósfera gaseosa.

C1.- Análisis de la Morfología de las Membranas Polímeras tratadas por Descargas Eléctricas.

Hemos realizado el estudio morfológico de las membranas de polietileno y polipropileno antes y después del tratamiento por descargas eléctricas en atmósfera de aire.

En primer lugar.- Hemos observado visualmente y con el microscopio electrónico un fenómeno inesperado, sobre las membranas aparecen puntos de localización aleatoria y corta de duración. La cantidad de puntos es mayor sobre la zona sostenida por el electrodo (cátodo). Cuando se suprime la descarga eléctrica, una cierta cantidad por segundo de estos puntos desaparecen, llegando a la desaparición completa después de algunos minutos. Este fenómeno existe en polaridad positiva y negativa, pero en descarga alternativa estos puntos son muy escasos.

Este fenómeno nos permite suponer que las cargas depositadas sobre las superficies polímeras son atrapadas, y que cuando se corta la descarga eléctrica son liberados totalmente después de algunos minutos.

En segundo lugar.- Inspeccionamos la morfología de la membrana polímera, pero esta vez con ayuda del microscopio electrónico.

En la Fig. No. 1 presentamos una serie de fotos, en las cuales podemos observar lo siguiente :

En descarga positiva, en la superficie aparecen unas protuberancias pequeñas que tienen la forma de aureolas y que solamente son visibles al microscopio electró-

nico, sus diámetros pueden alcanzar hasta 16 μm . En la figura que tiene un aumento de mil veces su tamaño real, vemos claramente la deterioración de la superficie del material, que se manifiestan por las pequeñas perforaciones que tienen la forma de cráteres.

La morfología de los polímeros tratados por efecto corona en descarga alternativa y en descarga continua positiva son diferentes. Estas observaciones son bastante compatibles con la técnica utilizada en los dos casos : En la industria (descarga alterna), la membrana polímera soporta el efecto corona durante una fracción de segundo, por lo tanto la modificación es débil y no localizada mientras que en descarga positiva, las protuberancias observadas son debidas probablemente a los efectos brutales del impacto de la descarga eléctrica con la membrana, la migración de productos oxidados hacia la región cargada, además el tiempo de tratamiento es mucho mayor que en descarga alterna.

En esta parte hemos estudiado solamente las descargas positivas, ya que los efectos mecánicos y térmicos son predominantes; mientras que en descarga negativa los efectos químicos se imponen sobre los mecánicos.

C2.- Análisis Químicos y los Angulos de Contacto de los Polímeros tratados por Descarga Eléctrica.

1.- Descarga Eléctrica en Atmósfera de Aire

a).- Tratamiento en corriente continua

Condiciones de operación :

Polímero : Polietileno, $d = 5 \text{ mm.}$, $V = 10 \text{ Kv.}$, presión = 1 Atm.

a.1).- Resultados de los análisis químicos ESCA.

	o/c (oxígeno/carbono)
Polietileno no tratado	0,0058
Polietileno tratado 1 hr (+)	0.0245
Polietileno tratado 1 hr (-)	0.0375
Polietileno tratado 15 min. (+)	0.0199
Polietileno tratado 15 min. (-)	0.026

Tratamiento químico con KMnO4 caliente a 60°C

Polietileno tratado 20 min.	0.081
Polietileno tratado 40 min.	0.119

Observaciones :

A partir de los resultados ESCA podemos decir lo siguiente : Que el tratamiento en descarga positiva es menos eficaz que en descarga negativa (o/c = 0.0245 frente o/c = 0.0375), y que el tiempo de tratamiento es un parámetro importante para la fijación de oxígeno, siendo de mayor trascendencia en la descarga negativa.

Por otra parte haciendo comparación con el método del tratamiento químico, se observa claramente la eficacia de este método, pero presenta la desventaja de contaminar el polímero, ya que los análisis de los espectros ESCA muestran una fijación de oxígeno sobre la forma de óxido de manganeso (MnO₂) y no solamente de oxígeno (grupos carbonilos), como en el caso del tratamiento por descarga eléctrica, además que el tiempo de tratamiento químico es mucho mayor.

a.2).- Análisis de los ángulos de contacto (θ)

El ángulo de contacto indica la polaridad química de la superficie frente a un soluto polar.

La descripción del aparato y la manipulación de este equipo fué descrito ante

riormente.

Las fotografías de las gotas de los líquidos de referencia sobre la superficie polimérica y de los cuales se tomaron los ángulos de contacto se muestran en la figura No. 2 y figura No. 3.

Los Líquidos de referencia son : Agua bidestilada cuya tensión superficial es de 72.1 dinas/cm., formamida con una tensión superficial de 58.2 dinas/cm. y anilina.

Análisis de los ángulos de contacto

	θ agua bidestilada	θ anilina
Polietileno no tratado	95.6°	50.5°
Polietileno tratado en descarga alterna, $I = 10 \mu A$, $t_2 = 8 \text{ min.}$, $d = 2 \text{ mm.}$, $V = 8 \text{ Kv}$	83°	29.3°
Polietileno tratado en descarga continua, $I = 1 \mu A$, $t_2 = 2 \text{ hr. } 30'$, $v = 10 \text{ Kv}$, (+), $d = 5 \text{ mm}$	80.5°	48.8°
Polietileno tratado en descarga continua, $I=1 \mu A$, $t_2 = 2 \text{ hr. } 30'$, $v = 10 \text{ Kv}$, (-), $d = 5 \text{ mm}$	80.0°	36.3°

Observación.- Vemos que la variación del ángulo de contacto es notable cuando el polímero es tratado en descarga alternativa para cualquiera de los dos Líquidos de referencia (agua bidestilada y anilina). Mientras que en descarga continua positiva ó negativa la variación es menos apreciable sobre todo en caso de anilina. Pero para ambos casos de tratamientos, los ángulos de contacto son agudos e inferiores al ángulo de contacto del polímero no tratado. Esta disminución del ángulo de contacto se traduce en un aumento de la energía de adhesión, es decir que

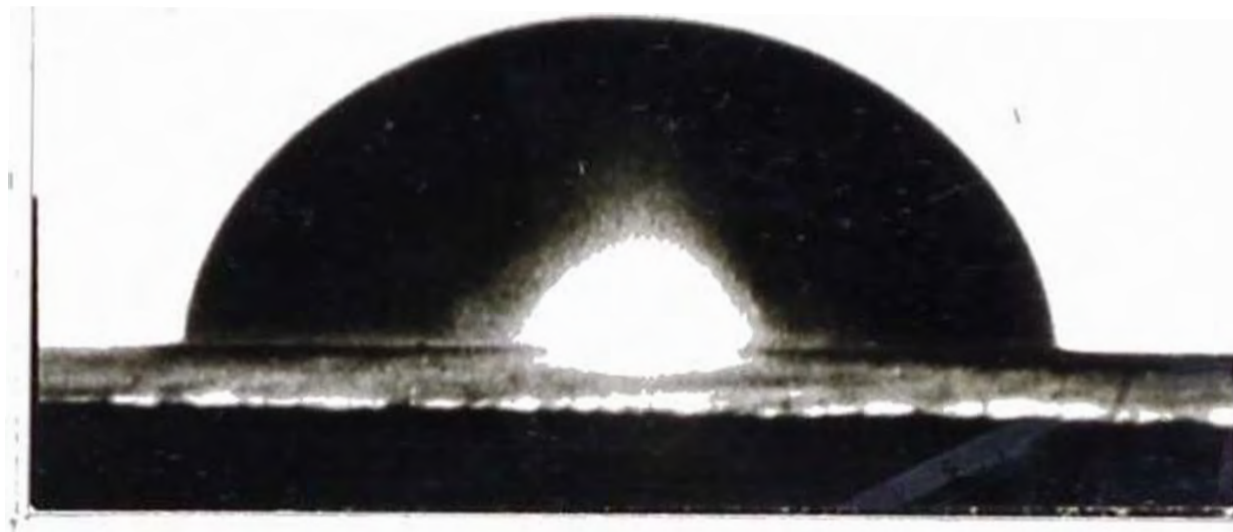
Fig. N° 2

DESCARGA ELECTRICA EN ATMOSFERA DE AIRE

Angulo de Contacto - Agua bidestilada



(1) $\theta = 95.6^\circ$



(2) $\theta = 83^\circ$



(3) $\theta = 80.5^\circ$



(4) $\theta = 80^\circ$

Fig. N° 3

DESCARGA ELECTRICA EN QTIMOSFERA DE AIRE

Angulo de Contacto - Amilina



(1) $\theta = 50.5^\circ$

(2) $\theta = 29.3^\circ$



(3) $\theta = 48.8^\circ$

(4) $\theta = 36.3^\circ$



el trabajo de adhesión aumenta como podemos apreciar mediante la siguiente ecuación :

$$W_{sL} = \sigma_L(1 + \cos \theta)$$

σ_L es la tensión superficial del líquido de referencia que es un valor constante conocido. Si el ángulo de contacto (θ) decrece el coseno de este ángulo aumenta, aumentando así el trabajo de adhesión (W_{sL}) entre el sólido y el líquido.

b).- Tratamiento en descarga de corriente alterna

Condiciones de operación :

$I = 100 \mu A$, $t_2 = 8 \text{ min.}$, $d = 2 \text{ mm.}$, $V = 8 \text{ Kv}$

b-1).- Resultados de los análisis químicos ESCA

	o/c
Polietileno no tratado	0.058
Polietileno tratado	0.315

Observación.- Vemos que la relación (o/c) es 0.058 en el polímero no tratado, pero después del tratamiento esta relación incrementó su valor en casi 60 veces más (o/c = 0.315).

En los resultados de los análisis ESCA, vemos que en tratamiento con descarga continua negativa, durante una hora, la relación o/c es 0.0375 y en descarga alterna con 8 minutos de tratamiento la relación o/c es 0.315. Diremos entonces que el tratamiento en descarga alterna es más efectiva para fijar oxígeno en atmósfera de aire.

2.- Mezclas de difluoruro de eteno con aire ($CH_2 = CF_2$ /aire)

a).- Tratamiento en descarga continua (punto-plano)

Los ensayos han sido efectuados para una mezcla de difluoruro de etileno mezcla-

do con aire en la siguiente proporción :



Condiciones de Operación :

$I = 1 \mu\text{A}$, $d = 5 \text{ mm}$, $V=10 \text{ Kv}$. polímero = polietileno

a.1).- Resultados del Análisis Químico (ESCA)

<u>Tiempo de tratamiento</u>	<u>Polaridad de la descarga</u>	<u>o/c</u>	<u>F/C x 10³</u>
20 min.	-	0.115	23.5
20 min.	+	0.33	168
15 min.	-	0.088	30
15 min.	+	0.068	128

Observación.- En descarga positiva el fluor (F) fijado es alrededor de cinco veces mas que en descarga negativa.

b).- Descarga eléctrica en Corriente Alterna

Condiciones de Operación :

Polímero = Polietileno, $I = 100 \mu\text{A}$, $t_2 = 8 \text{ minutos}$

$d = 2 \text{ mm.}$, $V = 8 \text{ Kv}$.

b.1).- Resultados de los Análisis Químicos ESCA

Proporción de mezclado ($\frac{\text{CH}_2=\text{CF}_2}{\text{aire}}$)	(o/c)	(N/C)x10 ³	(F/C)x10 ³
Aire puro	0.37	8,85	3,24
1/20	0,24	8,28	44,40
1/10	0,32	8,70	71,00
1/6	0,33	8,75	79,20

Observación.-

La cantidad de oxígeno fijado (o/c) aumenta, cuando la mezcla (CH₂ = CF₂/aire) es cada vez mas pobre en aire, pero mas rico en fluor. Resultando la cantidad de oxígeno fijado inferior al obtenido, cuando el tratamiento se realizó en aire puro. La cantidad de nitrógeno fijado, aumenta de la misma manera que el oxígeno.

