

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



**MODIFICACION SUPERFICIAL DE POLIETILENO
TEREFTALATO (PET) MEDIANTE TRATAMIENTO CON
PLASMA Y SU IMPACTO EN LA ADHESION CON POLIVINIL
BUTIRAL (PVB)**

Tesis para obtener el grado académico de Maestra en Ingeniería y
Ciencia de los Materiales que presenta:

Katherine del Rosario Tofeño Herrera

Asesor:

Rolf Grieseler

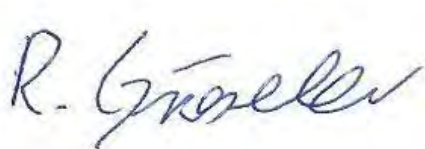
Lima, 2025

Informe de Similitud

Yo, Rolf Grieseler, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulada “**Modificación superficial de Polietileno tereftalato via aplicación de plasma y su impacto en la adhesión con Polivinil butiral**”, de la autora Katherine Del Rosario Tofeño Herrera, código PUCP: 20204958, alumna de la Maestría en Ingeniería y Ciencia de los Materiales, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 9%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 29/10/2025.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lima, 29 de octubre de 2025.

Grieseler, Rolf	
CE: 001660902	 Firma
ORCID: 0000-0001-5307-7755	

RESUMEN

El polietileno tereftalato (PET) es ampliamente utilizado como componente estructural en vidrios laminados funcionales empleados en la industria automotriz y arquitectónica, donde cumple un rol clave en la integración de tecnologías como dispositivos de cristal líquido disperso en polímero (PDLC) o dispositivos de partículas suspendidas (SPD). Estas películas funcionales permiten el control de transmisión de luz, privacidad o visualización activa, sin comprometer la seguridad estructural del laminado. Sin embargo, la eficacia del ensamblaje multicapa depende críticamente de la adhesión entre el PET y el polímero adhesivo intermedio, comúnmente el polivinil butiral (PVB).

Debido a la naturaleza químicamente inerte del PET y su baja energía superficial, se requiere una modificación superficial que facilite la interacción con el PVB, sin alterar las propiedades ópticas ni recurrir a tratamientos químicos invasivos.

En este contexto, la presente investigación explora la modificación superficial de láminas de PET aisladas de películas PDLC y SPD mediante tratamiento con plasma de baja presión, utilizando gases reactivos como oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y argón (Ar). La selección de estas películas funcionales responde a su relevancia tecnológica y al interés por mejorar su compatibilidad con PVB en procesos de laminado industrial. Para el estudio, se extrajo específicamente la capa de PET que entra en contacto directo con el PVB, con el objetivo de evaluar su respuesta al tratamiento plasmático y su potencial mejora en la adherencia.

Se aplicaron tratamientos bajo condiciones controladas de potencia, presión y tiempo en una cámara de plasma de corriente continua (DC), y se analizaron los efectos inducidos mediante técnicas de caracterización superficial. La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió observar modificaciones topográficas; la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía Raman evidenciaron la incorporación de nuevos grupos funcionales; mientras que las mediciones de ángulo de contacto indicaron un incremento en la energía superficial. El plasma de oxígeno mostró una mayor eficiencia en la funcionalización polar, seguido por el de nitrógeno y, finalmente, el de argón, cuya acción predominó en la limpieza física por sputtering.

Los resultados obtenidos demuestran que el tratamiento con plasma permite modificar de manera efectiva la superficie del PET proveniente de películas funcionales, potenciando su capacidad de adherencia al PVB. Este hallazgo resulta de gran relevancia para la industria de vidrios laminados inteligentes, al proporcionar una alternativa tecnológica viable para mejorar la integridad interfacial sin recurrir a primers químicos o adhesivos adicionales.



*Dedicado a:
A mi familia: María elena, Manuel y Manolito;
a mi compañero de vida Jose y a mi compañero
de 4 patas Roko por su apoyo incondicional e
impulso constante.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor Dr. Rolf Grieseler, por la confianza brindada y por su valiosa guía en el desarrollo de esta tesis. A Carlos Romero y Zully Calderon, por su tiempo, sugerencia y apoyo a lo largo del desarrollo práctico de esta investigación

Gracias al Elvira y el centro de caracterización de materiales (CAM-PUCP), por permitir el uso de los equipos de caracterización.

Así como a Katherine Jamanca, Elvira, Fabiola y Samik por su buena disposición para responder mis preguntas y brindarme su apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación.



INDICE GENERAL

Informe de Similitud	2
RESUMEN.....	3
AGRADECIMIENTOS	5
INDICE GENERAL	6
INDICE DE TABLAS.....	9
INDICE DE FIGURAS.....	10
1 CAPITULO I: Introducción.....	13
1.1 Planteamiento del problema.....	13
1.2 Justificación de la investigación	13
1.3 Objetivos	14
1.3.1 Objetivo general.....	14
1.3.2 Objetivos específicos	14
1.4 Alcances y limitaciones	15
1.4.1 Alcances.....	15
1.4.2 Limitaciones.....	15
2 CAPITULO II Fundamentos teóricos	16
2.1 Introducción general del capítulo.....	16
2.4 Polímeros involucrados.....	16
2.4.1 Polietileno Tereftalato (PET)	16
2.4.2 Polivinil Butiral (PVB)	20
2.4.3 Interacción entre PET y PVB.....	24
2.4.4 Adhesión: teorías y conceptos fundamentales	25
2.4.5 Fundamentos del tratamiento con plasma.....	26
2.4.6 Gases comúnmente usados en plasma aplicado a PET	31
2.4.7 Mecanismos de modificación superficial del PET inducidos por plasma	35
2.4.8 Técnicas de caracterización superficial	37
2.4.9 Antecedentes y estudios previos relevantes	39
2.4.10 Consideraciones finales del capítulo.....	40
3 CAPITULO III METODOLOGIA	42
3.1 Descripción general del enfoque experimental.....	42
3.2 Materiales.....	44
3.2.2 Gases empleados para el tratamiento.....	47

3.3 Preparación de muestras	47
3.3.1 Corte y preparación inicial de las muestras	48
3.3.2 Limpieza previa: tipo de solventes, ultrasonido, secado.....	48
3.4 Tratamiento superficial por plasma.....	52
3.4.1.1 Configuración eléctrica del Sistema	52
3.4.1.2 Características del plasma.....	53
3.4.3 Parámetros comunes para todos los gases	55
3.4.4 Justificación basada en literatura	55
3.5 Caracterización superficial.....	56
3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	56
3.5.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.5.3 Espectroscopía Raman	58
3.5.4 Medición del ángulo de contacto	59
3.6 Ensayo de adhesión.....	60
3.6.1.1 Tipo de prueba utilizada ASTM D903	60
3.6.1.2 Preparación de probetas	60
3.6.1.3 Parámetros del ensayo.....	62
3.6.1.4 Numero de mediciones por muestra	62
3.7 Análisis de datos	63
4 CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION	65
4.1 Resultados por microscopia electrónica de barrido (SEM)	65
4.1.1 Análisis morfológico PET tipo A.....	65
4.1.2 Análisis morfológico PET tipo B.....	70
4.1.3 Análisis morfológico PET C	74
4.1.4 Comparación global del análisis SEM.....	78
4.2 Resultados espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	80
4.2.1.1 Análisis espectroscópico PET tipo A	80
4.2.1.2 Análisis espectroscópico PET tipo B	81
4.2.1.3 Análisis espectroscópico PET tipo C	82
4.2.1.4 Comparación global entre tratamientos de plasma en los tres tipos de PET	84
4.3 Resultados por espectroscopia Raman.....	86
4.3.1 Análisis espectroscópico PET tipo A	86
4.3.2 Análisis espectroscópico PET tipo B.....	89

4.3.3	Análisis espectroscópico PET tipo C	91
4.3.4	Comparación global de los espectros Raman de los PET tipo A,B y C con diferentes tratamientos de plasma.....	93
4.4	Resultados ángulo de contacto.....	96
4.4.1.1	PET tipo A.....	96
4.4.1.2	PET tipo B.....	97
4.4.1.3	PET tipo C.....	97
4.4.1.4	Comparación global de ángulo de contacto	99
4.5	Resultados de ensayo de adhesión ASTM D903	100
4.5.1	Descripción general de análisis.....	100
4.5.2	Resultados obtenidos	100
4.5.3	Análisis grafico	105
4.5.4	Observaciones sobre el tipo de fallo	106
4.5.5	Discusión preliminar.....	106
5	CAPITULO V Discusión y conclusiones generales	108
5.1	Discusión general de resultados.....	108
5.1.3.1	Inclusión de referencias a papers clave.....	115
5.1.4	Implicancias para aplicaciones prácticas	115
5.1.5	Limitaciones del estudio	117
5.1.6	Recomendaciones para trabajos futuros.....	118
5.1.7	Conclusiones finales	120
6	Bibliografía	122

INDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Propiedades térmicas, ópticas y superficiales típicas del PET. Datos recopilados de diversas fuentes (Mittal, 2004; Baniya et al., 2020; Dai et al., 2006; Kuo et al., 2020)	16
Tabla 3-1 Resumen de los tipos de PET evaluados en este estudio, incluyendo su proveedor comercial, tecnología funcional de origen, aplicación estimada y espesor total. Esta información fue recopilada de fuentes oficiales de los fabricantes y referencias técnicas disponibles, dado que no se dispone de fichas técnicas completas (TDS) para las muestras.	42
Tabla 3-2 Descripción de los gases utilizados en los tratamientos de plasma aplicados sobre láminas de PET, indicando su fórmula, pureza, tipo de función en el tratamiento superficial y proveedor correspondiente.	43
Tabla 3-3 Secuencia del procedimiento experimental aplicado a las láminas de PET previo al análisis, incluyendo corte, separación, limpieza, colocación en la cámara de plasma y tratamiento superficial.....	45
Tabla 3-4 Cantidad de muestras para prueba de ángulo de contacto.	47
Tabla 3-5 Parámetros eléctricos del tratamiento por plasma según tipo de gas.	50
Tabla 3-6. Parámetros operativos del ensayo de pelado a 180 ° (ASTM D903)	56
Tabla 3-7 Secuencia de preparación de probetas para ensayo de pelado tipo ASTM D903	57
Tabla 3-8 Número de probetas y réplicas por tratamiento de plasma en el ensayo de pelado.	58
Tabla 4-1 1Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET A observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x y 50,000x.	63
Tabla 4-2 Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET B observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x y 50,000x.	67
Tabla 4-3 Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET C observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x.	71
Tabla 4-4 Valores de ángulo de contacto (°) obtenidos para los tres tipos de PET tratados con plasma	94
Tabla 4-5 Fuerza de pelado (N/mm) para cada muestra de PET según tratamiento	100
Tabla 5-1 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET A.	103
Tabla 5-2 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET B.	103
Tabla 5-3 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET C.	104

INDICE DE FIGURAS

Figure 2-1 Unidad repetitiva del PET derivada del ácido tereftálico y etilenglicol. Fuente: adaptado de Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review (2024, MDPI).	14
Figure 2-2 Estructura química esquemática del polivinil butiral (PVB). Adaptado de [Rashid et al., 2023].	18
Figure 2-3 Esquema de un vidrio laminado típico (automotriz o arquitectónico), mostrando las capas de vidrio unidas por una interlámina de PVB. Adaptado de Kuraray – Trosifol® Interlayer Solutions (2023).	20
Figure 2-4 Representación esquemática de una cámara de plasma de baja presión (glow discharge), hacia la superficie de un sustrato de polímero. Destaca especies reactivas como electrones, iones, átomos excitados y fotones UV. Adaptado de Plasma Systems AST Product	25
Figure 2-5 Esquema de activación de superficie por plasma de oxígeno, mostrando cómo especies reactivas (O_2^+ , $O\bullet$) inciden sobre el polímero para inducir funcionalización química-física. Fuente: Henniker Plasma	28
Figure 2-6 Infografía de (Diener, n.d.) ilustrando diferentes efectos del plasma: limpieza, activación, grabado y deposición. Útil para ejemplificar las posibles aplicaciones en tu sistema PET-PVB.....	33
Figure 3-1 Estructura típica de una película inteligente PDLC y SPD	42
Figure 3-2 Esquema eléctrico del sistema de descarga de plasma atmosférico empleado en el tratamiento superficial de las muestras de PET. Se muestra la conexión de la fuente de voltaje con el conjunto de resistencias en serie, la campana de descarga donde se ubica la muestra (cátodo) y el circuito de medición que incluye un voltímetro para registrar la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, y un amperímetro para monitorear la corriente circulante.	49
Figure 3-3 Lectura del vacuómetro durante el tratamiento con plasma, indicando una presión de trabajo aproximada de 5×10^{-2} mbar.	50
Figure 3-4 Vista esquemática en corte transversal del sándwich empleado para los ensayos de adhesión PET-PVB	56
Figure 4-1 Imágenes SEM de la superficie del PET tipo C obtenidas a 10 000 aumentos mediante un detector LFD operando a 20.00 kV. Se presentan las siguientes condiciones de tratamiento: (a) muestra sin tratamiento con plasma, (b) muestra tratada con plasma de aire (principalmente oxígeno), (c) muestra tratada con plasma de nitrógeno y (d) muestra tratada con plasma de argón	61
Figure 4-2 Imágenes SEM de la superficie del PET A a 50 000 aumentos mediante un detector LFD operando a 20.00 kV. Se presentan las siguientes condiciones de tratamiento: (a) muestra sin tratamiento con plasma, (b) muestra tratada con plasma de aire (principalmente oxígeno), (c) muestra tratada con plasma de nitrógeno y (d) muestra tratada con plasma de argón	62
Figure 4-3 Imágenes SEM de la superficie del PET B a 10,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente oxígeno (O_2)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N_2), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Detector LFD, 20.00 kV.	66

Figure 4-4 Imágenes SEM de la superficie del PET B obtenidas a 50,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente oxígeno (O ₂)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N ₂), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Todas las imágenes fueron tomadas con un detector LFD a 20.00 kV.	66
Figure 4-5 Imágenes SEM de la superficie del PET C a 10,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente de oxígeno (O ₂)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N ₂), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Las imágenes fueron adquiridas con un detector LFD a 20.00 kV.	70
Figure 4-6 Imágenes SEM de la superficie del PET tipo C (SPD) obtenidas a 50,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (Principalmente de oxígeno (O ₂)), (c) tratado con plasma de Nitrogeno (N ₂), (d) tratado con plasma de Argon (Ar).	71
Figure 4-7 Espectros FTIR del PET tipo A sin tratamiento y tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón. Se observan las bandas características del PET, como los estiramientos del grupo carbonilo (1716 cm ⁻¹), C–O–C (1244 y 1097 cm ⁻¹) y deformaciones aromáticas (723 cm ⁻¹).	76
Figure 4-8 Espectros FTIR del PET tipo B sin tratamiento y tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón. Se observa que el tratamiento con plasma de oxígeno genera un aumento generalizado en la intensidad del espectro, tanto en la línea base como en picos representativos, como el de 2968 cm ⁻¹ .* La curva del PET con plasma de aire presenta un nivel de línea base más alto debido a diferencias de camino óptico efectivo (contacto ATR) y a mayor dispersión por la micro rugosidad inducida por el plasma, lo que eleva de forma global la señal. Para comparar, se analizan posiciones e intensidades relativas de bandas más que el offset absoluto de la base.	77
Figure 4-9 Espectros FTIR del PET tipo C sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno, nitrógeno y argón. El tratamiento con plasma de aire no generó un incremento claro en la intensidad de las bandas, y de hecho se observa una ligera reducción en picos relevantes como 1713 y 1246 cm ⁻¹ . Este comportamiento puede asociarse a una oxidación leve o a una ablación superficial, sin introducción significativa de nuevos grupos funcionales detectables por FTIR. Los tratamientos con nitrógeno y argón no produjeron modificaciones espectrales apreciables, manteniéndose muy similares al PET sin tratamiento.	78
Figure 4-10 Comparación de espectros Raman del PET A sin tratamiento, tratado con plasma de aire y plasma de argón. Se observan aumentos marcados en la intensidad de bandas asociadas a grupos funcionales como C=O (1725 cm ⁻¹) y C=C (1614 cm ⁻¹) tras el tratamiento con oxígeno, indicando una mayor funcionalización superficial.	82
Figure 4-11 Comparación de espectros Raman del PET tipo B. Se muestran los espectros correspondientes a la muestra sin tratamiento (negro), tratada con plasma de aire (rojo), tratado con plasma de nitrógeno (verde) y tratada con plasma de argón (azul). Se observa una mejora en los picos característicos tras el tratamiento con oxígeno, mientras que el espectro del tratamiento con argón muestra una intensidad general elevada atribuida a posibles diferencias en la medición.	86
Figure 4-12 Figura Comparación de espectros Raman del PET tipo C. Se presentan los espectros correspondientes a la muestra sin tratamiento (negro), tratada con plasma de aire (rojo) y tratada con plasma de argón (verde). Se observa una mayor intensidad relativa en los picos característicos	

del PET para las muestras sin tratamiento y tratadas con aire, mientras que el tratamiento con argón muestra una señal con fondo elevado atribuible a efectos físicos.	88
Figure 4-13 Ángulos de contacto obtenidos para los tres tipos de PET (A, B y C) en condición sin tratamiento y tras la aplicación de plasma de aire, nitrógeno y argón.	94
Figure 4-14 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C sin tratamiento de plasma. Se observa una adhesión deficiente, con fuerzas de pelado bajas (<35 N) y alta irregularidad en las curvas, lo que indica una interacción interfacial débil entre el PET y el PVB. Este comportamiento resalta la necesidad de modificar superficialmente el PET para mejorar la adhesión.	96
Figure 4-15 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C tratadas con plasma de Argon.. Se observa un incremento moderado en la fuerza de pelado respecto a las muestras sin tratamiento, especialmente en los tipos C y L. No obstante, las curvas presentan variaciones abruptas y menor estabilidad, lo que sugiere una mejora parcial atribuida principalmente a efectos físicos como limpieza superficial o sputtering, sin una funcionalización química significativa.	97
Figure 4-16 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A,B y C tratadas con plasma de nitrógeno. Se observa una mejora considerable en la fuerza de pelado respecto a las muestras sin tratamiento, particularmente en el PET tipo A, que alcanza valores superiores a 60 N. Las curvas presentan una zona de pelado más estable y continua, atribuible a la introducción de grupos funcionales nitrogenados que favorecen la adhesión química con el PVB.	98
Figure 4-17 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C tratadas con plasma de aire. Se evidencia la mayor fuerza de pelado sostenida, especialmente en el PET tipo A, con valores cercanos a 70–80 N y una curva altamente estable. Este comportamiento confirma una excelente funcionalización superficial inducida por el plasma de aire, lo que favorece la adhesión química entre el PET y el PVB.	99
Figure 4-18 Fuerza de pelado (N/mm) medida según el método ASTM D903 para láminas de PET tipo A, B y C laminadas con PVB, luego de ser sometidas a diferentes tratamientos de superficie por plasma (aire, nitrógeno, argón) y sin tratamiento.	100
Figure 5-1 Mapa de calor - FTIR (aumento de grupos polares) ara PET A, B y C bajo Control, Aire (O ₂), N ₂ y Ar.	105
Figure 5-2 Matriz Raman con codificación por color para presencia de carbonilos y grupos nitrogenados.	105
Figure 5-3 Resultados cuantitativos PET A (Barras duales: ángulo de contacto y fuerza de pelado)	106
Figure 5-4 Resultados cuantitativos PET B (Barras duales: angulo de contacto y fuerza de pelado)	106
Figure 5-5 Resultados cuantitativos PET C (Barras duales: ángulo de contacto y fuerza de pelado)	107
Figure 5-6 Panel esquemático de cambios morfológicos más relevantes por gas (rugosidad, homogeneidad, microestructuras).	107

1 CAPITULO I: Introducción

1.1 Planteamiento del problema

En las últimas décadas, el uso del polietileno tereftalato (PET) como componente estructural en sistemas laminados ha cobrado relevancia en industrias como la automotriz, la arquitectura y la seguridad, gracias a sus destacadas propiedades ópticas, mecánicas y de barrera. En particular, su incorporación como capa funcional en vidrios laminados permite integrar tecnologías avanzadas como control solar, filtrado UV o elementos interactivos sin comprometer la integridad del sistema (Baniya et al., 2020; Kuo et al., 2020; Schuster, 2022).

No obstante, una de las principales limitaciones del PET en estas aplicaciones radica en su baja energía superficial, producto de su estructura química inherentemente inerte. Esta condición dificulta una adhesión efectiva con polímeros intermedios como el polivinil butiral (PVB), ampliamente utilizado como capa adherente en configuraciones laminadas.

La adhesión insuficiente entre el PET y el PVB puede comprometer la durabilidad, la uniformidad visual y el desempeño mecánico del laminado, particularmente bajo condiciones exigentes de temperatura, humedad o esfuerzos dinámicos.

Una alternativa prometedora para resolver esta limitación es el tratamiento superficial con plasma, el cual permite modificar la superficie del polímero sin alterar sus propiedades volumétricas. El uso de diferentes gases durante este tratamiento como oxígeno, argón o nitrógeno puede inducir mecanismos diversos de modificación superficial: desde la incorporación de grupos funcionales polares hasta cambios físicos como limpieza por ablación o aumento de rugosidad. Sin embargo, la información técnica comparativa sobre cómo estos gases modifican la superficie del PET y su interacción posterior con el PVB es aún limitada.

Esta problemática justifica la necesidad de una investigación sistemática que permita establecer la relación entre el tipo de tratamiento con plasma y el desempeño adhesivo del sistema PET–PVB, con el fin de optimizar los procesos de laminado y mejorar la funcionalidad, seguridad y durabilidad del producto final.

1.2 Justificación de la investigación

En la industria de los vidrios laminados, particularmente en el sector automotriz, el polietileno tereftalato (PET) ha adquirido un rol relevante como sustrato para integrar capas funcionales que aportan nuevas capacidades al vidrio, sin comprometer sus propiedades ópticas ni mecánicas. Estas configuraciones permiten la incorporación de tecnologías especializadas que requieren estabilidad estructural, transparencia y compatibilidad en sistemas multicapa. Sin embargo, una de las principales barreras técnicas para el uso efectivo del PET es su escasa reactividad superficial, lo que dificulta la adhesión con materiales intermedios como el polivinil butiral (PVB). Esta incompatibilidad puede reducir la vida útil del laminado, afectar su apariencia estética y comprometer su integridad frente a condiciones mecánicas o ambientales exigentes.

El tratamiento con plasma de baja presión ha surgido como una alternativa tecnológica eficiente y ambientalmente amigable para mejorar la superficie del PET. Según el tipo de gas utilizado durante el tratamiento oxígeno, argón o nitrógeno, es posible inducir mecanismos químicos o físicos que modifican la energía superficial del polímero y mejoran su capacidad de interacción con el PVB.

A pesar de su potencial, la literatura técnica ofrece escasos estudios comparativos que analicen en detalle cómo cada tipo de plasma impacta la superficie del PET y su adhesión posterior. En este contexto, la presente investigación busca cerrar dicha brecha mediante una evaluación sistemática de los efectos inducidos por cada gas, utilizando técnicas complementarias de caracterización superficial como FTIR, SEM y espectroscopía Raman. Además, se incorpora la medición del ángulo de contacto como parámetro indirecto para evaluar la mojabilidad y predecir la adhesión.

Este enfoque permitirá establecer relaciones cuantitativas entre los mecanismos de modificación superficial y el desempeño esperado del laminado. Asimismo, responde a una necesidad técnica observada en la experiencia profesional de la autora, donde se aplicaron tratamientos con plasma sobre PET con mejoras prácticas en la adhesión, aunque sin validación científica mediante análisis de superficie. Por tanto, esta tesis busca aportar un sustento técnico riguroso que contribuya a la optimización de procesos de laminado en aplicaciones que demandan soluciones multifuncionales, confiables y sostenibles desde el punto de vista de la ingeniería de materiales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Evaluar el efecto del tratamiento con plasma utilizando diferentes gases (aire, argón y nitrógeno) sobre la superficie del polietileno tereftalato (PET), y su posible impacto en la adhesión con el polivinil butiral (PVB) en aplicaciones de laminado.

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las modificaciones superficiales inducidas por el plasma en láminas de PET, empleando técnicas de análisis como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman.
- Medir el ángulo de contacto en las diferentes muestras de PET tratadas con plasma, con el fin de analizar indirectamente los cambios en sus propiedades superficiales, particularmente su capacidad de mojado.
- Analizar la correlación entre el tipo de gas utilizado, las modificaciones físico - químicas generadas en la superficie del PET y el potencial de adhesión con el PVB.
- Establecer criterios técnicos que contribuyan a optimizar procesos de laminado PET-PVB en función del tipo de tratamiento superficial aplicado.

1.4 Alcances y limitaciones

1.4.1 Alcances

Este estudio se enfoca en la evaluación del efecto de tratamientos con plasma de baja presión utilizando distintos gases (aire, argón y nitrógeno) sobre la superficie de láminas de polietileno tereftalato (PET), con el objetivo de determinar su impacto en la adhesión con polivinil butiral (PVB) en configuraciones tipo sándwich empleadas en vidrios laminados. La investigación contempla la aplicación de tratamientos con plasma bajo condiciones controladas de laboratorio y el uso de técnicas complementarias de caracterización superficial como espectroscopía FTIR, SEM y Raman. Asimismo, se incluye la medición del ángulo de contacto como indicador indirecto de la energía superficial, lo que permite inferir el potencial de adhesión.

El enfoque adoptado es comparativo, considerando tres tipos de PET y tres gases diferentes, con el fin de identificar relaciones entre el tipo de plasma aplicado, los cambios inducidos en la superficie del polímero y su compatibilidad con el PVB. La metodología empleada busca generar resultados reproducibles y útiles para futuras investigaciones o desarrollos industriales relacionados con procesos de laminado.

1.4.2 Limitaciones

Esta tesis se limita a un análisis de tipo exploratorio y comparativo, centrado exclusivamente en la modificación superficial del PET mediante plasma. No se incluyen evaluaciones funcionales a largo plazo, tales como ensayos de envejecimiento acelerado, resistencia térmica prolongada o pruebas de exposición ambiental del sistema laminado, principalmente debido a restricciones de equipamiento y tiempo experimental.

Asimismo, no se contemplan análisis económicos, proyecciones de escalamiento industrial ni comparación directa con otras técnicas de modificación superficial distintas al plasma (por ejemplo, descarga corona o tratamientos químicos), lo que restringe la posibilidad de contrastar la viabilidad relativa de cada enfoque.

La evaluación de adhesión se realizó mediante una combinación de indicadores indirectos (ángulo de contacto) y ensayos mecánicos normalizados de pelado (ASTM D903). Sin embargo, dichas pruebas se efectuaron bajo condiciones controladas de laboratorio y con un número limitado de réplicas, lo que restringe la extrapolación estadística y funcional hacia condiciones reales de servicio.

Finalmente, los resultados alcanzados corresponden a un nivel de madurez tecnológica intermedio Technology readiness level (TRL 4–5), en el cual la validación se circunscribe al entorno experimental de laboratorio. Esto implica que, si bien se demuestra la factibilidad técnica del tratamiento, aún no se aborda su extrapolación a escala industrial ni su integración en sistemas laminados sometidos a condiciones de uso prolongado o ambientales complejas.

2 CAPITULO II Fundamentos teóricos

2.1 Introducción general del capítulo

En esta sección se presenta el marco teórico necesario para comprender los mecanismos fisicoquímicos involucrados en la modificación superficial del polietileno tereftalato (PET) mediante tratamiento con plasma, y su impacto en la adhesión al polivinil butiral (PVB). Se incluyen conceptos fundamentales sobre los materiales estudiados, los tipos de adhesión en sistemas poliméricos, los efectos del plasma como herramienta de funcionalización superficial, así como un análisis de estudios previos relevantes. Este marco conceptual es indispensable para interpretar los resultados experimentales y establecer correlaciones entre el tipo de plasma aplicado, la modificación superficial inducida y el desempeño adhesivo obtenido.

2.2 Importancia del conocimiento teórico para interpretar resultados.

El tratamiento superficial de polímeros mediante plasma involucra fenómenos complejos de naturaleza fisicoquímica, cuya comprensión requiere una sólida base teórica. La interpretación de resultados obtenidos por técnicas como FTIR, SEM, Raman y ángulo de contacto depende del conocimiento detallado de los mecanismos de adhesión, la química de los grupos funcionales, y el comportamiento superficial del PET. Por ello, el presente capítulo busca establecer los fundamentos científicos que permitirán explicar de forma coherente las modificaciones observadas tras la aplicación de plasma, y su repercusión en la interacción del PET con el PVB.

2.3 Relación con el objetivo de la investigación.

El objetivo de esta investigación es evaluar el impacto del tratamiento con plasma (utilizando aire, nitrógeno y argón) sobre la superficie del PET y su adhesión al PVB. Para lograrlo, es fundamental comprender cómo actúan los diferentes tipos de plasma, qué grupos funcionales pueden inducirse, y cómo estas modificaciones se traducen en mejoras en mojabilidad o compatibilidad química. Este capítulo proporciona las bases teóricas necesarias para interpretar los resultados obtenidos experimentalmente y establecer correlaciones entre la modificación superficial y la adhesión lograda en configuraciones tipo sándwich utilizadas en vidrios laminados.

2.4 Polímeros involucrados

2.4.1 Polietileno Tereftalato (PET)

El polietileno tereftalato (PET) es un polímero termoplástico semicristalino perteneciente a la familia de los poliésteres aromáticos. Su estructura se compone de unidades repetitivas derivadas del ácido tereftálico y el etilenglicol, formando enlaces éster ($-\text{CO}-\text{O}-$) intercalados con anillos bencénicos. Esta disposición le otorga al material una combinación única de rigidez, resistencia

térmica y estabilidad dimensional, siendo ampliamente empleado en aplicaciones industriales que requieren transparencia, resistencia mecánica y propiedades de barrera.

A nivel estructural, el PET presenta dominios amorfos y cristalinos, cuya proporción depende del grado de orientación y del procesamiento térmico aplicado. Esta característica afecta directamente su comportamiento óptico, térmico y superficial. En estado amorfo, el PET es prácticamente transparente y presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) en el rango de 70–80 °C, mientras que su temperatura de fusión (T_m) se sitúa entre 250–260 °C, lo que le permite ser procesado por técnicas convencionales como extrusión o laminado térmico (Dai et al., 2006a)

Desde el punto de vista de adhesión, el PET presenta una desventaja crítica: su superficie es químicamente inerte. La orientación de los enlaces covalentes hacia el interior de la cadena polimérica deja expuesta una capa superficial dominada por interacciones tipo Van der Waals, lo que resulta en una baja energía superficial (~43 mN/m). Esta condición dificulta la formación de enlaces químicos o físicos con otros materiales polares como el polivinil butiral (PVB), afectando negativamente la adhesión en sistemas multicapa (Baniya et al., 2020; Mittal, 2004).

Por tanto, para mejorar la compatibilidad superficial del PET, es necesaria la implementación de tratamientos de activación como el tratamiento con plasma, que permiten modificar selectivamente la superficie sin comprometer las propiedades volumétricas del material. Estos tratamientos inducen grupos funcionales polares o alteran la topografía superficial, incrementando la energía libre de superficie y favoreciendo la interacción con polímeros como el PVB (J. Liu et al., 2023).

2.4.1.1 Estructura química del PET.

El polietileno tereftalato (PET) es un polímero lineal de condensación perteneciente a la familia de los poliésteres aromáticos. Su estructura química está compuesta por unidades repetitivas derivadas del ácido tereftálico ($C_6H_4(CO_2H)_2$) y el etilenglicol ($HO-CH_2-CH_2-OH$), que reaccionan mediante una reacción de esterificación o transesterificación, dando lugar a enlaces éster ($-CO-O-$) en cada unidad básica de la cadena polimérica. La unidad repetitiva del PET puede representarse como:

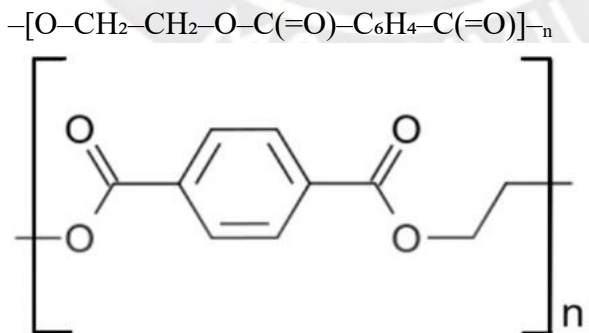


Figure 2-1 Unidad repetitiva del PET derivada del ácido tereftálico y

Esta arquitectura contiene grupos carbonilo (C=O) altamente polares, enlaces éster (C–O–C), y anillos aromáticos que aportan rigidez estructural. La alternancia entre segmentos flexibles alifáticos (de etilenglicol) y segmentos rígidos aromáticos (de ácido tereftálico) permite al PET exhibir un comportamiento semicristalino.

La cristalinidad del PET depende del procesamiento térmico y mecánico. Bajo condiciones de enfriamiento lento o estiramiento orientado, las cadenas poliméricas tienden a alinearse y formar dominios cristalinos. Estos dominios coexisten con regiones amorfas, lo que da lugar a un comportamiento mecánico anisotrópico y afecta propiedades como transparencia, barrera a gases y temperatura de transición vítrea (T_g).

A nivel superficial, sin embargo, el PET no expone de manera espontánea los grupos carbonilo debido a la reorganización de las cadenas en la interfase sólido–aire. Esto ocasiona que la superficie esté dominada por enlaces C–H y C–C no polares, y en consecuencia, se presenta una baja energía superficial, lo que limita su adhesión a otros materiales sin una modificación previa (Baniya et al., 2020; Mittal, 2004).

2.4.1.2 Propiedades térmicas, ópticas y superficiales relevantes.

El polietileno tereftalato (PET) exhibe una combinación de propiedades térmicas, ópticas y superficiales que lo hacen particularmente atractivo para aplicaciones de ingeniería de materiales avanzados, especialmente en estructuras laminadas.

2.4.1.2.1 Propiedades térmicas

Desde el punto de vista térmico, el PET presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) entre 70 y 80 °C, y una temperatura de fusión (T_m) que varía de 250 a 260 °C, dependiendo del grado de cristalinidad y del historial térmico del polímero (Baniya et al., 2020; Mittal, 2004). Estas características permiten que el PET mantenga su estabilidad dimensional y resistencia mecánica en procesos que involucran temperaturas moderadas, como el laminado térmico.

El grado de cristalinidad tiene un efecto directo sobre su comportamiento térmico: el PET amorfo es más flexible y transparente, pero menos resistente al calor; mientras que el PET semicristalino presenta mayor rigidez térmica pero menor transmisión óptica. Esta dualidad permite ajustar sus propiedades mediante procesamiento térmico, como estiramiento biaxial, recocido o enfriamiento controlado (Di Lorenzo, 2024).

2.4.1.2.2 Propiedades ópticas

El PET amorfo posee una alta transparencia en el rango del espectro visible, con una transmitancia óptica superior al 85% en láminas delgadas, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en las que se requiere visibilidad, paso de luz o estética visual, como en vidrios laminados arquitectónicos y

automotrices (Kuo et al., 2020). Además, presenta buena resistencia a la radiación UV, aunque esta puede degradarlo con el tiempo si no se protege adecuadamente.

La opacidad puede incrementarse en función del nivel de cristalización inducido durante el procesamiento o por la presencia de cargas o aditivos. Estas variaciones deben controlarse especialmente en aplicaciones ópticas, donde la uniformidad visual es crítica.

2.4.1.2.3 Propiedades superficiales

A pesar de sus ventajas térmicas y ópticas, una de las principales limitaciones del PET es su baja energía superficial, la cual se estima entre 42 y 44 mN/m en su estado virgen (Baniya et al., 2020). Esta baja energía está asociada a la naturaleza no polar de la superficie, dominada por enlaces C–C y C–H, y a la escasa disponibilidad de grupos funcionales polares expuestos.

Como resultado, el PET muestra malas condiciones de mojabilidad, con ángulos de contacto superiores a 70°, lo cual dificulta su adhesión espontánea con otros materiales polares, como adhesivos, tintas o el polivinil butiral (PVB), empleado en sistemas laminados. Esta condición justifica la necesidad de aplicar tratamientos de activación superficial, como el tratamiento con plasma, para incrementar su funcionalidad superficial sin alterar sus propiedades volumétricas (Dai et al., 2006a; Mittal, 2004).

Tabla 2-1 Propiedades térmicas, ópticas y superficiales típicas del PET. Datos recopilados de diversas fuentes (Mittal, 2004; Baniya et al., 2020; Dai et al., 2006; Kuo et al., 2020)

<i>Propiedad</i>	<i>Rango típico</i>	<i>Observación / Fuente</i>
<i>Temperatura de transición vítrea (T_g)</i>	70 – 80 °C	Aumenta con cristalinidad
<i>Temperatura de fusión (T_m)</i>	250 – 260 °C	Depende del grado de cristalinidad
<i>Cristalinidad (%)</i>	10 – 50 %	Variable según procesamiento
<i>Transmitancia óptica</i>	>85 % (láminas delgadas)	Para PET amorfo, en espectro visible
<i>Energía superficial</i>	42 – 44 mN/m	Estado virgen, no tratado
<i>Ángulo de contacto (agua)</i>	70 – 80°	Indicativo de baja mojabilidad
<i>Densidad</i>	~1.38 g/cm ³	A temperatura ambiente
<i>Índice de refracción</i>	~1.575	En luz visible

2.4.1.3 Aplicaciones del PET en laminados.

El polietileno tereftalato (PET) ha sido ampliamente adoptado en aplicaciones de laminado multicapa debido a su combinación de propiedades ópticas, térmicas y mecánicas. Su uso más extendido se encuentra en la industria de vidrios laminados de seguridad, tanto en el sector automotriz como en la arquitectura, donde se emplea como capa intermedia o funcional dentro de una configuración tipo sándwich junto con polivinil butiral (PVB) y vidrio. (Schuster, 2022) En este tipo de estructuras, el PET aporta una serie de beneficios funcionales. En primer lugar, su alta transparencia óptica y resistencia a la radiación UV lo convierten en un material ideal para aplicaciones que requieren visibilidad sin comprometer la protección solar. Adicionalmente, su rigidez estructural y estabilidad dimensional lo hacen adecuado para integrarse como substrato en sistemas laminados que incorporan capas activas, como películas de control solar, conductoras (ITO), o elementos conmutables (electrocromicos o PDLC).

En el ámbito automotriz, el PET es utilizado como parte de sistemas de visualización proyectada (head-up display), así como en la integración de sensores o tecnologías inteligentes en parabrisas, donde su delgadez, planitud y compatibilidad con el PVB son esenciales para evitar distorsiones ópticas. Asimismo, su resistencia química y térmica permite su uso en condiciones exigentes, como exposiciones prolongadas a la radiación solar, humedad y ciclos térmicos.

Sin embargo, su implementación enfrenta un desafío importante relacionado con la baja energía superficial del PET, que limita su capacidad de adhesión con el PVB, polímero ampliamente utilizado como capa adhesiva en los laminados. Este problema es particularmente relevante cuando se busca sustituir técnicas convencionales de unión (como imprimantes o adhesivos químicos) por alternativas más limpias y sostenibles, como los tratamientos con plasma.

Ante este contexto, la modificación superficial del PET se ha convertido en una estrategia clave para asegurar su integración efectiva en sistemas laminados, ya sea mejorando la compatibilidad química con el PVB, incrementando su mojabilidad, o generando anclaje mecánico mediante cambios morfológicos. Estas modificaciones permiten extender las aplicaciones del PET a productos con mayores exigencias técnicas, incluyendo vidrios antibalas, sistemas antivandálicos, módulos solares encapsulados y elementos de control térmico pasivo.

En resumen, el PET ha consolidado su rol como material funcional en estructuras laminadas avanzadas, siendo indispensable en desarrollos tecnológicos que requieren transparencia, estabilidad estructural y compatibilidad con otros materiales. No obstante, su aplicación exitosa depende en gran medida de la calidad de la interfaz con el PVB, lo que justifica el enfoque de esta investigación en la modificación superficial del PET mediante plasma como estrategia para potenciar su adhesión y desempeño a largo plazo.

2.4.2 Polivinil Butiral (PVB)

El polivinil butiral (PVB) es un polímero termoplástico ampliamente utilizado en aplicaciones que requieren resistencia al impacto, adherencia al vidrio y propiedades viscoelásticas. Derivado del acetato de polivinilo (PVA), el PVB combina características estructurales que le otorgan flexibilidad, buena transparencia óptica y una notable capacidad de disipación de energía, lo cual lo convierte en la capa intermedia preferida en vidrios laminados de seguridad, tanto en la industria automotriz como en la arquitectura. (Nichols & Sowers, 2000)

Desde el punto de vista estructural y funcional, el PVB cumple un doble propósito en estos sistemas: actúa como medio adhesivo entre capas de vidrio (o entre polímeros como el PET y el vidrio), y como capa que amortigua impactos, absorbiendo parte de la energía cinética en caso de rotura. Estas propiedades permiten mejorar la seguridad pasiva en parabrisas, fachadas acristaladas y ventanas de edificios expuestos a eventos extremos. (ISO 12543-1, n.d.)

En años recientes, el interés en la modificación de interfaces entre PVB y otros materiales como polímeros funcionales o capas conductoras ha impulsado investigaciones orientadas a mejorar su compatibilidad superficial, resistencia mecánica y durabilidad. Esto es especialmente relevante en

sistemas laminados que integran capas plásticas como el PET, donde la calidad de la adhesión PVB-polímero resulta crítica para garantizar el desempeño estructural y óptico del conjunto

2.4.2.1 Estructura química del PVB.

El polivinil butiral (PVB) es un polímero sintético derivado de la reacción de butiraldehído con alcohol polivinílico (PVA), resultante de la hidrólisis parcial del acetato de polivinilo (PVAc). Su estructura química está compuesta por una cadena principal de unidades de etileno con grupos funcionales distribuidos aleatoriamente: grupos acetato, alcohol y butiral, cuya proporción depende del grado de reacción y formulación del fabricante (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).

La estructura general del PVB puede representarse como un copolímero de tres unidades: vinil alcohol ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$), vinil acetato ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3-$) y butiraldehído acetal ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBU})_2-$). Esta combinación confiere al material una arquitectura semicristalina y amorfa, con una polaridad moderada y alta flexibilidad. Los grupos hidroxilo remanentes del PVA aportan capacidad de formación de enlaces por puentes de hidrógeno, facilitando la adhesión con superficies vítreas y con algunos polímeros funcionalizados (Mittal, 2004).

Su masa molecular varía según el grado de polimerización, lo que a su vez impacta en sus propiedades mecánicas y viscoelásticas. Además, la estructura parcialmente ramificada del PVB proporciona una buena compatibilidad con plastificantes, lo cual es esencial para controlar su módulo elástico y comportamiento bajo deformación (Sperling, 2005).

Desde el punto de vista de ingeniería de materiales, esta estructura química permite al PVB actuar como una interfase eficiente entre materiales rígidos (como el vidrio) y dúctiles (como el PET), aunque presenta limitaciones cuando se combina con polímeros hidrofóbicos o con baja energía superficial. De allí surge la necesidad de modificar la superficie de estos polímeros, como el PET, para optimizar la adhesión en sistemas laminados complejos.

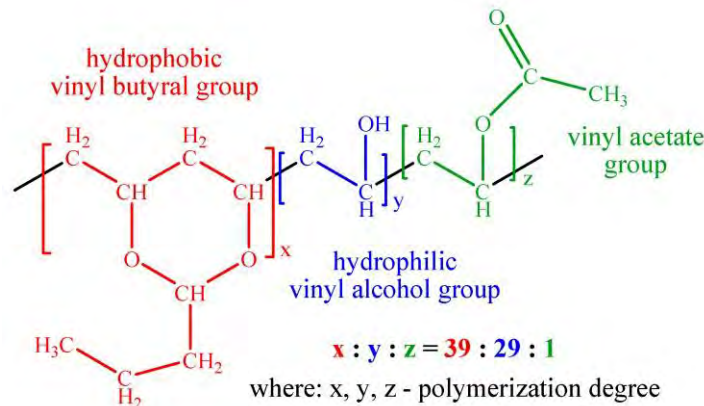


Figure 2-2 Estructura química esquemática del polivinil butiral (PVB). Adaptado de [Rashid et al., 2023].

2.4.2.2 Propiedades adhesivas y viscoelásticas.

El polivinil butiral (PVB) destaca por sus propiedades adhesivas y viscoelásticas, que lo han posicionado como un material clave en aplicaciones de laminados de seguridad, especialmente en la industria automotriz y arquitectónica. Su desempeño en estos contextos está estrechamente vinculado con su microestructura, el contenido de plastificantes y su capacidad para formar enlaces físicos con sustratos como el vidrio y ciertos polímeros funcionalizados.

Desde el punto de vista adhesivo, el PVB presenta una buena afinidad con superficies polares, particularmente con el silicio presente en el vidrio, gracias a la presencia de grupos hidroxilo en su estructura. Estos grupos permiten la formación de enlaces por puentes de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo, promoviendo una adhesión eficaz sin necesidad de agentes adherentes externos. Además, su polaridad moderada le confiere una capacidad limitada para interactuar con polímeros apolares, lo que exige, como en el caso del PET, una activación superficial previa para garantizar la compatibilidad química (Mittal, 2004).

Las propiedades viscoelásticas del PVB son otro factor clave que contribuye a su comportamiento funcional. Este polímero exhibe un comportamiento mecánico dual, con una respuesta elástica predominante en condiciones de baja temperatura o carga rápida, y una respuesta viscosa bajo deformación prolongada o temperaturas elevadas. Este comportamiento lo hace ideal como capa intermedia amortiguadora en vidrios laminados, ya que puede absorber y disipar energía mecánica, evitando la fragmentación del vidrio (Brockmann et al., 2008).

El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') del PVB varían significativamente con la temperatura. Cerca de su temperatura de transición vítrea ($T_g \approx 30-40^\circ\text{C}$), el material pasa de un comportamiento rígido-elástico a uno dúctil-viscoso, lo cual es crítico para su aplicación en condiciones ambientales fluctuantes. En aplicaciones automotrices, por ejemplo, se requiere que el PVB mantenga su integridad tanto en climas fríos (sin cristalizar) como en climas cálidos (sin fluir excesivamente) (Riew & Meeting, 1993).

La incorporación de plastificantes en la matriz del PVB permite ajustar sus propiedades viscoelásticas según los requerimientos de la aplicación. Estos aditivos reducen la T_g y aumentan la flexibilidad del polímero, facilitando el proceso de laminado y mejorando su resistencia al impacto. No obstante, un exceso de plastificación puede reducir la rigidez y comprometer la estabilidad dimensional del laminado final (Olabisi & Adewale, 2016).

Desde la perspectiva de adhesión dinámica, el PVB ha demostrado buen desempeño en pruebas de tracción, cizalladura y pelado, especialmente cuando se encuentra adecuadamente adherido a superficies limpias y activadas. Su capacidad para redistribuir tensiones localizadas, junto con su deformación viscoelástica controlada, contribuye a la durabilidad del sistema laminado ante cargas repetitivas o impactos accidentales.

2.4.2.3 Uso en laminados de seguridad y arquitectura.

El polivinil butiral (PVB) ha sido ampliamente adoptado como material interlaminar en la fabricación de vidrios laminados debido a su capacidad para conferir seguridad, resistencia

mecánica y propiedades ópticas adecuadas. Su uso está regulado por normativas internacionales como la ISO 12543 (*Glass in building — Laminated glass and laminated safety glass*), la cual establece los requisitos de desempeño para aplicaciones en construcción y transporte (ISO 125431, n.d.).

En sistemas laminados, el PVB actúa como capa adhesiva entre dos o más hojas de vidrio o entre vidrio y polímeros funcionalizados como el PET, asegurando la integridad estructural del conjunto incluso en caso de fractura. A diferencia del vidrio monolítico, que puede fragmentarse peligrosamente, el vidrio laminado mantiene los fragmentos adheridos a la capa de PVB, minimizando el riesgo de lesiones por corte y mejorando el comportamiento ante impactos (Nichols & Sowers, 2000).

En el ámbito arquitectónico, los laminados con PVB son utilizados tanto por su función de seguridad como por sus propiedades ópticas y acústicas. El PVB puede formularse con distintas adiciones para mejorar la absorción de radiación ultravioleta (hasta un 99% de bloqueo), control de transmisión de luz visible (VLT) o incluso filtrado de radiación infrarroja, contribuyendo a la eficiencia energética de las edificaciones. Asimismo, su capacidad para amortiguar vibraciones le confiere un efecto de aislamiento acústico, convirtiéndolo en una opción ideal para fachadas, ventanales y particiones en entornos urbanos con altos niveles de ruido.

En aplicaciones de seguridad, como parabrisas de automóviles o barreras de protección balística, el PVB debe demostrar un comportamiento mecánico robusto, incluyendo resistencia al impacto, absorción de energía y estabilidad bajo condiciones climáticas extremas. Para cumplir con estas exigencias, el PVB se formula con plastificantes y aditivos estabilizantes que permiten conservar sus propiedades mecánicas a lo largo del tiempo, aún bajo exposición prolongada a radiación UV, humedad o ciclos térmicos (Musgraves et al., 2019).

En configuraciones avanzadas, el PVB también se combina con otros polímeros funcionales (como el PET) para formar sistemas multicapa que integran funciones específicas, tales como control solar, privacidad electrónica o visualización proyectiva. En estos casos, la capacidad de adherencia del PVB con capas poliméricas depende críticamente de la energía superficial de los materiales involucrados, lo cual justifica el uso de tratamientos de activación superficial como el plasma, especialmente en el PET.

En resumen, el PVB es un material clave en la ingeniería de laminados, no solo por su rol como adhesivo, sino también por su contribución activa a la seguridad, el confort y la funcionalidad de los sistemas arquitectónicos y de transporte. Su versatilidad ha permitido el desarrollo de soluciones innovadoras que combinan transparencia, protección y diseño estructural en un solo elemento.

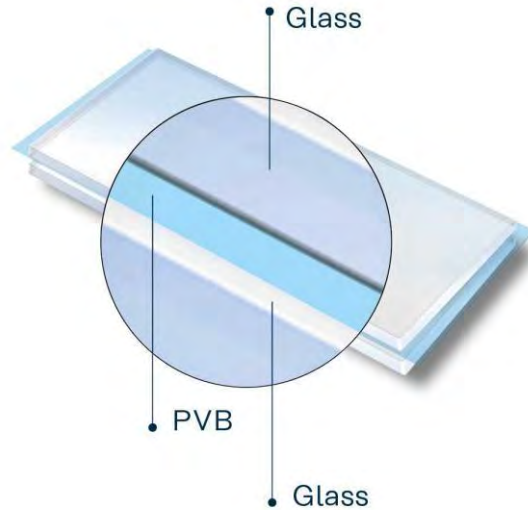


Figure 2-3 Esquema de un vidrio laminado típico (automotriz o arquitectónico), mostrando las capas de vidrio unidas por una interlámina de PVB. Adaptado de Kuraray – Trosifol® Interlayer Solutions (2023).

2.4.3 Interacción entre PET y PVB

La interacción entre el polietileno tereftalato (PET) y el polivinil butiral (PVB) constituye un aspecto crítico en el desempeño funcional de los laminados empleados en aplicaciones arquitectónicas y de seguridad, como ventanas antibalas, parabrisas automotrices o fachadas estructurales. En estas configuraciones multicapa, el PET cumple un rol estructural o funcional (barrera UV, control solar, soporte de películas conductoras), mientras que el PVB actúa como capa adhesiva intermedia con capacidad viscoelástica, capaz de absorber energía de impacto y mantener la integridad del sistema tras la fractura del vidrio (Baniya et al., 2021)

2.4.3.1 Compatibilidad entre ambos materiales.

La compatibilidad entre PET y PVB depende de factores tanto químicos como físicos. A nivel molecular, el PET posee una superficie rica en enlaces C–C y C–H no polares, con escasa presencia espontánea de grupos funcionales polares. Por su parte, el PVB, aunque es un polímero amorfo, presenta grupos hidroxilo (-OH) en su estructura, los cuales pueden establecer interacciones de tipo hidrógeno o incluso enlaces covalentes con superficies activadas. Sin embargo, debido a la baja polaridad superficial del PET virgen (~ 43 mN/m), estas interacciones son limitadas sin una modificación previa del sustrato.

Estudios como el de (Aguilar et al., 2012) muestran que en configuraciones como vidrio/PVB/PET/PVB/vidrio, la adhesión en la interfaz PET–PVB es considerablemente menor que en la interfaz vidrio–PVB, debido precisamente a la menor densidad de grupos funcionales polares en el PET. Esta diferencia puede comprometer la resistencia global del laminado, particularmente en eventos de impacto o esfuerzos térmicos.

2.4.3.2 Problemas de adhesión sin tratamiento superficial.

Cuando el PET se utiliza sin un tratamiento de activación superficial, pueden presentarse fallos de adhesión como delaminación, burbujeo o pérdida de uniformidad óptica. Estos fenómenos no solo afectan la estética del producto final, sino que reducen su resistencia mecánica y su durabilidad ante ciclos térmicos y ambientales. La literatura reporta valores de resistencia adhesiva en sistemas PET–PVB inferiores a 2 (N/mm^2) a sin tratamiento, en comparación con los (7–11 N/mm^2) típicos para la interfaz vidrio–PVB (Aguilar et al., 2012).

Este comportamiento se debe, en gran medida, a la imposibilidad del PVB de formar redes de interacción densas con una superficie de baja polaridad como la del PET virgen. En ausencia de grupos funcionales adecuados (como hidroxilos, carbonilos o carboxilos), las únicas fuerzas actuantes son de tipo Van der Waals, insuficientes para asegurar una unión robusta y duradera.

2.4.3.3 Rol de la energía superficial y la polaridad.

El parámetro clave que regula la adhesión entre el PET y el PVB es la energía superficial del sustrato. Un aumento en la energía superficial del PET, ya sea mediante la introducción de grupos funcionales polares ($-OH$, $-COOH$, $-C=O$, $-NH_2$) o mediante la generación de rugosidad a escala nanométrica, mejora la mojabilidad del PVB y, con ello, la adhesión del sistema laminado (Aguilar et al., 2012; Mittal, 2004).

En este contexto, el tratamiento con plasma ha demostrado ser una herramienta eficaz para incrementar la polaridad superficial del PET sin comprometer sus propiedades volumétricas. Como se discute en capítulos posteriores, este tipo de tratamiento puede reducir el ángulo de contacto de valores típicos de $\sim 70^\circ$ hasta menos de 25° , lo cual implica un incremento significativo en la energía libre superficial y la posibilidad de interacción efectiva con el PVB.

Además de mejorar la adhesión, este tipo de funcionalización superficial puede influir en otros aspectos relevantes del producto final, como la resistencia a la humedad, la durabilidad ante ciclos térmicos y la integridad mecánica del laminado. Por tanto, la correcta activación de la superficie del PET no solo es deseable, sino necesaria para aplicaciones que demandan alto rendimiento estructural y durabilidad.

2.4.4 Adhesión: teorías y conceptos fundamentales

La adhesión entre materiales, especialmente en sistemas laminados poliméricos como PET–PVB, está regida por un conjunto de mecanismos físicos, químicos y termodinámicos que determinan la calidad de la unión interfacial. Comprender estos mecanismos es esencial para interpretar los resultados de caracterización superficial y proponer mejoras en los procesos de laminado.

2.4.4.1 Adhesión mecánica (anclaje por rugosidad)

Este tipo de adhesión se basa en la interpenetración del adhesivo en las irregularidades superficiales del sustrato, generando un anclaje físico. La rugosidad inducida por tratamientos como el plasma puede incrementar el área efectiva de contacto y facilitar el anclaje mecánico, especialmente en polímeros como el PET tratados con plasma de argón, cuya acción principal es la ablación física (Aguilar et al., 2012).

2.4.4.2 Adhesión química (enlaces intermoleculares y covalentes)

La adhesión química implica la formación de enlaces intermoleculares (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) o covalentes entre los grupos funcionales del sustrato y el adhesivo. En sistemas PET–PVB, la presencia de grupos hidroxilo (–OH) en el PVB puede interactuar con grupos funcionales oxigenados generados en el PET mediante tratamientos con plasma de oxígeno, formando enlaces más estables y mejorando la unión (*Adhesion Science and Engineering*, 2002a; Aguilar et al., 2012)

2.4.4.3 Adhesión difusiva (interpenetración de cadenas)

Ocurre cuando las cadenas poliméricas de dos materiales tienen suficiente movilidad para entrelazarse en la interfase. Esta adhesión depende de la compatibilidad química, temperatura y tiempo de contacto. Aunque es más común en sistemas amorfos o parcialmente fundidos, puede tener cierta relevancia si el tratamiento superficial genera movilidad superficial en el PET o el PVB.

2.4.4.4 Adhesión termodinámica (tensión superficial y mojabilidad)

Desde el punto de vista termodinámico, la adhesión es favorecida cuando la energía superficial del sustrato es mayor o comparable a la del adhesivo. Este principio está directamente relacionado con el ángulo de contacto: a menor ángulo, mayor mojabilidad y adhesión potencial. En este sentido, tratamientos con plasma que reducen el ángulo de contacto del PET de más de 70° a valores inferiores a 25°, como los observados en esta investigación, representan una mejora significativa en el potencial adhesivo.

2.4.4.5 Factores que afectan la adhesión en polímeros

La adhesión efectiva entre polímeros depende de múltiples factores, entre ellos:

- Energía superficial del sustrato y del adhesivo.
- Compatibilidad química.
- Presencia de grupos funcionales polares.
- Rugosidad superficial.
- Condiciones de laminado (temperatura, presión, tiempo).

Tal como se ha reportado, en sistemas PET–PVB sin tratamiento, la adhesión se limita por la baja polaridad del PET. Los tratamientos con plasma permiten superar esta limitación al incrementar la energía superficial del PET, promoviendo interacciones químicas más fuertes con el PVB (Aguilar et al., 2012; Mittal, 2004)

2.4.5 Fundamentos del tratamiento con plasma

2.4.5.1 ¿Qué es el plasma?

2.4.5.1.1 Definición, naturaleza y especies reactivas presentes.

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia, junto con el sólido, líquido y gaseoso. Se genera cuando un gas se somete a una fuente de energía suficientemente alta como una descarga eléctrica o un campo electromagnético que provoca la ionización parcial de sus átomos o moléculas, originando un sistema compuesto por electrones libres, iones positivos, radicales, moléculas excitadas y fotones (Parker, 2016; *Plasma Chemistry - Google Books*, n.d.)

Esta mezcla de partículas cargadas y neutras tiene un comportamiento colectivo que distingue al plasma de los gases convencionales.

Desde el punto de vista fisico-químico, el plasma es una entidad cuasi neutral, es decir, contiene una cantidad aproximadamente igual de cargas positivas y negativas, lo que le otorga propiedades como alta conductividad eléctrica, sensibilidad a campos magnéticos y la capacidad de interactuar intensamente con superficies materiales (*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing - Google Books*, n.d.).

Estas características lo convierten en una herramienta versátil para modificar materiales a nivel superficial sin alterar sus propiedades volumétricas, lo que resulta especialmente útil para polímeros térmicamente sensibles como el PET.

Las especies reactivas presentes en un plasma dependen del gas precursor utilizado y del tipo de descarga. En general, se pueden encontrar:

- Electrones libres (alta energía, responsables de la mayoría de las colisiones)
- Iones positivos y negativos (como O_2^+ , N_2^+ , Ar^+)
- Radicales neutros ($O\cdot$, $N\cdot$, $H\cdot$)
- Moléculas excitadas (N_2^* , O_2^*)
- Fotones UV

Estas especies pueden inducir diversos efectos sobre las superficies: limpieza por ablación, ruptura de enlaces covalentes, formación de radicales superficiales y posterior incorporación de grupos funcionales polares como $-OH$, $-COOH$ o $-NH_2$, lo cual aumenta la energía superficial del material y mejora su mojabilidad y adhesión (Aguilar et al., 2012; *Plasma Chemistry - Google Books*, n.d.)

La capacidad del plasma para generar estas modificaciones sin necesidad de solventes o químicos agresivos lo convierte en una tecnología limpia y eficiente, ampliamente utilizada en el tratamiento de polímeros para mejorar adhesión, humectabilidad, biocompatibilidad y resistencia química (Bertin et al., 2024).

2.4.5.2 Clasificación del plasma según presión

Los plasmas utilizados para el tratamiento de superficies poliméricas pueden clasificarse según el rango de presión en el que operan. Esta clasificación tiene implicancia directa en la composición del plasma, el tipo de especies reactivas generadas, la densidad de energía y la forma de interacción con los materiales. En el contexto del tratamiento superficial de polímeros como el PET, las dos principales categorías de uso industrial y de laboratorio son: el plasma de baja presión y el plasma a presión atmosférica.

2.4.5.2.1 Plasma de baja presión

El plasma de baja presión se genera en cámaras de vacío, típicamente en el rango de presiones entre 10^{-1} y 10^{-3} mbar. En estas condiciones se favorece la formación de plasmas fríos, caracterizados por una alta relación entre la temperatura de los electrones (altamente energéticos) y la de los iones o especies neutras (relativamente bajas), lo cual permite procesar materiales sensibles al calor sin afectar su estructura volumétrica (*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing - Google Books*, n.d.; Yuri P. Raizer, n.d.). Esta diferencia energética es clave para evitar degradación térmica en polímeros como el PET.

Las especies reactivas generadas en este entorno (electrones, iones, radicales, moléculas excitadas y fotones UV) presentan trayectorias más largas debido a la menor frecuencia de colisiones, lo que incrementa la eficiencia en la interacción con la superficie del material (*Plasma Chemistry - Google Books*, n.d.). Esta propiedad resulta especialmente útil para inducir modificaciones superficiales sin alterar las propiedades ópticas o mecánicas del sustrato.

En el caso específico del tratamiento de láminas de PET, el plasma de baja presión ha sido ampliamente empleado para la introducción controlada de grupos funcionales oxigenados o nitrogenados. Estos grupos incrementan la polaridad de la superficie, elevan su energía superficial y favorecen la adherencia a materiales como el polivinil butiral (PVB), sin comprometer la transparencia ni la integridad mecánica del polímero tratado (Bertin et al., 2024).

Entre sus principales ventajas se destaca la uniformidad del tratamiento, así como la alta precisión en el control de los parámetros de proceso, como el tipo de gas precursor, la potencia, la frecuencia, la distancia entre electrodos y el tiempo de exposición. Estas cualidades hacen del plasma de baja presión una herramienta ideal para aplicaciones científicas avanzadas y procesos industriales que requieren repetibilidad y control fino. No obstante, su escalabilidad puede verse limitada por la necesidad de operar bajo condiciones de vacío, lo que implica mayores costos y complejidad operativa (*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing - Google Books*, n.d.).

2.4.5.2.1.1 Glow discharge

La descarga luminosa, o glow discharge, es una forma específica de plasma de baja presión en la cual el gas parcialmente ionizado se sostiene mediante una corriente eléctrica continua o alterna bajo condiciones de vacío controlado.

Este tipo de descarga se caracteriza por generar una emisión luminosa estable y uniforme, con densidades de corriente del orden de miliamperios por centímetro cuadrado y voltajes relativamente bajos. Estas condiciones permiten su uso extensivo en tratamientos de superficie de polímeros, como el PET, promoviendo la limpieza, la ruptura de enlaces covalentes superficiales y la incorporación de grupos funcionales polares sin comprometer la integridad del sustrato (W. Liu et al., 2016)

El tipo de plasma utilizado en este estudio corresponde a una descarga luminosa generada en el equipo de glow discharge del Laboratorio de Física de la PUCP, configurado para operar bajo condiciones de vacío. Este sistema se alinea con las características descritas por (Yuri P. Raizer, n.d.), quien señala que la descarga luminosa estable se sostiene mediante una ionización secundaria

y presenta una región catódica bien definida, una zona de descarga positiva y una región de plasma cuasi - neutro.

Esta técnica ha demostrado ser efectiva para modificar la superficie de materiales poliméricos, incrementando su energía superficial mediante la introducción controlada de grupos funcionales oxigenados o nitrogenados, como se ha reportado en aplicaciones similares con poliésteres y PET (W. Liu et al., 2016).

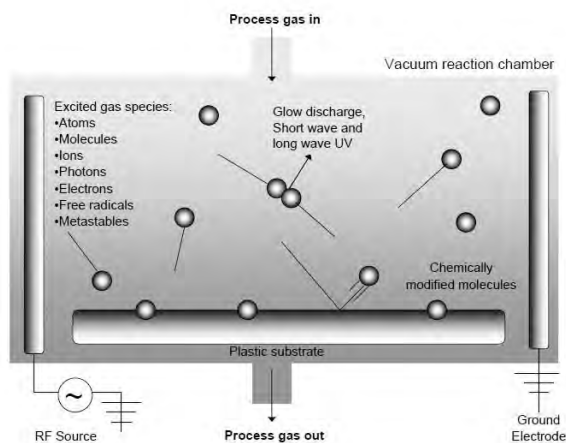


Figure 2-4 Representación esquemática de una cámara de plasma de baja presión (glow discharge), hacia la superficie de un sustrato de polímero. Destaca especies reactivas como electrones, iones, átomos excitados y fotones UV. Adaptado de Plasma Systems | AST Product

2.4.5.2.2 Plasma a presión atmosférica

El plasma a presión atmosférica se genera en condiciones ambientales (~1 atm), lo que elimina la necesidad de sistemas de vacío y permite su aplicación en procesos continuos de tratamiento superficial. Este tipo de plasma es particularmente atractivo para aplicaciones industriales debido a su bajo costo operativo, facilidad de escalamiento y compatibilidad con líneas de producción de polímeros, textiles, metales y materiales compuestos.

A pesar de su mayor densidad de colisiones comparado con el plasma de baja presión, el plasma atmosférico puede generar suficientes especies reactivas ($O\cdot$, $OH\cdot$, $N\cdot$, entre otras) para inducir modificaciones químicas y físicas sobre superficies poliméricas. Estas modificaciones incluyen la incorporación de grupos funcionales, eliminación de contaminantes superficiales, aumento de rugosidad superficial y mejora de la mojabilidad, lo que favorece la adhesión de recubrimientos o capas intermedias como el PVB (Bertin et al., 2024; Parker, 2016).

Diversos estudios han demostrado que el plasma atmosférico es una técnica eficiente para activar superficies de PET sin comprometer sus propiedades ópticas o mecánicas. En este contexto, tecnologías como Plasmatreat (basadas en descarga tipo jet o DBD) han sido aplicadas con éxito para mejorar la adhesión en procesos de laminado, como se ha comprobado en experiencias industriales previas realizadas por la autora.

2.4.5.3 Tipos de descargas en plasma atmosférico

El plasma atmosférico puede generarse mediante diferentes configuraciones de descarga eléctrica, las cuales determinan el tipo y la distribución de las especies reactivas, así como la intensidad y homogeneidad del tratamiento superficial. Las más utilizadas para el tratamiento de polímeros son: descarga corona, descarga de barrera dieléctrica (DBD) y plasma jet.

2.4.5.3.1 Descarga corona

La descarga corona es un tipo de descarga no térmica generada entre un electrodo de alta tensión y un electrodo plano o una superficie puesta a tierra. Esta descarga produce un plasma localizado en una región estrecha cerca del electrodo, con altas intensidades de campo eléctrico.

Este tipo de plasma es comúnmente utilizado para modificar la superficie de películas delgadas de polímeros en la industria del empaque, impresión y adhesión. Su bajo consumo energético y fácil integración en líneas de producción lo hacen atractivo, aunque su uniformidad puede ser limitada (Parker, 2016)

2.4.5.3.2 Descarga de barrera dieléctrica (DBD)

La descarga de barrera dieléctrica (DBD) consiste en dos electrodos separados por un gas y al menos una barrera dieléctrica. Esta configuración genera micro descargas distribuidas espacialmente que permiten un tratamiento superficial más homogéneo en comparación con la descarga corona.

El DBD se utiliza ampliamente en la activación de superficies poliméricas como PET, polietileno o polipropileno. Además, permite la generación de especies reactivas en un rango térmico seguro para polímeros, siendo compatible con procesos sensibles térmicamente (Bertin et al., 2024).

2.4.5.3.3 Plasma Jet

El plasma jet o chorro de plasma es una configuración en la que un flujo de gas (como argón, helio, nitrógeno o aire) es ionizado por una descarga y expulsado hacia la superficie objetivo en forma de un chorro altamente dirigido. Este sistema permite un tratamiento localizado con alta densidad de energía y es especialmente útil en aplicaciones que requieren precisión, como en superficies tridimensionales o líneas finas.

El plasma jet es una de las tecnologías más avanzadas para tratamientos superficiales selectivos en polímeros, y ha sido ampliamente investigado por su capacidad de generar una amplia gama de especies reactivas incluso a temperatura ambiente (*Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques* - Google Books, n.d.; Parker, 2016).

2.4.5.4 Plasma frío vs. plasma térmico

Los plasmas utilizados para el tratamiento de superficies pueden clasificarse en dos grandes categorías según la temperatura de sus especies internas: plasma térmico (o equilibrio) y plasma frío (o fuera de equilibrio). Esta diferenciación es fundamental para seleccionar el tipo de tratamiento adecuado, especialmente en materiales poliméricos sensibles a la temperatura como el polietileno tereftalato (PET).

El plasma térmico se caracteriza por tener todas sus especies electrones, iones, neutros y fotones en equilibrio térmico, alcanzando temperaturas del orden de 5,000 a 20,000 K. Este tipo de plasma

se genera típicamente en antorchas de arco o microondas, y es más adecuado para procesos de fusión, corte o soldadura de materiales metálicos o cerámicos. Su aplicación sobre polímeros es limitada debido al riesgo de degradación térmica.