La ruptura del doble enlace del etileno (CH₂ = CH₂) necesita 125 Kcal/mol frente a 120 Kcal/mol para romper un enlace C-F (de tipo CH₃-F, CF₃-F), para romper un enlace C-F (de tipo CH₂ = CF₂) se necesita una energía mayor de 125 Kcal/mol, por lo consiguiente es mas probable que el mecanismo de ruptura de CH₂ = CF₂ sea el siguiente :



La fijación del oxígeno en función directa de la cantidad de fluor presente en la mezcla, puede explicarse por la activación del oxígeno en presencia de grupos reactivos de tipo :CF₂ creados en la descarga.

El nitrógeno es fijado en forma de amina (-NH₂) y no sobre la forma de óxidos de nitrógeno (NO₃).

La cantidad de fluor fijado aumenta en función de la relación (CH₂ = CF₂/aire), observándose también una cierta tendencia de saturación de fluor en la superficie polimera, cuando la mezcla se hace cada vez mas rica en fluor (ver gráfico No. 5)

b.2).- Análisis de los Angulos de Contacto

Proporción de la mezcla (CH ₂ =CF ₂ /aire)	Aire puro	1/20	1/10	1/6
Angulos de contacto, agua bidestilada (1)	63.5	70.5	72	75
Angulo de contacto formamida (2)	48	53	54	59.2
Energía de adhesión (1)	104.27	96.17	94.38	90.76

$W_{SL} = \sigma L(1 + \cos \theta)$ (2)	97.14	93.22	92.41	87.84
W_{SL} energía promedio en dinas * cm.	100.7	94.7	93.4	89.25

Observaciones.-

Los resultados de los ángulos de contacto, muestran que a medida que aumenta el fluor fijado en la superficie polimera, los ángulos de contacto aumentan, llevando este hecho a que la energía de adhesión disminuya.

De conclusión diremos que una pequeña cantidad de fluor fijado en la superficie polimera empeora las propiedades adhesivas, es decir disminuye la energía de adhesión.

La energía de adhesión más elevada resultó, cuando el tratamiento se realizó en aire puro, lo cual pone en evidencia una vez más que la incorporación de oxígeno mejora las propiedades adhesivas.

Hemos observado en los resultados ESCA, que el oxígeno y el fluor incorporado en la superficie polimera aumenta, cuando la relación ($CH_2 = CF_2$ /aire) crece. Pero que el incremento de oxígeno no mejoró las propiedades adhesivas, debido a que los efectos positivos del oxígeno fueron contrarestandos por los efectos muy negativos del fluor.

3.- Mezclas CBr F₃/aire

a).- Descarga Eléctrica en corriente continua

Condiciones de Operación :

Polímero : Polietileno.

Atmósfera gaseosa : CBr F₃/aire = 1 ; I = 14 A t₂ = 20 min ,

d = 5 mm.

a.1) Resultados del Análisis Químico (ESCA)

Polaridad	Voltaje Kv.	o/c	(N/C)x10 ³	(Br/C) 10 ³	(F/C)x10 ³
(+)	17.5 a 9	0.29	7.69	46	62
(-)	12 a 8	0.128	4.8	25	19.5

Observación.- En descarga continua positiva hay mayor fijación de oxígeno, nitrógeno, bromo y fluor, que en descarga continua negativa.

En descarga positiva hay mayor fijación de fluor que bromo, mientras que en descarga negativa la fijación de estos elementos se produce en sentido inverso.

b).- Descarga en corriente alterna.

Condiciones de Operación :

I = 100 μ A, t2 = 8 min. , d = 2 mm. , Polímero : Polietileno

V = 8 Kv

b.1) Resultado del Análisis Químico (ESCA)

Relación de CBr F ₃ /aire	o/c	(N/C)x10 ³	(F/C)x10 ³	(Br/C)10 ³
Aire puro	0.31	---	---	---
1/10	0.35	4.95	9.6	25.2
1/6	0.38	7.5	11.48	34.0
1/4	0.41	10.5	18	43.5
1/3	0.45	12.45	26.4	78.4

Observación.

La incorporación de oxígeno, nitrógeno, fluor y bromo en la superficie tratada, aumenta en función de la concentración del trifluoruro Bromuro de metano (CBrF₃).

En esta atmósfera el fluor fijado es mucho menor en descarga alterna que en des -

carga continua positiva.

La fijación de fluor es mas efectiva en atmósfera de difluoruro de etileno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2/\text{aire}$), que en atmósfera de trifluoruro bromuro de metano; tanto en - descarga continua como en descarga alterna.

La fijación creciente del oxígeno, en función directa de la proporción del trifluoruro Bromuro de metano (CBrF_3) en la mezcla, puede explicarse del hecho que la molécula $\text{O}-\text{O}$ es activada por las especies reactivas de tipo CF_3^\bullet creadas en - la descarga.

Una explicación del porqué hay mayor fijación de bromo podría ser el siguiente: Para romper un enlace de bromo ($\text{C}-\text{Br}$) se necesita 68 Kcal/mol, mientras que para romper un enlace fluor ($\text{C}-\text{F}$) se necesita 120 Kcal/mol. Debido a la menor energía necesaria para romper un enlace $\text{C}-\text{Br}$, es que se produce mayor fijación de bromo. Se puede considerar la reacción siguiente : $\text{CBrF}_3 \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}}\text{F}_3 + \overset{\circ}{\text{Br}}$ dado por [55], una parte de los radicales fluorados ($\overset{\circ}{\text{C}}\text{F}_3$) se puede recombinar para dar : C_2F_6 .

b.2).- Análisis de los Angulos de Contacto

Proporción $\text{CBrF}_3/\text{aire}$	Aire puro	1/10	1/6	1/4	1/3
θ agua bidestilada - (1)	41°	72°	50°	43°	43.8°
θ formamida - (2)	41.5°	62°	42°	51.5°	40.5°
Trabajo de adhesión (1)	127	95.3	117	126	125.6
W _s L (dinas x cm.) (2)	102	72.2	103	94.5	103
W _s L (promedio)	114.5	84.7	110	110.2	114.4

Observaciones y Conclusiones.

Para la relación ($\text{CBrF}_3/\text{aire} = 1/10$) la variación del ángulo de contacto es notorio (31°) con respecto al agua bidestilada y al aire puro, este gran aumento de-

muestra que una pequeña cantidad de fluor ocasiona una disminución notable en la energía de adhesión.

Encontramos también que a medida que la mezcla es mas rica en trifluoruro bromuro de metano (CBrF₃), los ángulos de contacto disminuyen por lo tanto el trabajo de adhesión aumenta, pero resulta menor que cuando el tratamiento es realizado en aire puro. Este fenómeno se justifica por la mayor fijación de oxígeno (cuando mayor sea la relación CBrF₃/aire) que contraresta el efecto contrario que produce el fluor. Con esta atmósfera confirmamos que la fijación del fluor disminuye la energía adhesiva, parece probable que el bromo produzca el mismo efecto.

4.- Mezclas de dicloruro difluoruro de metano con aire (Ccl₂F₂/aire)

a).- El tratamiento en corriente continua no se ha realizado.

b).- Descarga en Corriente Alterna .-

Condiciones de Operación

Polímero: polietileno, atmósfera gaseosa = Ccl₂F₂/aire, I=1 μ A

T2 : 20 min. , d = 5 mm. V = 8K_v

b.1) Resultado del análisis Químico (ESCA)

Proporción de Ccl ₂ F ₂ /aire	o/c	N/Cx10 ³	F/Cx10 ³	cl/Cx10 ³
Aire puro	0.31	---	---	---
1/4	0.38	15	2.4	30
1/3	0.37	12.6	3.55	35.5
1/2	0.29	8.70	3.6	38.5
gas puro Ccl ₂ F ₂	0.50	19	12.5	85

Observaciones y Conclusiones.

La tasa de fijación de oxígeno (O/C) es casi constante ecepto para el caso del gas puro (Ccl₂F₂) que resulta multiplicado por un factor de 1.5. Probablemente esto sea debido a que grupos reactivos en el plasma interaccionen con las superficies polímeras y que estas induzcan arreglos de las estructuras superficiales para provocar enseguida una oxidación forzada, o pueda ser que haya difusión del oxígeno disuelto en el polietileno hacia la superficie.

La cantidad de fijación del cloro es bastante notoria y aumenta en función de la concentración del dicloruro difluoruro de metano

La energía de enlace (CH₃ - Cl , 81 Kcal/mol) del cloro, es menor que la energía de enlace (CH₃-F 116 Kcal/mol) del fluor, debido a esta diferencia de energía de enlace es que se produce mayor fijación de cloro. Nosotros podemos considerar la reacción siguiente. CF₂ cl₂ → CF₂ cl° + cl°

Es necesario notar que la cantidad de nitrógeno (N/C) fijada en la superficie polímera, es ligeramente mayor que en el caso del tratamiento en atmósfera de difluoruro de eteno/aire (CH₂=CF₂/aire) en descarga de corriente alterna.

b.2).- Análisis de los ángulos de contacto

Proporción de Ccl ₂ F ₂ /aire	Aire	1/4	1/3	1/2	gas puro (Ccl ₂ F ₂)	
θ agua bidestilada	40°	55°	51.5°	24.5°	42°	
θ formamida	56.5°	42.5°	40°	38°	54°	
Energía de adhesión (dinas x cm)	Agua bidestilada	128.6	114.5	118.2	135	126.9
WsL = σL(1+Cos θ)	Formamida	90.3	101	102.9	104.2	92.6
Energía de adhesión promedio		109.5	107.8	110.6	121	109.8

Observaciones y Conclusiones.-

Vemos que la energía de superficie aumenta con la relación ($\text{Ccl}_2\text{F}_2/\text{aire}$), resultando de mayor interés la proporción $\left(\frac{\text{Ccl}_2\text{F}_2}{\text{aire}} = 1/2\right)$ por tener mayor energía de adhesión; y es necesario enfatizar que esta energía es mayor, que la obtenida por tratamiento en aire puro.

También encontramos que cuando el tratamiento se realiza en gas puro (Ccl_2F_2) la energía de adhesión disminuye hasta alcanzar el valor que se obtuvo en el tratamiento con aire puro. Esto puede explicarse de la manera siguiente:

Al quitar el aire estamos quitando la contribución positiva del oxígeno y estamos dejando al fluor, que como ya hemos visto en el caso precedente contribuye negativamente en mejorar la propiedad adhesiva, quedando solamente el cloro que trata de mejorar dicha propiedad. Es probable que si se realiza un tratamiento mas prolongado en un plasma de dicloruro difluoruro de metano puro (Ccl_2F_2) la energía de adhesión seguirá disminuyendo por la mayor fijación del fluor.