Por otro lado, el plasma frío o no térmico presenta electrones a altas temperaturas (1–10 eV), mientras que los iones y moléculas neutras permanecen a temperaturas cercanas al ambiente (< 150 °C). Esta disociación entre temperaturas permite que el plasma frío sea altamente reactivo pero lo suficientemente suave para no dañar la estructura del polímero tratado (*Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques - Google Books*, n.d.; Parker, 2016)

El plasma frío puede generarse tanto en condiciones de baja presión como a presión atmosférica, y ha demostrado ser una herramienta versátil para la modificación superficial de polímeros sin alterar sus propiedades ópticas, mecánicas o térmicas.

2.4.5.4.1 Relevancia del plasma frío para polímeros sensibles al calor.

En el caso de materiales como el PET, que poseen una temperatura de transición vítrea entre 70–80 °C y una temperatura de fusión en torno a los 250 °C, el uso de plasmas térmicos está descartado, ya que podría inducir deformaciones, amarillamiento o pérdida de propiedades funcionales. Por ello, el plasma frío se convierte en la mejor alternativa para realizar tratamientos superficiales que impliquen:

- Activación química mediante la incorporación de grupos funcionales polares.
- Limpieza superficial sin ataque agresivo.
- Incremento de la energía superficial sin alterar el volumen del material.
- Mejoramiento de la adhesión sin el uso de químicos agresivos o imprimantes.

Diversos estudios han mostrado que el tratamiento con plasma frío puede reducir el ángulo de contacto del PET de valores típicos superiores a 70° hasta menos de 25°, sin causar ningún daño visible a su estructura. Esto se traduce en un incremento significativo en la energía superficial y en la compatibilidad química con polímeros como el PVB, mejorando así la adhesión en sistemas laminados (Aguilar et al., 2012; *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques - Google Books*, n.d.)

En aplicaciones industriales, el uso de tecnologías de plasma frío, como las basadas en DBD o plasma jet, permite el tratamiento continuo de láminas poliméricas sin comprometer la velocidad de producción ni la calidad del material. Por ello, el plasma frío se posiciona como la opción preferente en el tratamiento superficial de polímeros avanzados, no solo en ingeniería de materiales, sino también en sectores como biomateriales, embalaje, electrónica flexible y óptica.

2.4.6 Gases comúnmente usados en plasma aplicado a PET

El tipo de gas utilizado en el tratamiento con plasma tiene un impacto directo en los mecanismos de modificación superficial del polímero. Dependiendo del gas, se generan diferentes especies reactivas que determinan la naturaleza de los grupos funcionales incorporados, la eficiencia del tratamiento, y el tipo de interacción química que se favorecerá con otros materiales, como el polivinil butiral (PVB).

En el caso del polietileno tereftalato (PET), se han investigado ampliamente gases como oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y argón (Ar), cada uno con mecanismos distintos: el oxígeno induce una fuerte funcionalización química, el nitrógeno permite la incorporación de grupos nitrogenados, y el argón

genera efectos físicos de limpieza y rugosidad. A continuación, se describe en detalle el efecto del plasma de oxígeno, uno de los más utilizados para activar superficies poliméricas.

2.4.6.1 Plasma de oxígeno (O₂)

El plasma de oxígeno ha sido extensamente utilizado para modificar la superficie de polímeros debido a su alta reactividad y capacidad de generar grupos funcionales polares.

En el caso del PET, este tipo de plasma permite superar su baja energía superficial y su naturaleza químicamente inerte, promoviendo una adhesión más efectiva con otros materiales, especialmente aquellos con características hidrofílicas como el PVB.

2.4.6.1.1 Especies activas

Durante la generación de un plasma de oxígeno, se forman diversas especies reactivas que participan en los procesos de modificación superficial del PET. Estas incluyen:

- Radicales de oxígeno (O•): altamente reactivos, responsables de la ruptura de enlaces superficiales (C–C, C–H).
- Átomos de oxígeno (O): pueden insertarse en enlaces dobles o en posiciones radicalarias.
- Iones positivos (O₂⁺, O⁺): contribuyen al bombardeo iónico, generando ablación controlada.
- Moléculas excitadas (O₂) y ozono (O₃): participan en oxidaciones superficiales suaves.
- Fotones UV: inducen reacciones fotoquímicas complementarias.

Estas especies permiten una combinación de efectos físicos (limpieza y ligera ablación) y químicos (funcionalización), lo cual resulta ideal para modificar la superficie sin dañar la estructura interna del PET (Atta et al., 2021; Parker, 2016).

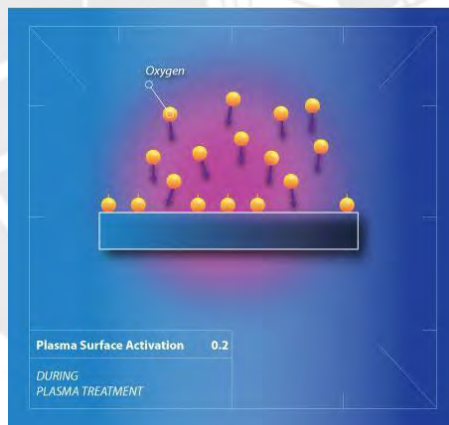


Figure 2-5 Esquema de activación de superficie por plasma de oxígeno, mostrando cómo especies reactivas (O₂⁺, O•) inciden sobre el polímero para inducir funcionalización química-física. Fuente: Henniker Plasma

2.4.6.1.2 Formación de grupos funcionales oxigenados

El principal efecto del plasma de oxígeno sobre el PET es la incorporación de grupos funcionales oxigenados en su superficie. Estos grupos aumentan la energía libre superficial del material y su mojabilidad, facilitando interacciones químicas con adhesivos o capas poliméricas como el PVB.

Los grupos funcionales comúnmente formados incluyen:

- Hidroxilos (–OH)
- Carbonilos (C=O)

- Carboxilos (–COOH)
- Peróxidos o ésteres oxidados (–C–O–O–)

La formación de estos grupos puede ser verificada mediante técnicas de espectroscopía como FTIR, y se asocia con reducciones significativas del ángulo de contacto (desde $>70^\circ$ hasta $<25^\circ$), como fue observado experimentalmente en esta tesis (ver sección 4).

Además, estudios previos han demostrado que la presencia de grupos oxigenados mejora la adhesión química del PET con el PVB, debido a la formación de puentes de hidrógeno e interacciones dipolo–dipolo (*Adhesion Science and Engineering*, 2002b; Aguilar et al., 2012).

En resumen, el plasma de oxígeno representa una herramienta eficaz, reproducible y ambientalmente segura para modificar la superficie del PET, facilitando su aplicación en laminados funcionales de alto desempeño.

2.4.6.2 Plasma de nitrógeno (N₂)

El plasma de nitrógeno representa una alternativa efectiva y menos agresiva en comparación con otros plasmas más oxidantes, como el de oxígeno. Su uso en el tratamiento de superficies poliméricas se fundamenta en la capacidad del nitrógeno para generar especies reactivas que pueden incorporar grupos funcionales nitrogenados en la superficie del sustrato, mejorando así la polaridad y compatibilidad química del polímero tratado.

En el caso específico del polietileno tereftalato (PET), el plasma de nitrógeno permite modificar la superficie sin causar degradación térmica ni ablación significativa, lo que lo hace adecuado para polímeros sensibles al calor. Este tipo de tratamiento es especialmente útil cuando se busca mantener las propiedades ópticas y mecánicas del PET, mientras se mejora su adhesión a materiales como el PVB.

El plasma de nitrógeno puede ser aplicado tanto a baja presión como a presión atmosférica (por ejemplo, mediante descargas tipo DBD o plasma jet), generando una combinación de efectos físicos suaves y reacciones químicas superficiales selectivas (Baniya et al., 2021).

2.4.6.2.1 Formación de grupos funcionales nitrogenados (aminas, iminas)

Durante el tratamiento con plasma de nitrógeno, se generan especies reactivas como radicales N•, iones N₂⁺ y moléculas excitadas N₂, las cuales interactúan con la superficie del PET para formar nuevos grupos funcionales nitrogenados. Los principales grupos incorporados son:

- Aminas primarias (–NH₂)
- Iminas (=NH)
- Grupos nitrilo (–C≡N)
- Grupos amidina o estructuras relacionadas con enlaces N=C–

La presencia de estos grupos funcionales aumenta la polaridad superficial del PET y posibilita nuevas vías de interacción química con polímeros como el PVB, particularmente mediante enlaces por puente de hidrógeno o interacciones dipolares.

Si bien los efectos del plasma de nitrógeno son generalmente más sutiles que los del plasma de oxígeno, su acción menos agresiva puede preservar mejor la integridad superficial del polímero, evitando sobre oxidaciones o daños estructurales no deseados. Este equilibrio entre

funcionalización y preservación de propiedades físicas resulta particularmente útil en procesos industriales que requieren estabilidad dimensional, transparencia y resistencia al impacto. Estudios recientes han evidenciado mediante técnicas como FTIR y XPS la presencia de estos grupos funcionales nitrogenados tras el tratamiento con plasma N_2 , así como una mejora notable en la mojabilidad y ángulo de contacto de superficies tratadas (“Influence of Oxygen and Nitrogen Plasma Treatment on Polyethylene Terephthalate (PET) Polymers,” 2009; Vesel et al., 2008). Sin embargo, la incorporación de nitrógeno superficial depende fuertemente del tipo de plasma, energía aplicada y tiempo de exposición.

2.4.6.3 Plasma de argón (Ar)

El plasma de argón (Ar) se utiliza ampliamente en la modificación superficial de materiales debido a su carácter inerte, lo que permite realizar tratamientos físicos controlados sin introducir grupos funcionales específicos en la superficie del sustrato. A diferencia de los plasmas reactivos como el de oxígeno o nitrógeno, el plasma de argón actúa principalmente mediante mecanismos físicos, siendo especialmente útil para la limpieza superficial, activación inicial y la preparación previa a tratamientos funcionalizantes.

En el caso del PET, el tratamiento con plasma de argón permite remover contaminantes orgánicos o capas superficiales de bajo peso molecular, aumentar la rugosidad nanométrica y generar sitios activos (radicales libres) que pueden ser posteriormente funcionalizados al exponer el material a otros ambientes químicos o plasmas reactivos (“Investigation of Surface Properties of Ar-Plasma Treated Polyethylene Terephthalate (PET) Films,” 2012).

Este tratamiento resulta clave cuando se busca preservar la composición química original del polímero, pero mejorar su receptividad a procesos posteriores como adhesión, recubrimientos o laminado con PVB.

2.4.6.3.1 Mecanismo físico: sputtering y limpieza

El principal mecanismo de acción del plasma de argón es el bombardeo físico por iones, conocido como sputtering. Este proceso implica la colisión de iones Ar^+ energizados contra la superficie del PET, provocando la expulsión de átomos, moléculas o fragmentos débiles de la capa superficial.

Este fenómeno permite:

- Eliminar contaminantes superficiales orgánicos.
- Romper enlaces débiles o degradados.
- Incrementar la rugosidad superficial a escala nanométrica.
- Generar radicales libres en la superficie del polímero.

El sputtering inducido por plasma de argón no introduce nuevas funcionalidades químicas, pero expone sitios reactivos (como enlaces carbonados abiertos o cadenas poliméricas terminales) que pueden servir como puntos de anclaje en procesos posteriores de funcionalización química o adhesión.

Además, la naturaleza inerte del argón garantiza que el tratamiento no afectará negativamente la estabilidad térmica ni la estructura química base del PET, lo que lo convierte en una técnica útil para pretratamientos en materiales sensibles (Parker, 2016).

Diversos estudios han demostrado que la combinación de limpieza física (sputtering) y la generación de rugosidad superficial mediante plasma de argón puede mejorar indirectamente la

adhesión al PVB, especialmente cuando se utiliza como paso previo a tratamientos con plasma de oxígeno o nitrógeno (Aguilar et al., 2012).

2.4.7 Mecanismos de modificación superficial del PET inducidos por plasma

El tratamiento con plasma induce una serie de modificaciones en la superficie del polietileno tereftalato (PET), que resultan de la interacción entre las especies reactivas del plasma (iones, radicales, moléculas excitadas y fotones UV) y los enlaces químicos del polímero. Estas modificaciones pueden clasificarse en cuatro mecanismos principales: activación por ruptura de enlaces, introducción de grupos funcionales polares, modificación topográfica (rugosidad) y limpieza o remoción de contaminantes.

La combinación de estos efectos mejora significativamente las propiedades de superficie del PET, como su energía superficial, mojabilidad, adhesión y compatibilidad con otros materiales, sin alterar la integridad del volumen del polímero.

2.4.7.1 Activación superficial por ruptura de enlaces

La exposición del PET al plasma genera colisiones energéticas entre las especies activas (como electrones o iones Ar^+ , O^+ , N^+) y la superficie polimérica. Estas colisiones inducen la ruptura de enlaces covalentes, como C–C, C–H y C–O, lo que provoca la generación de radicales libres en la superficie del polímero (Parker, 2016).

Estos radicales son altamente reactivos y constituyen sitios activos para la posterior incorporación de grupos funcionales (por ejemplo, oxigenados o nitrogenados), o bien para establecer enlaces covalentes con otras superficies durante procesos de adhesión o recubrimiento. Este mecanismo es fundamental en plasmas no térmicos como los usados en PET, ya que permite modificar químicamente la superficie sin afectar la estructura interna del material (d'Agostino et al., 1997).

2.4.7.2 Introducción de grupos funcionales polares

Una vez generados los radicales superficiales, el siguiente paso clave es la incorporación de grupos funcionales polares. Esto ocurre cuando las especies reactivas del plasma (como $\text{O}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{N}\cdot$, $\text{NO}\cdot$) interactúan con los radicales generados, formando enlaces estables que incrementan la polaridad y energía libre superficial del PET.

Los grupos comúnmente incorporados incluyen:

- Oxigenados: $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ (plasma de oxígeno)
- Nitrogenados: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ (plasma de nitrógeno)

Estos grupos mejoran notablemente la mojabilidad del PET y su capacidad de interacción química con adhesivos o capas intermedias como el PVB, tal como se ha demostrado en múltiples estudios experimentales (Aguilar et al., 2012; d'Agostino et al., 1997).

2.4.7.3 Generación de rugosidad (efecto topográfico)

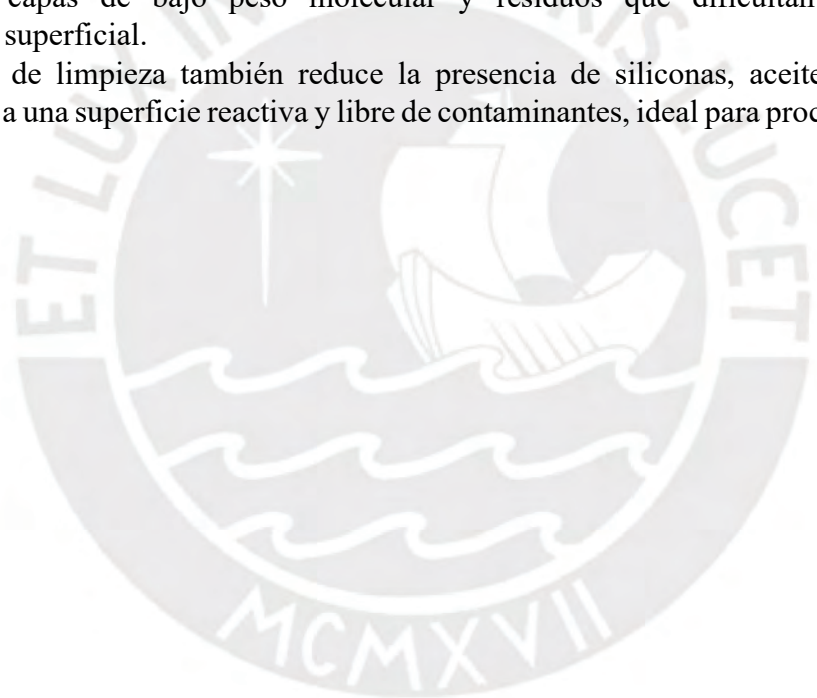
Además de los cambios químicos, el plasma puede inducir modificaciones físicas en la topografía superficial del PET. El bombardeo iónico, especialmente con gases nobles como el argón, provoca un fenómeno conocido como sputtering, mediante el cual se remueven átomos o fragmentos de baja masa molecular de la superficie.

Este efecto genera rugosidad superficial a escala nanométrica, lo cual incrementa el área de contacto y favorece mecanismos de adhesión mecánica (anclaje físico) en procesos de laminado o recubrimiento. La combinación de rugosidad y funcionalización química crea una sinergia que mejora la adhesión interfacial del PET tratado con plasma.

2.4.7.4 Limpieza y remoción de contaminantes superficiales

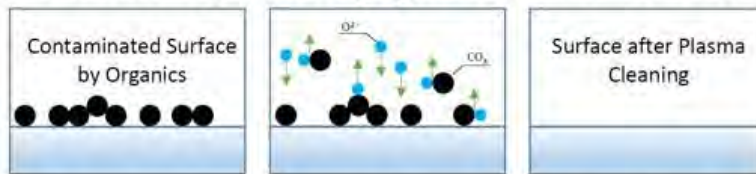
Uno de los efectos inmediatos del tratamiento con plasma es la limpieza superficial del PET. Esta se debe tanto al efecto de ablación (etching) generado por el bombardeo físico de iones, como a la oxidación de contaminantes orgánicos por especies reactivas como $O\cdot$ u $OH\cdot$. El resultado es la eliminación de capas de bajo peso molecular y residuos que dificultan la adhesión o funcionalización superficial.

Este mecanismo de limpieza también reduce la presencia de siliconas, aceites o residuos de fabricación, y deja una superficie reactiva y libre de contaminantes, ideal para procesos posteriores.

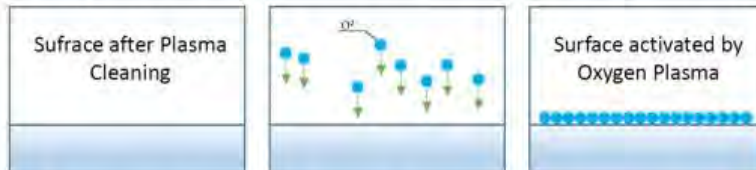


Area of Application

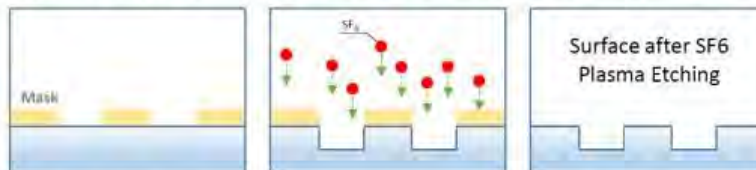
1. Materials cleaning – for any type of contamination and substrate



2. Activation of materials – surface adhesion of binding partners



3. Etching materials – chemical isotropic etching and physical anisotropic etching



4. Materials coating – components tempered with various coats

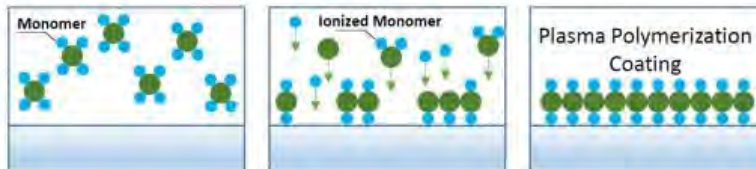


Figure 2-6 Infografía de (Diener, n.d.) ilustrando diferentes efectos del plasma: limpieza, activación, grabado y deposición. Útil para ejemplificar las posibles aplicaciones en tu sistema PET-PVB.

2.4.8 Técnicas de caracterización superficial

Para evaluar el efecto de los tratamientos con plasma sobre la superficie del polietileno tereftalato (PET), es indispensable aplicar técnicas de caracterización que permitan detectar cambios morfológicos, químicos y energéticos en las muestras. Las técnicas seleccionadas en esta investigación microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y medición del ángulo de contacto proporcionan información complementaria y permiten establecer correlaciones entre las modificaciones inducidas por el plasma y el desempeño adhesivo del PET frente al polivinil butiral (PVB).

A continuación, se describen los principios fundamentales de cada técnica y su relevancia para el análisis superficial de polímeros tratados con plasma.

2.4.8.1 SEM – Evaluación de morfología superficial

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de alta resolución que permite visualizar la topografía y morfología de las superficies a escala micro y nanométrica. Funciona mediante el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, generando señales secundarias que son procesadas para formar una imagen detallada del relieve superficial.

En el contexto del tratamiento con plasma, el SEM permite identificar:

- Cambios en la rugosidad superficial.
- Presencia de microestructuras, poros o fisuras inducidas por el bombardeo iónico.
- Evidencias de ablación superficial o acumulación de productos de degradación.

Este análisis es especialmente relevante cuando se utilizan gases como el argón, cuyo mecanismo de acción es predominantemente físico y puede inducir cambios topográficos que favorecen el anclaje mecánico

2.4.8.2 FTIR – Detección de grupos funcionales

La espectroscopía FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) permite identificar grupos funcionales presentes en la superficie del material analizando las vibraciones moleculares que absorben radiación infrarroja. Es especialmente útil para detectar modificaciones químicas superficiales inducidas por plasma, como la incorporación de grupos oxigenados o nitrogenados.

En superficies poliméricas tratadas con plasma, FTIR permite observar:

- El incremento o aparición de bandas correspondientes a grupos carbonilo (C=O), hidroxilo (–OH), ésteres (C–O–C) o nitrilos (–C≡N).
- Cambios en la intensidad o posición de bandas, asociados a oxidación, funcionalización o remoción de capas externas del polímero.

El uso de FTIR para analizar los efectos del plasma ha sido documentado en estudios como el (Aguilar et al., 2012), donde se detectaron modificaciones químicas en laminados con capas funcionales.

2.4.8.3 Raman – Análisis estructural y enlaces moleculares

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria a FTIR que se basa en la dispersión inelástica de la luz. Permite analizar los modos vibracionales del material, especialmente aquellos asociados con enlaces covalentes y estructuras aromáticas.

En el caso del PET tratado con plasma, Raman aporta información clave sobre:

- Cambios en la cristalinidad y orden molecular.
- Preservación o alteración de los anillos aromáticos.
- Presencia de nuevos grupos funcionales, aunque en menor medida que FTIR.

Además, Raman es especialmente útil para detectar la estabilidad estructural del PET después de tratamientos superficiales, ya que permite identificar si hubo degradación química o reorganización de la red polimérica. Es una herramienta valiosa para interpretar los efectos de plasmas fríos que actúan principalmente en la superficie, sin modificar la masa del material.

2.4.8.4 Ángulo de contacto – Indicador indirecto de energía superficial

La medición del ángulo de contacto consiste en depositar una gota de líquido (generalmente agua) sobre la superficie de un sólido y medir el ángulo que forma la interfaz líquido-sólido con respecto a la horizontal. Este ángulo es un indicador indirecto de la energía superficial del material y de su mojabilidad.

- Ángulos grandes ($>70^\circ$) indican superficies hidrofóbicas, típicas de polímeros sin funcionalización.
- Ángulos pequeños ($<30^\circ$) corresponden a superficies hidrofílicas, con alta energía superficial y mayor potencial de adhesión.

Los tratamientos con plasma, especialmente con oxígeno o nitrógeno, tienden a reducir el ángulo de contacto al introducir grupos polares en la superficie del PET, incrementando así su compatibilidad química con el PVB. Esta técnica es rápida, no destructiva y ampliamente utilizada como método comparativo en estudios de adhesión

2.4.9 Antecedentes y estudios previos relevantes

El tratamiento superficial mediante plasma ha sido ampliamente estudiado como una estrategia para modificar polímeros con el objetivo de mejorar su adhesión, mojabilidad y compatibilidad con otros materiales. En el caso particular del polietileno tereftalato (PET), su baja energía superficial representa un reto importante para su integración en sistemas laminados con polivinil butiral (PVB), material clave en aplicaciones de seguridad y control óptico.

Los estudios previos sobre plasma en PET han demostrado avances significativos en cuanto a la incorporación de grupos funcionales, modificación topográfica y mejora de la energía superficial. Sin embargo, aún persisten vacíos importantes, especialmente respecto a la comparación sistemática entre diferentes gases de plasma y su efecto específico en la adhesión con el PVB. Esta sección resume las investigaciones más relevantes al respecto, identificando limitaciones actuales y justificando el enfoque experimental de esta tesis.

2.4.9.1 Investigaciones sobre plasma en PET y adhesión

Diversos estudios han demostrado que el tratamiento de PET con plasma genera grupos funcionales polares oxigenados o nitrogenados (como $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$), los cuales aumentan su energía superficial y mejoran significativamente su adhesión al PVB.

Por ejemplo, (Aguilar et al., 2012) reportaron una mejora en la adhesión entre PET y PVB al aplicar un tratamiento con plasma de oxígeno y argón, relacionando este efecto con la generación de rugosidad y funcionalización superficial.

El uso de plasma de nitrógeno, aunque menos agresivo, también ha mostrado buenos resultados al introducir grupos funcionales que incrementan la polaridad de la superficie sin causar degradación térmica (López-Santos et al., 2010). En tanto, el plasma de argón actúa principalmente mediante ablación física (sputtering), generando rugosidad superficial que favorece el anclaje mecánico (Narimisa et al., 2021)

Estudios como los de (Bertin et al., 2024) y (Parker, 2016) han documentado la eficiencia de tecnologías como plasma jet y DBD para modificar PET en condiciones de baja y alta presión

2.4.9.2 Limitaciones en la literatura actual

A pesar de los avances reportados, la literatura técnica presenta algunas limitaciones importantes. En primer lugar, la mayoría de los estudios se centran en un solo tipo de plasma, lo cual dificulta establecer comparaciones claras entre los efectos de diferentes gases como oxígeno, argón y nitrógeno sobre el mismo sustrato.

Además, son escasos los estudios que combinan análisis químicos (FTIR, Raman), físicos (SEM, rugosidad) y mojabilidad (ángulo de contacto) bajo condiciones estandarizadas para correlacionar las modificaciones inducidas con la adhesión efectiva al PVB.

También hay un limitado rango de estudios relacionados en la adhesión PET-PVB para vidrios en la industria automovilística, así como limitada validación experimental de adhesión mediante ensayos mecánicos en configuraciones laminadas reales, lo cual restringe la aplicabilidad industrial inmediata de muchos hallazgos.

Finalmente, no se ha abordado en profundidad la interacción específica entre diferentes tipos de PET (virgen, reciclado, copolímero) y cada tipo de plasma, lo que representa una brecha importante en el conocimiento aplicado.

2.4.9.3 Justificación técnica de esta tesis

Durante una etapa previa de trabajo profesional, se aplicó un tratamiento con plasma atmosférico tipo Plasmatreat sobre láminas de PET, observándose una mejora considerable en la adhesión al PVB mediante ensayos tipo roller peel ASTM D3167. Sin embargo, en ese contexto no se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas de la superficie, lo cual limitó la comprensión científica del fenómeno observado.

Esta experiencia práctica motivó la presente investigación, la cual busca validar y explicar los efectos del plasma mediante técnicas de caracterización como FTIR, SEM, Raman y medición del ángulo de contacto. Además, se evalúa de forma comparativa el efecto de diferentes gases (oxígeno, argón y nitrógeno), utilizando tres tipos de PET, para establecer relaciones directas entre el tratamiento superficial y el desempeño adhesivo.

La tesis busca, por tanto, no solo llenar vacíos en la literatura, sino también generar información técnica relevante para procesos reales de laminado PET-PVB en industrias como la automotriz, donde la confiabilidad, durabilidad y transparencia óptica del sistema son fundamentales.

2.4.10 Consideraciones finales del capítulo

Este capítulo ha presentado un recorrido conceptual por los fundamentos del tratamiento de polímeros mediante plasma, con especial énfasis en el PET, así como una revisión crítica de investigaciones previas centradas en su modificación superficial y su adhesión al PVB. Se han identificado las principales variables que influyen en la interacción plasma-polímero y se ha justificado técnicamente la realización del presente estudio. A continuación, se resumen los conceptos clave y se establece la conexión directa con el enfoque experimental adoptado en esta tesis.

2.4.10.1 Resumen de conceptos clave.

- Naturaleza del PET: El PET es un polímero semicristalino ampliamente utilizado por su transparencia, resistencia mecánica y estabilidad térmica. Sin embargo, su baja energía superficial limita su capacidad adhesiva.
- Tratamiento con plasma: El plasma, ya sea de baja presión o atmosférico, permite modificar la superficie del PET mediante incorporación de grupos funcionales polares ($-OH$, $-COOH$, $-C=O$) y generación de rugosidad superficial sin alterar las propiedades del volumen del material.
- Tipos de plasma y efectos esperados:
 - Plasma de oxígeno: Incrementa grupos oxigenados, promoviendo mayor polaridad y adhesión.
 - Plasma de argón: Favorece el ataque físico (sputtering), generando micro-rugosidad que puede contribuir al anclaje mecánico.
 - Plasma de nitrógeno: Introduce grupos nitrogenados que también aumentan la energía superficial, aunque con menor agresividad térmica.
- Caracterización de superficies: Métodos como FTIR, Raman, SEM y ángulo de contacto son esenciales para cuantificar los cambios en la superficie del PET antes y después del tratamiento.
- Aplicación tecnológica: En la industria del vidrio laminado (automotriz, construcción), la adhesión entre capas es crítica para la durabilidad y seguridad del sistema. Mejorar la adhesión PET-PVB mediante plasma representa una solución técnica de gran impacto.

2.4.10.2 Relación directa con el enfoque experimental del estudio.

El enfoque experimental de esta tesis se basa en evaluar de manera sistemática el efecto del tratamiento con plasma (oxígeno, argón y nitrógeno) sobre la superficie de distintos tipos de PET, con el objetivo de mejorar su adhesión al PVB. Esta línea de trabajo responde directamente a las limitaciones detectadas en la literatura, en particular:

- La falta de estudios comparativos entre diferentes tipos de plasma bajo condiciones experimentales similares.
- La escasa correlación cuantitativa entre los cambios superficiales inducidos por el plasma y la adhesión real obtenida.
- La necesidad de caracterizar múltiples tipos de PET comerciales en condiciones que simulen entornos industriales.

Este trabajo aporta evidencia integral al utilizar técnicas complementarias de caracterización (FTIR, SEM, Raman, ángulo de contacto), siguiendo protocolos estandarizados que aseguran la reproducibilidad y comparabilidad de los datos. Asimismo, la experiencia práctica previa de la autora en tratamientos con plasma atmosférico en líneas reales de laminación fortalece la aplicabilidad de los resultados a entornos productivos.

3 CAPITULO III METODOLOGIA

3.1 Descripción general del enfoque experimental

El presente estudio se enfocó en la modificación superficial de láminas de polietileno tereftalato (PET) mediante tratamientos con plasma atmosférico utilizando distintos gases (oxígeno, argón y nitrógeno), con el propósito de investigar los efectos inducidos sobre las propiedades fisicoquímicas de la superficie del material. Esta etapa forma parte de un esfuerzo integral orientado a mejorar la adhesión del PET a otros polímeros como el polivinil butiral (PVB), empleado comúnmente como capa intermedia en vidrios laminados para aplicaciones de seguridad y arquitectura.

La metodología experimental se dividió en dos fases complementarias. En la primera, se aplicaron tratamientos de plasma bajo condiciones controladas sobre tres tipos distintos de láminas de PET, designadas como tipo A, B y C. Se seleccionaron distintos gases de proceso con el fin de comparar su capacidad para inducir modificaciones químicas (grupos funcionales polares) y físicas (rugosidad) en la superficie del PET. Las superficies tratadas fueron luego caracterizadas mediante técnicas analíticas como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y medición del ángulo de contacto.

En la segunda fase del estudio, se llevaron a cabo ensayos mecánicos de adhesión tipo pelado (peel test) en configuraciones laminadas PET–PVB, con el objetivo de cuantificar el efecto real del tratamiento superficial sobre la resistencia de unión. Estas pruebas permiten correlacionar directamente las modificaciones superficiales inducidas por el plasma con la mejora en la interacción interfacial entre el PET y el PVB.

Este enfoque metodológico integral permitió no solo entender los mecanismos de activación superficial generados por el plasma, sino también validar su impacto funcional en la adhesión del sistema laminado. Los resultados obtenidos sientan una base sólida para la optimización de procesos industriales de laminación y el diseño de tratamientos superficiales sostenibles y eficientes.

3.1.1 Objetivo del tratamiento superficial con plasma.

El tratamiento superficial con plasma se empleó con el objetivo de modificar la superficie del polietileno tereftalato (PET) sin alterar sus propiedades volumétricas, a fin de mejorar sus características de humectabilidad y funcionalización química. Dado que el PET presenta una superficie inherentemente hidrofóbica y químicamente inerte, resulta poco compatible con adhesivos poliméricos como el polivinil butiral (PVB), lo cual representa una limitación crítica en aplicaciones donde se requiere una unión robusta y duradera, como en laminados de seguridad utilizados en arquitectura y automoción.

Mediante la exposición controlada a plasmas generados con diferentes gases (oxígeno, argón y nitrógeno), se busca inducir la incorporación de grupos funcionales polares como hidroxilos, carbonilos y carboxilos en la superficie del PET. Además, este tratamiento puede generar

alteraciones en la topografía superficial a nivel micro o nanométrico, lo que puede contribuir a aumentar la energía superficial y la interacción interfacial.

El presente trabajo se centró en evaluar la eficiencia de estos tratamientos en modificar la superficie del PET, caracterizando los efectos inducidos por cada gas mediante técnicas espectroscópicas y morfológicas. El conocimiento detallado de estos cambios permitirá, en futuras etapas, optimizar las condiciones de tratamiento para promover una mejor adhesión del PET a otros materiales, sin recurrir a agentes químicos adicionales ni procesos térmicos agresivos.

3.1.2 Justificación de la selección de los tratamientos con gases (O₂, Ar, N₂).

La selección de los gases utilizados para el tratamiento con plasma de las láminas de PET responde a criterios tanto fisicoquímicos como prácticos, considerando la naturaleza de las especies activas generadas, su interacción con la superficie polimérica y la facilidad de implementación en sistemas de descarga atmosférica.

El oxígeno (O₂) es uno de los gases más comúnmente utilizados en procesos de funcionalización superficial, ya que genera especies reactivas como radicales O• y O₃ que favorecen la inserción de grupos polares oxigenados (hidroxilos, carbonilos, carboxilos) sobre la superficie del PET. Esta incorporación es clave para incrementar la energía superficial y mejorar la humectabilidad del material (Kuo et al., 2020).

El argón (Ar), por otro lado, es un gas noble que no introduce funcionalidad química por sí mismo, pero su alta capacidad de transferencia de energía favorece procesos físicos como el sputtering y la limpieza superficial, removiendo contaminantes y activando sitios reactivos. Su uso permite distinguir los efectos puramente físicos del plasma respecto a los químicos inducidos por gases reactivos (Kuo et al., 2020).