En conclusión podemos decir que la fijación del cloro en las superficies polímeras, aumenta la energía de adhesión.

5.- Atmósfera de Amoniaco.-

a).- Descarga en corriente continua.-

Tomamos una atmósfera enriquecida en amoniaco, con impurezas de aire. Las condiciones de operación y los resultados ESCA se muestran en la tabla que se presenta a continuación.

A manera de ejemplo se presentan los espectrogramas ESCA, para el caso del polietileno tratado en corriente continua, polaridad (+), tiempo de tratamiento - 90 min. y 170 min. respectivamente.

a.1).- Resultado de los Análisis Químico ESCA

Condiciones de Operación					Análisis ESCA				
Polaridad.	t2 (min)	d(mm)	Volta-je KV.	Inten-sidad (µA)	N/C	O/C	Energía de enlace (eV)		
							O1s	N1s	C1s
Polietileno sin tratar					0.0006	0.0058	532.4	400.1	284.55
(+)	60	5	10 a 12	1 a 2	0.0098	0.082	532.35	400.05	286.1
(+)	90	3.5	10 a 12	1 a 1.5	0.013	0.24	532.05	398.55	282.65
(+)	170	3.5	10	1 a 8	0.027	0.267	531.85	399.20	284.00
(-)	15	5	10	1	0.0037	0.039	532.3	400.5	286.00
(-)	60	5	10	1	0.022	0.11	532.3	400.25	286.1

Observaciones y Conclusiones.-

Hemos optado por una atmósfera enriquecida de amoníaco gaseoso a fin de fijar grupos aminos (-NH₂) famosos por su polaridad. Esta atmósfera es apropiada para la fijación de nitrógeno y oxígeno.

De los análisis ESCA tenemos que para las mismas condiciones de tratamiento - en descarga continua θ , t2 = 60', atmósfera aire la relación O/C es 0.0245, mientras que en el caso de la atmósfera enriquecida de amoníaco esta relación O/C es 0.082, es decir la fijación del oxígeno es 4 veces más en la atmósfera de amoníaco con impurezas de oxígeno.

Con respecto al nitrógeno, vemos la casi ausencia en el polietileno sin tratar (N/C = 0.0006), mientras que cuando es tratado en una atmósfera de amonía

co durante 60 minutos la relación N/C aumenta de 0.0006 a 0.022 en polaridad negativa y de 0.0006 a 0.0098 en polaridad positiva, observando estas relaciones podemos decir que la fijación de los grupos (-NH₂) es mas eficaz en polaridad negativa.

Muchos investigadores [54] han determinado que el nitrógeno se fija en la superficie polímera en forma de grupos aminos, y que este grupo puede mejorar las propiedades adhesivas de los mismos

a.2).- Análisis de los ángulos de contacto.-

Los ángulos de contacto fueron obtenidos cuidadosamente de la fig N° 4

<u>Condiciones de Operación</u>	<u>Angulo de Contacto</u> <u>(agua bidestilada)</u>
P no tratado -----	96°
Corona θ , t = 15' , V = 10 Kv, I = 1 μ A	85°
Corona θ , t = 15' , V = 10 Kv, I = 1 μ A	89
Corona θ , t = 110' , V = 14 Kv, I = 5 μ A	79,5
Corona θ , t = 110' , V = 10 Kv, I = 8 μ A	86

Observaciones y Conclusiones.

Analizando los ángulos de contacto vemos que disminuyen tanto en polaridad negativa como en polaridad positiva, siendo esta disminución de mayor importancia en polaridad negativa.

En consecuencia podemos decir, que la energía de adhesión de la superficie polímera aumenta en mayor grado, en polaridad negativa que en polaridad positiva, cuando son tratados en atmósfera de amoníaco

Nosotros hemos constatado que una gota de anilina



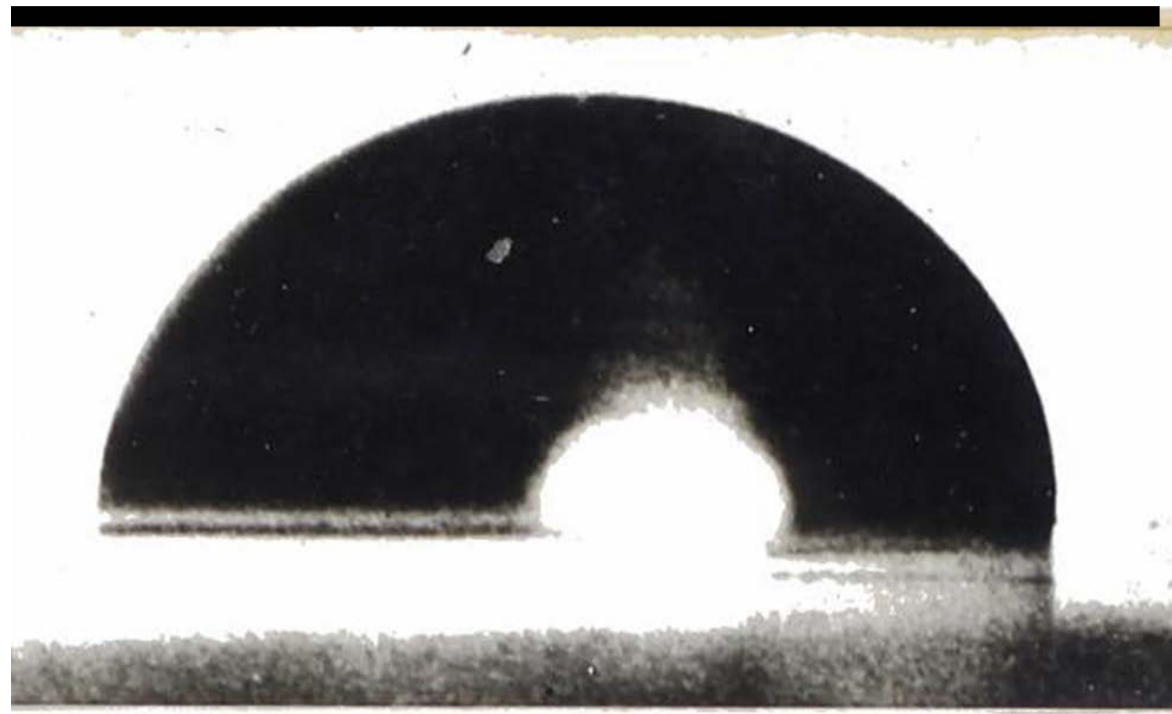
depositada so

Fig. N° 4

DESCARGA ELECTRICA EN ATMOSFERA DE AMONIACO

Angulo de Contacto

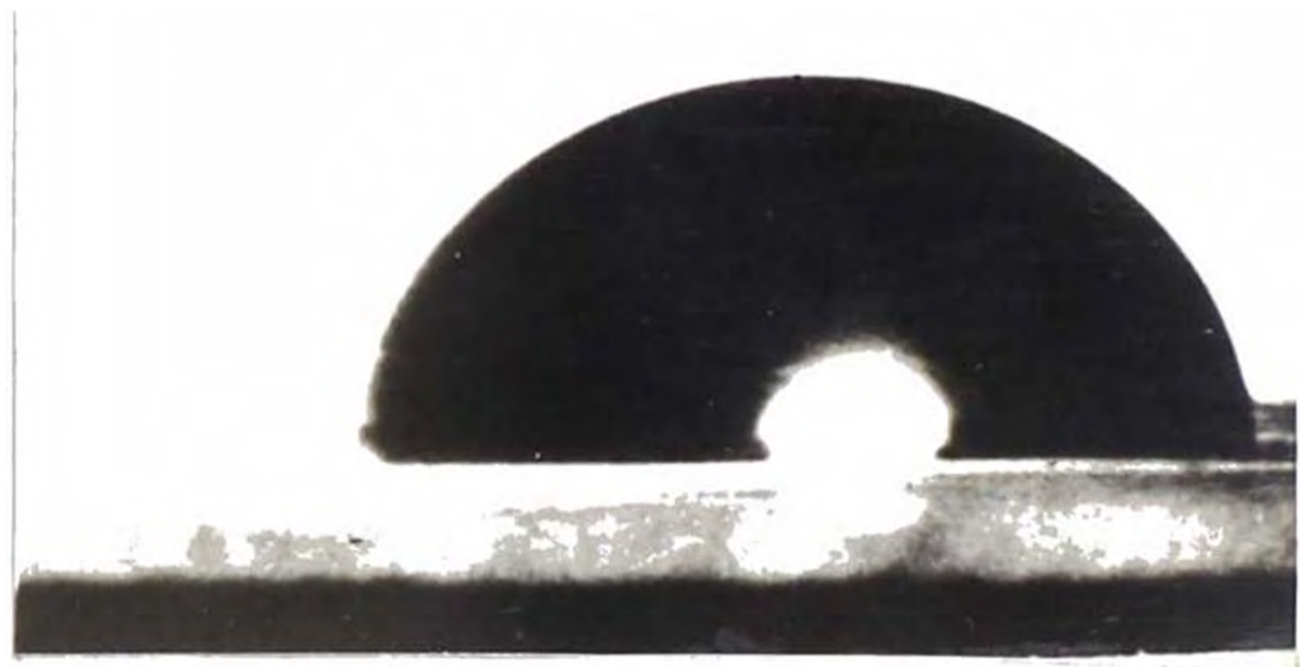
Agua bidestilada



(1) $\theta = 96^\circ$



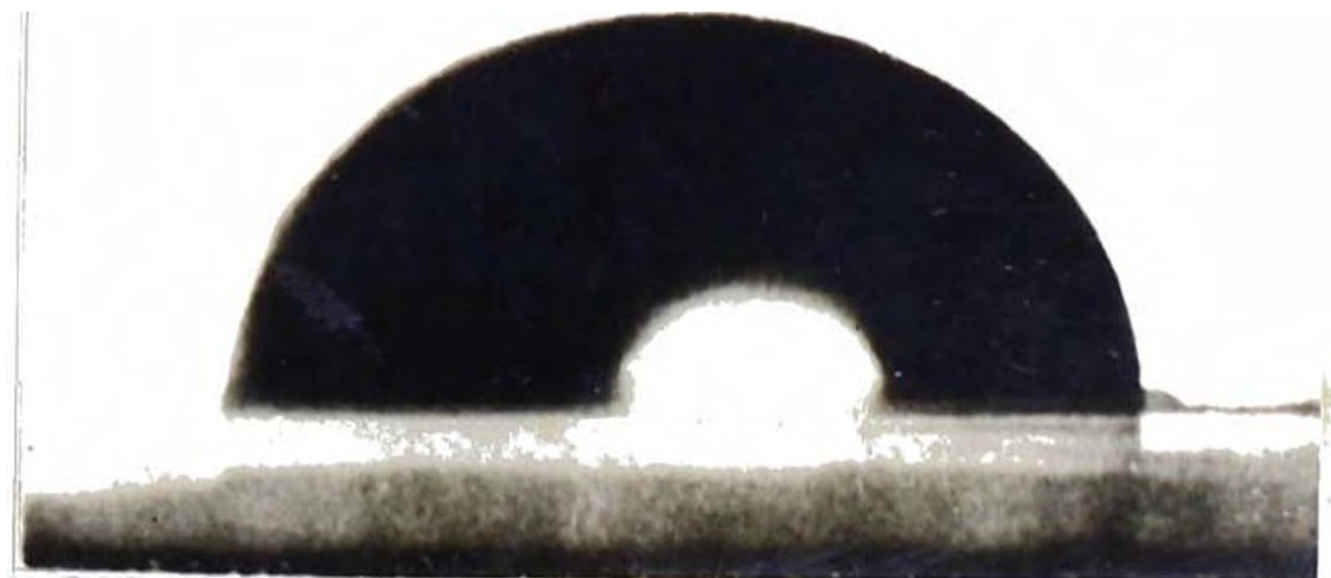
(2) $\theta = 85^\circ$



(3) $\theta = 89^\circ$



(4) $\theta = 79.5^\circ$



(5) $\theta = 86^\circ$

bre la superficie polimera, tratada en una atmósfera de amoníaco, se desplaza inmediatamente, es decir la forma de la gota no permanece. Podemos hacer la hipótesis que existe un fenómeno de repulsión de cargas entre la anilina y los grupos aminos incorporados en la superficie del polietileno; esto es compatible con el carácter polar del enlace hidrógeno.