El nitrógeno (N₂) se seleccionó por su capacidad para generar especies reactivas que pueden inducir la formación de grupos amina o nitrilo, además de interactuar con los enlaces C–H superficiales. Aunque sus efectos en la modificación superficial del PET han sido menos explorados que los del oxígeno, estudios recientes han reportado una mejora en la polaridad y compatibilidad superficial tras su aplicación.

La comparación entre estos tres gases permite evaluar de manera sistemática la contribución de diferentes mecanismos (oxidación, activación física, incorporación de grupos nitrogenados) sobre la modificación superficial del PET. Esta estrategia contribuye a optimizar el tratamiento superficial para futuras aplicaciones orientadas a la mejora de la adhesión sin recurrir a promotores químicos.

3.1.3 Enfoque comparativo entre distintos tipos de PET.

Con el objetivo de evaluar la influencia del tipo de sustrato en la respuesta al tratamiento con plasma, se seleccionaron tres variantes comerciales de láminas de polietileno tereftalato (PET), designadas en este estudio como PET tipo A, tipo B y tipo C. Estas variantes provienen de películas funcionales utilizadas en dispositivos PDLC y SPD, tecnologías empleadas en la industria automotriz para el control de luz, privacidad y/o visualización. Si bien todos ellos están clasificados como PET óptico, los fabricantes no proveen hojas técnicas detalladas (TDS) que

permitan conocer parámetros como el método exacto de fabricación, el grado de orientación molecular o la presencia de aditivos y recubrimientos en estos PETs.

Dado este contexto, se adopta un enfoque comparativo empírico, considerando que las diferencias observadas entre los distintos PET podrían deberse a factores intrínsecos relacionados con su origen industrial. Esta estrategia permite evaluar no solo el efecto del gas utilizado en el tratamiento, sino también la posible sensibilidad diferencial de cada tipo de PET frente al mismo tratamiento superficial.

Cada muestra fue expuesta a condiciones experimentales idénticas, con tratamiento de plasma utilizando oxígeno (O₂), argón (Ar) y nitrógeno (N₂). Se realizó un análisis cruzado de las modificaciones inducidas en propiedades como morfología superficial, grupos funcionales introducidos y cambios en energía superficial. Este enfoque busca determinar qué tipo de PET responde de manera más favorable a los tratamientos con plasma, y cuáles presentan mayor potencial para su integración en sistemas laminados con PVB.

3.2 Materiales

En esta sección se describen los materiales utilizados durante el desarrollo experimental de la presente investigación, incluyendo los tipos de láminas de PET sometidas a tratamiento con plasma, el PVB considerado como material adherente en la etapa de laminado y los gases empleados en el sistema de plasma atmosférico.

3.2.1 Tipos de láminas de PET utilizadas (A, B, C) con descripción de su origen y propiedades clave.

Se emplearon tres tipos distintos de láminas de polietileno tereftalato (PET), seleccionados por sus diferencias en origen industrial, procesamiento previo y características morfológicas. Estas muestras fueron identificadas como PET tipo A, tipo B y tipo C a lo largo de este estudio, con el fin de facilitar su comparación sistemática.

- **PET tipo A:** Corresponde a una lámina multicapa de uso óptico basada en tecnología PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal), comercializada por la empresa Chiefway® bajo su línea de productos *Smart Film*. Esta estructura está compuesta por una base de PET de alta transparencia (grado óptico), recubierta con una capa conductora de óxido de indio y estaño (ITO), y una capa funcional de cristales líquidos dispersos en polímero. El espesor total de la lámina es de aproximadamente 0.45 mm y presenta una alta transmitancia en estado ON (>88 %), baja opacidad (haze <3 %) y un excelente bloqueo UV en estado OFF (hasta 9 %) (Chiefway Technology Co., Ltd., 2023)

El PET empleado en esta configuración cumple una doble función: actuar como substrato estructural que da soporte al sistema multicapa, y como barrera externa frente a factores ambientales sin comprometer la transparencia óptica del conjunto. Dado que el ITO se deposita sobre el PET mediante técnicas como sputtering, se presume que la superficie del

polímero ha sido sometida previamente a un tratamiento fisicoquímico que favorece la adhesión, lo cual es relevante para este estudio en tanto puede influir en la respuesta del material frente a nuevos tratamientos con plasma. Esta lámina es comúnmente utilizada en aplicaciones arquitectónicas y automotrices que requieren control óptico dinámico, como ventanas inteligentes, particiones conmutables o pantallas de proyección reversibles. Además, su configuración eléctrica permite el funcionamiento en corriente alterna con un rango de tensión de entrada entre 48 y 60 V, un consumo energético de 5–W/m² y tiempos de conmutación del orden de milisegundo (Lin & Chuang, Hsiung-Han, n.d.).

- **PET tipo B:** El PET tipo B corresponde a una lámina de tipo PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) suministrada por la empresa Livicon® (Corea del Sur), especializada en el desarrollo de películas inteligentes para aplicaciones arquitectónicas, automotrices y electrónicas. Este tipo de film se estructura típicamente como un sistema multicapa compuesto por dos capas de PET transparente, dos capas conductoras de óxido de indio y estaño (ITO) y una capa central activa con cristales líquidos dispersos en una matriz polimérica. La muestra utilizada en este estudio posee un espesor total de 0.45 mm, correspondiente al conjunto de capas que conforman la película PDLC.

Según la patente coreana (Eomunjeong & Youngjeon, n.d.), desarrollada por Livicon en colaboración con empresas automotrices, la formulación del PDLC incluye un prepolímero acrílico, una mezcla de cristales líquidos con grupos ciano-bifenilos, y agentes de entrecruzamiento como TMPTA (Trimethylolpropane Triacrylate) o HDDA (1,6Hexanediol Diacrylate), optimizados para mantener estabilidad estructural y funcional a temperaturas de hasta 110 °C. Esta característica lo hace particularmente adecuado para su uso en ventanas automotrices expuestas a condiciones ambientales severas.

El film PDLC de Livicon presenta un comportamiento ON/OFF similar al PET tipo A: en ausencia de voltaje, los cristales líquidos están desordenados y la película es opaca (modo OFF); al aplicar una diferencia de potencial, estos se alinean, permitiendo el paso de luz (modo ON). La empresa ofrece variantes como film autoadhesivo y para laminación, lo que sugiere una flexibilidad en su sustrato de PET para distintas aplicaciones y configuraciones de unión.

- **PET tipo C:** El PET tipo C empleado en este estudio corresponde a una película activa de tipo SPD (*Suspended Particle Device*), suministrada originalmente por la empresa Gauzy Ltd., la cual ha asumido el liderazgo tecnológico tras la adquisición del know-how de Hitachi. Esta tecnología consiste en una capa de partículas suspendidas dispersas dentro de una matriz polimérica (generalmente basada en PET), capaz de modificar sus propiedades ópticas (transparencia y opacidad) bajo la acción de un campo eléctrico.

En estado apagado (sin voltaje), las partículas se encuentran desordenadas, dispersando la luz y generando un efecto de opacidad. Cuando se aplica un voltaje, las partículas se alinean en la dirección del campo eléctrico, permitiendo el paso de la luz y generando transparencia. Esta transición es rápida, controlable y altamente deseable en aplicaciones arquitectónicas y automotrices por su capacidad de regular luz, privacidad y ganancia térmica sin partes móviles (Daisuke Nakajima, n.d.). La muestra utilizada en este estudio posee un espesor total de 0.38 mm, correspondiente al conjunto de capas que conforman la película SPD.

Gauzy ha reportado mejoras sustanciales en la durabilidad, rango de transmisión y compatibilidad con laminación, mediante el diseño multicapa de sus películas SPD. Estas mejoras están orientadas a facilitar su integración con interlayers como PVB, EVA o TPU, en vidrios laminados de seguridad. En particular, la patente (Jinseo Yu Seok, n.d.) describe una arquitectura multicapa para ventanas inteligentes, en la cual se integran capas funcionales y películas barrera estructuradas sobre un sustrato de PET de 120 μm , con adhesivos compatibles como el PVB. Estas configuraciones están diseñadas para facilitar su uso en laminados con vidrio, mejorando la durabilidad, el control óptico y la compatibilidad con interlayers comerciales

La implementación de este tipo de film sobre sustratos PET permite mantener una adecuada flexibilidad, resistencia mecánica y transparencia óptica, características esenciales para su posterior procesamiento y laminación. La selección del PET como sustrato base se justifica por su excelente estabilidad dimensional y compatibilidad con los procesos de deposición utilizados en la fabricación de estas películas activas.

Tabla 3-1 Resumen de los tipos de PET evaluados en este estudio, incluyendo su proveedor comercial, tecnología funcional de origen, aplicación estimada y espesor total. Esta información fue recopilada de fuentes oficiales de los fabricantes y referencias técnicas disponibles, dado que no se dispone de fichas técnicas completas (TDS) para las muestras.

Código de estimada	de total (mm)	Proveedor Tecnología	Aplicación	Espesor muestra	/ Empresa de origen
PET tipo A		Chiefway (Taiwán)	PDLC	Arquitectura Automotriz	/ 0.45
PET tipo B		Livicon (Corea del Sur)	PDLC	Arquitectura Automotriz	/ 0.45
PET tipo C		Gauzy – Hitachi (Israel)	SPD	Automotriz Proyección	/ 0.45

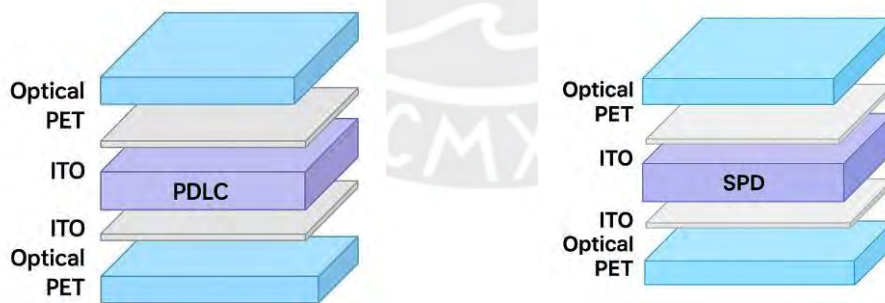


Figure 3-1 Estructura típica de una película inteligente PDLC y SPD

Estas variaciones en el tipo de PET permiten evaluar cómo las diferencias en la microestructura afectan la respuesta al tratamiento superficial con plasma.

3.2.2 Gases empleados para el tratamiento.

Para el tratamiento superficial de las láminas de PET mediante plasma, se emplearon tres tipos de atmósferas gaseosas: aire ambiente (O_2 del aire), nitrógeno (N_2) y argón (Ar). Estos gases fueron seleccionados por su capacidad de inducir distintos mecanismos de activación física y química sobre superficies poliméricas, y por su relevancia comprobada en la literatura para mejorar la energía superficial y adhesión de polímeros como el PET.

- Aire (contiene O_2): En lugar de oxígeno puro, se utilizó aire ambiente como fuente de oxígeno para el plasma. El aire contiene aproximadamente un 21 % de oxígeno en volumen, suficiente para generar especies reactivas como $O\bullet$, $OH\bullet$ y O_3 . Estas especies permiten la incorporación de grupos polares como $-OH$, $-C=O$ y $-COOH$, aumentando la polaridad superficial y la afinidad química del PET con el PVB.
- Nitrógeno (N_2): Suministrado por la empresa Linde Perú S.R.L., en balones de acero certificados con pureza $\geq 99.999\%$ (5.0). El tratamiento con plasma de nitrógeno favorece la introducción de grupos funcionales nitrogenados ($-NH_2$, $=NH$, $-C\equiv N$) y genera especies como N_2^* , $N\bullet$ y $NO\bullet$. Estos grupos aumentan la polaridad superficial del PET sin causar oxidación excesiva.
- Argón (Ar): También suministrado por Linde Perú S.R.L., en cilindros con pureza 5.0 ($\geq 99.999\%$). El argón, al ser un gas inerte monoatómico, no funcionaliza químicamente la superficie, pero promueve el sputtering suave, limpiando contaminantes, rompiendo enlaces superficiales y generando sitios activos para reacciones posteriores.

Cada gas fue regulado mediante válvulas de precisión y conectado a la cámara de plasma de baja presión mediante mangueras seguras. Las condiciones de caudal y presión fueron ajustadas con un caudalímetro másico, asegurando la estabilidad de la descarga y la reproducibilidad del tratamiento durante todas las sesiones experimentales.

La inclusión de estas tres atmósferas permitió comparar el efecto de diferentes mecanismos de interacción (química oxidativa, activación nitrogenada y limpieza física) sobre la superficie del PET, y evaluar su influencia en la adhesión con PVB en configuraciones laminadas

Tabla 3-2 Descripción de los gases utilizados en los tratamientos de plasma aplicados sobre láminas de PET, indicando su fórmula, pureza, tipo de función en el tratamiento superficial y proveedor correspondiente.

Gas	Fórmula	Pureza mínima	Tipo de uso	Proveedor
Aire	Aire (~21 % O_2)	–	Plasma con oxígeno natural	Aire ambiente (laboratorio)
Nitrógeno	N_2	$\geq 99.999\%$ (5.0)	Plasma activador químico	Linde Perú S.R.L.
Argón	Ar	$\geq 99.999\%$ (5.0)	Plasma físico (sputtering)	Linde Perú S.R.L.

3.3 Preparación de muestras

En esta etapa del estudio, se ha priorizado la evaluación de los efectos inducidos por el tratamiento con plasma sobre la superficie de láminas de PET, sin considerar aún su interacción adhesiva con capas intermedias como el PVB. Por ello, el presente apartado describe exclusivamente la preparación de muestras destinadas a técnicas de caracterización superficial, como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y medición del ángulo de contacto.

3.3.1 Corte y preparación inicial de las muestras

Para este estudio se seleccionaron tres proveedores de películas laminadas funcionales para aplicaciones en vidrio inteligente: Chiefway, Livicon y Gauzy. De cada proveedor se recortaron piezas de 1×1 cm empleando cuchilla de precisión y regla metálica sobre una superficie limpia. Las películas recortadas fueron desmontadas cuidadosamente para extraer las láminas internas de PET, retirando las capas funcionales o interlayers visibles en la estructura tipo sándwich. En todos los casos, los PETs presentaban una capa protectora (probablemente una emulsión adhesiva o recubrimiento funcional) que fue removida en el paso de limpieza para asegurar una superficie transparente y representativa del polímero base.

3.3.2 Limpieza previa: tipo de solventes, ultrasonido, secado



Luego del recorte inicial de las películas funcionales de Chiefway, Livicon y Gauzy, se procedió a desensamblar cuidadosamente las estructuras tipo sándwich que las conformaban. Estas películas, típicamente compuestas por dos capas externas de PET encapsulando una capa funcional (PDLC o SPD), fueron abiertas manualmente separando las láminas de PET adheridas a la emulsión central.



Una vez separadas, se seleccionaron únicamente las láminas de PET interno, las cuales presentaban residuos visibles de la emulsión funcional adherida en su cara interior. Para remover completamente dicha emulsión, se aplicó un proceso de limpieza manual y controlado:

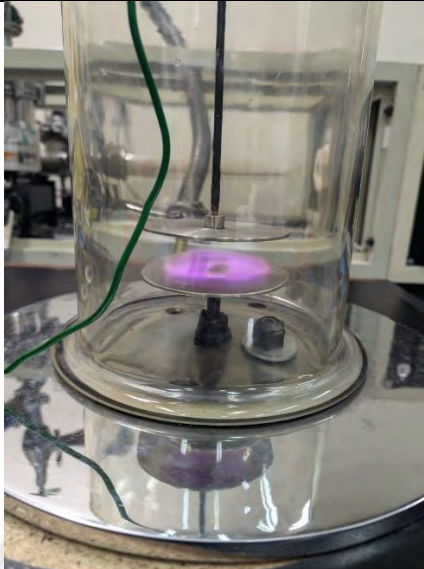
1. Limpieza selectiva con solvente: Se utilizó alcohol isopropílico (IPA, $\geq 7\%$), aplicado directamente con hisopos limpios, realizando movimientos circulares suaves para evitar dañar la superficie del polímero.
2. Repetición del proceso: La limpieza se repitió varias veces hasta obtener una superficie ópticamente transparente, sin trazas visibles de emulsión ni residuos.
3. Secado: Las muestras fueron dejadas secar a temperatura ambiente durante 15 minutos en una caja limpia, asegurando la evaporación completa del solvente.
4. Almacenamiento: Las muestras limpias se dejaron secar a temperatura ambiente y luego se almacenaron en bolsas de papel aluminio selladas, con el fin de protegerlas de la exposición lumínica, contaminación ambiental y humedad. Cada bolsa fue rotulada según el proveedor de origen (Chiefway(PET A), Livicon (PET B) o Gauzy(PET C)) para asegurar la trazabilidad de las muestras hasta su tratamiento con plasma.

Este procedimiento permitió obtener láminas de PET limpias y funcionales, representativas del polímero base, sobre las cuales se aplicaron los tratamientos de plasma atmosférico descritos en los apartados siguientes.

Tabla 3-3 Secuencia del procedimiento experimental aplicado a las láminas de PET previo al análisis, incluyendo corte, separación, limpieza, colocación en la cámara de plasma y tratamiento superficial.

<i>Paso</i>	<i>Descripción</i>	<i>Imagen</i>
1. Corte de láminas de PET	Corte de las láminas a dimensiones específicas usando bisturí o guillotina limpia. Evitar contaminación por contacto directo.	
2. Separación de capas (si aplica)	Separación cuidadosa del PET desde capas funcionales (PDLC o SPD) para obtener la lámina activa.	

<p>3. <i>Limpieza de superficie</i></p>	<p>Limpieza con alcohol isopropílico (99 %) y paño libre de pelusa para remover polvo o grasa.</p>	
<p>4. <i>Colocación en la cámara de plasma</i></p>	<p>Posicionamiento de la muestra en el soporte de la cámara de glow discharge.</p>	

<p>5. <i>Aplicación del tratamiento por plasma</i></p>	<p>Exposición al plasma en condiciones controladas (gas, tiempo, presión), según protocolo experimental.</p>	
--	--	--

3.3.3 Número de réplicas por condición experimental.

Con el fin de garantizar la trazabilidad de los resultados y permitir un análisis comparativo confiable entre los distintos tratamientos superficiales, se estableció un diseño experimental que consideró como variables:

El tipo de película de PET utilizada, identificada como:

- PET A: proveniente del proveedor Chiefway
- PET B: proveniente del proveedor Livicon
- PET C: proveniente del proveedor Gauzy

El tipo de tratamiento con plasma atmosférico aplicado:

- Sin tratamiento (control)
- Plasma de oxígeno (O₂)
- Plasma de nitrógeno (N₂)
- Plasma de argón (Ar)

Según el tipo de técnica de caracterización utilizada, el número de réplicas por condición fue definido de la siguiente manera:

Para espectroscopía FTIR, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM), se seleccionó una muestra representativa por condición experimental. Dado que estas técnicas son no destructivas, altamente reproducibles y permiten analizar superficies relativamente homogéneas, una sola muestra por combinación fue suficiente para identificar tendencias y cambios inducidos por el tratamiento.

Para la medición de ángulo de contacto, se trabajó con tres muestras independientes por condición, debido a que esta técnica presenta mayor sensibilidad a variaciones locales en la topografía y química superficial.

A continuación, se presenta el resumen del número de muestras por condición experimental correspondiente a la medición de ángulo de contacto:

Tabla 3-4 Cantidad de muestras para prueba de ángulo de contacto.

Tipo de tratamiento	PET A	PET B	PET C
Sin tratamiento (control)	3	3	3
Plasma de oxígeno	3	3	3
Plasma de nitrógeno	3	3	3
Plasma de argón	3	3	3

Esto representa un total de 36 muestras individuales utilizadas exclusivamente para ángulo de contacto, además de 12 muestras individuales (una por condición) empleadas para análisis por SEM, FTIR y Raman.

Este enfoque permitió un uso eficiente de los recursos, manteniendo la fiabilidad del estudio y asegurando la representatividad de los efectos inducidos por el tratamiento de plasma en cada tipo de PET.

3.4 Tratamiento superficial por plasma

3.4.1 Descripción del sistema de plasma atmosférico: tipo de descarga, frecuencia, potencia.

El tratamiento superficial de las láminas de PET se realizó utilizando un sistema de plasma del tipo glow discharge (descarga luminosa), instalado en el Laboratorio de Física de la PUCP. El sistema está diseñado para operar en condiciones de baja presión controlada, con una descarga generada mediante corriente directa (DC), y se compone de una campana de vidrio como cámara de vacío, un ánodo superior, un cátodo inferior (donde se coloca la muestra), una fuente de voltaje y un sistema de medición eléctrica.

El principio de funcionamiento se basa en la generación de plasma frío no térmico mediante la aplicación de un voltaje continuo entre los electrodos. Este tipo de plasma permite modificar selectivamente la superficie del polímero sin afectar sus propiedades volumétricas, gracias a su baja temperatura de operación y alta densidad de especies reactivas, tal como se describe en (W. Liu et al., 2016; Yuri P. Raizer, n.d.).

3.4.1.1 Configuración eléctrica del Sistema

El circuito eléctrico incluye:

- Una fuente de voltaje DC variable (de hasta 800 V),
- Un conjunto de resistencias en serie para limitar la corriente de descarga,
- Un voltímetro conectado entre ánodo y cátodo para monitorear el voltaje aplicado,
- Un amperímetro en línea para registrar la corriente durante la descarga.

La Figura 3.4 muestra el esquema del circuito, incluyendo la ubicación de los elementos de control y la disposición de los electrodos dentro de la cámara. Las lecturas registradas indican un voltaje promedio de tratamiento cercano a los 470 V, con corrientes del orden de 6 mA, lo que corresponde a una potencia estimada de 2.8 a 5 W, calculada como producto $V \times I$.

3.4.1.2 Características del plasma

- Tipo de descarga: Glow discharge (descarga luminosa estable en baja presión).
- Condiciones operativas:
 - Voltaje: 400–800 V DC ○ Corriente: 4–8 mA (promedio) ○ Potencia: ~5 W
 - Tiempo de exposición: 10 minutos por muestra
- Frecuencia: no se aplica en esta configuración, ya que es una descarga DC.

La generación del plasma fue confirmada visualmente por la emisión luminosa característica (tono violeta), y controlada eléctricamente a través de la instrumentación conectada al sistema. La disposición de los electrodos y el sistema de vacío permite una descarga uniforme y reproducible, lo cual es crucial para asegurar la consistencia en la modificación superficial de las muestras.

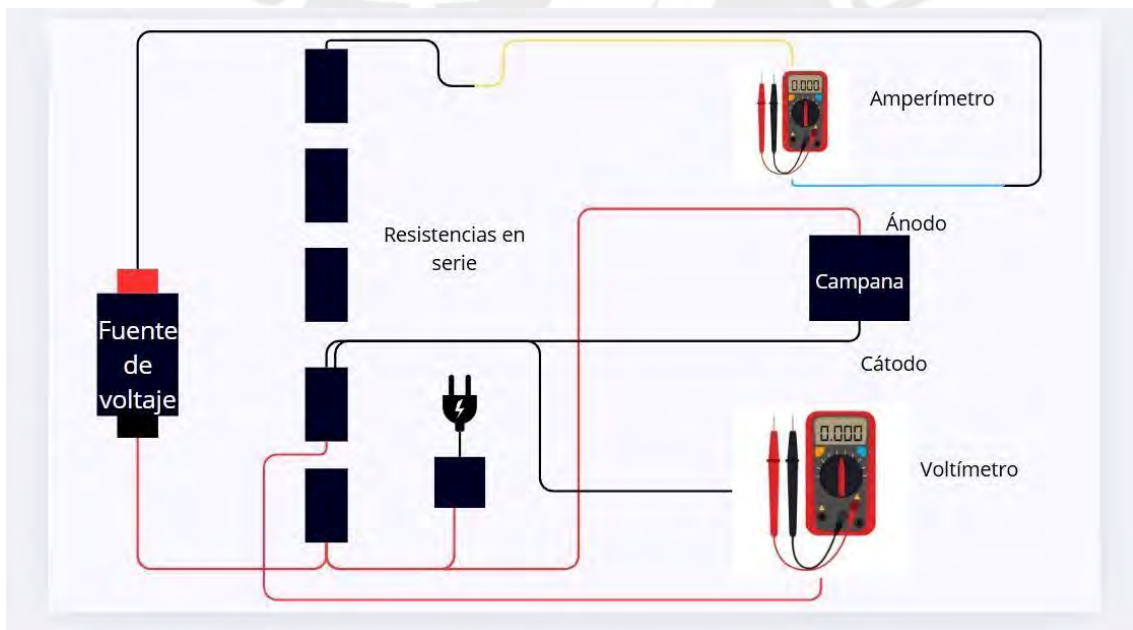


Figure 3-2 Esquema eléctrico del sistema de descarga de plasma atmosférico empleado en el tratamiento superficial de las muestras de PET. Se muestra la conexión de la fuente de voltaje con el conjunto de resistencias en serie, la campana de descarga donde se ubica la muestra (cátodo) y el circuito de medición que incluye un voltímetro para registrar la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, y un amperímetro para monitorear la corriente circulante.

3.4.2 Condiciones de tratamiento por gas (tiempo, voltaje, distancia de boquilla, caudal).

Las películas de PET fueron tratadas con plasma generado por descarga luminiscente (glow discharge) en una campana de vidrio bajo presión subatmosférica. Cada muestra fue expuesta de manera individual durante 10 minutos, manteniendo una distancia constante de 4 cm entre el ánodo y el cátodo, establecida por la configuración estructural fija del sistema.

El tratamiento se realizó utilizando tres tipos de gases: argón (Ar), nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂), aplicados de manera independiente en cada ensayo. La activación superficial fue promovida mediante el paso de corriente a través del plasma, generado por una fuente de voltaje continua. El voltaje y la corriente fueron registrados en tiempo real utilizando un voltímetro y un amperímetro conectados como se muestra en la Figura

En la Tabla se resumen los valores de voltaje de trabajo, corriente de plasma y potencia eléctrica estimada (calculada como $P=V \times IP = V \times I$) para cada muestra según el tipo de gas utilizado:

Tabla 3-5 Parámetros eléctricos del tratamiento por plasma según tipo de gas.

Muestra	Gas usado	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Potencia (W)
PET A	Argón	504	5	2.52
PET A	Nitrógeno	655	7	4.58
PET A	Oxígeno	767	9	6.90
PET B	Argón	503	6	3.01
PET B	Nitrógeno	663	5	3.31
PET B	Oxígeno	747	5	3.73
PET C	Argón	510	5	2.55
PET C	Nitrógeno	663	5	3.31
PET C	Oxígeno	748	6	4.48

El sistema no estuvo equipado con un caudalímetro calibrado, por lo que el flujo de gas fue regulado manualmente mediante una válvula de aguja. Antes del tratamiento, se realizó una purga de aproximadamente 30 segundos para estabilizar la atmósfera dentro de la campana. Aunque no se midió el caudal en unidades estándar (sccm o slm), se mantuvieron condiciones visualmente constantes de flujo durante toda la descarga.

La presión de trabajo durante la generación del plasma fue monitoreada a través de un vacuómetro analógico, registrando un valor aproximado de 5×10^{-2} mbar durante el tratamiento (Figura 4). Esta condición de presión subatmosférica es característica de sistemas glow discharge, y permite generar un plasma no térmico con energía suficiente para inducir modificaciones superficiales sin degradación del polímero.



Figure 3-3 Lectura del vacuómetro durante el tratamiento con plasma, indicando una presión de trabajo aproximada de 5×10^{-2} mbar.

3.4.3 Parámetros comunes para todos los gases

Para asegurar la reproducibilidad y comparabilidad entre las diferentes condiciones de tratamiento, se mantuvieron constantes diversos parámetros experimentales durante la aplicación del plasma con los tres gases empleados (argón, nitrógeno y oxígeno).

Todas las muestras de PET fueron expuestas al plasma durante un tiempo fijo de 10 minutos, lo cual permitió una modificación superficial suficiente sin inducir degradación térmica observable. La distancia entre el ánodo y el cátodo (donde se ubicaba la muestra) se mantuvo constante en aproximadamente 4 cm, definida por la geometría fija del sistema de campana.

Asimismo, el sistema fue operado siempre bajo condiciones de presión subatmosférica controlada, cercana a 5×10^{-2} mbar, valor que se verificó antes de cada tratamiento mediante un vacuómetro analógico acoplado al sistema. La presión solo varió levemente entre tratamientos, sin afectar la estabilidad del plasma.

Se utilizó la misma configuración de fuente de voltaje continua y resistencias limitadoras durante todo el proceso, así como los mismos instrumentos de medición eléctrica (voltímetro y amperímetro), asegurando condiciones equivalentes en todos los ensayos. Del mismo modo, el control del flujo de gas se realizó manualmente mediante válvulas de aguja, sin el uso de un caudalímetro calibrado, pero aplicando un mismo protocolo de purga y regulación visual para los tres gases.

Finalmente, todas las muestras tratadas tenían dimensiones y forma equivalentes, y fueron manipuladas bajo el mismo procedimiento de montaje y exposición, lo cual minimiza la influencia de variables geométricas en la modificación superficial inducida por el plasma.

3.4.4 Justificación basada en literatura

La elección del tratamiento con plasma como estrategia para modificar la superficie del PET se basa en evidencia consolidada en la literatura científica, la cual demuestra su efectividad para introducir grupos funcionales polares, aumentar la energía superficial e inducir cambios topográficos a nivel micro y nanométrico, sin comprometer la integridad estructural del polímero. En particular, el estudio realizado por (Kuo et al., 2020) demuestra que el tratamiento con plasma utilizando gases nobles como argón (Ar) genera una superficie enriquecida con defectos activos y

polaridades incrementadas que favorecen la adhesión sin introducir grupos químicos oxigenados adicionales.

Por otro lado, (Baniya et al., 2020) evaluó el efecto del tratamiento con plasma usando gases reactivos como nitrógeno (N_2), reportando una mejora significativa en la energía de adhesión de sistemas multicapa. En su estudio, el uso de N_2 permitió la incorporación de grupos funcionales nitrogenados (como $-NH_2$), que interactúan químicamente con otros materiales, promoviendo uniones covalentes estables en estructuras poliméricas compuestas. Además, el tratamiento con plasma de oxígeno (O_2) generó superficies más hidrofílicas mediante la introducción de grupos oxígeno-funcionalizados ($-OH$, $-C=O$), aumentando la polaridad superficial y mejorando la compatibilidad interfacial (Luis Antony Ojeda Prado, 2024).

Ambos trabajos coinciden en señalar que, independientemente del tipo de gas utilizado, los efectos del plasma dependen fuertemente de parámetros como la potencia, el tiempo de exposición, la presión de operación y la distancia entre electrodos, los cuales fueron cuidadosamente controlados en el presente estudio. Asimismo, destacan que la selectividad del gas permite ajustar el tipo de funcionalización superficial según los requerimientos de adhesión, lo que justifica el enfoque experimental adoptado en esta investigación.

Además, estudios locales como el de (Luis Antony Ojeda Prado, 2024), realizados en la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), han demostrado que el uso de plasma tipo glow discharge con fuente de corriente continua permite modificar exitosamente superficies poliméricas (como el PTFE) sin generar degradación térmica. Si bien el polímero de estudio difiere del presente trabajo, las condiciones experimentales empleadas (tiempo, voltaje, presión subatmosférica y geometría del sistema) son equivalentes y refuerzan la validez del procedimiento aquí aplicado para el tratamiento del PET.

3.5 Caracterización superficial

Para evaluar los efectos del tratamiento con plasma sobre la superficie de las películas de PET, se emplearon diversas técnicas de caracterización superficial que permiten analizar tanto la morfología como los cambios en la composición química y la energía superficial del material. En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y medición del ángulo de contacto, los cuales proporcionan una visión integral de las modificaciones inducidas por el plasma en términos de topografía, grupos funcionales superficiales y propiedades fisicoquímicas asociadas a la adhesión.

3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

3.5.1.1 Tipo de microscopio, voltaje de aceleración, aumentos utilizados.

El análisis SEM se realizó en el equipo FEI Quanta 650, ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP. Este microscopio cuenta con un detector tipo LFD (Large Field Detector) para condiciones de alto vacío, el cual fue empleado en este estudio. Las imágenes fueron adquiridas bajo las siguientes condiciones:

- Voltaje de aceleración: 20kV

- Modo de barrido: completo sobre cada muestra (sin preparación previa ni recubrimiento metálico)
- Aumentos utilizados: 10,000× y 50,000×

Estas condiciones fueron consistentes con las utilizadas en estudios previos, como el de (Luis Antony Ojeda Prado, 2024) , quien también empleó el Quanta 650 con parámetros similares para caracterizar superficies de polímeros tratados con plasma

3.5.1.2 Objetivo: evaluar morfología superficial y rugosidad cualitativa.

El objetivo del análisis mediante microscopía electrónica de barrido fue identificar los cambios morfológicos inducidos por los diferentes tratamientos con plasma (aire, argón y nitrógeno), en comparación con las superficies de las muestras sin tratamiento.

La observación se centró en los siguientes aspectos:

- Presencia de micro rugosidades o formaciones superficiales anómalas.
- Homogeneidad de la superficie.
- Evidencia de limpieza superficial o remoción de capas contaminantes.

Estos criterios permitirán, en el capítulo siguiente, realizar una interpretación cualitativa del impacto de cada tratamiento sobre la topografía del PET, y su posible relación con los mecanismos de adhesión al PVB.

3.5.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar posibles modificaciones químicas inducidas en la superficie del PET por los diferentes tratamientos con plasma, se empleó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica es adecuada para detectar grupos funcionales y enlaces moleculares superficiales característicos de materiales poliméricos.

3.5.2.1 Tipo de accesorio (ATR), rango espectral, número de acumulaciones.

El análisis FTIR fue realizado utilizando un espectrómetro Bruker Tensor 27, equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Este sistema permite realizar mediciones directas sobre películas sólidas sin preparación adicional de la muestra.

Las mediciones se realizaron en el rango espectral de 4000 a 600 cm^{-1} , con 32 acumulaciones (scans) por espectro, a una resolución de 4 cm^{-1} . Cada espectro fue adquirido de forma individual por muestra, asegurando contacto directo y homogéneo con el cristal del accesorio ATR.

3.5.2.2 Objetivo: detección de nuevos grupos funcionales.

El objetivo del análisis FTIR fue identificar posibles modificaciones químicas inducidas en la superficie del PET como consecuencia del tratamiento con plasma, mediante la detección de nuevos grupos funcionales o variaciones en la intensidad de aquellos ya presentes.

Se buscó específicamente detectar cambios en bandas características del PET que pudieran indicar oxidación, nitruración o reordenamientos estructurales superficiales. Las bandas de interés incluyeron:

- Grupos carbonilo (C=O): pico característico en 1716 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo éster presente en la estructura del PET.
- Enlaces éter (C–O–C): con bandas principales en 1244 cm^{-1} y 1097 cm^{-1} , típicas de la cadena polimérica.
- Grupos hidroxilo (–OH): banda ancha en la región de $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, indicativa de oxidación superficial e incorporación de grupos polares tras tratamiento con plasma de oxígeno.
- Grupos nitrogenados (–NH, C–N): aparición de nuevas señales en la región de $1540\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, atribuibles a estiramientos N–H o deformaciones de amida, esperadas tras tratamientos con plasma de nitrógeno.

La presencia o incremento en la intensidad de estas bandas servirán como indicadores clave para evaluar la funcionalización superficial inducida por cada tipo de plasma, y su potencial efecto sobre la adhesión del PET al PVB. Los resultados serán analizados en detalle en el capítulo siguiente.

3.5.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se empleó como técnica complementaria al FTIR para evaluar los cambios estructurales inducidos en la superficie del PET por el tratamiento con plasma. Esta técnica es sensible a las vibraciones moleculares activas Raman y permite detectar alteraciones en la cristalinidad, la conformación de cadenas y la presencia de enlaces químicos característicos del polímero.

3.5.3.1 Parámetros del equipo, láser utilizado, rango espectral.

El análisis Raman fue realizado utilizando un espectrómetro Renishaw inVia, ubicado en el Laboratorio de Caracterización del Departamento de Ciencias de la PUCP. Este equipo permite obtener espectros de alta resolución y bajo ruido, especialmente útil en materiales poliméricos.

- Las mediciones se realizaron bajo las siguientes condiciones experimentales:
- Fuente de excitación: láser de 785 nm , ideal para evitar fluorescencia y minimizar la degradación de la muestra.
- Rango espectral: de 200 a 3000 cm^{-1} , cubriendo desde modos de vibración del anillo aromático hasta bandas de estiramiento C–H.
- Resolución espectral: $\sim 4\text{ cm}^{-1}$.
- Modo de adquisición: espectros individuales sobre zonas planas de cada muestra, sin necesidad de recubrimiento ni corte previo.

Este sistema fue el mismo utilizado en trabajos previos dentro de la universidad, como en la tesis de Ojeda Prado (2020), lo que respalda su confiabilidad para el análisis de superficies poliméricas tratadas con plasma.

3.5.3.2 Objetivo: identificar enlaces moleculares modificados.

El objetivo del análisis Raman fue identificar modificaciones estructurales y moleculares en la superficie del PET, inducidas por los diferentes tratamientos con plasma (aire, argón y nitrógeno).

Las regiones espectrales de interés incluyeron:

- $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$: estiramiento C=O (grupo carbonilo), sensible a oxidaciones superficiales.
- $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$, $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$: modos de vibración del anillo aromático y enlaces C–C, que reflejan orden estructural.
- $\sim 2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$: estiramientos de enlaces C–H, indicativos del estado de la cadena polimérica.
- $\sim 1320\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$: posibles bandas asociadas a grupos nitrogenados en las muestras tratadas con plasma de N_2 .

Estos espectros permitirán analizar si el plasma indujo alteraciones químicas o físicas en el material base, aportando evidencia complementaria a los resultados obtenidos por FTIR y SEM. La correlación de estos cambios con la energía superficial y la adhesión será discutida en el capítulo de resultados.

3.5.4 Medición del ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto se empleó como técnica indirecta para evaluar los cambios en la energía superficial de las películas de PET tras el tratamiento con plasma. Esta técnica permite estimar el grado de mojabilidad de la superficie, el cual se relaciona directamente con la presencia de grupos funcionales polares y la capacidad de adhesión con materiales como el PVB.

3.5.4.1 Líquidos utilizados (agua).

Como líquido de prueba se utilizó agua destilada, seleccionada por su alta polaridad y amplia disponibilidad en estudios de mojabilidad. El uso de un solo líquido permitió realizar una comparación relativa de la hidrofobicidad o hidrofiliidad superficial entre las muestras tratadas con diferentes gases y el material sin tratamiento. Aunque esta metodología no permite calcular la energía superficial absoluta, sí ofrece información relevante sobre la efectividad del tratamiento en términos de modificación superficial.

3.5.4.2 Método de evaluación del ángulo de contacto

Las gotas de agua fueron depositadas cuidadosamente sobre las muestras mediante una micropipeta Gilson P10, controlando volúmenes entre 1 y 2 μL . Las imágenes del perfil de la gota fueron capturadas con un microscopio digital con cámara incorporada, iluminado lateralmente con una fuente de luz direccional para maximizar el contraste de los bordes.

El ángulo de contacto fue medido utilizando el software ImageJ, mediante el complemento “Contact Angle Plugin”. Esta herramienta permite ajustar el contorno de la gota a una forma geométrica (perfil esférico) y calcular el ángulo formado entre la superficie del sólido y la tangente de la gota en su punto de contacto.

3.5.4.3 Número de mediciones por muestra

Para garantizar la fiabilidad de los resultados, se realizaron tres mediciones por muestra. Se tomaron imágenes independientes para cada gota, y el valor final del ángulo de contacto fue calculado como el promedio de ambas mediciones. Este procedimiento se aplicó de forma uniforme a todas las muestras tratadas y no tratadas, asegurando la comparabilidad de los resultados entre condiciones.

3.6 Ensayo de adhesión

Con el fin de vincular cuantitativamente la modificación superficial inducida por plasma con la resistencia real de unión PET-PVB, se incorporó un ensayo de pelado a 180 ° conforme a la norma ASTM D903.

El procedimiento permite obtener la fuerza media necesaria para separar, a velocidad constante, dos materiales unidos por un adhesivo termoplástico en este caso, el PVB laminado sobre las láminas de PET tratadas y de referencia. Esta metodología es la recomendada por la literatura cuando se estudian películas flexibles unidas a interláminas poliméricas y fue seleccionada por:

- Su simplicidad de preparación y de interpretación.
- La posibilidad de comparar directamente con datos publicados para sustratos vítreos y poliméricos.
- La compatibilidad con las dimensiones de las probetas laminadas empleadas en el presente trabajo.

3.6.1.1 Tipo de prueba utilizada ASTM D903

La norma ASTM D903-23 “Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds” especifica:

Tabla 3-6. Parámetros operativos del ensayo de pelado a 180 ° (ASTM D903)

Parámetro clave	Condición adoptada en esta tesis
Ángulo de pelado	180 ° (peel-back)
Velocidad de cruceta	152 mm min ⁻¹ (6 in min ⁻¹)
Longitud de registro	100 mm centrales de la probeta
Ancho nominal de tira	25 ± 1 mm
Temperatura de ensayo	23 ± 2 °C
Humedad relativa	50 ± 5 %

El ensayo se ejecutó en un equipo universal Zwick Roell Z050 equipado con celda de carga de 1 kN y mordazas neumáticas revestidas con caucho para evitar deslizamiento.

3.6.1.2 Preparación de probetas

1. Corte y acondicionamiento de materiales

- Se troquelaron substratos vítreos de 300 × 25 mm.
 - El PVB se cortó con las mismas dimensiones y se mantuvo por 24 horas en una olla desecadora con sílica gel para reducir su contenido de humedad.
2. Construcción del stack
- El sándwich laminado se organizó en la siguiente secuencia (de abajo hacia arriba):
- Vidrio base.
 - Hoja de PVB pre secada.
 - Papel antiadherente de 0.038mm cubriendo la mitad longitudinal de la probeta (define luego la cola libre para el pelado).
 - Lámina de PET (cara plasmada orientada hacia el PVB en las muestras tratadas; cara sin plasma en los controles).
 - Segundo papel antiadherente cubriendo toda la superficie.
 - Vidrio superior para cerrar el stack.
- El conjunto se inmovilizó con cinta termo resistente en los extremos para evitar desalineaciones durante el ciclo térmico.

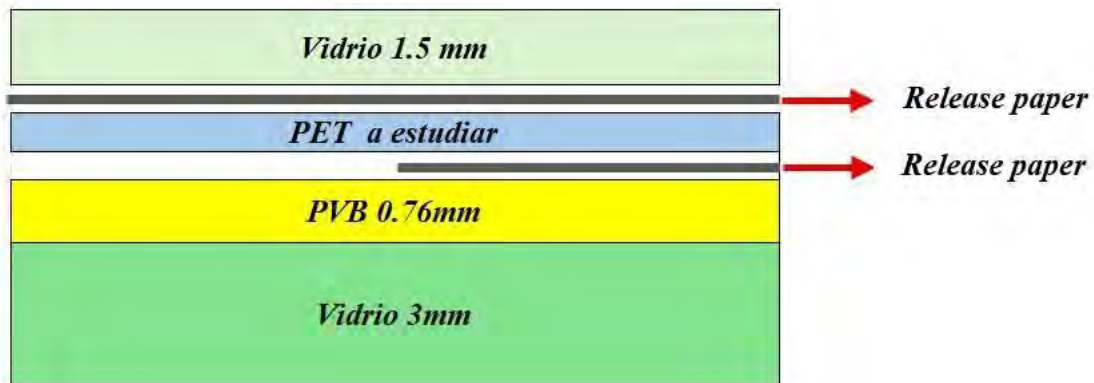

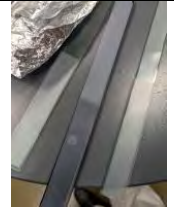
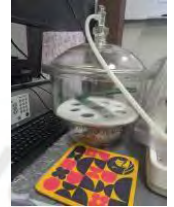

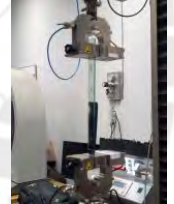


Figure 3-4 Vista esquemática en corte transversal del sándwich empleado para los ensayos de adhesión PET-PVB

3. Vacío previo
- Los stacks se colocaron nuevamente en la olla desecadora y se sometieron a -0.8 bar (-80 kPa) durante 1 h para evacuar aire y favorecer la wet-out del PVB.
4. Termolaminado
- Horno convectivo: 140 °C, 3 h.
5. Para simular la presión de vacío de una autoclave industrial, se dispusieron 3 adoquines de 3.5kg sobre cada probeta
6. Enfriamiento y acondicionamiento
- Tras el ciclo térmico, las probetas se dejaron enfriar gradualmente dentro del horno apagado. Posteriormente, se estabilizaron 24 h a 23 ± 2 °C y 50 ± 5 % HR antes del ensayo de adhesión.

Tabla 3-7 Secuencia de preparación de probetas para ensayo de pelado tipo ASTM D903

<i>Paso</i>	<i>Descripcion</i>	<i>Imagen</i>
-------------	--------------------	---------------

1	Corte de materiales a medida 300x25 mm y secado en olla desecadora	
2	Construcción del stack	
3	Vacio en olla desecadora por 1 hora	
4	Termolaminado a 130 °C con peso simulado por ladrillos	
5	Enfriamiento dentro del horno y acondicionamiento a 23 °C/50% HR y prueba de pelado T-peel ASTM D903	

3.6.1.3 Parámetros del ensayo

- Modo: pelado a 180 ° conforme ASTM D903.
- Equipo: Zwick Roell Z050, celda de 1 kN, mordazas neumáticas con recubrimiento de caucho.
- Velocidad de cruceta: 152 mm min⁻¹ (6 in min⁻¹).
- Longitud analizada: tramo central de 100 mm de la unión.
- Variables registradas: fuerza instantánea (N) y desplazamiento en (mm)

3.6.1.4 Numero de mediciones por muestra

Tabla 3-8 Número de probetas y réplicas por tratamiento de plasma en el ensayo de pelado.

Tratamiento de plasma	Nº de tiras por tipo de PET	Total de ensayos
-----------------------	-----------------------------	------------------

Control (sin plasma)	3	3
O ₂	3	3
N ₂	3	3
Ar	3	3
Total	—	12

Cada tira constituye un experimento independiente; los resultados se reportarán como media para cada combinación.

3.7 Análisis de datos

Para interpretar los efectos del tratamiento con plasma sobre la superficie de las películas de PET, se aplicaron criterios comparativos cualitativos y semicuantitativos a los resultados obtenidos mediante técnicas de caracterización como SEM, FTIR, espectroscopía Raman y medición del ángulo de contacto. El análisis se enfocó en identificar patrones de modificación morfológica y química inducidos por cada tipo de plasma, así como en evaluar su influencia potencial sobre la energía superficial del PET.

Esta caracterización se plantea como una etapa previa y necesaria para comprender el comportamiento adhesivo en sistemas PET–PVB. Si bien los ensayos mecánicos de adhesión fueron desarrollados experimentalmente, su análisis cuantitativo y estadístico será abordado en el Capítulo 5, donde se discuten sus resultados y se correlacionan con los parámetros de funcionalización superficial evaluados en esta sección.

3.7.1.1 Métodos de comparación entre tratamientos.

La comparación entre los distintos tratamientos con plasma (oxígeno, argón y nitrógeno) se desarrolló mediante un enfoque descriptivo y comparativo, orientado a identificar los efectos diferenciales inducidos sobre la superficie del PET. Este análisis se estructuró a partir de los siguientes criterios:

- Evaluación morfológica mediante SEM, considerando la presencia de micro-rugosidades, cambios en la homogeneidad superficial y contrastes de textura asociados a posibles mecanismos de ablación o reorganización superficial.
- Comparación espectral mediante FTIR y Raman, enfocada en detectar variaciones en la intensidad o aparición de bandas características del PET, indicativas de incorporación de nuevos grupos funcionales (oxigenados o nitrogenados) o modificaciones estructurales locales.
- Medición cuantitativa del ángulo de contacto, utilizando valores promedio por condición para establecer diferencias en la energía superficial de las muestras tratadas respecto al control sin plasma.
- Diseño comparativo de los resultados del ensayo de adhesión, considerando la resistencia obtenida en probetas PET–PVB tratadas con cada tipo de plasma.

Los resultados fueron organizados sistemáticamente por tipo de muestra (PET A, B y C) y tipo de gas utilizado, con el fin de establecer tendencias en la respuesta morfológica, química y funcional del material frente a cada tratamiento.

3.7.1.2 Software utilizado para análisis estadístico o procesamiento de espectros.

Para el procesamiento, análisis y visualización de los datos obtenidos en las técnicas de caracterización, se emplearon las siguientes herramientas:

- **Python:** se utilizó como herramienta principal para el análisis y comparación de espectros FTIR y Raman. Se emplearon librerías como *NumPy*, *Matplotlib* y *SciPy* para realizar normalización, graficado, detección de picos y visualización comparativa entre tratamientos. Esta plataforma permitió un alto grado de flexibilidad, automatización y reproducibilidad en el procesamiento de datos espectroscópicos.
- **ImageJ:** se empleó para el análisis de las imágenes capturadas durante la medición del ángulo de contacto. Mediante el plugin (Contact Angle) se obtuvieron los valores del ángulo a partir del perfil geométrico de la gota.
- **Microsoft Excel:** se utilizó como herramienta de soporte para organizar datos experimentales, calcular promedios y desviaciones estándar, y generar gráficos complementarios de dispersión y barras.

3.7.1.3 Criterios para determinar mejora en adhesión y funcionalización.

Para el procesamiento, análisis y visualización de los datos obtenidos en las técnicas de caracterización, se emplearon las siguientes herramientas:

- **Python:** se utilizó como herramienta principal para el análisis y comparación de espectros FTIR y Raman. Se emplearon librerías como *NumPy*, *Matplotlib* y *SciPy* para realizar tareas de normalización, graficado, detección de picos y visualización comparativa entre tratamientos. Esta plataforma también fue utilizada para diseñar y estructurar el análisis comparativo de los resultados del ensayo de adhesión, mediante gráficos estadísticos y esquemas de correlación con variables superficiales.
- **ImageJ:** se empleó para el análisis de las imágenes capturadas durante la medición del ángulo de contacto. Mediante el plugin “Contact Angle”, se obtuvieron los valores del ángulo a partir del perfil geométrico de la gota, permitiendo comparar cuantitativamente la mojabilidad de las superficies tratadas.
- **Microsoft Excel:** se utilizó como herramienta de soporte para organizar datos experimentales, calcular promedios y desviaciones estándar, y generar gráficos complementarios de dispersión y barras. También se empleó para tabular y visualizar preliminarmente los resultados de adhesión entre las muestras de PET tratadas y el PVB, como parte de la preparación para el análisis cuantitativo presentado en el Capítulo 5.

4 CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resultados por microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió analizar la morfología superficial de las láminas de PET antes y después del tratamiento con plasma utilizando diferentes gases (, argón y nitrógeno). Las imágenes obtenidas revelan cambios importantes en la topografía del material, los cuales pueden estar relacionados con el mecanismo de activación superficial inducido por el plasma y su efecto posterior en la adhesión con el PVB.

4.1.1 Análisis morfológico PET tipo A

Para la muestra denominada PET A, se realizó un análisis de la morfología superficial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a dos niveles de aumento: 10,000x y 50,000x. Las imágenes se tomaron con un detector LFD a 20kV, realizando un barrido completo por cada muestra. Este análisis permitió identificar los cambios inducidos por los tratamientos con plasma de oxígeno, argón y nitrógeno.

4.1.1.1 PET A sin tratamiento (control)

La imagen SEM a 10,000 aumentos (Figura 4.1a) revela una superficie mayormente homogénea pero con presencia de múltiples puntos distribuidos aleatoriamente. Estas microestructuras, que también se observan a 50,000 aumentos (Figura 4.2a), podrían corresponder a contaminantes superficiales, aglomerados de aditivos o incluso a cargas inorgánicas residuales (fillers) incorporadas durante la fabricación. Otra posibilidad es que se trate de residuos o migración de óxidos conductores (como ITO) desde la cara interna del PET, considerando que este sustrato fue originalmente parte de un sistema PDLC. Si bien la cara analizada corresponde a la externa, no puede descartarse completamente la transferencia de materiales o contaminación cruzada durante el proceso industrial o de manipulación.

Estas estructuras desaparecen parcialmente tras el tratamiento con plasma, lo cual sugiere que podrían no estar fuertemente adheridas a la superficie o que son sensibles a procesos de limpieza por sputtering. En conjunto, la morfología del PET sin tratamiento confirma su baja reactividad superficial, propia de un polímero inerte y difícil de funcionalizar en su estado original.

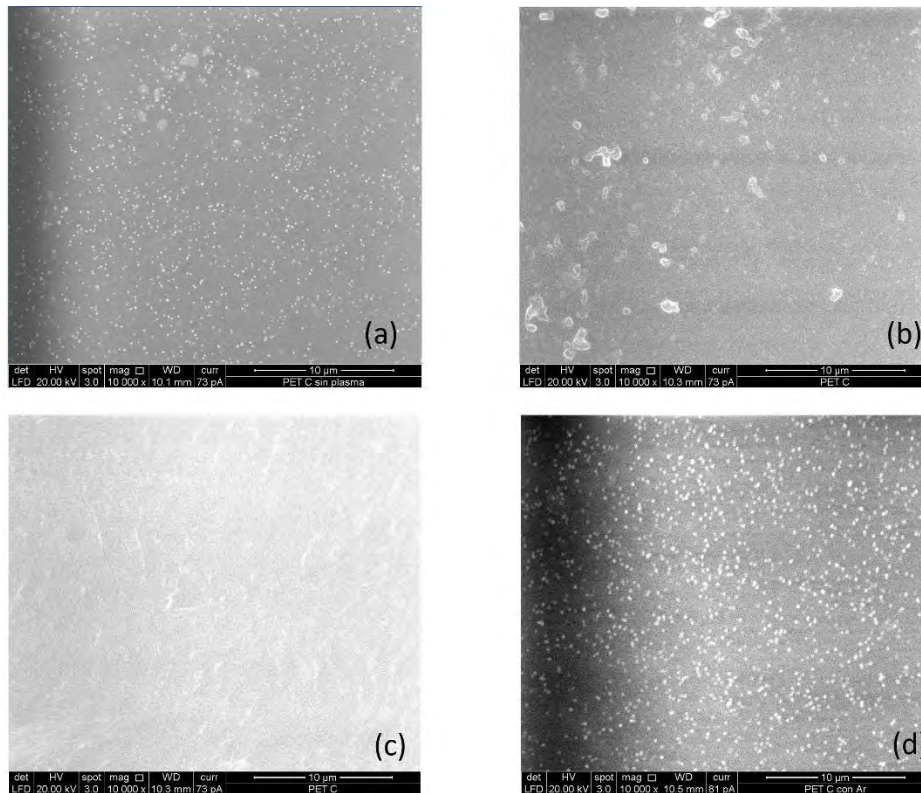


Figure 4-1 Imágenes SEM de la superficie del PET tipo C obtenidas a 10 000 aumentos mediante un detector LFD operando a 20.00 kV. Se presentan las siguientes condiciones de tratamiento: (a) muestra sin tratamiento con plasma, (b) muestra tratada con plasma de aire (principalmente oxígeno), (c) muestra tratada con plasma de nitrógeno y (d) muestra tratada con plasma de argón

4.1.1.2 PET A tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno (O₂))

La micrografía SEM a 10,000 aumentos (Figura 4.1b) muestra una superficie claramente modificada respecto al control, con formación de microestructuras irregulares distribuidas en la superficie. Estas modificaciones pueden asociarse a procesos de oxidación inducidos por las especies reactivas presentes en el plasma de aire, principalmente aquellas derivadas del oxígeno. Esto es consistente con la alta reactividad de las especies oxigenadas generadas durante el tratamiento.

A mayor aumento (Figura 4.2b), se observan partículas de morfología esférica con diámetros entre 140 y 165 nm. Estas podrían corresponder a productos de oxidación superficial o a regiones enriquecidas en grupos funcionales como carbonilos y carboxilos. La aparición de estas estructuras sugiere una funcionalización eficiente de la superficie, que incrementa la energía superficial del PET y favorece potencialmente su adhesión a polímeros polares como el PVB.

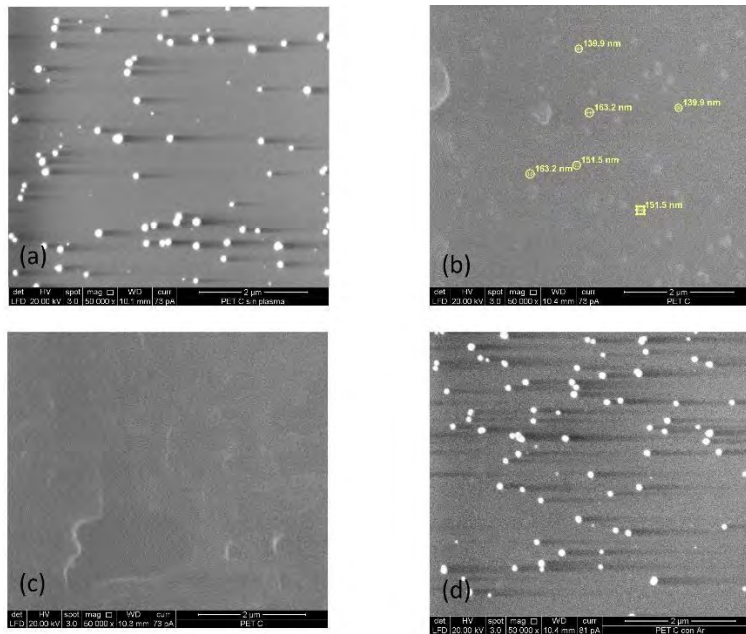


Figure 4-2 Imágenes SEM de la superficie del PET A a 50 000 aumentos mediante un detector LFD operando a 20.00 kV. Se presentan las siguientes condiciones de tratamiento: (a) muestra sin tratamiento con plasma, (b) muestra tratada con plasma de aire (principalmente oxígeno), (c) muestra tratada con plasma de nitrógeno y (d) muestra tratada con plasma de argón

4.1.1.3 PET A tratado con plasma de nitrógeno (N₂)

En la imagen SEM a 10,000 aumentos (Figura 4.1c), se aprecia una superficie relativamente homogénea, con rugosidad más marcada que en la muestra control, pero sin presencia de microestructuras evidentes. A 50,000 aumentos (Figura 4.2c), la superficie muestra estructuras alargadas y fibrosas, sin nucleaciones discretas.

Este tipo de morfología puede estar asociado a la incorporación de grupos funcionales nitrogenados (como aminas o nitrilos) de manera más difusa. La modificación inducida parece ser suave y más uniforme, lo que podría tener efectos en la humectabilidad sin alterar en exceso la topografía. Esta modificación más tenue contrasta con la agresividad observada en el tratamiento con oxígeno.

4.1.1.4 PET A tratado con plasma de argón (Ar)

El análisis de la superficie del PET A tratado con plasma de argón, tanto a 10,000x como a 50,000x de aumento (Figuras 4.1d y 4.2d), no muestra diferencias morfológicas significativas en comparación con la muestra sin tratamiento (Figuras 4.1a y 4.2a). En ambas condiciones, las imágenes presentan una superficie relativamente homogénea con distribución uniforme de puntos de contraste, sin evidencia clara de nuevas formaciones ni alteraciones topográficas atribuibles al tratamiento.

Esta aparente similitud puede explicarse por la naturaleza del plasma de argón, el cual, al ser un gas inerte, no induce modificaciones químicas por sí mismo. Su principal efecto es físico, generalmente asociado al sputtering o limpieza superficial mediante el bombardeo iónico. Sin embargo, este efecto puede ser tenue o poco evidente a escala micrométrica si no se optimizan parámetros como el tiempo de exposición, la potencia o la presión del plasma.

El hecho de no observar cambios notables en las micrografías SEM no descarta que el plasma haya generado modificaciones a nivel subnanométrico o en la química superficial, aspectos que deben corroborarse con otras técnicas como FTIR o Raman. Asimismo, este resultado sugiere que bajo las condiciones específicas de tratamiento aplicadas en este estudio, el plasma de argón no fue suficientemente energético para producir una rugosidad superficial detectada por SEM.

Este hallazgo resulta relevante para comprender los límites de acción del plasma inerte en PET y refuerza la necesidad de ajustar los parámetros de tratamiento en función de la respuesta deseada.

Tabla 4-1 *Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET A observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x y 50,000x.*

Tratamiento	Observaciones a 10000x	Observaciones a 50000x	Conclusión preliminar
Sin tratamiento	Presencia de puntos o microestructuras dispersas. Superficie mayormente plana	Superficie lisa con microestructuras puntuales. No se observa rugosidad inducida	Superficies base sin modificaciones, de acuerdo con literatura de PET virgen
Plasma de aire	Microestructuras distribuidas irregularmente. Posible oxidación o limpieza localizada.	Presencia de partículas entre 140 y 165 nm. Posible zonas oxidadas o degradadas.	Alta modificación morfológica. Aumenta potencial de adhesión por química y textura.
Plasma de nitrógeno (N ₂)	Superficie relativamente uniforme con líneas suaves. Baja rugosidad.	Estructuras alargadas y fibrosas, sin nucleaciones. Modificación física poco agresiva.	Modificación superficial suave. Posible incorporación de grupos nitrogenados
Plasma de Argón (Ar)	Superficie similar a la muestra sin tratamiento, con microestructuras puntuales dispersas. No se observan cambios notables en topografía	Superficie lisa y homogénea, con presencia de puntos brillantes similares al control. No se evidencia rugosidad ni estructuras nuevas	No se observan modificaciones morfológicas claras. El tratamiento podría haber generado cambios superficiales sutiles no detectables por SEM. Posible acción de limpieza o sputtering leve.

4.1.1.5 Comparación general

El análisis comparativo de la morfología superficial del PET tipo A revela diferencias significativas según el tipo de gas utilizado en el tratamiento con plasma. A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM), se identificaron cambios tanto en topografía como en distribución de

microestructuras, lo que permite establecer una jerarquía cualitativa en cuanto al nivel de modificación inducido.

El tratamiento con plasma de aire el oxígeno (O_2) fue el que generó las transformaciones morfológicas más notorias. Se observaron microestructuras esféricas entre 140 y 165 nm, asociadas a oxidación localizada o a la formación de regiones funcionalizadas con grupos polares como carbonilos y carboxilos. Esto sugiere una alta eficiencia del plasma de aire en la funcionalización química del PET, lo cual es coherente con su naturaleza altamente reactiva y su capacidad para inducir procesos de oxidación superficial selectiva. Además, la rugosidad inducida por estas partículas puede favorecer mecanismos de anclaje tanto mecánicos como químicos con otros materiales, como el PVB.

En contraste, el tratamiento con plasma de nitrógeno (N_2) produjo una modificación más suave. Aunque no se evidenciaron nucleaciones, las imágenes a mayor aumento mostraron estructuras fibrosas alargadas, posiblemente asociadas a la inserción de grupos funcionales nitrogenados. Este patrón indica una modificación física menos agresiva, que puede favorecer la humectabilidad y compatibilidad superficial sin comprometer la transparencia ni provocar daño estructural.

En el caso del tratamiento con plasma de argón (Ar), los resultados SEM muestran una superficie morfológicamente muy similar a la del PET sin tratamiento, tanto a 10,000x como a 50,000x de aumento. No se evidencian estructuras nuevas ni cambios significativos en la topografía. Esto sugiere que bajo las condiciones aplicadas, el argón no generó una modificación superficial apreciable a nivel micrométrico. Sin embargo, es posible que haya ocurrido una ligera acción de limpieza o activación superficial a escala nanométrica, no detectada por SEM, dado que el argón es un gas inerte y su efecto principal suele ser físico, a través de sputtering o remoción de contaminantes débilmente adheridos. Este tipo de activación podría tener un rol complementario en la preparación superficial previa a un tratamiento más reactivo.

Finalmente, el PET sin tratamiento mostró una superficie mayormente plana, con presencia de microestructuras puntuales distribuidas aleatoriamente. Estas podrían corresponder a residuos de fabricación, contaminantes superficiales o migración de ITO desde capas internas. Su eliminación parcial tras el tratamiento sugiere que estos elementos no estaban fuertemente adheridos y que los procesos de plasma también cumplen una función de limpieza superficial.

En conjunto, los resultados confirman que el tipo de gas empleado influye significativamente en la morfología y en el potencial de funcionalización del PET. En el caso del plasma de aire, los efectos se atribuyen principalmente a las especies reactivas de oxígeno, capaces de inducir modificaciones tanto químicas como físicas en la superficie. El plasma de nitrógeno genera cambios más sutiles, asociados a procesos de pasivación o incorporación de grupos nitrogenados, mientras que el plasma de argón actúa probablemente a través de mecanismos de limpieza y activación física de la superficie. Esta variabilidad ofrece la posibilidad de ajustar el tratamiento según los requerimientos de adhesión o compatibilidad en sistemas laminados PET–PVB.

4.1.2 Análisis morfológico PET tipo B

Para la muestra identificada como PET B, se analizó la morfología superficial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a dos aumentos: 10,000x y 50,000x. Las imágenes fueron adquiridas utilizando un detector LFD a 20kV, bajo condiciones controladas, y se evaluaron los efectos de los tratamientos con plasma de aire, nitrógeno y argón.

4.1.2.1 PET B sin tratamiento

A 10,000 aumentos (Figura 4.3a), la superficie del PET B sin tratamiento muestra una distribución irregular de puntos brillantes, visibles también a 50,000 aumentos (Figura 4.4a), donde se manifiestan como partículas esféricas densamente distribuidas. Esta morfología sugiere la posible presencia de fillers o residuos superficiales de aditivos, comunes en algunas formulaciones comerciales de PET.

Dado que este PET proviene de un sistema PDLC, no se descarta la migración o transferencia de materiales funcionales desde capas internas (como ITO), aunque se analizó la cara opuesta. Estas estructuras también podrían estar relacionadas con residuos de fabricación no eliminados por el proceso industrial.

La densidad y distribución de estos puntos indican una superficie que podría limitar la adhesión directa sin un tratamiento de activación, mostrando características similares al PET tipo A en estado control

4.1.2.2 PET B tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno (O₂))

La imagen SEM a 10,000x (Figura 4.3b) muestra una morfología claramente alterada, con una textura más rugosa y un patrón menos definido en comparación al control. A 50,000 aumentos (Figura 4.4b), se observa un notable aumento en la densidad de microestructuras brillantes distribuidas de manera más homogénea. Estas características podrían corresponder a productos de oxidación superficial inducidos por el plasma de aire, como carbonilos y carboxilos. El incremento en el contraste y la definición de las partículas, frente al control, sugiere que el plasma ha generado una funcionalización superficial activa, además de reordenar o redistribuir posibles residuos. Esta modificación incrementa la energía superficial del PET, lo cual puede favorecer su adhesión en sistemas laminados.

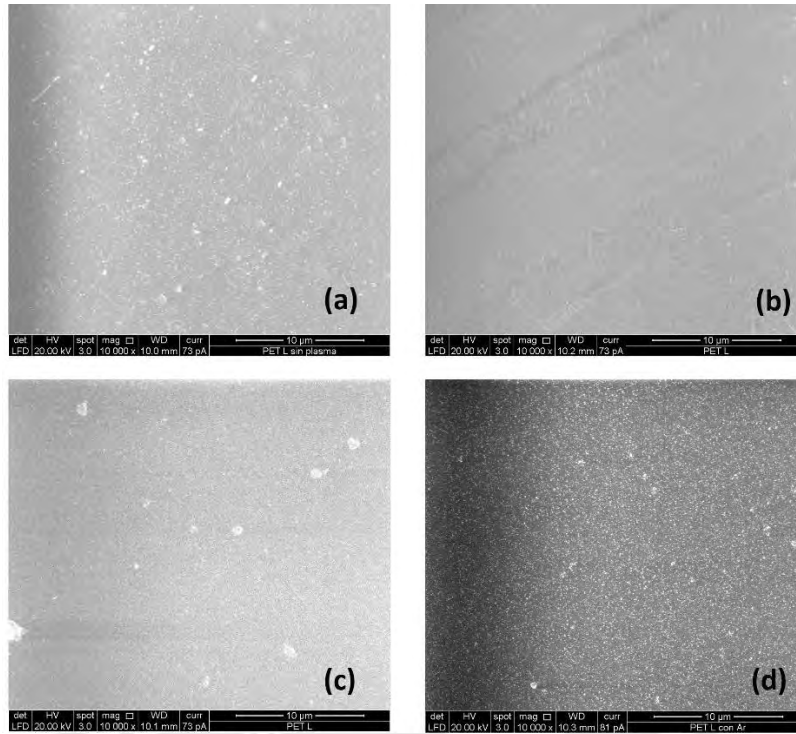


Figure 4-3 Imágenes SEM de la superficie del PET B a 10,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente oxígeno (O_2)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N_2), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Detector LFD, 20.00 kV.