Por la disminución de los ángulos de contacto del polietileno tratado en amoníaco, nosotros comprobamos experimentalmente la mejora de las propiedades adhesivas de este material. El mecanismo responsable de la adhesión es compleja, pero podemos decir a priori que los grupos reactivos $\Rightarrow C - N \begin{matrix} \swarrow H \\ \searrow H \end{matrix}$ vuelven a la superficie más polar con respecto a los grupos $\Rightarrow C - H$ de una superficie de polietileno no tratado y son más susceptibles de crear enlaces hidrógenos.

Esto han supuesto muchos Químicos, ser el origen del fenómeno de la auto-adhesión del polietileno o la adhesión con otro material [54, 55, 56, 57].

Este tratamiento es empleado industrialmente en la medicina, para fijar la heparina (sustancia que retarda la coagulación de la sangre) sobre los grupos de aminas de la superficie del polietileno o polipropileno tratado, luego se fabrican tubos y sondas para almacenar y vincular la sangre respectivamente.

C3.- Resultados de las Variaciones de Permeabilidad

La teoría y metodología de medir la permeabilidad ha sido explicado en el Cap. I -A3.

1.- Ejemplo Ilustrativo de cálculo de la Permeabilidad

A manera de ejemplo mostraremos la manipulación de la ecuación $P^u = Q \times l / \Delta P \times A \times t_1$, calculando la permeabilidad al gas carbónico en el polietileno no tratado a 25°C con ayuda de la cromatografía gaseosa.

Siendo : Q : cantidad de gas que atraviesa la membrana en cm^3 (C.N)

l : espesor de la membrana

t_1 : tiempo de pasaje del CO_2 a través de la membrana

ΔP : diferencia de presión en ambas caras de la membrana

A : Area neta que toma parte el fenómeno de transporte

Cálculo de Q :

$$Q = \frac{\bar{s} \times s1 \times 0.5}{sp \times 64} \times \frac{T1}{T}$$

donde : s - superficie promedio del cromatograma a una sensibilidad ($s1$) dada del enregistrador.

sp - superficie correspondiente a 0, 5 cc de CO_2 inyectada directamente a la columna cromatográfica y enregistrada a través de todo el experimento a una sensibilidad 64.

T_1 - 273°K (a través de todo el experimento).

T - temperatura (°K) a la cual se mide la permeabilidad.

Datos

$l = 42.9 \mu\text{m} \llcorner 0.00429 \text{ cm}$

$A = 3.14 \text{ cm}^2$

$t_1 = 900 \text{ seg}$

$\Delta P = 78.84 \text{ cm Hg}$

$\bar{s} = 879.45 \text{ cm}^2$ a $s1 = 16$

$sp = 1097 \text{ mm}^2$

$T_1 = 273 \text{ °K}$

$T = 298 \text{ °K}$

Cálculo de Q

$$Q = \frac{879.45 * 16 * 0.5 * 273}{1097 * 64 * 298} = 0.0918 \text{ cm}^3 \text{ (C.N.)}$$

Reemplazando datos en la Ec. de permeabilidad tenemos :

$$P^u = 17,67 * 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (C.N.)} * \text{cm} / \text{cm}^2 \text{ seg cmHg.}$$

En las tablas No. 1, 2, 3 podemos apreciar los coeficientes de permeabilidad (P^u) al gas carbónico en diferentes membranas polímeras no tratadas.

Tabla No. 1

Polipropileno no orientado sin tratar

$$l = 58 \mu\text{m} \llcorner \ggcorner = 0.0058 \text{ cm.}$$

S	T(°C)	s1	t1 (seg.)	Sp	Δ P (cm Hg)	P ^u x 10 ¹⁰
624.65	25	16	1800	1162.3	78	8.09
887	32	16	1800	1162.6	81.17	10.51
713.83	40	16	900	1150	82.72	16.78
1086.16	50	16	900	1131	86.60	24.0

Polipropileno Biorientado l = 19 μm = 0.0019 cm.

S	T°C	s1	t1 (seg.)	Sp	P (cm kg)	P ^u x 10 ¹⁰
1292.3	25	16	1800	1162.3	78.0	5.5
895.5	32	16	900	1081	81.17	7.0
1124.7	40	16	900	1150	82.7	8.7

$$P^u : \text{cm}^3 \text{ (C.N.)} \times \text{cm} / \text{cm}^2 \text{ seg. cm Hg.}$$

2.- Medida de la permeabilidad de diferentes polímeros sin tratar

Nosotros hemos medido la permeabilidad al gas (CO_2) de muchos polímeros de diferentes estructuras.

Los resultados experimentales (tabla 3) muestran que la naturaleza y la estructura del polímero juega un rol determinante sobre la permeabilidad.

Observamos que el polietileno y el polipropileno son 1000 veces mas permeables - que el acetato de celulosa y 100 veces mas permeable que el ester de tereftalato, también apreciamos la influencia del grado de orientación; así el polipropileno no orientado es 2 veces mas permeable que el polipropileno biorientado.

Tabla No. 3

<u>Polímero</u>	<u>Espesor</u> (μm)	<u>Permeabilidad</u>
Polipropileno	58	$P_{40^\circ\text{C}} = 16.8 \times 10^{-10}$
Polipropileno Biorientado	19	$P_{40^\circ\text{C}} = 8.6 \times 10^{-10}$
Polietileno	42.9	$P_{40^\circ\text{C}} = 31.55 \times 10^{-10}$
Ester Tereftalato (Terfan)	70	$P_{80^\circ\text{C}} = 78 \times 10^{-12}$
Acetato de Celulosa	22	$P_{86^\circ\text{C}} = 78 \times 10^{-13}$

P' : cm^3 (C.N.) x cm/cm^2 seg. cm Hg.

3.- Medida de la Permeabilidad al gas Carbónico en diferentes Polímeros tratados por Descarga Eléctrica

La metodología empleada para medir la permeabilidad, es el mismo que se utilizó en polímeros no tratados.

Para poner en evidencia la variación de la permeabilidad del polímero tratado, - hemos realizado cálculo para tres temperaturas diferentes 25°C , 32°C y 40°C .

Los resultados se muestran en las tablas No. 4, 5, 6, 7, 8.

Tabla No. 4 Descarga Contínua Punto-Plano

Atmósfera : Aire d=5 mm.

Polímero	Carga	Intensidad (μA)	Tiempo min.	Voltaje Kv.	Permeabilidad ($10^{10} p^u$)		
					25°C	32°C	40°C
PE sin tratar					17.7	23	31.5
PE		I	10 ^h	9.5 a 8	17.4	23.4	31.5
PE		I	20 ^h	11.5 a 9	17.9	23.4	31.4
PE	+	I	10 ^h	9.5 a 10	19.8	24	32.9
PE	+	I	20 ^h	II	20	24.3	32.4
<hr/>							
PP (I=58 μA) sin tratar					8	10.5	16.8
PP	+	0.5	20 ^h	II	9	11.6	16.8
PP	+	0.8	15hr	16 a 15	8.4	10.9	16.9
PP	-	0.8	20 ^h	II	8	10.8	17

P^u : cm^3 (C.N.) cm/cm^2 seg. CmHg.

PE : Polietileno

P.P: Polipropileno.

Tabla No. 5 Descarga Continua Punto-Plano

Atmósfera : Hidrocarburos halogenados d=5 mm.

Polímero	Carga	Voltaje Kv.	Intensidad (μ A)	Tiempo min	Permeabilidad $10^{10} P^{\#}$)		
					25°C	32°C	40°C
PE sin tratar					17.7	23	31.5
PE(a)	+	17.5	I	10 ⁰	18.4	24	30.8
PE(a)	+	17.5	I	20 ⁰	18.4	24	30.8
PE(b)	+	17.5 a 9	I	20 ⁰	20	24.7	33.8
PE(b)	+	10.5 a 7	I	10 ⁰	19.3	24.7	33
PE(b)	-	10.5 a 7.5	I	10 ⁰	18.7	24	31

a : CBrF3/aire - I

b : CH2 = CF2/aire = I

P[#]: Cm³ (C.N.) Cm/Cm². seg. CmHg

PE: Polietileno.

TABLA No. 6 Descarga Contínua Punto-Plano
Atmósfera Oxígeno d = 3.5 mm.

Polímero	Carga	Voltage Kv.	Intensidad (μ A)	Tiempo min.	Permeabilidad ($10^{10} P^0$)		
					25°C	32°C	40°C
PE sin tratar					14.8	20.3	28.6
PE	+	14 a 15	1.5	50 ⁰	17.4	23.2	31.4
PE	+	13 a 14	4	170 ⁰	18	24.5	33
PE	-	10.5	2 a 0.6	50 ⁰	16.4	21.8	29.2
PE	-	8 a 10	2 a 0.6	1020 ⁰	17	22.4	30
PP (l=58 μ)					8	10.5	16.8
PP	+	13.5	1 a 0.8	30 ⁰	8.1	10.3	16.5
PP		10.5	1.5 a 3	20 ⁰	9	12	18
PP	-	10.5	1.5 a 3	40 ⁰	9.5	12.8	19
PP (l=19 μ)					5.5	7	8.7
PP	+	13	2	30 ⁰	5.4	6.8	9
PP	-	14	3	30 ⁰	5.5	7	8.9

Tabla No. 7 Descarga Contínua Punto-Plano

Atmósfera : Amoníaco d=3.5 mm.