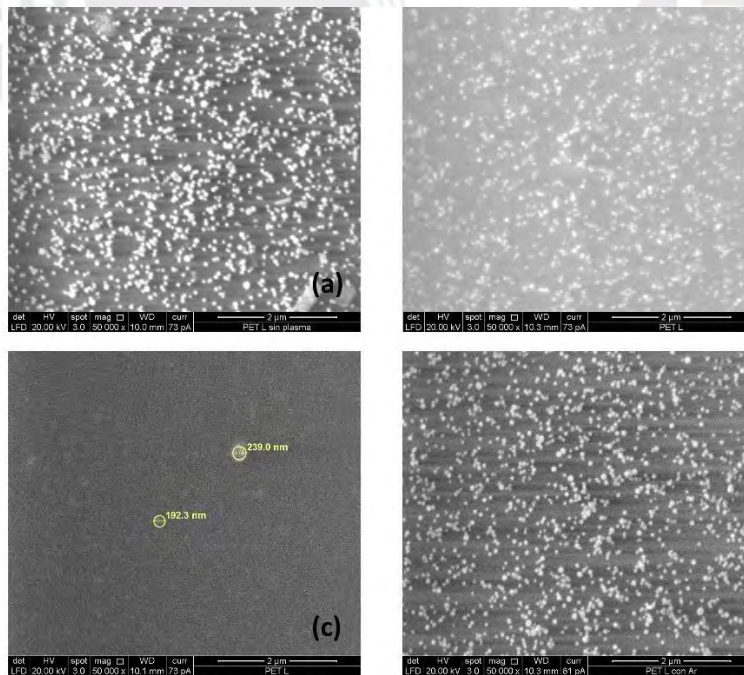


Figure 4-4 Imágenes SEM de la superficie del PET B obtenidas a 50,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente oxígeno (O_2)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N_2), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Todas las imágenes fueron tomadas con un detector LFD a 20.00 kV.

4.1.2.3 PET B tratado con plasma de nitrógeno (N₂)

A 10,000 aumentos (Figura 4.3c), la superficie presenta un patrón distinto al observado en el control y en el tratamiento con oxígeno, con presencia de estructuras discretas y aisladas, posiblemente relacionadas con reordenamientos locales. A 50,000 aumentos (Figura 4.4c), se identifican islotes finos o microestructuras dispersas, algunas con dimensiones del orden de 190 a 240 nm.

Estas estructuras podrían estar asociadas a zonas funcionalizadas con grupos nitrogenados, como aminas o nitrilos, que generan una modificación química más localizada que la inducida por oxígeno. La morfología sugiere una modificación superficial menos agresiva, pero posiblemente eficaz para modificar la interacción interfacial.

4.1.2.4 PET B tratado con plasma de argón (Ar)

El análisis morfológico del PET B, tras ser sometido a tratamiento con plasma de argón, se presenta en la Figura 4.3d y la Figura 4.4d, correspondientes a aumentos de 10 000x y 50 000x, respectivamente. En la micrografía de bajo aumento (Figura 4.3d), se observa una superficie con topografía homogénea y una textura ligeramente más granulada en comparación con la muestra sin tratamiento (PET B). No se identifican estructuras prominentes ni alteraciones morfológicas significativas, lo cual sugiere una modificación superficial limitada.

A mayor aumento (Figura 4.4d), la superficie revela la presencia de nanopartículas distribuidas de forma densa y uniforme. Sin embargo, la densidad, tamaño y definición de estas estructuras son visualmente comparables a las observadas en el PET sin tratamiento, lo que indica que el plasma de argón no provocó un cambio morfológico marcado en la superficie del sustrato. Esta observación es consistente con la naturaleza inerte del argón, cuyo efecto sobre el material es predominantemente físico, principalmente por bombardeo iónico, sin incorporación de nuevos grupos funcionales ni alteración química sustancial.

En conjunto, estos resultados evidencian que el tratamiento con plasma de argón produce una modificación superficial leve, en contraste con los efectos más notorios observados en las muestras tratadas con plasmas reactivos como oxígeno o nitrógeno. No obstante, incluso estos cambios sutiles pueden contribuir a mejorar ciertas propiedades superficiales, como la energía libre superficial, sin comprometer la integridad química del polímero base.

Tabla 4-2 Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET B observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x y 50,000x.

Tratamiento	Observaciones a 10,000x	Observaciones a 50,000x	Conclusión preliminar
Sin tratamiento	Superficie mayormente plana. Presencia de puntos brillantes dispersos.	Microestructuras brillantes dispersas. Sin rugosidad evidente.	Superficie base sin modificaciones, coherente con el comportamiento de PET virgen.

Plasma de aire	Patrón de líneas y surcos. Posible oxidación localizada.	Gran cantidad de microestructuras brillantes con apariencia de islas. Mayor rugosidad.	Modificación superficial significativa. Posible mayor funcionalización por especies reactivas.
Plasma de nitrógeno (N ₂)	Ligera rugosidad con puntos brillantes dispersos.	Rugosidad fina. Islas brillantes que podrían corresponder a regiones funcionalizadas.	Modificación superficial intermedia. Posible incorporación de grupos nitrogenados.
Plasma de argón (Ar)	Superficie homogénea, ligeramente más granulada que la del PET sin tratamiento.	Nanopartículas distribuidas uniformemente, sin diferencias marcadas respecto al PET virgen	Modificación superficial leve. Efecto físico predominante sin cambios morfológicos significativos.

4.1.2.5 Comparación general

El análisis comparativo de la morfología superficial del PET tipo B tratado con plasma de diferentes gases revela variaciones claras en la topografía y en la distribución de microestructuras, dependientes del tipo de especie reactiva presente durante el tratamiento.

La muestra sin tratamiento mostró una superficie relativamente homogénea, pero con abundantes puntos brillantes dispersos, que a 50,000 aumentos se manifestaron como partículas esféricas densamente distribuidas. Este patrón sugiere la presencia de aditivos, fillers o residuos remanentes de la fabricación, posiblemente vinculados al origen PDLC del material. La morfología observada también indica una baja rugosidad superficial, lo cual limita la adhesión sin una etapa de activación.

El tratamiento con plasma de aire fue el que provocó la mayor modificación morfológica. Se evidenció un incremento notable en la densidad y distribución homogénea de microestructuras brillantes, así como un aumento significativo de la rugosidad superficial. Estas microestructuras pueden estar asociadas a oxidación localizada y formación de grupos funcionales polares como carbonilos o carboxilos. Este tipo de modificación, tanto química como topográfica, puede ser altamente favorable para procesos de laminación o recubrimiento, ya que incrementa la energía libre superficial y mejora el anclaje químico.

En contraste, el plasma de nitrógeno (N₂) generó una modificación más suave, con la aparición de estructuras más finas y localizadas. Las imágenes a 50,000 aumentos revelaron la formación de islotes o regiones discretas con mayor contraste, posiblemente vinculadas a funcionalización con grupos nitrogenados como aminas. Este tratamiento parece inducir una modificación intermedia,

menos agresiva que la del oxígeno, pero suficiente para alterar la interacción interfacial del PET con otros materiales.

Por otro lado, el tratamiento con plasma de argón (Ar) mostró una morfología superficial muy similar a la del PET sin tratamiento. Las micrografías SEM a 10 000x y 50 000x evidenciaron una superficie homogénea, con ligera granularidad y la presencia de nanopartículas distribuidas de manera uniforme, pero sin un aumento marcado de la rugosidad ni una redistribución visible de las estructuras superficiales. Estos resultados indican que el plasma de argón, al no ser químicamente reactivo, no indujo una modificación morfológica significativa, actuando principalmente por mecanismos físicos como el bombardeo iónico o limpieza superficial. La similitud con el PET virgen sugiere un efecto limitado en términos de activación superficial.

En resumen, los tratamientos con oxígeno y nitrógeno generan modificaciones químico-físicas diferenciadas, siendo el oxígeno el más efectivo en inducir funcionalización y cambios morfológicos notorios. El nitrógeno ofrece un enfoque más sutil pero potencialmente útil, mientras que el argón mostró una acción superficial limitada, más cercana a una limpieza mecánica sin alteración visible de la topografía. Estas diferencias permitirán elegir el gas más adecuado en función del requerimiento específico del proceso de laminación PET-PVB u otra aplicación donde se busque mejorar la adhesión sin comprometer la estructura original del polímero.

4.1.3 Análisis morfológico PET C

La muestra identificada como PET C fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a un aumento de 10,000x y 50000x para evaluar los efectos morfológicos inducidos por tratamientos con plasma de oxígeno, nitrógeno y argón. Las imágenes fueron adquiridas con un detector LFD a 20 kV, realizando un barrido completo sobre cada superficie tratada.

4.1.3.1 PET sin tratamiento (control)

En la imagen a 10,000 aumentos (Figura 4.5a), la superficie del PET tipo C sin tratamiento presenta una topografía relativamente plana con distribución de microestructuras discretas. A 50,000 aumentos (Figura 4.6a), estas microestructuras se observan como partículas esféricas de alto contraste distribuidas de manera homogénea, con diámetros del orden de 100–200 nm.

Dado que este PET pertenece a una arquitectura SPD, es razonable asociar estas estructuras con residuos superficiales de la fabricación o con la posible migración de materiales funcionales como ITO desde capas internas, a pesar de haber analizado la cara opuesta. La alta densidad de estas partículas podría interferir en la adhesión del material si no se aplica un tratamiento de limpieza o activación superficial.

4.1.3.2 PET tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno (O₂))

La muestra tratada con plasma de aire muestra, a 10,000 aumentos (Figura 4.5b), una superficie visiblemente más homogénea y con menor densidad de partículas que el control. A 50,000 aumentos (Figura 4.6b), esta tendencia se confirma: la superficie aparece más limpia, con reducción significativa en la cantidad y tamaño de microestructuras brillantes.

Este comportamiento sugiere que el tratamiento con aire, además de inducir funcionalización química (introducción de grupos carbonilo, carboxilo, etc.), también actúa como agente de limpieza por oxidación y remoción de contaminantes. Esto puede mejorar de manera significativa la energía superficial del PET C, favoreciendo la adhesión posterior con PVB.

4.1.3.3 T tratado con plasma de Nitrógeno (N_2)

En la micrografía a 10,000x (Figura 4.5c), se observa una superficie lisa y uniforme, con escasa presencia de estructuras brillantes. A mayor aumento (Figura 4.6c), se evidencian microestructuras discretas distribuidas de forma menos densa que en el control, aunque aún visibles.

Estas observaciones indican que el tratamiento con nitrógeno produce una modificación más suave de la superficie del PET, posiblemente a través de la incorporación de grupos funcionales nitrogenados (aminas, imidas, etc.) y una leve redistribución o remoción de residuos. La rugosidad inducida es ligera, pero podría ser suficiente para modificar la energía superficial sin alterar de manera agresiva la morfología del sustrato.

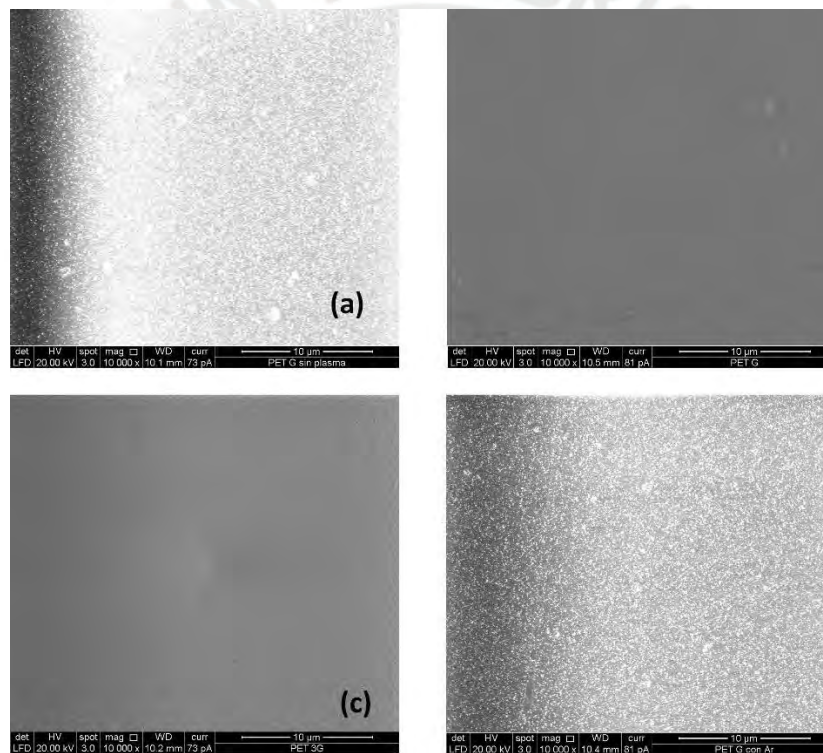


Figure 4-5 Imágenes SEM de la superficie del PET C a 10,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (principalmente de oxígeno (O_2)), (c) tratado con plasma de nitrógeno (N_2), (d) tratado con plasma de argón (Ar). Las imágenes fueron adquiridas con un detector LFD a 20.00 kV.

4.1.3.4 PET tratado con plasma de argón (Ar)

Las micrografías correspondientes al PET tipo C tratado con plasma de argón se presentan en la Figura 4.5d y la Figura 4.6d, obtenidas a 10 000x y 50 000x de aumento, respectivamente. En la imagen de bajo aumento (Figura 4.5d), se observa una superficie con topografía homogénea y distribución regular de microestructuras brillantes, visualmente muy similar a la mostrada por el

PET sin tratamiento. A pesar de ello, puede notarse una leve textura granulada que sugiere una ligera modificación superficial, probablemente debida al efecto físico del bombardeo iónico inducido por el plasma.

A mayor aumento (Figura 4.6d), se aprecia una alta densidad de partículas brillantes distribuidas de forma uniforme, con tamaño relativamente constante. No obstante, al compararlo con la muestra sin tratamiento, no se evidencian cambios morfológicos significativos en términos de densidad, tamaño o forma de estas microestructuras. Esto confirma que el tratamiento con plasma de argón, al ser un gas inerte, no genera funcionalización química de la superficie, actuando predominantemente mediante mecanismos físicos como el sputtering o limpieza superficial.

En conjunto, el efecto del plasma de argón sobre el PET tipo C se manifiesta como una modificación morfológica tenue, con cambios visualmente poco diferenciables respecto al sustrato original. Aunque no se observa un aumento significativo de rugosidad o redistribución superficial, este tipo de tratamiento podría ser útil como pretratamiento de limpieza para mejorar la uniformidad o eliminar contaminantes sin alterar químicamente el polímero.

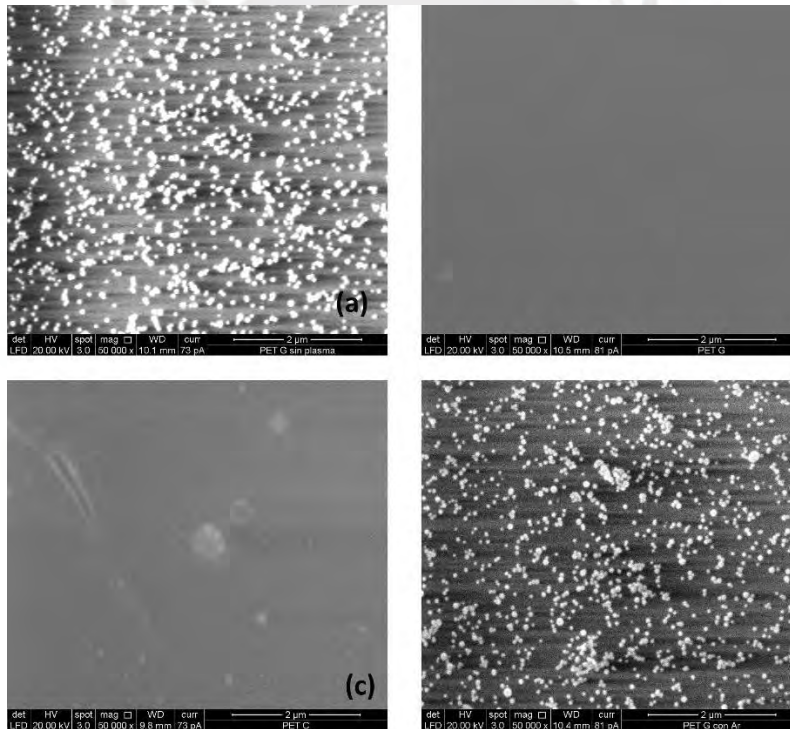


Figure 4-6 Imágenes SEM de la superficie del PET tipo C (SPD) obtenidas a 50,000 aumentos. (a) PET sin tratamiento, (b) tratado con plasma de aire (Principalmente de oxígeno (O_2)), (c) tratado con plasma de Nitrógeno (N_2), (d) tratado con plasma de Argon (Ar).

Tabla 4-3 Análisis cualitativo de la morfología superficial del PET C observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 10,000x.

Tratamiento	Observaciones a 10000x	Observaciones a 5000x	Conclusión preliminar
-------------	------------------------	-----------------------	-----------------------

Sin tratamiento	Superficie mayormente plana con microestructuras puntuales dispersas.	Microestructuras esféricas homogéneamente distribuidas (~100–200 nm).	PET virgen con irregularidades leves. Referencias base para evaluar efectos del plasma
Plasma de aire	Superficie más homogénea, con menor densidad de partículas que el control.	Reducción notable en cantidad y tamaño de microestructuras brillantes.	Limpieza efectiva y posible funcionalización por oxidación; mejora en energía superficial para adhesión.
Plasma de nitrógeno (N ₂)	Superficie lisa y uniforme, con baja densidad de estructuras brillantes	Microestructuras discretas, menos densas que en el control.	Modificación leve con posible incorporación de grupos nitrogenados; mejora suave de energía superficial.
Plasma de argón (Ar)	Superficie homogénea, con leve textura granulada; similar visualmente al PET sin tratamiento.	Alta densidad de partículas brillantes con distribución y tamaño constante, sin diferencias notables frente al control.	Modificación física tenue por sputtering; limpieza superficial sin funcionalización química. Útil como pretratamiento.

4.1.3.5 Comparación general

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del PET tipo C proveniente de una arquitectura SPD evidencia diferencias significativas en la topografía superficial según el tipo de plasma utilizado. A pesar de haberse evaluado la cara opuesta a la funcional, las micrografías revelan, incluso en el estado sin tratamiento, la presencia de microestructuras esféricas distribuidas homogéneamente, con diámetros entre 100–200 nm. Estas estructuras podrían atribuirse a residuos de procesos de fabricación o a la posible migración de materiales funcionales internos, como el óxido de indio y estaño (ITO), lo cual indica una carga superficial inicial no despreciable.

El tratamiento con plasma de aire induce una transformación notable en la superficie del PET. Se observa una disminución significativa tanto en la densidad como en el tamaño de las microestructuras, lo que sugiere un doble efecto: por un lado, una limpieza superficial promovida por las especies oxidantes presentes en el aire, y por otro, la incorporación de grupos funcionales polares (–C=O, –COOH). Esta modificación da lugar a una superficie más homogénea, con una ligera rugosidad favorable para incrementar la energía superficial del sustrato, lo cual resulta beneficioso para procesos de adhesión, como el laminado con PVB.

Por su parte, el tratamiento con plasma de nitrógeno (N₂) también reduce parcialmente la cantidad de estructuras superficiales brillantes, aunque en menor medida que el oxígeno. Se observa una morfología lisa y uniforme con leve rugosidad, posiblemente resultado de la incorporación de grupos nitrogenados (aminas, imidas, entre otros). Aunque la modificación inducida es más sutil,

sigue representando una activación efectiva que puede incrementar la polaridad sin comprometer la integridad morfológica del sustrato.

En contraste, el tratamiento con plasma de argón (Ar) no produce diferencias morfológicas marcadas respecto al PET sin tratar. Las micrografías muestran una superficie con alta densidad de microestructuras brillantes, similares en tamaño y distribución a las observadas en el control. Sin embargo, se aprecia una ligera textura granulada atribuible al efecto físico del bombardeo iónico (sputtering), característico de este tipo de plasma inerte. Si bien no se logra una funcionalización química, este tratamiento puede ser útil como etapa preliminar de limpieza o acondicionamiento físico.

Finalmente, el PET sin tratamiento presenta una superficie aparentemente plana, pero con una alta densidad de microestructuras esféricas que podrían interferir negativamente en la adhesión a otros materiales si no se realiza una activación superficial previa. Este sustrato se utiliza como referencia base para evaluar la eficacia de los tratamientos con plasma.

4.1.4 Comparación global del análisis SEM

El análisis morfológico realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre los tres tipos de láminas de PET (A, B y C), tratados con plasma de oxígeno, nitrógeno y argón, revela diferencias notables en la topografía superficial inducida, en función tanto del gas utilizado como del origen estructural del sustrato. Las imágenes obtenidas a 10,000x y 50,000x permitieron observar los efectos combinados de funcionalización, limpieza y modificación topográfica.

A nivel general, el plasma de aire produjo las modificaciones más significativas y consistentes en todos los tipos de PET analizados. En las tres muestras se observó una reducción de residuos superficiales visibles en el estado sin tratamiento, acompañada de la aparición de microestructuras esféricas de tamaño intermedio (140–165 nm), asociadas a procesos de oxidación localizada. Estas características morfológicas son indicativas de una funcionalización efectiva, atribuida principalmente a la acción de las especies oxigenadas presentes en el aire, junto con un efecto adicional de limpieza superficial por oxidación. En conjunto, estos fenómenos resultan clave para mejorar la adhesión química del PET con polímeros polares como el PVB.

El tratamiento con plasma de nitrógeno (N₂) generó una modificación más suave, con evidencia de estructuras alargadas, fibras o islotes discretos según el tipo de PET. Aunque el grado de rugosidad inducida fue menor en comparación con el oxígeno, en todos los casos se detectaron cambios atribuibles a la incorporación de grupos funcionales nitrogenados. Esta modificación intermedia, menos agresiva, es favorable cuando se requiere mejorar la energía superficial sin comprometer la transparencia óptica o las propiedades estructurales del polímero.

Por su parte el tratamiento con plasma de argón (Ar) no produjo cambios morfológicos evidentes en la superficie de los tres tipos de PET evaluados, en comparación con sus respectivas muestras

sin tratamiento. Las imágenes SEM muestran superficies con topografías visualmente similares, sin la aparición de nuevas estructuras superficiales ni una modificación sustancial de la rugosidad aparente.

Este resultado era esperable, dado que el argón es un gas inerte que no genera funcionalización química. Su acción se limita principalmente a procesos físicos como el sputtering o ablación superficial, los cuales remueven contaminantes o capas superficiales de baja cohesión, sin inducir la formación de nuevos grupos funcionales. Esta limpieza mecánica puede contribuir a un mejor anclaje mecánico en aplicaciones adhesivas, aunque no siempre se traduce en cambios detectables mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Cabe señalar que la ausencia de diferencias notorias podría estar relacionada tanto con la naturaleza del tratamiento como con las limitaciones de la técnica empleada. El SEM, al ser una herramienta predominantemente morfológica, puede no ser suficientemente sensible para detectar modificaciones físicas sutiles o remociones de capas nanométricas generadas por el plasma de argón.

Comparando entre los distintos tipos de PET, se observa que:

- El PET A mostró mayor susceptibilidad a la formación de microestructuras tras el tratamiento con aire, lo cual puede estar relacionado con su origen como película funcional PDLC.
- El PET B, también derivado de una arquitectura PDLC, presentó microestructuras brillantes desde el estado inicial, lo que refuerza la hipótesis de migración de materiales funcionales o residuos de fabricación.
- El PET C, proveniente de un sistema SPD, presentó la mayor densidad de partículas esféricas en su estado sin tratamiento, pero también una respuesta favorable a la limpieza por plasma de aire y una mayor rugosidad tras el tratamiento con argón.

En conjunto, los resultados demuestran que la respuesta morfológica al tratamiento con plasma no solo depende del gas utilizado, sino también del origen y la estructura del sustrato de PET. El plasma de aire mostró ser el más versátil, debido a la acción de las especies oxigenadas que promueven tanto la funcionalización química como la limpieza superficial. El plasma de nitrógeno permitió una modificación más sutil, sin generar una alteración morfológica agresiva, mientras que el plasma de argón favoreció una modificación predominantemente mecánica, sin aporte químico significativo. Esta información es fundamental para optimizar las estrategias de tratamiento superficial en función del tipo de PET disponible y de los requerimientos de adhesión en procesos como la laminación con PVB.

4.2 Resultados espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR fue empleada para identificar los grupos funcionales presentes en las superficies de los diferentes tipos de PET antes y después de ser tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón. Esta técnica permite detectar modificaciones superficiales relevantes que puedan influir en la adhesión entre el PET y otros materiales, como el PVB. Los espectros obtenidos se presentan a continuación por cada tipo de PET.

4.2.1.1 Análisis espectroscópico PET tipo A

4.2.1.1.1 PET A sin tratamiento plasma

El espectro del PET tipo A sin tratamiento muestra los picos característicos del polímero:

- 1716 cm^{-1} : estiramiento C=O del grupo éster,
- 1244 y 1097 cm^{-1} : estiramientos C–O–C,
- 723 cm^{-1} : deformación fuera del plano de anillos aromáticos,
- 2968–2970 cm^{-1} : estiramientos C–H alifáticos.

4.2.1.1.2 PET A tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

En el espectro del PET tipo A tratado con plasma de aire con presencia de oxígeno no se observan incrementos notorios en la intensidad de las bandas características respecto al PET sin tratamiento. Por el contrario, se evidencia una ligera disminución en algunas de ellas, como las ubicadas en 1716, 1244 y 1097 cm^{-1} . Este comportamiento podría estar relacionado con una modificación superficial leve, posiblemente acompañada de oxidación limitada o remoción de parte de la capa superficial, sin incorporación significativa de nuevos grupos funcionales detectables por FTIR.

4.2.1.1.3 PET A tratado con plasma de nitrógeno

La espectroscopía no evidencia incrementos claros en intensidad, aunque se observa un leve ensanchamiento en algunas bandas, lo que podría estar asociado a la incorporación de grupos nitrogenados superficiales, como iminas o aminas.

4.2.1.1.4 PET A tratado con plasma de argón

El espectro del PET tipo A tratado con plasma de argón muestra una disminución en la intensidad de varias bandas características del polímero, en comparación con el PET sin tratamiento. Este comportamiento es coherente con la naturaleza del argón como gas inerte, el cual no introduce nuevos grupos funcionales, pero puede inducir efectos físicos en la superficie del polímero, como una ablación suave, limpieza superficial o reducción del grosor de la capa activa. Como resultado, el material podría presentar una menor absorción infrarroja en ciertas regiones, sin que ello implique una modificación química significativa detectable por FTIR.

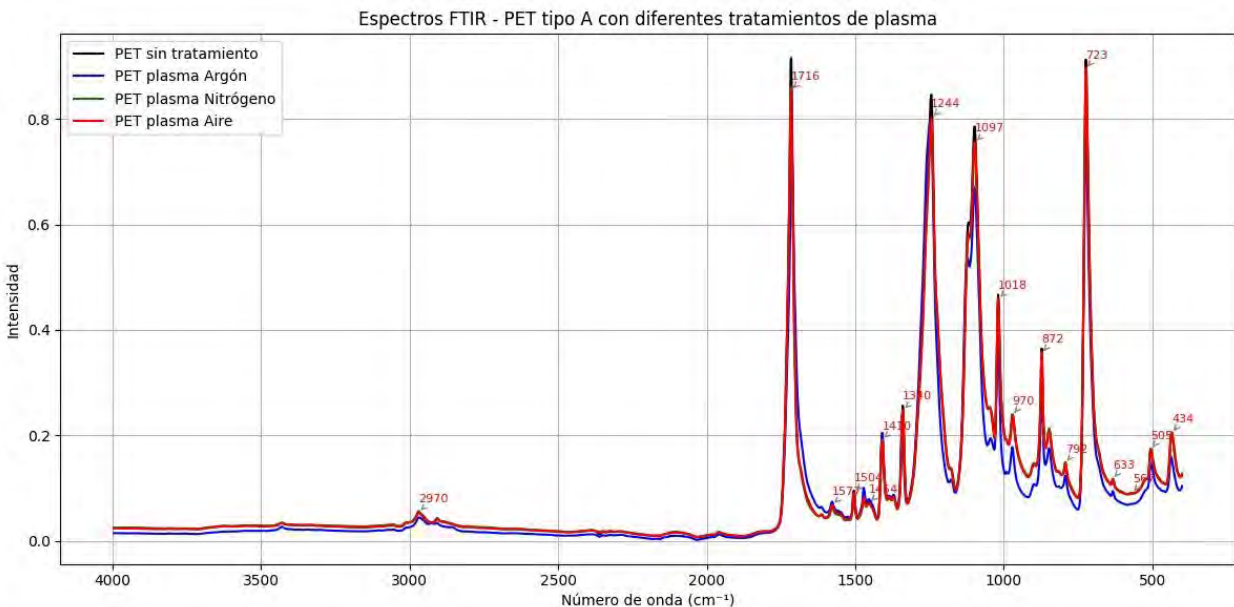


Figure 4-7 Espectros FTIR del PET tipo A sin tratamiento y tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón. Se observan las bandas características del PET, como los estiramientos del grupo carbonilo (1716 cm^{-1}), C–O–C (1244 y 1097 cm^{-1}) y deformaciones aromáticas (723 cm^{-1}).

4.2.1.2 Análisis espectroscópico PET tipo B

4.2.1.2.1 PET B sin tratamiento plasma

El espectro del PET tipo B sin tratamiento es similar al del tipo A, destacando el intenso pico a 1713 cm^{-1} , asociado al grupo carbonilo.

4.2.1.2.2 PET B tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

En el espectro del PET tipo B tratado con plasma de aire se observa un incremento generalizado en la intensidad de la señal en todo el rango espectral. Este comportamiento no solo se limita a los picos característicos (como el de 2968 cm^{-1} , asociado a estiramientos C–H alifáticos), sino también a la línea base completa, lo que sugiere un aumento en la capacidad de absorción infrarroja del material.

Además, se evidencian nuevas bandas entre 2486 y 1954 cm^{-1} , las cuales podrían corresponder a grupos oxigenados como anhídridos, carbonilos adicionales, o incluso carboxilos (W. Liu et al., 2016), formados como resultado de la oxidación superficial inducida por el tratamiento con plasma.

Estos resultados confirman una modificación química significativa en la superficie del PET, compatible con una mayor polaridad y posible funcionalización que podría favorecer la adhesión al PVB.

4.2.1.2.3 PET B tratado con plasma de nitrógeno

El espectro de esta muestra es similar al control, con una posible incorporación muy limitada de grupos nitrogenados, sin cambios notables en intensidad ni en la aparición de nuevos picos, lo que sugiere una baja reactividad superficial del PET tipo B al tratamiento con nitrógeno.

4.2.1.2.4 PET B tratado con plasma de argón

Tampoco se observan modificaciones espectrales importantes. El comportamiento coincide con un efecto predominantemente físico de ablación superficial, donde la remoción física de parte de la superficie reduce la absorbancia IR.

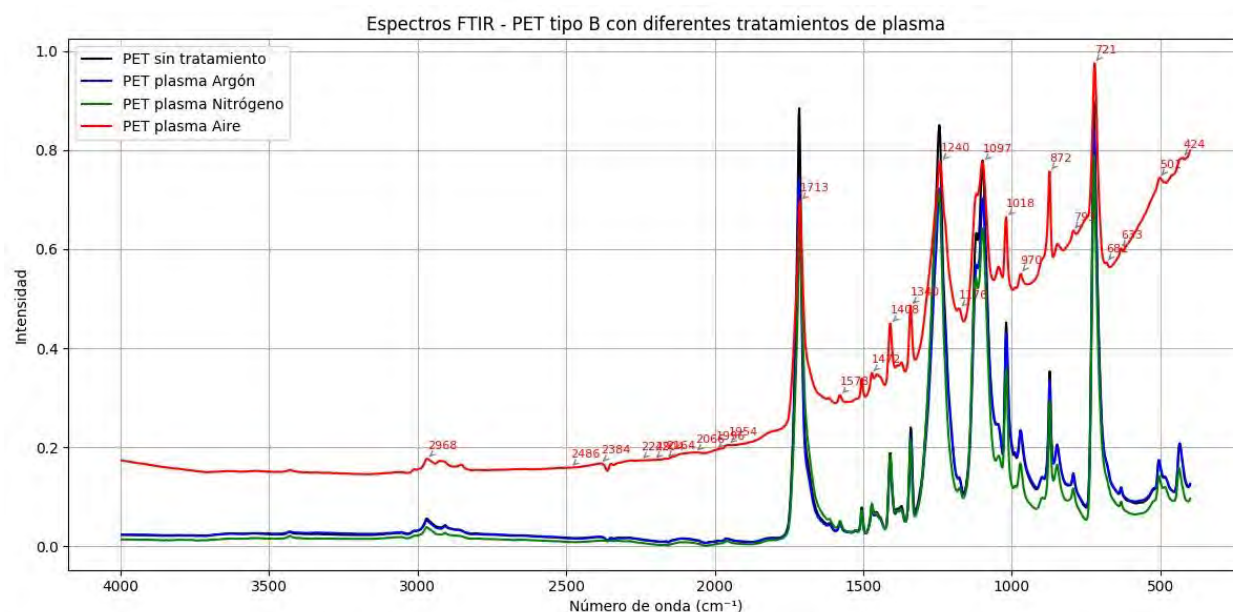


Figure 4-8 Espectros FTIR del PET tipo B sin tratamiento y tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón. Se observa que el tratamiento con plasma de oxígeno genera un aumento generalizado en la intensidad del espectro, tanto en la línea base como en picos representativos, como el de 2968 cm^{-1} . La curva del PET con plasma de aire presenta un nivel de línea base más alto debido a diferencias de camino óptico efectivo (contacto ATR) y a mayor dispersión por la micro rugosidad inducida por el plasma, lo que eleva de forma global la señal. Para comparar, se analizan posiciones e intensidades relativas de bandas más que el offset absoluto de la base.

4.2.1.3 Análisis espectroscópico PET tipo C

4.2.1.3.1 PET C sin tratamiento plasma

El espectro del PET tipo C sin tratamiento presenta las mismas bandas base del PET, con picos destacados en 1713 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} , 723 cm^{-1} , y 2968 cm^{-1} .

4.2.1.3.2 PET C tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

En el espectro del PET tipo C tratado con plasma de aire no se evidencian aumentos claros en la intensidad de las bandas características del polímero. Por el contrario, se observa una disminución

leve en la altura de picos como 1713 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} y 1097 cm^{-1} , en comparación con la muestra sin tratamiento. Este comportamiento podría deberse a una oxidación superficial moderada acompañada de ablación ligera, donde parte de los grupos funcionales originales podrían haber sido eliminados o debilitados durante la exposición al plasma. La señal en 2968 cm^{-1} , correspondiente a estiramientos C–H alifáticos, también se muestra con menor definición. Este resultado sugiere que, a diferencia del PET tipo B, la reactividad del PET tipo C frente al plasma de oxígeno fue más limitada o se manifestó de forma menos detectable por FTIR.

4.2.1.3.3 PET C tratado con plasma de nitrógeno

La curva presenta formas similares al control, con cambios leves y localizados. La funcionalización con nitrógeno parece haber sido limitada en este caso.

4.2.1.3.4 PET C tratado con plasma de argón

Tampoco se observan modificaciones importantes en la forma ni intensidad de las bandas. Como se ha discutido, el argón suele inducir cambios físicos no detectables por FTIR.

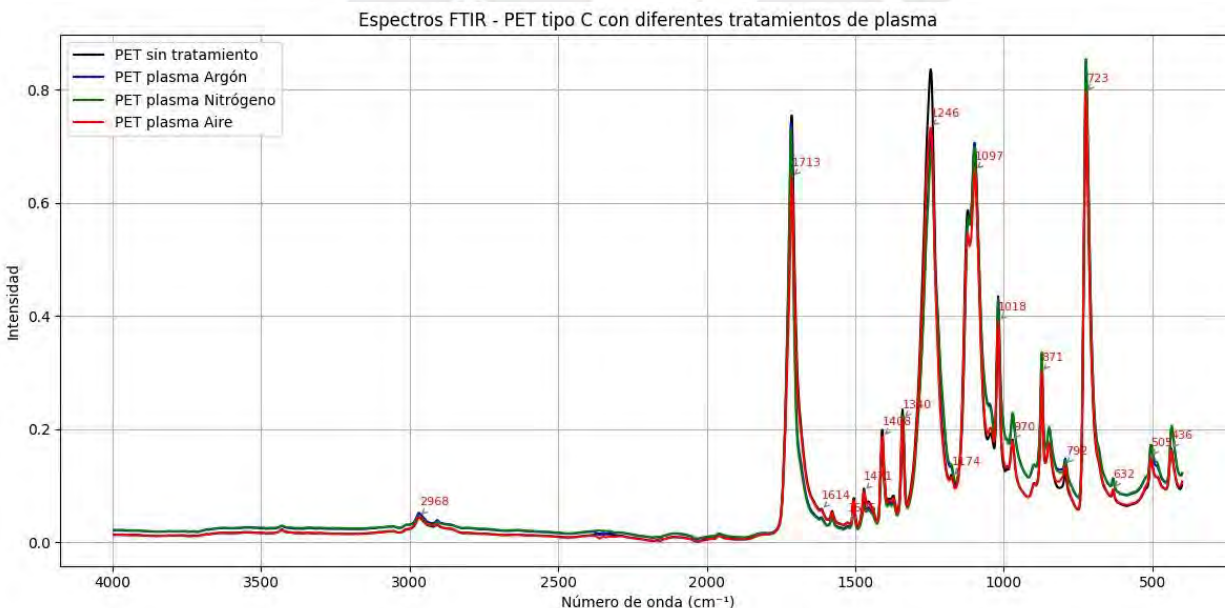


Figure 4-9 Espectros FTIR del PET tipo C sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno, nitrógeno y argón. El tratamiento con plasma de aire no generó un incremento claro en la intensidad de las bandas, y de hecho se observa una ligera reducción en picos relevantes como 1713 y 1246 cm^{-1} . Este comportamiento puede asociarse a una oxidación leve o a una ablación superficial, sin introducción significativa de nuevos grupos funcionales detectables por FTIR. Los tratamientos con nitrógeno y argón no produjeron modificaciones espectrales apreciables, manteniéndose muy similares al PET sin tratamiento.

4.2.1.4 Comparación global entre tratamientos de plasma en los tres tipos de PET

La evaluación comparativa de los espectros FTIR obtenidos para los tres tipos de PET tratados con plasma de aire, nitrógeno y argón revela diferencias importantes en la forma y magnitud de los cambios inducidos por cada tratamiento. A través de esta sección, se busca integrar y sintetizar los hallazgos obtenidos, con el fin de identificar qué tratamiento genera mayores modificaciones superficiales, y cómo varía la respuesta según el tipo de PET.

4.2.1.4.1 Comparativa por tipo de tratamiento de plasma

4.2.1.4.1.1 Plasma de aire (Con presencia de oxígeno (O₂)):

Fue el tratamiento que generó los efectos más notorios, aunque con variaciones según el tipo de PET. En el caso del PET tipo B, se evidenció un incremento generalizado en la intensidad de las bandas, junto con la aparición de nuevas señales en la región de 2486–1954 cm⁻¹, lo que indica una oxidación superficial efectiva y funcionalización con grupos polares. En cambio, en los PET tipo A y C, se observó una disminución leve en la intensidad de bandas características, posiblemente asociada a una ablación o degradación superficial ligera, sin incorporación significativa de nuevos grupos detectables por FTIR.

4.2.1.4.1.2 Plasma de nitrógeno (N₂):

En los tres tipos de PET, los espectros tratados con plasma de nitrógeno mostraron formas muy similares al control, sin aparición de nuevas bandas ni aumentos relevantes de intensidad. Se infiere que este tipo de plasma produjo una funcionalización química limitada o superficial, no suficiente como para modificar de forma notable la firma espectral en la región analizada.

4.2.1.4.1.3 Plasma de argón (Ar):

Como tratamiento físico basado en un gas inerte, el plasma de argón no generó modificaciones espectroscópicas químicas detectables. En algunos casos, como en el PET tipo A, se observó una ligera disminución de intensidad en comparación con el control, lo que se puede atribuir a efectos de ablación superficial, limpieza o remoción parcial de la capa funcional. Estos efectos no implican una alteración química de la superficie, pero podrían influir en otros aspectos como la rugosidad o la energía superficial.

4.2.1.4.2 Comparativa por tipo de PET

4.2.1.4.2.1 PET tipo A:

Presentó una respuesta relativamente estable ante los tratamientos. El plasma de aire no generó incrementos visibles en la intensidad de los picos, y tanto el plasma de nitrógeno como el de argón produjeron espectros similares o con disminución leve, lo que sugiere una baja susceptibilidad a la modificación superficial detectable por FTIR.

4.2.1.4.2.2 PET tipo B:

Fue el material más reactivo frente al tratamiento con plasma de oxígeno, mostrando un aumento notable en la absorción infrarroja y aparición de nuevas bandas, lo cual indica una modificación química profunda y efectiva. Los tratamientos con nitrógeno y argón, en contraste, no lograron inducir cambios relevantes.

4.2.1.4.2.3 PET tipo C:

La respuesta fue más moderada. Si bien el plasma de oxígeno provocó una disminución leve en algunos picos, no se evidenciaron aumentos ni nuevas bandas, lo que sugiere una oxidación leve o remoción superficial, pero sin una funcionalización química detectable. N₂ y Ar no causaron alteraciones relevantes en el espectro.

4.2.1.4.3 Conclusión del análisis comparativo

Del análisis global de los espectros FTIR, se concluye que el plasma de aire fue el único tratamiento capaz de inducir cambios significativos en la estructura superficial del PET, principalmente en el tipo B, que demostró una mayor susceptibilidad a la oxidación superficial y formación de nuevos grupos funcionales.

Por el contrario, los plasmas de nitrógeno y argón mostraron efectos mínimos o nulos en términos de funcionalización química, con perfiles espectrales similares al control.

Estos resultados respaldan el uso del plasma de aire con presencia de oxígeno como tratamiento efectivo para incrementar la reactividad superficial del PET, condición favorable para mejorar la adhesión con el PVB, especialmente en materiales con alta respuesta química como el PET tipo B.

Los hallazgos aquí descritos se correlacionarán en los siguientes capítulos con los resultados de ángulo de contacto y caracterización morfológica (SEM), para comprender de manera integral el impacto de los tratamientos aplicados.

4.3 Resultados por espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional complementaria a FTIR, ideal para detectar variaciones estructurales y químicas en materiales poliméricos como el PET. Esta técnica permite identificar bandas características asociadas a enlaces moleculares (C=C, C=O, C-O, anillos aromáticos, entre otros), así como evidenciar cambios en el orden molecular o en la cristalinidad del polímero tras un tratamiento superficial con plasma.

Los espectros Raman obtenidos permiten identificar los principales modos vibracionales asociados a la estructura del PET y evaluar los efectos inducidos por el tratamiento con plasma. En las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran las comparaciones entre los espectros correspondientes a las muestras sin tratamiento y aquellas tratadas con plasma de aire (con presencia de oxígeno), nitrógeno (N₂) y argón (Ar), para los tres tipos de PET utilizados (A, B y C).

4.3.1 Análisis espectroscópico PET tipo A

La espectroscopía Raman permite identificar modificaciones estructurales y químicas inducidas en la superficie del polímero tras el tratamiento con plasma. En la Figura 4.10 se presenta la comparación entre los espectros Raman del PET tipo A sin tratamiento y con tratamientos de plasma de aire, nitrógeno y argón.

4.3.1.1 PET A Sin tratamiento plasma

El espectro Raman del PET A sin tratamiento plasma muestra las bandas características del polímero en su estado original. Se identifican señales intensas en las regiones correspondientes a las vibraciones de estiramiento del anillo aromático (~1613 cm⁻¹), del grupo carbonilo C=O (~1725 cm⁻¹), y del esqueleto del anillo bencénico (~1292 cm⁻¹ y 999 cm⁻¹). La intensidad de estos picos es moderada, y el fondo presenta una pendiente suave, propia de una superficie polimérica sin funcionalización significativa. Este espectro actúa como referencia base para comparar los efectos inducidos por los diferentes tratamientos de plasma.

4.3.1.2 PET A Tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

El tratamiento del PET A con plasma de aire induce un incremento notable en la intensidad de múltiples bandas Raman, lo cual evidencia una modificación significativa en la superficie del material. En la Figura se observa que las intensidades aumentan particularmente en las bandas asociadas a los modos vibracionales del anillo aromático y a grupos funcionales oxigenados, que son clave para evaluar la funcionalización superficial.

Entre los modos más destacados se encuentran:

- 631 cm⁻¹: deformación esquelética del anillo bencénico.
- 702 cm⁻¹: vibraciones torsionales del anillo aromático.
- 859 cm⁻¹: deformaciones C-H fuera del plano del anillo aromático (out-of-plane).
- 998–999 cm⁻¹: estiramiento simétrico C-C del anillo.

- 1093 y 1118 cm^{-1} : combinaciones de estiramientos tipo C–C y C–O, indicadores de modificaciones en la cadena principal del polímero.
- 1292 cm^{-1} : flexión (bending) de enlaces C–H.
- 1417 y 1457 cm^{-1} : deformaciones de grupos metileno (CH_2) y metilo (CH_3).
- 1613 cm^{-1} : estiramiento C=C del anillo aromático.
- 1725 cm^{-1} : vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), uno de los picos más representativos del PET.

La sobresaliente intensificación del pico en 1725 cm^{-1} , asociado al grupo carbonilo, sugiere la incorporación o exposición de grupos funcionales oxigenados como resultado del tratamiento. Este tipo de grupos incrementa la polaridad superficial del PET, lo que puede favorecer la adhesión con otros materiales polares como el PVB.

Asimismo, la mayor resolución y simetría de los picos sugiere que el plasma de aire no solo promueve la funcionalización química, sino también una posible reordenación estructural superficial, posiblemente vinculada a una ligera recrystalización o a la eliminación de capas contaminantes amorfas. Este conjunto de efectos convierte al plasma aire en un tratamiento altamente efectivo para la activación superficial del PET tipo A.

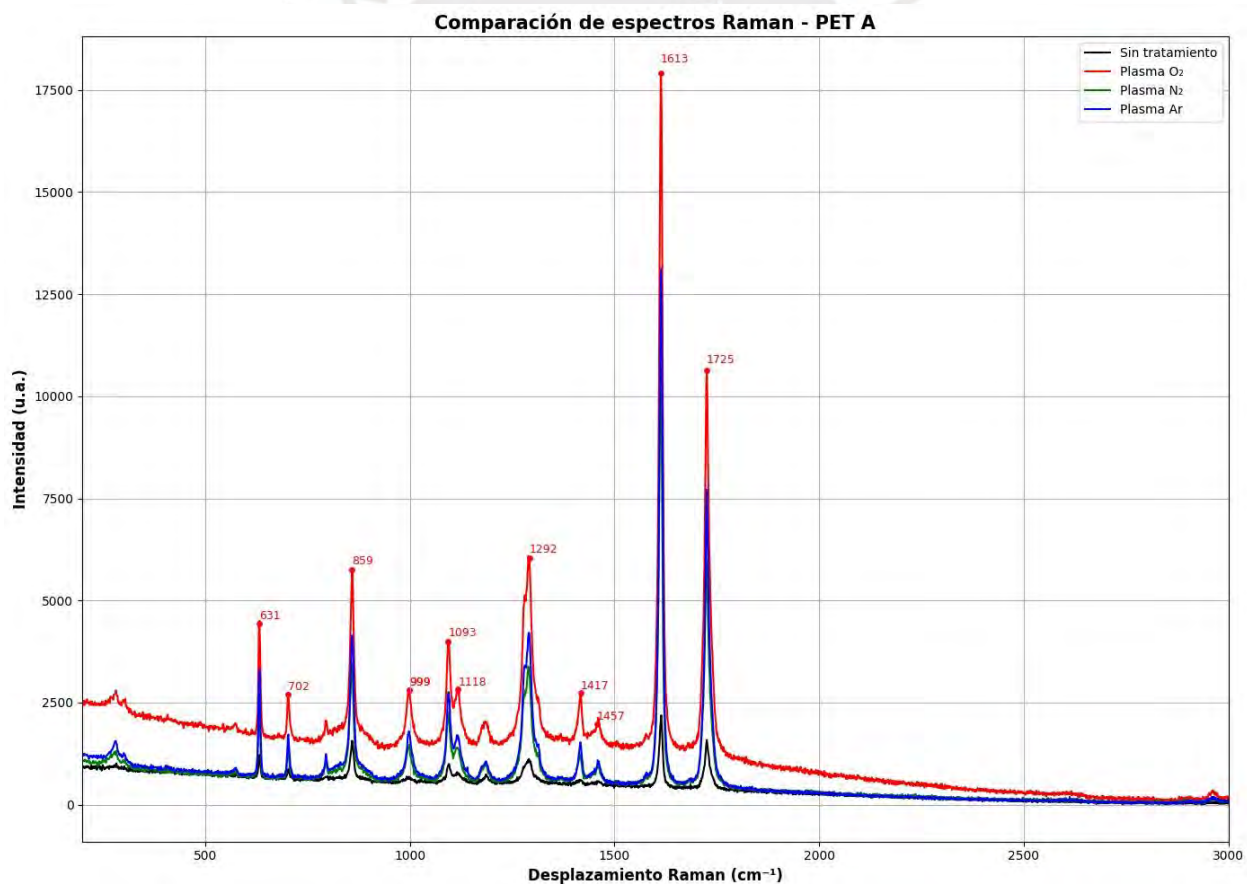


Figure 4-10 Comparación de espectros Raman del PET A sin tratamiento, tratado con plasma de aire y plasma de argón. Se observan aumentos marcados en la intensidad de bandas asociadas a grupos funcionales como C=O (1725 cm^{-1}) y C=C (1614 cm^{-1}) tras el tratamiento con oxígeno, indicando una mayor funcionalización superficial.

4.3.1.3 PET A Tratado con plasma de nitrógeno.

El espectro Raman del PET tipo A tratado con plasma de nitrógeno revela una intensidad general moderada en comparación con el material sin tratamiento, y presenta características específicas que permiten inferir un grado de funcionalización superficial intermedio. A diferencia del tratamiento con oxígeno, que muestra un notable aumento en la intensidad de los picos, el plasma de nitrógeno genera cambios más sutiles, consistentes con una modificación química menos agresiva.

Se observan bandas características del PET alrededor de:

- 631 cm^{-1} : deformación esquelética del anillo bencénico, presente, pero sin incremento significativo,
- 859 cm^{-1} : C–H out-of-plane del anillo aromático,
- 998–1118 cm^{-1} : vibraciones tipo C–C y C–O,
- 1292 cm^{-1} : bending de grupos C–H,
- 1457 cm^{-1} y 1417 cm^{-1} : deformaciones de CH_2/CH_3 ,
- 1613 cm^{-1} : estiramiento C=C del anillo bencénico,
- 1725 cm^{-1} : vibración característica del grupo carbonilo (C=O), presente con intensidad similar al control.

La intensidad de estos picos en la muestra tratada con nitrógeno es ligeramente mayor en algunos casos respecto al PET sin tratamiento, lo cual sugiere la introducción de grupos funcionales nitrogenados (como $-\text{NH}_2$ o $-\text{C}\equiv\text{N}$) que pueden influir en la estructura local de la superficie, sin alterar drásticamente la red de enlaces del polímero. La persistencia de las bandas fundamentales del PET indica que la estructura principal se mantiene, lo cual es esperable en tratamientos no térmicos como el plasma N_2 .

Este tipo de modificación superficial, de carácter moderado, puede ser beneficioso para aumentar la energía superficial del sustrato y mejorar la adhesión con polímeros polares como el PVB, sin comprometer las propiedades ópticas o mecánicas del PET. En conjunto, los resultados Raman del tratamiento con nitrógeno confirman un efecto funcionalizante más sutil, alineado con las observaciones morfológicas obtenidas mediante SEM.

4.3.1.4 PET A Tratado con plasma de argón

El tratamiento con plasma de argón no produjo un incremento sustancial en las intensidades Raman. El espectro resultante fue similar al del PET sin tratar, con picos presentes, pero sin aumento marcado. Esto concuerda con la acción principalmente física del plasma de argón (sputtering), que no genera nuevos grupos funcionales, sino una ligera limpieza superficial o rugosidad inducida. Su efecto sobre la adhesión es menor y depende más del anclaje mecánico que de interacciones químicas.

4.3.2 Análisis espectroscópico PET tipo B

A continuación, se presentan los resultados del análisis espectroscópico Raman realizados sobre las láminas de PET tipo B, con el fin de identificar los cambios inducidos por los distintos tratamientos con plasma y su posible relación con la funcionalización superficial del polímero.

La espectroscopía Raman se utilizó para evaluar las modificaciones estructurales superficiales inducidas por los diferentes tratamientos con plasma aplicados al PET tipo B. En esta sección se presentan y comparan los espectros obtenidos del PET sin tratamiento y tratados con plasma de aire, argón y nitrógeno, con especial énfasis en los cambios en picos vibracionales característicos del polímero.

4.3.2.1 PET B Sin tratamiento plasma

El espectro Raman del PET tipo B sin tratamiento muestra los picos vibracionales característicos del polímero virgen. Entre ellos destacan:

- 861 cm^{-1} : vibraciones de anillo bencénico.
- 1292 cm^{-1} : deformación del grupo C–H.
- 1614 cm^{-1} : estiramiento C=C aromático.
- 1725 cm^{-1} : estiramiento C=O (grupo carbonilo).

La intensidad de estos picos es relativamente baja lo cual se puede apreciar en la Figura donde la curva correspondiente al PET sin tratamiento (línea negra), lo cual es consistente con una superficie no funcionalizada ni activada.

4.3.2.2 PET B Tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

El tratamiento con plasma de aire genera un aumento significativo en la intensidad de los picos Raman, en especial aquellos asociados a grupos funcionales oxigenados. Se observa:

- Mayor definición e intensidad en las bandas en 1292 cm^{-1} (C–H deformacional), 1614 cm^{-1} (C=C aromático) y 1725 cm^{-1} (C=O estiramiento carbonilo), lo que indica la formación de grupos carbonilos y posiblemente carboxilos (–COOH).
- La aparición más clara de picos en la región de 1000–1500 cm^{-1} sugiere una mayor ordenación superficial y funcionalización, coherente con una oxidación superficial controlada.

Estas observaciones se pueden apreciar en la Figura 4.11, donde la curva correspondiente al tratamiento con plasma de aire (línea roja) muestra mayor intensidad relativa respecto a la muestra sin tratamiento.

Este resultado respalda la hipótesis de que el plasma de aire promueve una activación química eficiente de la superficie del PET, favoreciendo su posterior interacción con el PVB.

4.3.2.3 PET B Tratado con plasma de nitrógeno

El espectro Raman del PET tipo B tratado con plasma de nitrógeno (línea verde) muestra un incremento significativo en la intensidad de las bandas características del polímero en comparación con la muestra sin tratamiento. Las principales bandas activadas por vibración Raman incluyen:

- 860 cm^{-1} : deformación fuera del plano del anillo aromático (C–H),
- 998 cm^{-1} : estiramiento simétrico C–C del anillo,
- 1092–1120 cm^{-1} : vibraciones mixtas C–C y C–O,
- 1292 cm^{-1} : bending de grupos metileno (CH_2),
- 1455 cm^{-1} : deformación CH_2/CH_3 ,
- 1614 cm^{-1} : estiramiento C=C del anillo aromático,
- 1725 cm^{-1} : vibración C=O del grupo éster.

El aumento de la intensidad de estas señales en relación al control sugiere una activación superficial efectiva, probablemente relacionada con la introducción de grupos funcionales nitrogenados como $-\text{NH}_2$ o $-\text{C}\equiv\text{N}$. Estos grupos pueden modificar las polaridades locales sin alterar la estructura base del polímero, favoreciendo así la energía superficial y la adhesión.

Asimismo, se mantiene el patrón espectral característico del PET, lo cual indica que el plasma de nitrógeno no induce daño significativo ni degradación estructural del material. En comparación con el tratamiento con aire, el efecto es más moderado, pero suficiente para sugerir una funcionalización química estable y menos invasiva, ideal en aplicaciones donde se requiere conservar la transparencia o propiedades ópticas del sustrato.

4.3.2.4 PET B Tratado con plasma de argón

El espectro Raman del PET B tratado con plasma de argón (línea azul) exhibe un patrón distinto al observado en los tratamientos con gases reactivos. Si bien las bandas características del PET se mantienen (por ejemplo, 1292 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} y 1725 cm^{-1}), su intensidad es relativamente menor en comparación con las muestras tratadas con nitrógeno u aire.

Este comportamiento es coherente con el rol no funcionalizante del argón, el cual actúa mediante un mecanismo puramente físico (sputtering suave). En consecuencia, el tratamiento con plasma de Ar probablemente contribuye a una limpieza superficial o micro abrasión, sin inducir cambios químicos evidentes en la composición de la superficie.

El leve incremento en la intensidad de ciertas bandas frente al control podría estar relacionado con la remoción de contaminantes o capas superficiales no Raman-activas, lo cual expone mejor los modos vibracionales del PET base. Sin embargo, no se observa evidencia espectral de incorporación de grupos funcionales, lo cual limita su efecto a una mejora topográfica y de anclaje mecánico, más que a una funcionalización química.

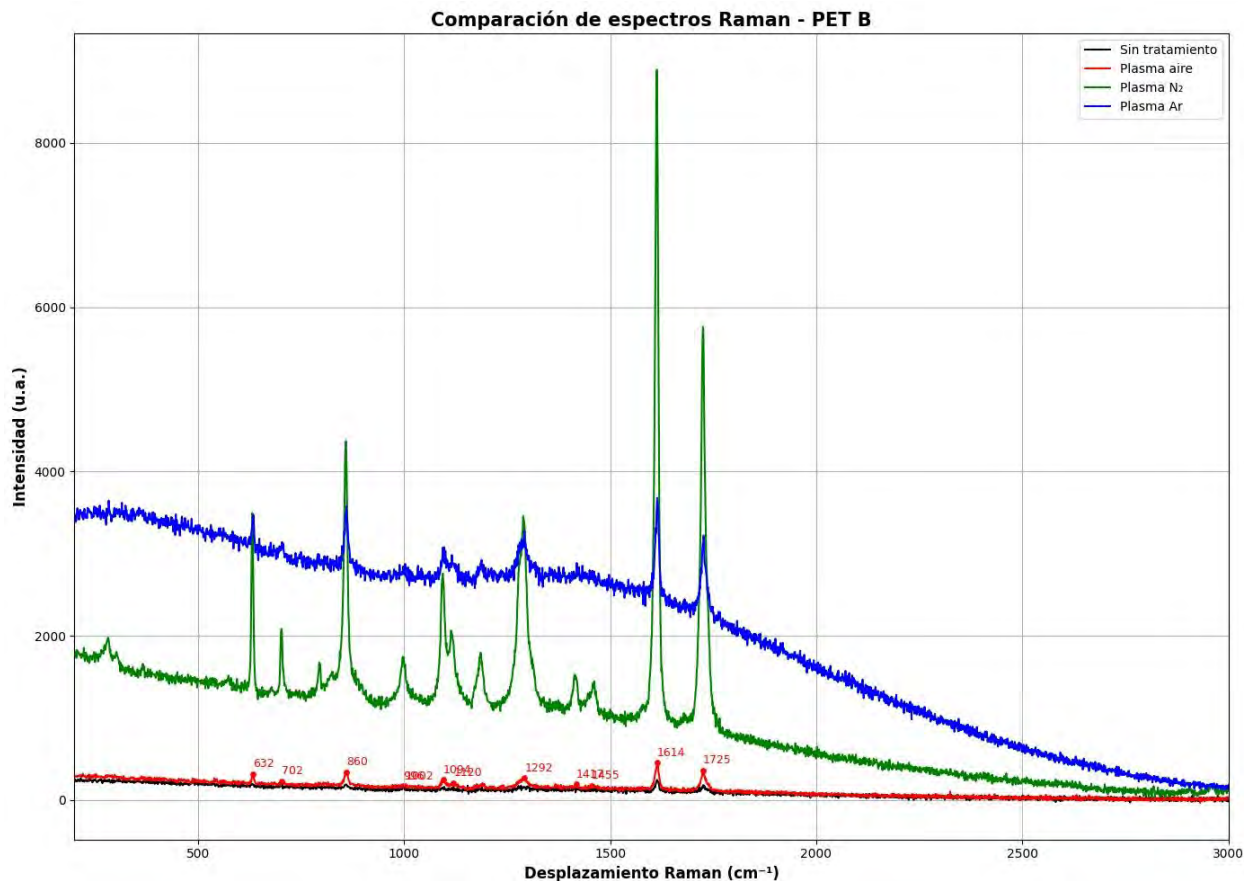


Figure 4-11 Comparación de espectros Raman del PET tipo B. Se muestran los espectros correspondientes a la muestra sin tratamiento (negro), tratada con plasma de aire (rojo), tratado con plasma de nitrógeno (verde) y tratada con plasma de argón (azul). Se observa una mejora en los picos característicos tras el tratamiento con oxígeno, mientras que el espectro del tratamiento con argón muestra una intensidad general elevada atribuida a posibles diferencias en la medición.

4.3.3 Análisis espectroscópico PET tipo C

El análisis por espectroscopía Raman permitió evaluar los cambios estructurales inducidos en la superficie del PET tipo C (proveniente de un sistema SPD) tras el tratamiento con plasma de aire, nitrógeno y argón. La interpretación de los espectros se centró en la variación de intensidad y forma de las bandas características del PET, especialmente aquellas asociadas a grupos funcionales sensibles a modificaciones químicas superficiales.

4.3.3.1 PET C Sin tratamiento plasma

El espectro correspondiente a la muestra sin tratamiento (línea negra) muestra los picos característicos del PET, con intensidades moderadas y bien definidas. Entre las principales bandas observadas se encuentran:

- 632 cm^{-1} : vibraciones del anillo aromático,
- 702 cm^{-1} : deformación torsional C–H,
- 998 cm^{-1} y 1093–1118 cm^{-1} : estiramientos simétricos C–C y modos C–O, • 1292 cm^{-1} : flexión del grupo CH_2 ,

- 1416 y 1457 cm^{-1} : deformaciones de CH_2/CH_3 ,
- 1614 cm^{-1} : estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en el anillo bencénico, • 1725 cm^{-1} : estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo éster, característico del PET.

Este espectro representa el estado superficial original del material, sin evidencia de funcionalización significativa. La intensidad relativamente baja de las bandas indica una baja densidad de grupos Raman activos en la superficie, típica del PET virgen.

4.3.3.2 PET C Tratado con plasma aire (Con presencia de oxígeno)

El espectro correspondiente a la muestra tratada con plasma de aire (línea roja) muestra un incremento moderado en la intensidad de varias bandas clave, especialmente las asociadas a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y enlaces aromáticos. Las bandas en 1292, 1614 y 1725 cm^{-1} aparecen ligeramente más intensas, lo que sugiere la formación de nuevos grupos funcionales oxigenados como carboxilos o hidroxilos.

Este aumento es consistente con una funcionalización química moderada, en línea con lo observado morfológicamente por SEM (reducción de residuos y limpieza superficial). Aunque el efecto no es tan marcado como en PET A, se confirma que el plasma de aire tuvo efecto sobre la química superficial del PET C, probablemente limitada por su estructura multicapa original.

4.3.3.3 PET C Tratado con plasma de nitrógeno

En el caso del tratamiento con plasma de nitrógeno (línea verde), se observa un espectro con intensidades ligeramente superiores al control, especialmente en las bandas asociadas a estiramientos del anillo bencénico (859, 998, 1614 cm^{-1}) y al grupo carbonilo (1725 cm^{-1}).

El incremento moderado de estas bandas puede estar relacionado con la incorporación de grupos nitrogenados ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$) que alteran la polaridad superficial sin inducir oxidación directa. Se trata de una modificación química suave, que no interfiere con la estructura cristalina del PET, pero que puede contribuir al aumento de la energía superficial, favoreciendo la adhesión sin afectar propiedades ópticas.

4.3.3.4 PET C Tratado con plasma de argón

El espectro del PET C tratado con plasma de argón (línea azul) presenta un comportamiento particular. Aunque las bandas características del PET siguen presentes, su intensidad es notablemente más baja que en las otras condiciones. Además, el espectro muestra una línea base más elevada y una señal más difusa, lo cual sugiere la presencia de fluorescencia residual o ruido inducido por cambios morfológicos, como los observados por SEM.

El argón, al no ser un gas reactivo, no induce funcionalización química directa. Su efecto principal se basa en el bombardeo físico (sputtering), lo que puede alterar la topografía superficial y limpiar

la superficie, pero sin generar nuevos grupos Raman activos. El resultado es un espectro más tenue y menos definido, consistente con una modificación mecánica sin incorporación funcional.

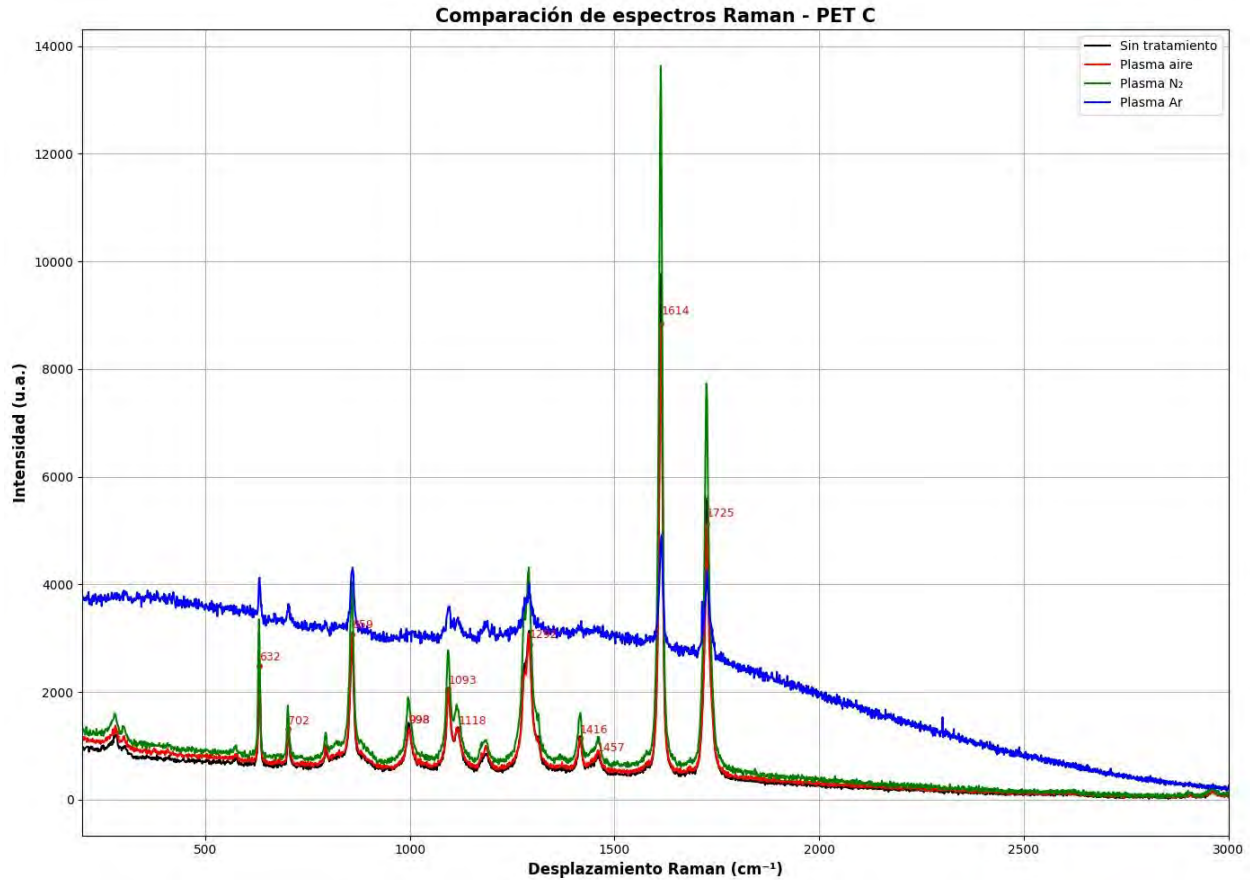


Figure 4-12 Figura Comparación de espectros Raman del PET tipo C. Se presentan los espectros correspondientes a la muestra sin tratamiento (negro), tratada con plasma de aire (rojo) y tratada con plasma de argón (verde). Se observa una mayor intensidad relativa en los picos característicos del PET para las muestras sin tratamiento y tratadas con aire, mientras que el tratamiento con argón muestra una señal con fondo elevado atribuible a efectos físicos.

4.3.4 Comparación global de los espectros Raman de los PET tipo A, B y C con diferentes tratamientos de plasma

La espectroscopía Raman permitió identificar de manera comparativa las modificaciones estructurales inducidas en la superficie de las láminas de PET tipo A, B y C tras el tratamiento con plasma de aire, nitrógeno y argón. A partir del análisis detallado de los espectros de cada muestra, se destacan las siguientes observaciones generales:

4.3.4.1 PET sin tratamiento

Todas las láminas sin tratamiento presentaron las bandas características del PET, entre ellas:

- $\sim 998\text{ cm}^{-1}$: vibraciones del anillo aromático.
- $\sim 1292\text{ cm}^{-1}$: deformación del grupo C–H.
- $\sim 1614\text{ cm}^{-1}$: estiramiento C=C aromático.
- $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$: estiramiento C=O del grupo carbonilo.

Se observó que el PET tipo C mostró mayor intensidad en estas bandas que los PET tipo A y B, lo cual podría asociarse a un mayor grado de cristalinidad o pureza superficial inicial.

4.3.4.2 Tratamiento con plasma de oxígeno en PETs

En los tres tipos de PET, el plasma de aire generó un aumento significativo en la intensidad de los picos Raman, especialmente en las bandas asociadas a:

- C–H (1292 cm^{-1}), C=C (1614 cm^{-1}) y C=O (1725 cm^{-1}), así como nuevas o más definidas bandas en la región $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

Estos cambios son indicativos de una funcionalización superficial con grupos oxigenados, como carbonilos (C=O) y posiblemente carboxilos (–COOH), favoreciendo la interacción química con el PVB. Esta tendencia fue más marcada en el PET A y B, mientras que en el PET C los cambios fueron más sutiles, posiblemente por su alta cristalinidad base.