Polímero	Carga	Voltage Kv.	Intensidad	Tiempo min.	Permeabilidad ($10^{10} P'$)		
					25°C	32°C	40°C
PE	sin tratar	-----			17.7	23	31.5
PE	-	12 a 14.5	5 a 6	30'	16.7	21.3	30.2
PE	-	14.5	5	90'	15.6	20.5	26.9
PE	+	10.5	0.6	30'	16	22	29
PE	+	10.5	0.6	110'	14.1	20.4	25.7
PE	+	10	8	170'	10.6	11.6	14.7
PP (l=19 μ)	sin tratar	-----			5.5	7.0	8.7
PP	+	13.5	2 a 0.6	40'	4.5	5.71	7.3
PP	-	10.5	2 a 1.2	40'	5	6.3	7.8
PP (l=58 μ)	sin tratar	-----			8	10.5	16.8
PP	-	15	1	160'	6.65	9.6	15.0
PP	+	15	2 a 0.4	160'	5.8	8.7	14.3

P' : cm^3 (C.N.) cm/cm^2 seg. cmHg

Tabla No. 8 Descarga Alternativa

Polietileno tratado en atmósfera de CCl_2F_2 puro

$I=100 \mu\text{A}$, $t_2=8 \text{ min.}$, $d=5 \text{ mm.}$, $v=9 \text{ Kv.}$

Permeabilidad ($10^{10} P'$) a diferentes temperaturas

	<u>25°C</u>	<u>32°C</u>	<u>40°C</u>
PE sin tratar	17.67	23	31.55
PE tratado	19.33	26	33.47

$E_p = 7.79 \text{ Kcal/mol de CO}_2$

Observación.- Polietileno ha sido tratado bajo las mismas condiciones precedentes en atmósfera $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{aire}$ y en mezclas de $\text{CBrF}_3/\text{aire}$.

La permeabilidad al gas CO_2 de este polímero así tratado no ha variado.

Tabla No. 9 Tratamiento Químico

Permeabilidad ($P' \cdot 10^{10}$) a diferentes temperaturas

	25°C	32°C	40°C
PE sin tratar	17.67	23	31.55
PE tratado en ácido sulfurico a $T=60^\circ\text{C}$	18.4	23.5	32.0
PE tratado en Perman - ganato de potasio a $T=60^\circ\text{C}$	18.4	23.5	31.6

P' : $\text{cm}^3 \text{ (C.N.) cm/cm}^2 \cdot \text{seg. cmHg.}$

Observaciones :

Los resultados experimentales muestran que la naturaleza de la atmósfera gaseosa juega un rol determinante sobre la evolución de la porosidad del polímero (medido por la variación de la permeabilidad al gas carbónico).

Para mayor visualización se ha graficado (P' vs $1/T$) de los polímeros tratados por descargas eléctricas; en diferentes atmósferas.

Las observaciones lo hacemos para cada atmósfera.

a.- Atmósfera - aire

En una descarga punto-plano continua en polaridad negativa, la porosidad de la membrana de polietileno permanece invariable; mientras que en el caso de polaridad positiva hay tendencia de aumentar la porosidad. Ver tabla No. 4 y el gráfico No. 6.

En el caso de la membrana de polipropileno no se ha observado variación de porosidad.

b.- Atmósfera de Hidrocarburos Halogenados

La membrana de polietileno tratado en descarga continua positiva y en atmósfera de difluoruro de etileno-aire ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2/\text{aire}^1$), muestra que hay un aumento de porosidad. Ver tabla No.5 y gráfico No.7. En descarga negativa no hay variación alguna. Pero en atmósfera de trifluoruro Bromuro de metano-aire ($\text{e Br F}_3/\text{aire}=1$) no se ha observado ningún cambio de porosidad. Ver tabla No.5, tanto en descarga positiva como en descarga negativa.

c.- Atmósfera de Oxígeno

El polietileno tratado por descarga continua positiva y negativa y el polipropileno no orientado tratado en descarga negativa, tienden a aumentar su porosidad ,

ver tabla No.6 y los gráficos No.9, 10. Pero en las membranas de polipropileno biorientado, la permeabilidad al gas carbónico (CO_2) permanece inalterable.

d.- Atmósfera de Amoníaco

Las membranas de polietileno, polipropileno no orientado, polipropileno biorientado tratados por descarga eléctrica continua, tienden a disminuir su porosidad, tanto en polaridad positiva como en polaridad negativa, siendo de mayor importancia en el polietileno; ver tabla No.6 y gráficos N° 11, 12 y 13.

En esta atmósfera la variación de porosidad fue la más notoria, que las producidas por las otras atmósferas.

e.- Atmósfera de Difluoruro-Dicloruro de Metano en Descarga Alterna

Las membranas de polietileno, tratados en atmósfera de difluoruro dicloruro de metano ($\text{C Cl}_2 \text{F}_2$ puro) presentan un aumento de porosidad ver tabla No.8 y gráfico No.8. Pero al ser tratado en mezclas de dicloruro difluoruro de metano y aire ($\text{C Cl}_2 \text{F}_2/\text{aire}$) y en mezclas de Bromuro Trifluoruro de metano y aire ($\text{C Br F}_3/\text{aire}$) en las mismas condiciones que en el $\text{C Cl}_2 \text{F}_2$ pero, las membranas de polietileno no mostraron ningún cambio de porosidad.

f.- Tratamiento Químico

Los tratamientos superficiales de las membranas de polietileno en soluciones de permanganato de potasio y ácido sulfúrico a 60°C , no produjo ninguna modificación apreciable de la porosidad del material, ver tabla No. 9, pero la composición Química superficial sí resultó modificada tal como hemos visto anteriormente en los análisis Químicos por el método ESCA.

C4.- Análisis e Interpretación de las Modificaciones Químicas de las Superficies Polímeras tratadas por Descargas Eléctricas.

Trataremos de buscar una explicación para los resultados : variación de la compo

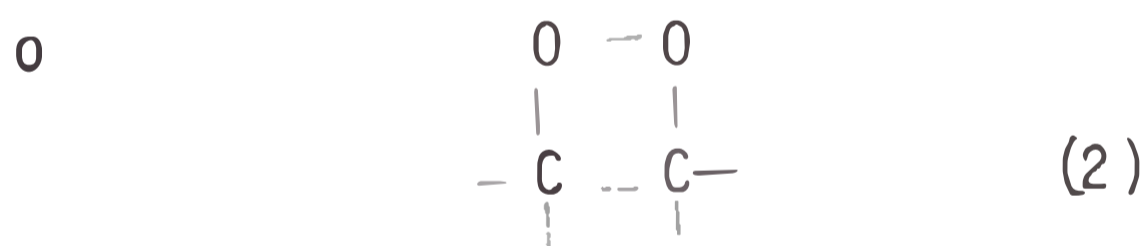
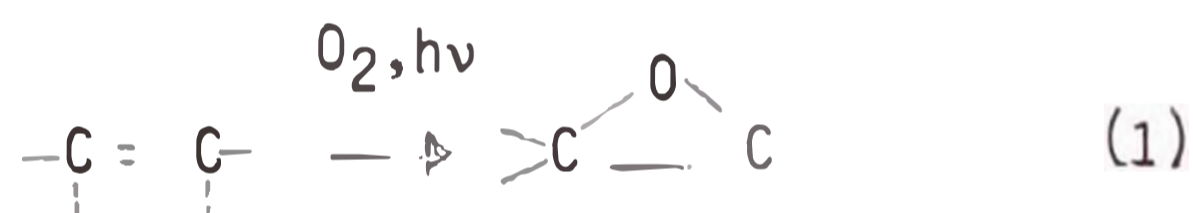
sición Química superficial, propiedades de adhesión y variación de la permeabilidad.

1.- Mecanismo de la Formación de Grupos Carbonilos

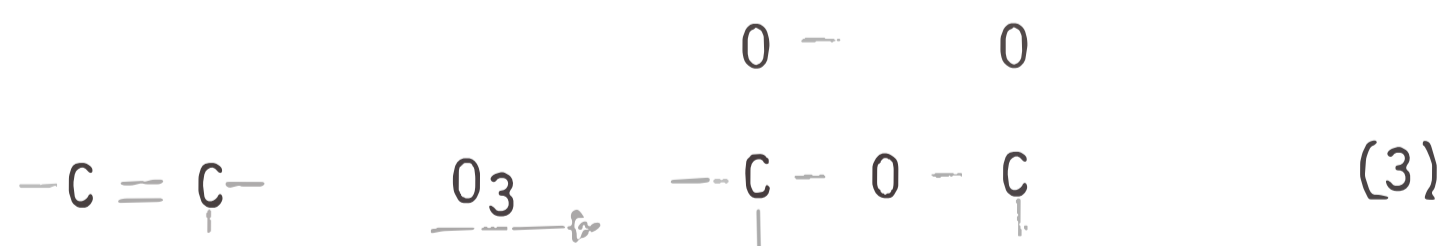
A continuación se muestra los mecanismos posibles de la creación de grupos carbonilos en la superficie del polietileno, también los enlaces químicos responsables de la auto-adhesión del polietileno o de su adhesión con otra materia.

Oxígeno singlete, oxígeno triplete, oxígeno atómico y ozono son las especies más reactivas en la atmósfera de descarga, y estos probablemente dan origen a la formación de grupos carbonilos en la superficie del polímero, sometido a estos efectos.

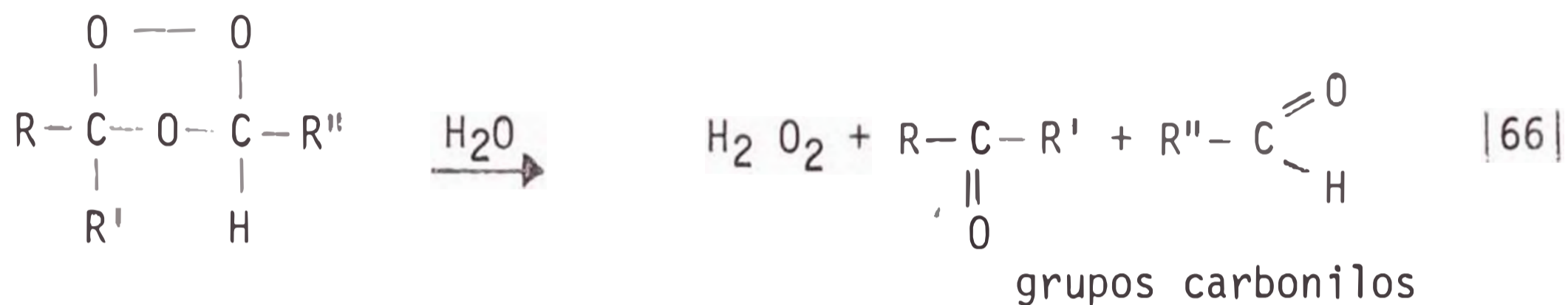
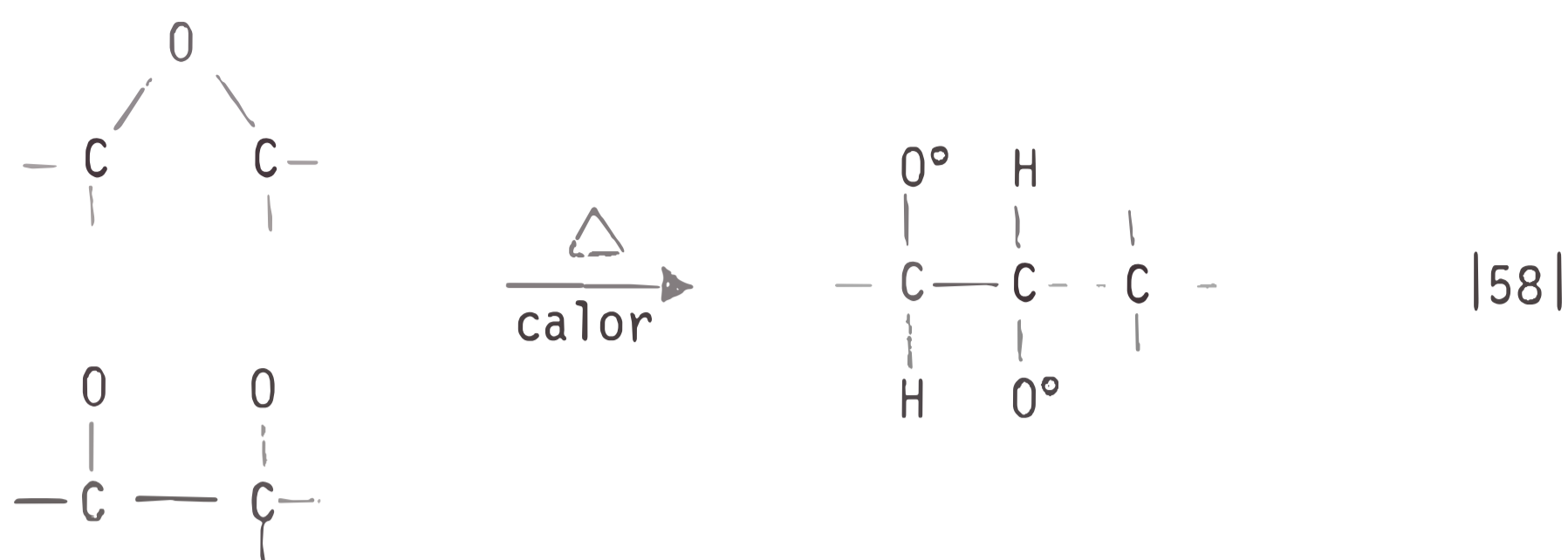
El oxígeno singlete y triplete reaccionan sobre el doble enlace como se muestra a continuación. [58].



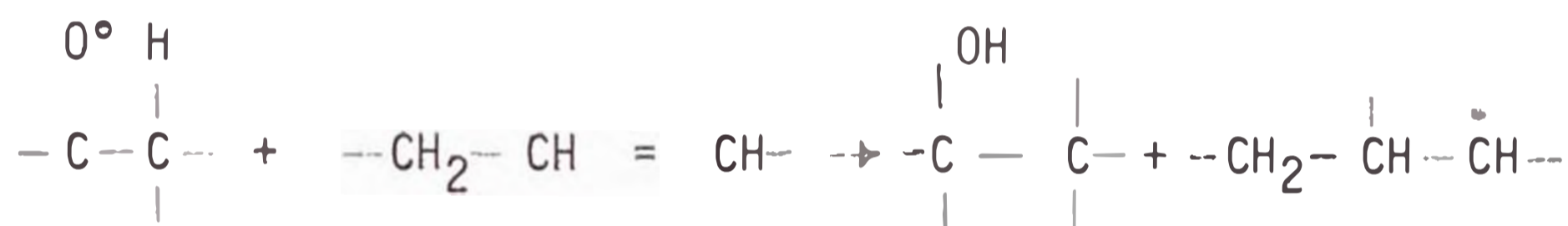
En cambio la adición del ozono produce la ruptura del doble enlace para formar un ciclo [58 a 66]



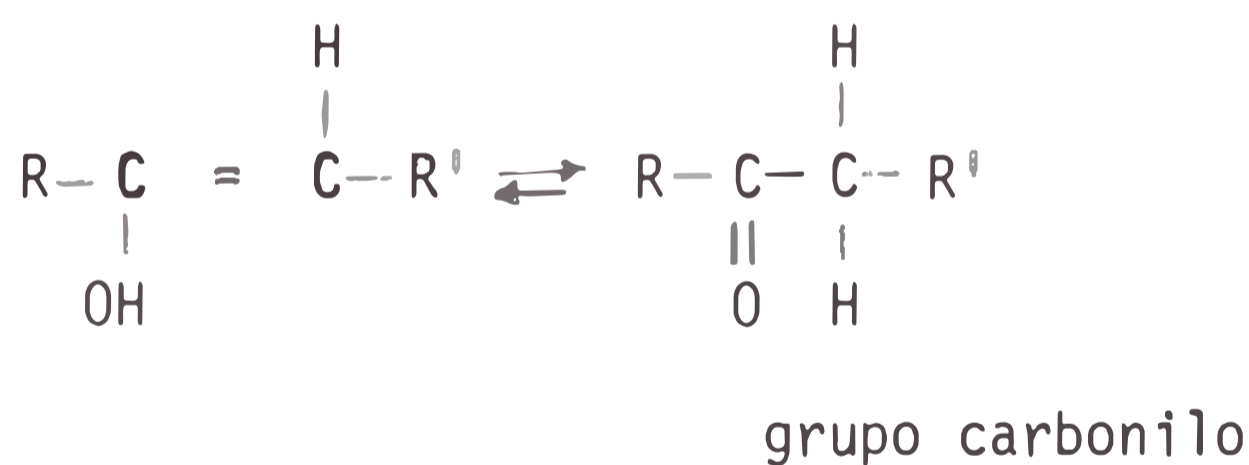
Los compuestos formados en las reacciones (1), (2) y (3) son muy inestables (1) y (2) tienden a descomponerse muy fácilmente por efectos térmicos y (3) se descompone por la presencia de moléculas de agua.



Los oxi-radicales son muy reactivos y susceptibles de hacer un rearrreglo con los hidrógenos vecinos para formar grupos hidroxidos [58, 59, 60, 67, 68].

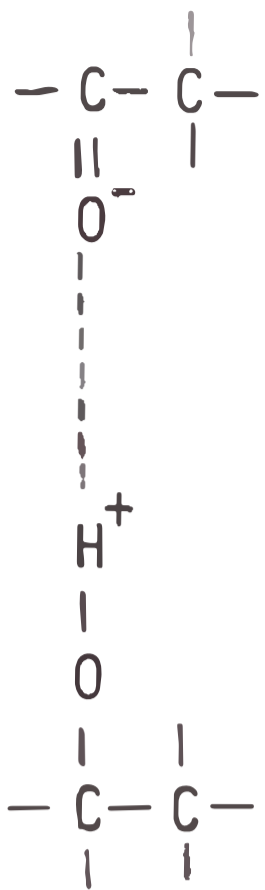


Luego tenemos una tautomerización entre las 2 formas enol y cetona [67, 68]



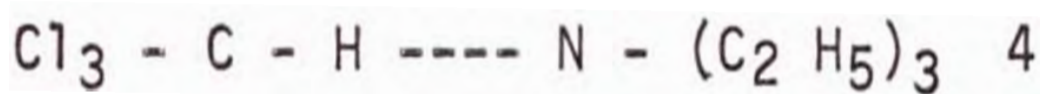
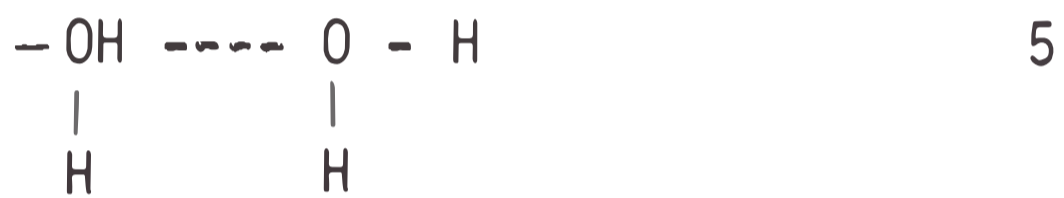
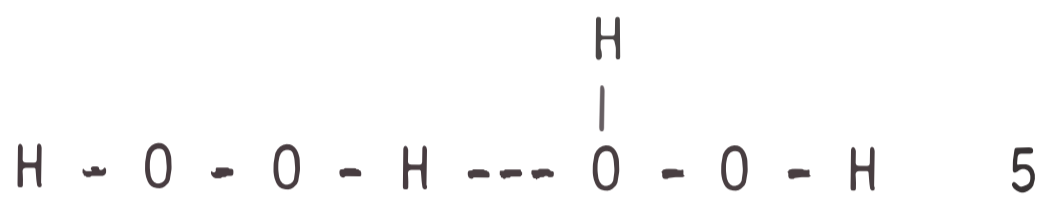
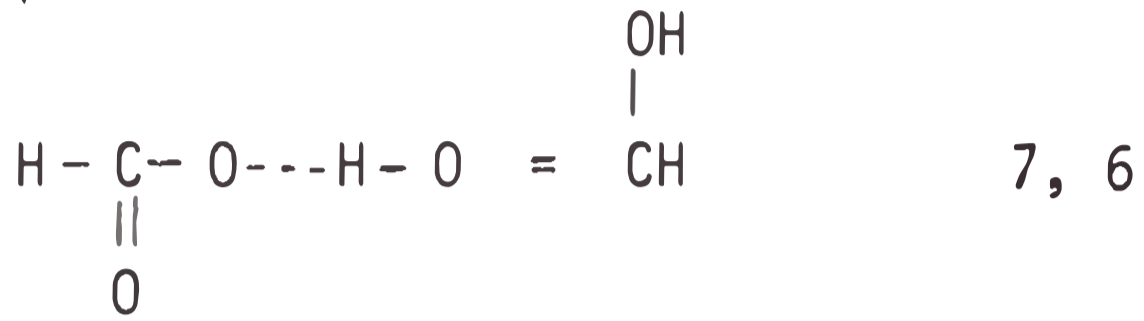
2.- Mecanismo de la Adhesión

El estudio del ángulo de contacto entre el polietileno y diferentes líquidos polares tales como el agua, formamida y anilina, permiten de confirmar la hipótesis de numerosos autores sobre el mecanismo o de adhesión del polímero. Según Owens, la auto-adhesión del polietileno se asegura por el enlace hidrógeno de un grupo enólico sobre una cara y un grupo carbonilo sobre la otra cara adyacente.



El enlace hidrógeno es una unión fuerte, - podemos citar algunos ejemplos [69].

Enlaces de tipo polares Energía (Kcal/mol)



3.- Permeabilidad.

Las descargas eléctricas en atmósferas gaseosas, producen grupos reactivos que pueden atacar a las superficies tratadas, como es el caso del polietileno [70], este ataque puede conducir a una degradación progresiva hasta llegar a la perforación del material. Esto se comprobó experimentalmente, por la tendencia del aumento de la permeabilidad al CO₂ a través del polietileno tratado en atmósferas gaseosas tales como : oxígeno, aire, etc, por descargas eléctricas encima de 10 Ky.

También se observó disminución de permeabilidad, cuando el polietileno y polipropileno fueron tratados en atmósfera de amoníaco, esta variación de permeabilidad puede atribuirse a la formación de enlaces hidrógenos de los grupos a $\text{m}\text{i}\text{n}\text{as}$

($\text{C} - \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$) que pueden facilitar a la capa superficial del polímero a recristalizarse [71], como sabemos sólo las fracciones amorfas del polímero toman parte del fenómeno de transporte, en este caso si la superficie del polímero se recristaliza, la fracción amorfa disminuye y en consecuencia la permeabilidad disminuye. Esta disminución de permeabilidad también puede atribuirse a la formación de puentes de nitrógeno, que se caracteriza por adsorber el anhídrido carbónico.

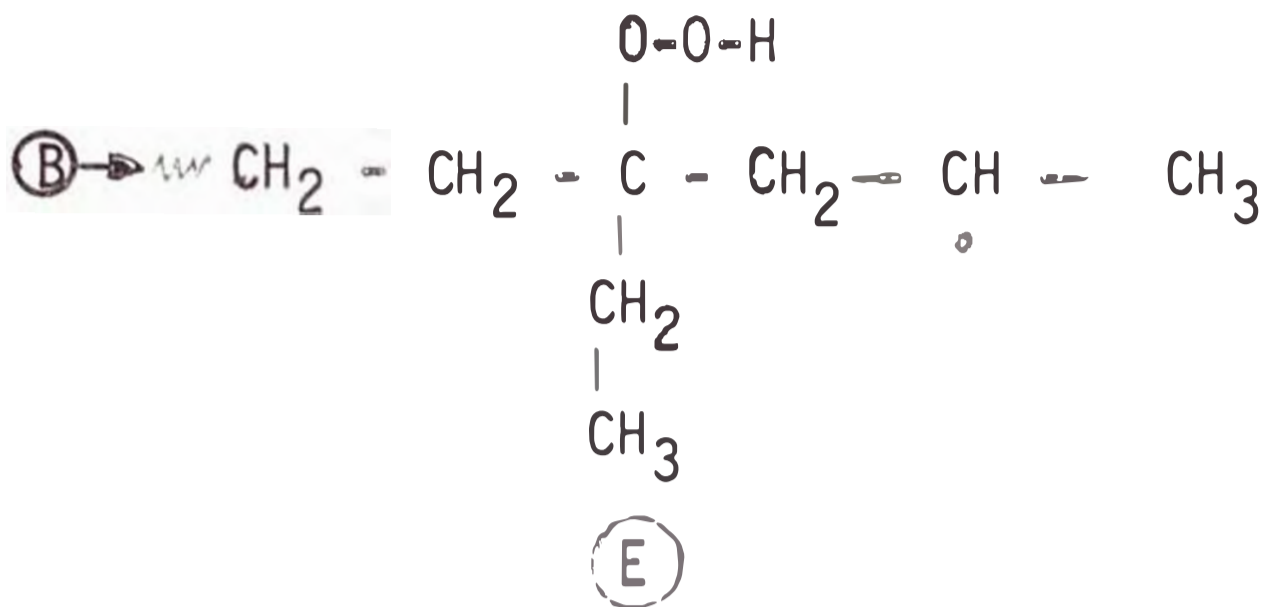
4.- Mecanismo Degradativo y Agregativo [71].

Una explicación detallada de estos procesos es compleja, pero un ejemplo de fáctica comprensión es el caso del polietileno, que sufre varios cambios degradativos y agregativos, cuando es sometido a temperaturas altas y a la acción de la luz ultravioleta en presencia o ausencia de oxígeno.

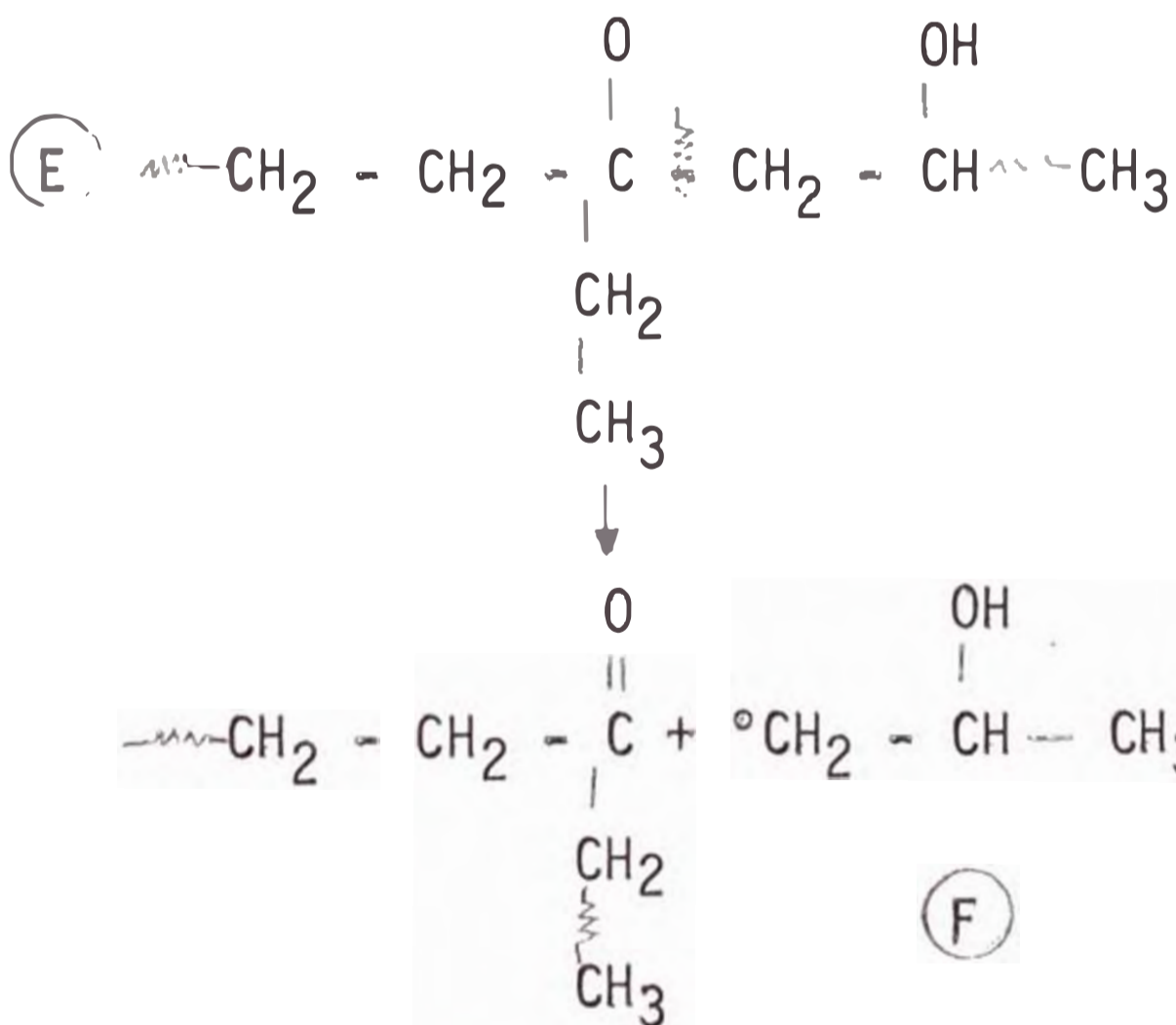
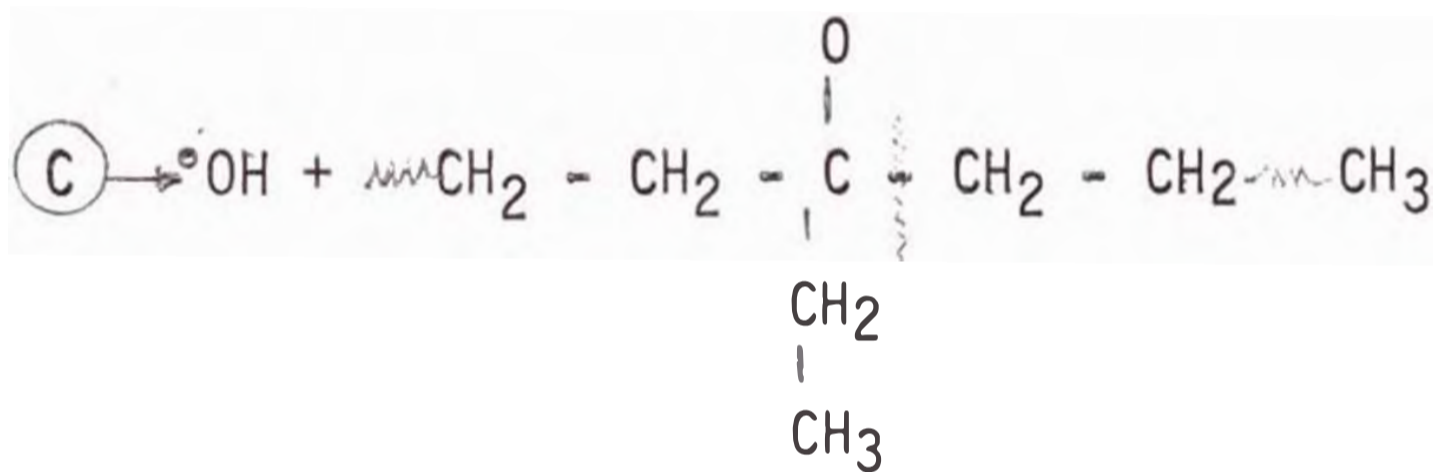
Los cambios degradativos se producen por ruptura de las cadenas, produciéndose segmentos moleculares pequeños, mientras que los cambios agregativos ocurren por procesos de interacciones de cadenas, produciéndose uniones de ramificaciones moleculares. En polietileno estos dos cambios opuestos, probablemente se producen simultáneamente, cuando la membrana es sometida a temperaturas altas (acción de una llama, por una descarga eléctrica, etc) o por la acción de la luz ultravioleta; la presencia de oxígeno como veremos a continuación juega un rol importante. También estos procesos son autocatalizados y dependen notablemente de la naturaleza de los constituyentes del polímero.

El mecanismo por el cual se produce la degradación del polietileno y otros polímeros provenientes de olefinas son conocidos. En la degradación termal, primero se forman radicales libres, el mecanismo exacto de la iniciación de los radicales libres no se conoce al detalle, pero no es difícil de visualizarlo. En polietileno por ejemplo una pequeña concentración de $\text{>C} = \text{C}<$, dará lugar a la formación de algunos hidroperóxidos ($-\text{OOH}$) y estos grupos pueden dar lugar a la iniciación de radicales libres. Posteriormente de la iniciación de los radicales li

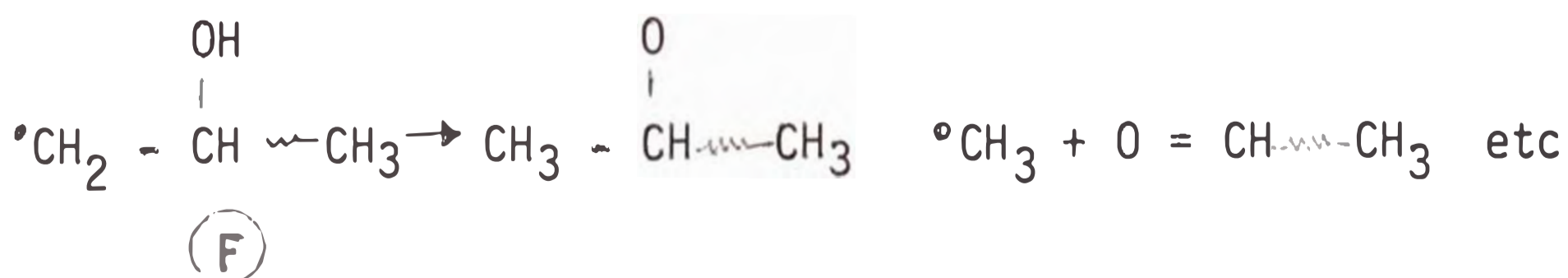
Alternativamente, el radical libre peróxido tal como B puede ser establecido por una reacción intramolecular para formar un radical libre de hidroperóxido (E).



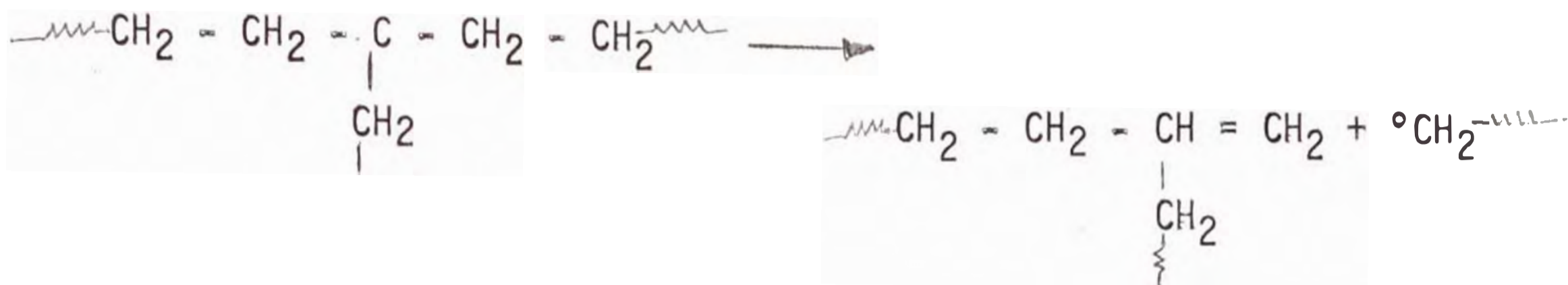
Zero.- Los hidroperóxidos con estructuras tales como (C) y (E) son completamente inestables y se descomponen a causa de la ruptura del enlace peróxido, la cadena se divide y da lugar a la formación de otros radicales libres y a productos estables de bajo peso molecular.



Este proceso puede conducir a otras degradaciones tales como :



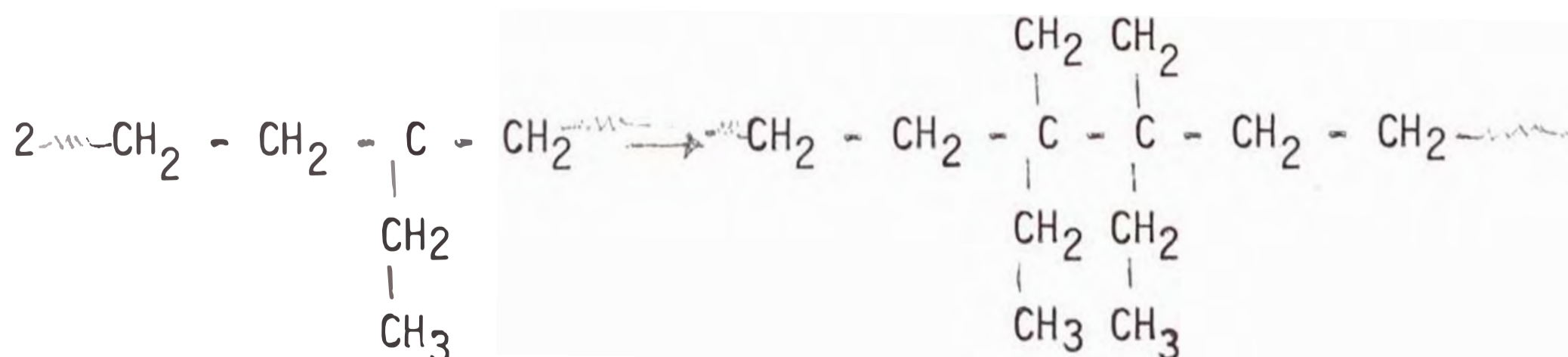
Otro mecanismo por el cual la degradación puede ocurrir y cuyo proceso no requiere de oxígeno es el siguiente:



Estos dos mecanismos que conducen a la degradación de las poliolefinas, dependen de las condiciones de tratamiento y de la estructura del polímero. El tamaño de los fragmentos que resultan de cada proceso dependen también de las condiciones, sobre las cuales se realiza la degradación y de la extensión de ramificación del polímero.

Con respecto al primer mecanismo, gracias a los estudios profundos de [72], podemos decir que la degradación por efecto térmico en presencia de oxígeno se produce y los productos resultantes contienen grupos carbonilos, mientras que la degradación por la acción de la luz ultravioleta se produce mediante el segundo mecanismo, que conduce a un aumento de dobles enlaces.

El efecto térmico no provoca solamente la degradación del polímero, sino que se ha comprobado que conduce a un aumento considerable de la viscosidad cerca del punto de fusión. Esto sugiere que hay un acompañamiento agregativo, que se produce por la unión cruzada (en tres dimensiones) de las moléculas para dar como resultado, otras moléculas de alto peso molecular. La unión puede ser el resultado de combinaciones intermoleculares de dos radicales o de la adición de un radical libre a un grupo residual de doble enlace. De esta manera tenemos :



C5. Interpretaciones Generales

Los dos casos muy distintos, aumento y disminución de las fuerzas adhesivas y permeabilidad en las membranas polímeras tratadas por descargas eléctricas, indica que la atmósfera de la descarga juega un rol determinante : tanto en las modificaciones superficiales (energía de adhesión, enlaces Químicos, etc) como en la estructura profunda del material.

Así, un aumento de la porosidad significa una degradación del polímero, es decir que hay rupturas de los enlaces Químicos, el cual produce aumento de los espacios intermoleculares. Este fenómeno se comprobó mediante los tratamientos por descarga continua positiva en aire y en descarga positiva y negativa en oxígeno, estos tratamientos producen oxidación o fijación de grupos carbonilos en la superficie del material que favorecen a las propiedades adhesivas; algunos de estos grupos tales como los hidroperóxidos pueden dar lugar a la formación de radicales libres y éstos pueden iniciar y conducir la degradación hasta perforar el material. La degradación del polímero también puede producirse por la difusión de iones y cargas eléctricas.

En el caso del amoníaco la disminución de la permeabilidad al gas carbónico en el polietileno y polipropileno tiene una explicación diferente, ya que en este tratamiento se produce dos efectos complementarios.

Primero : un mecanismo de oxidación superficial debido a la presencia del oxígeno disuelto en el polímero y del oxígeno presente en el amoníaco como impureza.

Segundo : un mecanismo de fijación de Nitrógeno en la superficie del polímero (aparición de grupos aminos - C - N $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$)

Los análisis ESCA de las superficies tratados por descargas positivas y negativas en atmósfera de amoníaco ponen en evidencia la fijación del oxígeno y del nitrógeno, a continuación presentamos los resultados ESCA, que corresponde al tra-

tamiento en descarga positiva, durante 170 minutos, del polietileno y en atmósfera de amoníaco.

$$N/C = 27 \times 10^{-3}$$

$$O/C = 26.7 \times 10^{-2}$$

Este resultado es una medida promedia, integrada sobre una área rectangular, mientras que el tratamiento se realizó solamente sobre un disco superficial de diámetro inferior a la analizada por ESCA.

El segundo mecanismo explica la disminución de la permeabilidad al gas carbónico, debido a que los grupos aminos tienden adsorber al CO_2 . También puede explicarse esta disminución por la posible formación de puentes de nitrógeno, formación de una película impermeable en la superficie tratada y por la variación de la polaridad superficial. Ciertos autores atribuyen que la disminución de permeabilidad es consecuencia del aumento del peso molecular superficial (fenómeno de agregación), esta posibilidad no ha sido verificado en nuestro estudio.

Teniendo en cuenta que el tratamiento solamente se efectúa de manera muy importante sobre las cinco primeras capas moleculares de la superficie, es evidente que en el caso del amoníaco, la modificación superficial es particularmente importante para provocar tal variación de permeabilidad (reducción a la mitad del valor inicial).

La distancia de los electrodos resulta también ser un parámetro importante en este tipo de tratamiento, ya que si estos electrodos están muy distantes los efectos del tratamiento disminuyen notablemente, pero si por el contrario están muy cercanas perfora inmediatamente al material, entonces esta distancia debe ser elegida de acuerdo a la estructura, naturaleza del polímero, intensidad de corriente y voltaje aplicado. Los otros parámetros tales como : intensidad de corriente, tiempo de tratamiento, voltaje también son importantes pero, en menor grado. En caso necesario se presenta una descripción detallada de todos los pará

metros que deben considerarse en este tipo de tratamiento en la sección A3 del Cap. II.

Los tratamientos Químicos producen fácilmente oxidaciones superficiales sin producir variación de la permeabilidad, pero no son recomendables por la facilidad que contaminan el polímero y por el tiempo prolongado que se necesita. En el tratamiento con permanganato de potasio, los análisis ESCA indican que la fijación del oxígeno se hace bajo la forma de MnO_2 y no sobre la forma de carbonilos. Diremos finalmente que el tratamiento por descarga eléctrica se impone sobre el tratamiento Químico por su rapidéz y no contaminación del polímero.

C6.- Conclusión General

Nuestro trabajo ha permitido elaborar una técnica de medir la permeabilidad a los gases en membranas polímeras. Esta técnica de medida asociada a la técnica ESCA y a la medida del ángulo de contacto permite medir las modificaciones de textura de los polímeros, cuando éstos son sometidos a una descarga eléctrica.

La permeabilidad al gas carbónico aumentó en los polímeros tratados por descargas eléctricas en atmósferas de aire, oxígeno e hidrocarburos halogenados, pero disminuyó en atmósferas de amoníaco.

La energía de adhesión aumentó gracias a la incorporación de grupos polares en las superficies polímeras, cuando el tratamiento se realizó en atmósfera de aire, oxígeno, hidrocarburos de cloro y amoníaco, pero el tratamiento en atmósferas de hidrocarburos de fluor presentó efectos contrarios, es decir la energía de adhesión disminuyó.

Aparentemente el tratamiento de membranas polímeras en atmósferas de hidrocarburos halogenados de fluor ha dado resultados negativos, debido a que la energía de adhesión disminuye y la permeabilidad al gas carbónico aumenta, sin embargo este tratamiento tiene aplicación industrial. Telas y cueros [73] son tratados por descargas eléctricas de tipo corona en atmósferas de fluor para conferirles propiedades impermeables a los líquidos, resistencia a la suciedad y permeables a los gases para que puedan ventilarse. El fluor proporciona a la superficie tratada una tensión superficial suficientemente débil para que ningún líquido pueda mojarlo. De igual manera el fluor vuelve impermeable al papel, especialmente a las materias grasas.

A nivel científico e industrial es muy importante haber encontrado una técnica para modificar las propiedades superficiales de los polímeros, fijando de una manera fácil y rápida nuevos elementos o grupos Químicos en las superficies trata-

das. De esta fijación podemos aprovechar para fijar otros elementos mediante la misma técnica u otras.

Este trabajo debe continuarse con un análisis por espectroscopía de masa de los productos de la descarga (atmósfera gaseosa ionizada), con la finalidad de comprender mejor las modificaciones superficiales y los mecanismos de la degradación del polímero.