4.3.4.3 Tratamiento con plasma de nitrógeno en PETs

El tratamiento con plasma de nitrógeno mostró efectos diferenciados sobre la superficie de los tres tipos de PET evaluados (A, B y C), tal como se evidencia en los espectros Raman correspondientes (Figuras 4.10, 4.11 y 4.12). En general, se observa un incremento moderado en la intensidad de bandas asociadas a vibraciones del esqueleto del polímero, sin evidenciar una amplificación tan marcada como la inducida por el plasma de aire.

En el PET tipo A, el espectro tratado con nitrógeno conserva el perfil espectral del control, aunque con un leve aumento en la intensidad de bandas características como las asociadas a estiramientos C–C (999 cm^{-1}), C–O ($1093\text{--}1118\text{ cm}^{-1}$), y deformaciones CH_2 (1457 cm^{-1}), lo cual podría estar relacionado con una incorporación superficial de grupos funcionales nitrogenados como aminas, imidas o nitrilos. No se presentan picos nuevos, lo que sugiere que la modificación química es sutil y mantiene la integridad estructural del polímero.

En el PET tipo B, el espectro Raman del tratamiento con N_2 presenta un aumento más significativo de intensidad respecto al control, y destaca por una señal pronunciada en 1614 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del anillo aromático C=C. Además, se observan mejoras en las bandas entre 900 y 1450 cm^{-1} , lo cual puede reflejar cierta reorganización molecular o limpieza superficial del material. Este comportamiento sugiere que, en el PET B, el plasma de nitrógeno podría inducir una mayor exposición de enlaces funcionales ya presentes, en lugar de generar nuevos.

En el caso del PET tipo C, el tratamiento con nitrógeno también genera una respuesta visible en el espectro Raman, con un patrón más definido y una ligera intensificación de las bandas principales. A pesar de que no se alcanzan intensidades tan elevadas como con otros tratamientos, la forma del espectro sugiere un aumento en el orden superficial del material, acompañado de una posible reducción de fluorescencia de fondo, lo cual mejora la resolución espectral.

En conjunto, estos resultados indican que el plasma de nitrógeno actúa como un modificador superficial de mediana intensidad, con efectos menos agresivos que el oxígeno, pero capaces de generar funcionalización moderada sin dañar la estructura del polímero. Esta característica lo hace útil para aplicaciones que requieren preservar las propiedades ópticas o mecánicas del sustrato, al mismo tiempo que se mejora su compatibilidad superficial.

4.3.4.4 Tratamiento con plasma de argón y fenómeno de fluorescencia en PETs

El tratamiento con plasma de nitrógeno mostró efectos diferenciados sobre la superficie de los tres tipos de PET evaluados (A, B y C), tal como se evidencia en los espectros Raman correspondientes (Figuras 4.10, 4.11 y 4.12). En general, se observa un incremento moderado en la intensidad de bandas asociadas a vibraciones del esqueleto del polímero, sin evidenciar una amplificación tan marcada como la inducida por el plasma de aire.

En el PET tipo A, el espectro tratado con nitrógeno conserva el perfil espectral del control, aunque con un leve aumento en la intensidad de bandas características como las asociadas a estiramientos C–C (999 cm^{-1}), C–O ($1093\text{--}1118\text{ cm}^{-1}$), y deformaciones CH_2 (1457 cm^{-1}), lo cual podría estar relacionado con una incorporación superficial de grupos funcionales nitrogenados como aminas, imidas o nitrilos. No se presentan picos nuevos, lo que sugiere que la modificación química es sutil y mantiene la integridad estructural del polímero.

En el PET tipo B, el espectro Raman del tratamiento con N_2 presenta un aumento más significativo de intensidad respecto al control, y destaca por una señal pronunciada en 1614 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del anillo aromático C=C. Además, se observan mejoras en las bandas entre 900 y 1450 cm^{-1} , lo cual puede reflejar cierta reorganización molecular o limpieza superficial del material. Este comportamiento sugiere que, en el PET B, el plasma de nitrógeno podría inducir una mayor exposición de enlaces funcionales ya presentes, en lugar de generar nuevos.

En el caso del PET tipo C, el tratamiento con nitrógeno también genera una respuesta visible en el espectro Raman, con un patrón más definido y una ligera intensificación de las bandas principales. A pesar de que no se alcanzan intensidades tan elevadas como con otros tratamientos, la forma del espectro sugiere un aumento en el orden superficial del material, acompañado de una posible reducción de fluorescencia de fondo, lo cual mejora la resolución espectral.

En conjunto, estos resultados indican que el plasma de nitrógeno actúa como un modificador superficial de mediana intensidad, con efectos menos agresivos que el oxígeno, pero capaces de generar funcionalización moderada sin dañar la estructura del polímero. Esta característica lo hace útil para aplicaciones que requieren preservar las propiedades ópticas o mecánicas del sustrato, al mismo tiempo que se mejora su compatibilidad superficial.

4.3.4.5 Conclusión de la comparación

- El plasma de aire fue el tratamiento más efectivo para inducir cambios químicos detectables por espectroscopía Raman, con mejoras evidentes en la intensidad y definición de bandas asociadas a grupos funcionales polares.
- El plasma de nitrógeno posiblemente induce modificaciones más sutiles que deben ser evaluadas en mediciones futuras.
- El plasma de argón, aunque no funcionaliza químicamente la superficie, puede inducir fluorescencia y efectos físicos no deseados que complican la caracterización y no aportan a la adhesión desde el punto de vista químico.

4.4 Resultados ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto permitió evaluar de manera indirecta los cambios en la energía superficial del PET tras el tratamiento con plasma. Una menor magnitud del ángulo indica un aumento en la polaridad superficial, lo cual favorece la mojabilidad y, por tanto, mejora la adhesión al PVB. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los tres tipos de PET (A, B y C), comparando las muestras sin tratamiento y las tratadas con plasma de aire, nitrógeno y argón.

4.4.1.1 PET tipo A

4.4.1.1.1 PET A sin tratamiento

Las muestras de PET A sin tratamiento presentan ángulos de contacto de 92° y 65° , valores relativamente altos que reflejan una superficie hidrofóbica, típica de un polímero virgen sin funcionalización superficial. Esta baja mojabilidad representa una limitación para lograr una adhesión eficiente al PVB, debido a la escasa interacción entre las interfaces.

4.4.1.1.2 PET A con plasma Ar

El tratamiento con plasma de argón redujo significativamente el ángulo de contacto hasta un valor de 29° . Este cambio sugiere un incremento en la energía superficial del PET, atribuible principalmente a un efecto físico de ablación que limpia la superficie y genera una topografía más rugosa. Aunque el argón no introduce grupos funcionales, su acción mejora la humectabilidad mediante la creación de sitios activos que pueden favorecer el anclaje mecánico con el PVB.

4.4.1.1.3 PET A con plasma N

La muestra tratada con plasma de nitrógeno mostró un ángulo de contacto de 34° , evidenciando una mayor disminución en comparación con el argón. Este resultado sugiere la incorporación de grupos funcionales nitrogenados (como aminas o nitrilos) que incrementan la polaridad superficial. A diferencia del argón, el nitrógeno modifica químicamente la superficie sin causar una ablación agresiva, generando así un equilibrio entre funcionalización y estabilidad superficial.

4.4.1.1.4 PET A con plasma de aire (Con presencia de O₂)

El tratamiento con plasma de aire produjo un ángulo de contacto de 58°, valor similar al obtenido con nitrógeno. Esto confirma la elevada efectividad del plasma de aire para incrementar la energía superficial del PET. Este gas es conocido por generar grupos altamente polares como carbonilos (C=O), carboxilos (-COOH) e hidroxilos (-OH), los cuales no solo mejoran la mojabilidad, sino también promueven interacciones químicas más fuertes con el PVB.

4.4.1.2 PET tipo B

4.4.1.2.1 PET B sin tratamiento

Las mediciones realizadas en las muestras de PET B sin tratamiento arrojaron ángulos de contacto de 19° y 02°, lo que indica una superficie hidrofóbica, con baja polaridad superficial. Esta condición dificulta la humectabilidad y, por ende, limita la adhesión efectiva del PET al PVB en procesos de laminado.

4.4.1.2.2 PET B tratado con plasma de argón

El tratamiento con plasma de argón produjo una notable disminución del ángulo de contacto, alcanzando valores de 94° y 64°. Estos resultados confirman la capacidad del plasma de argón para modificar físicamente la superficie mediante ablación, generando mayor rugosidad y sitios activos que mejoran la capacidad de humectación, aunque sin introducir nuevos grupos funcionales.

4.4.1.2.3 PET B tratado con plasma de nitrógeno

El ángulo de contacto medido tras el tratamiento con plasma de nitrógeno fue de 28°. Esta reducción, si bien menos marcada que con argón, sugiere una modificación química moderada de la superficie. La presencia de grupos funcionales nitrogenados (como aminas o iminas) podría explicar el aumento de polaridad, favoreciendo la interacción con el PVB sin comprometer la estabilidad estructural del polímero.

4.4.1.2.4 PET B tratado con plasma de aire (Con presencia de oxígeno)

El tratamiento con plasma de aire resultó en un ángulo de contacto de 81°, lo cual representa una mejora significativa en comparación con la superficie virgen. Este comportamiento es coherente con la introducción de grupos oxigenados (C=O, -OH, -COOH), que aumentan la energía superficial y promueven una mejor adhesión química con el PVB. Aunque el valor obtenido no es tan bajo como el de argón, su efecto es más estable y reproducible a nivel químico.

4.4.1.3 PET tipo C

Para la lámina de PET tipo C, se realizaron mediciones del ángulo de contacto con el objetivo de evaluar la modificación en su mojabilidad tras el tratamiento con plasma de aire, nitrógeno y argón. Esta caracterización permitió cuantificar el cambio en la energía superficial, la cual influye directamente en la capacidad del PET para interactuar y adherirse al PVB.

4.4.1.3.1 PET C sin tratamiento

Las mediciones del ángulo de contacto en la muestra sin tratamiento arrojaron valores de 20° y 76°, los más elevados dentro del conjunto de muestras analizadas. Estos valores reflejan una superficie hidrofóbica, característica del PET virgen, con baja energía superficial y limitada capacidad de interacción con otros materiales.

4.4.1.3.2 PET C tratado con plasma de Argón (Ar)

La muestra tratada con plasma de argón presentó un ángulo de contacto de 88°, indicando una notable mejora en la mojabilidad de la superficie. A pesar de que el argón es un gas inerte, generando una limpieza física de la superficie y promueve la exposición de sitios activos, lo cual puede incrementar la energía superficial y favorecer la adhesión.

4.4.1.3.3 PET C tratado con plasma de Nitrógeno (N₂)

Se obtuvieron dos mediciones de ángulo de contacto: 39° y 76°, ambos significativamente menores que los del PET sin tratamiento. Estos resultados sugieren una mejora en la mojabilidad, atribuida a la incorporación de grupos funcionales nitrogenados (como aminas o nitrilos) durante la exposición al plasma, los cuales pueden contribuir a una mejor compatibilidad química con el PVB.

4.4.1.3.4 PET C tratado con plasma de aire (Con presencia de Oxígeno O₂)

El tratamiento con plasma de aire produjo el ángulo de contacto más bajo registrado para este PET, con un valor de 53°. Esta disminución extrema indica una superficie altamente hidrofílica, resultado de la incorporación de grupos funcionales polares (carbonilos, carboxilos, hidroxilos) inducidos por las especies reactivas del plasma. Este tipo de funcionalización está estrechamente relacionada con un mejor desempeño de adhesión al PVB.

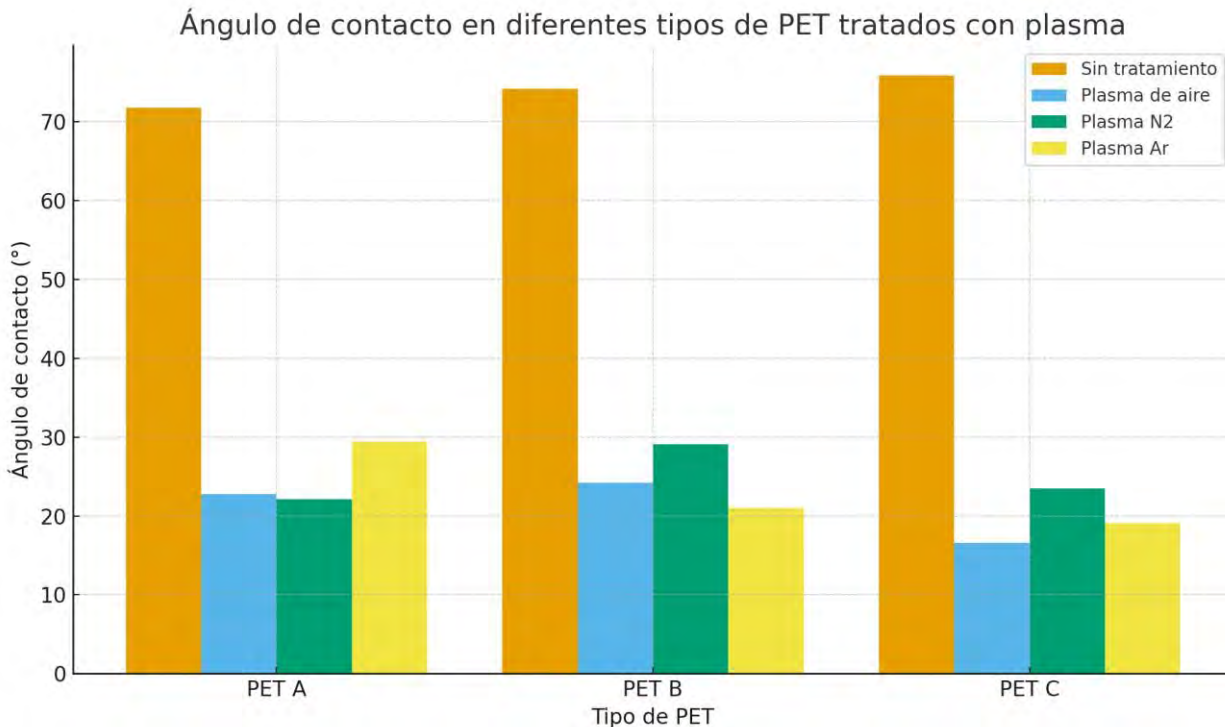


Figure 4-13 Ángulos de contacto obtenidos para los tres tipos de PET (A, B y C) en condición sin tratamiento y tras la aplicación de plasma de aire, nitrógeno y argón.

Una síntesis de todos los valores obtenidos para los tres tipos de PET y los tratamientos aplicados se presenta en la Tabla 4-4 Esta permite visualizar comparativamente el efecto de cada tipo de plasma sobre la mojabilidad superficial

Tabla 4-4 Valores de ángulo de contacto (°) obtenidos para los tres tipos de PET tratados con plasma

Tipo de PET	Sin tratamiento	Plasma de aire	Plasma de nitrógeno (N ₂)	Plasma de argón (Ar)
PET A	71.79±1.13	22.76±0.96	22.14±0.57	29.39±1.94
PET B	74.17±0.92	24.17±1.89	29.12±1.44	21.02±0.79
PET C	75.92±2.45	16.56±2.67	23.51±2.18	19.06±1.92

4.4.1.4 Comparación global de ángulo de contacto

Los resultados muestran una reducción significativa del ángulo de contacto tras los tratamientos con plasma, evidenciando un incremento en la energía superficial del PET. En general, el plasma de aire fue el más efectivo para reducir el ángulo de contacto en los tres tipos de PET, seguido por el nitrógeno. El plasma de argón, aunque no introduce grupos funcionales, también generó una mejora considerable debido a su acción física por ablación.

Estas diferencias reflejan el efecto combinado de los mecanismos físicos y químicos inducidos por el plasma, siendo coherentes con los análisis morfológicos y espectroscópicos presentados en

capítulos anteriores. La mejora en la mojabilidad sugiere un mayor potencial de adhesión al PVB, alineado con los objetivos de esta investigación.

Comparación general

Los resultados obtenidos para el PET tipo C siguen la misma tendencia observada en las otras variantes de PET analizadas: una reducción progresiva del ángulo de contacto desde la muestra sin tratamiento hacia aquellas tratadas con plasma, siendo el plasma de aire el más efectivo en incrementar la hidrofília, seguido del nitrógeno y, finalmente, el argón. Esta secuencia sugiere que la funcionalización química inducida por los plasmas reactivos tiene un mayor impacto en la mejora de la mojabilidad que los efectos puramente físicos como los generados por el argón.

4.5 Resultados de ensayo de adhesión ASTM D903

4.5.1 Descripción general de análisis

Con el objetivo de evaluar la influencia de los tratamientos con plasma sobre la adhesión entre las láminas de tereftalato de polietileno (PET) y el de polivinil butiral (PVB), se realizaron ensayos de pelado de 180° conforme al método establecido en la norma ASTM D903. Este ensayo permitió cuantificar la resistencia a la delaminación de las uniones adhesivas mediante la medición de la fuerza de pelado requerida para separar las capas unidas.

Las muestras analizadas fueron previamente tratadas con plasma de aire, nitrógeno o argón, mientras que se emplearon muestras sin tratamiento como referencia. El procedimiento de pelado se llevó a cabo manteniendo condiciones de ensayo constantes para todas las muestras, a fin de garantizar la comparabilidad de los resultados obtenidos.

Este análisis representa una etapa clave para validar el impacto funcional de la modificación superficial inducida por plasma, permitiendo establecer si las mejoras observadas en la caracterización fisicoquímica de la superficie (por FTIR, SEM, Raman y ángulo de contacto) se traducen en una mejora efectiva en la resistencia de adhesión del sistema PET/PVB.

4.5.2 Resultados obtenidos

En las Figuras 4.14 a 4.17 se presentan las curvas de pelado obtenidas a partir de los ensayos de adhesión por pelado de 180°, realizados según la norma ASTM D903, para las láminas de PET con y sin tratamiento superficial por plasma. Las probetas fueron laminadas con PVB y clasificadas en tres configuraciones distintas: PET tipo A, tipo B y tipo C, a fin de estudiar el efecto del tratamiento en diferentes calidades de PET.

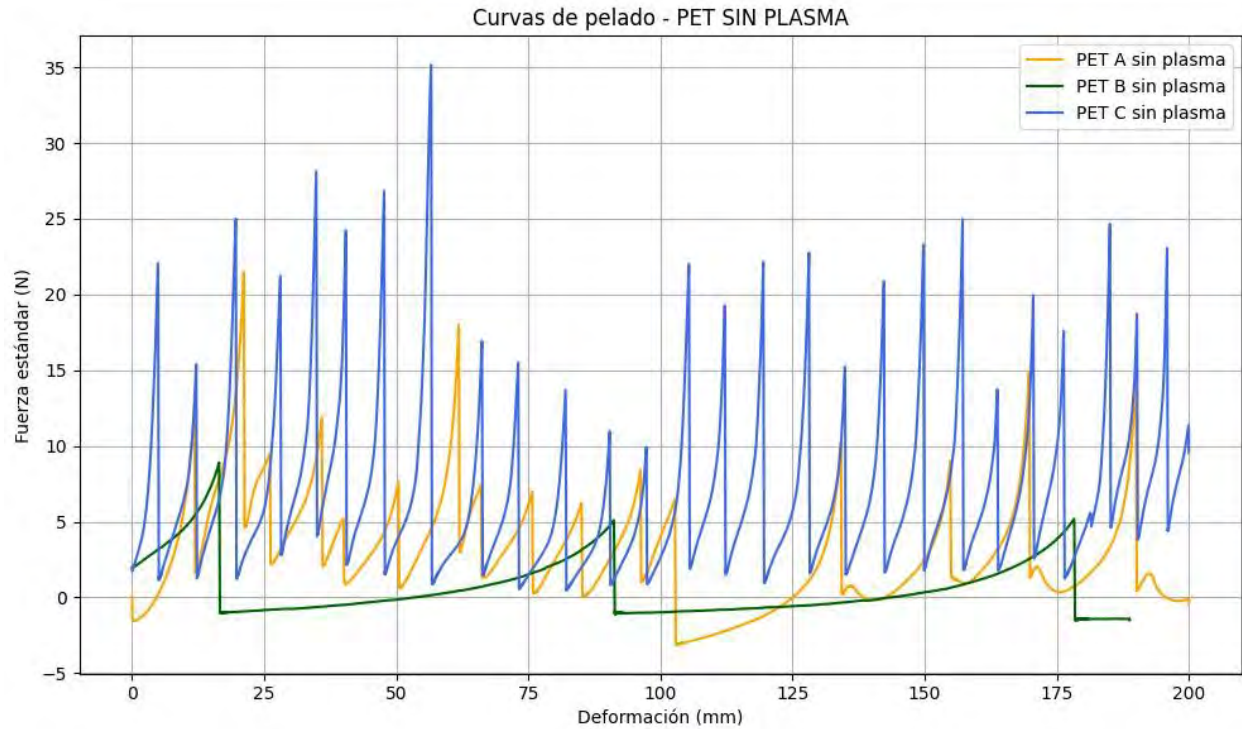


Figure 4-14 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C sin tratamiento de plasma. Se observa una adhesión deficiente, con fuerzas de pelado bajas (<35 N) y alta irregularidad en las curvas, lo que indica una interacción interfacial débil entre el PET y el PVB. Este comportamiento resalta la necesidad de modificar superficialmente el PET para mejorar la adhesión.

Cada curva representa la evolución de la fuerza estándar (N) en función del desplazamiento (mm), permitiendo identificar la resistencia interfacial entre las capas de PET y PVB. Según la normativa ASTM D903, la fuerza de pelado debe determinarse en un intervalo donde la curva muestre una región estable (plana) durante un mínimo de 100 mm de desplazamiento.

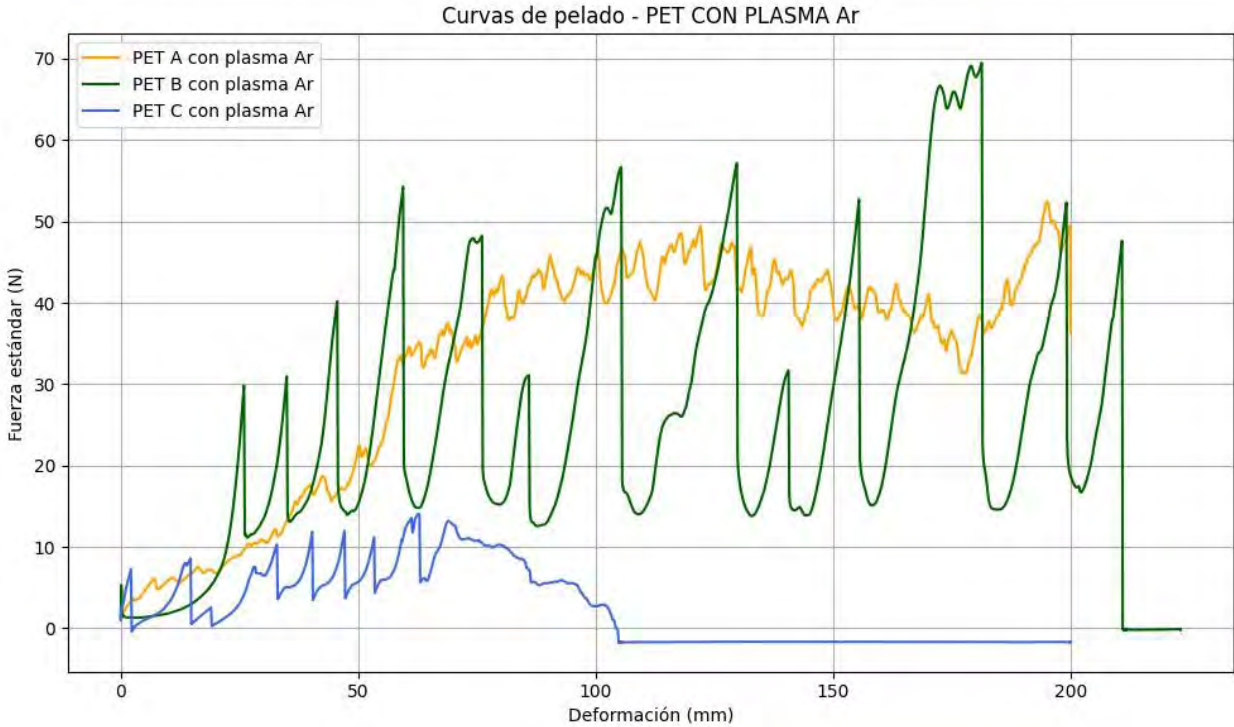


Figure 4-15 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C tratadas con plasma de Argon. Se observa un incremento moderado en la fuerza de pelado respecto a las muestras sin tratamiento, especialmente en los tipos C y L. No obstante, las curvas presentan variaciones abruptas y menor estabilidad, lo que sugiere una mejora parcial atribuida principalmente a efectos físicos como limpieza superficial o sputtering, sin una funcionalización química significativa.

Sin embargo, durante los ensayos realizados, solo la muestra PET C tratada con plasma de aire (con presencia de oxígeno) presentó un comportamiento estable de pelado en el intervalo de 50 mm a 150 mm, cumpliendo con los criterios establecidos por la norma. Para esta muestra, se calculó una fuerza de pelado oficial de 2.42 N/mm, lo que representa un aumento considerable respecto a su contraparte sin tratamiento (0.054 N/mm).

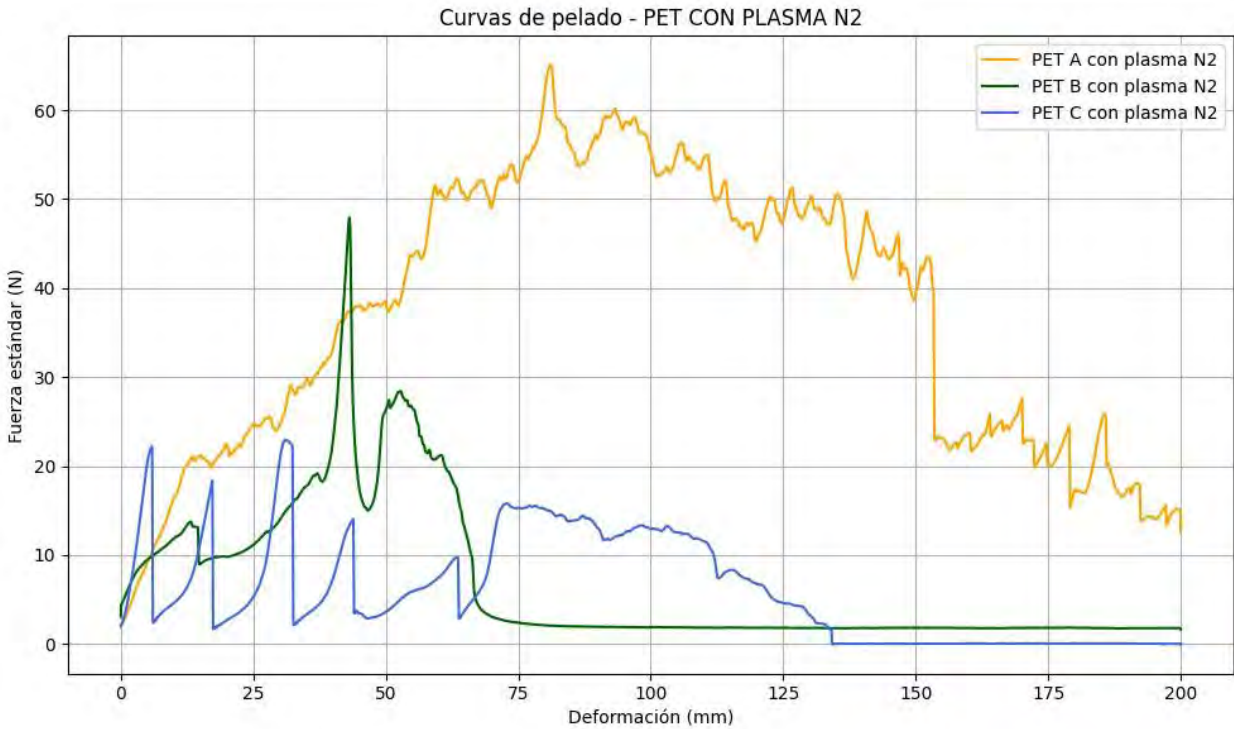


Figure 4-16 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A,B y C tratadas con plasma de nitrógeno. Se observa una mejora considerable en la fuerza de pelado respecto a las muestras sin tratamiento, particularmente en el PET tipo A, que alcanza valores superiores a 60 N. Las curvas presentan una zona de pelado más estable y continua, atribuible a la introducción de grupos funcionales nitrogenados que favorecen la adhesión química con el PVB.

En el resto de las muestras, no se observaron regiones estables de pelado, predominando un comportamiento intermitente caracterizado por picos repetitivos. Ante esta condición, y con el objetivo de obtener un valor referencial que permita evaluar el efecto relativo del tratamiento de plasma, se calculó una fuerza de pelado referencial Tabla 4.5 basada en la media de los picos máximos registrados entre los 50 mm y 150 mm de desplazamiento, dividida entre 25 mm, ancho de la probeta. Si bien este enfoque no cumple con los requisitos de la norma ASTM D903, proporciona una herramienta útil para comparar tendencias y efectos del tratamiento superficial sobre la adhesión.

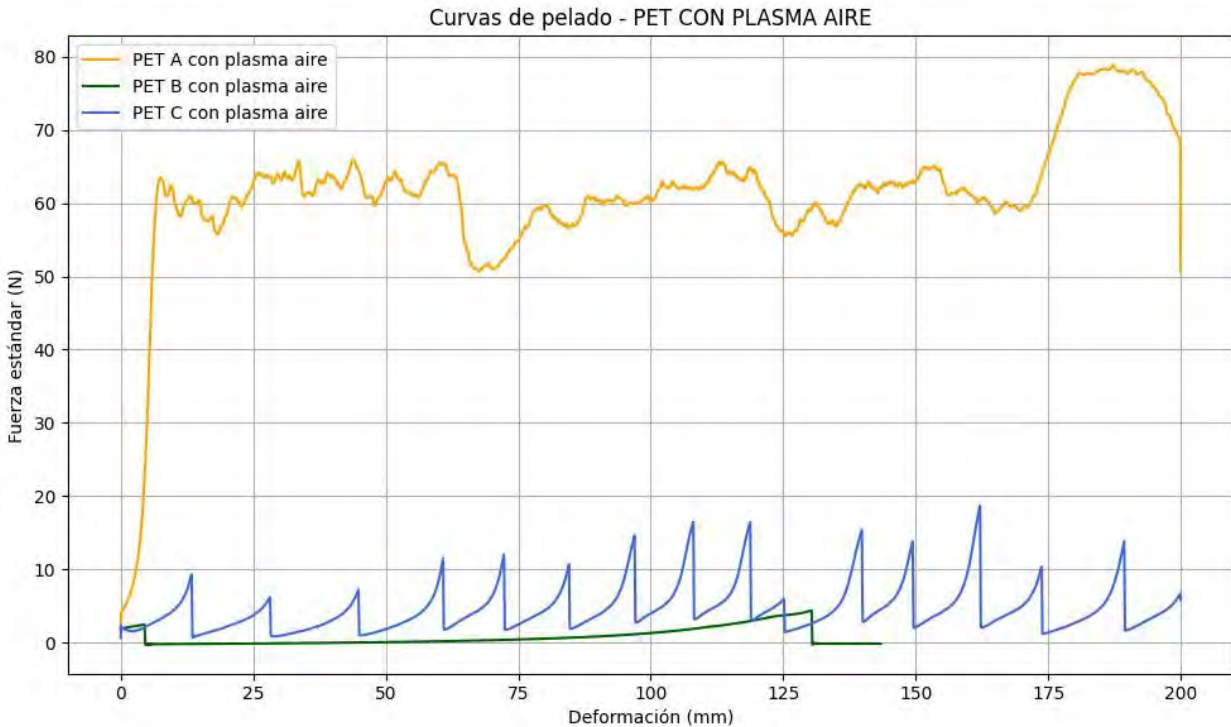


Figure 4-17 Curvas de pelado obtenidas en el ensayo ASTM D903 para muestras de PET tipo A, B y C tratadas con plasma de aire. Se evidencia la mayor fuerza de pelado sostenida, especialmente en el PET tipo A, con valores cercanos a 70–80 N y una curva altamente estable. Este comportamiento confirma una excelente funcionalización superficial inducida por el plasma de aire, lo que favorece la adhesión química entre el PET y el PVB.

Los resultados indican que el tratamiento con plasma de aire fue el más efectivo para mejorar la adhesión en el PET tipo C, seguido por el tratamiento con plasma de nitrógeno. En el caso de los PET tipo L y G, si bien se observaron mejoras puntuales, la variabilidad en el comportamiento de pelado sugiere que la modificación superficial fue menos eficaz o que la calidad base del PET no favorece una adhesión homogénea.

En general, los tratamientos de plasma mostraron un impacto positivo en la adhesión PET/PVB, aunque la reproducibilidad y estabilidad del pelado depende fuertemente del tipo de PET y de las condiciones específicas de tratamiento. A pesar de que los proveedores indican que todas las configuraciones utilizadas corresponden a PET grado óptico, los resultados obtenidos evidencian comportamientos significativamente distintos entre las muestras tipo A, B y C, lo cual sugiere que podrían existir diferencias estructurales o de procesamiento previas no especificadas, que influyen directamente en la respuesta al tratamiento superficial y a la adhesión interfacial con PVB.

En tal sentido, se recomienda realizar un estudio más profundo del origen, morfología y posibles aditivos presentes en cada tipo de PET utilizado, para comprender mejor su interacción con los tratamientos de plasma.

Asimismo, debido a limitaciones de disponibilidad de material, en este trabajo se evaluó una única muestra por condición, lo cual restringe la posibilidad de análisis estadístico más robusto.

Tabla 4-5 Fuerza de pelado (N/mm) para cada muestra de PET según tratamiento

Tipo de PET	Tratamiento	Fuerza de pelado (N/mm)
PET A	Sin plasma	0.054
PET A	Plasma N ₂	2.06
PET A	Plasma Ar	1.634
PET A	Plasma Aire	2.42
PET B	Sin plasma	0.0315
PET B	Plasma N ₂	0.093
PET B	Plasma Ar	0.938
PET B	Plasma Aire	0.0289
PET C	Sin plasma	0.125
PET C	Plasma N ₂	0.206
PET C	Plasma Ar	0.288
PET C	Plasma Aire	0.166

4.5.3 Análisis grafico

Para facilitar la interpretación comparativa de los resultados de adhesión obtenidos en los ensayos de pelado, se construyeron gráficos de barras Figure 4.18 que representan la fuerza de pelado promedio (N/mm) para cada tipo de PET bajo los diferentes tratamientos de plasma (aire (con presencia de oxígeno), nitrógeno, argón y sin tratamiento). Esta representación visual permite identificar de manera clara las tendencias generales y evaluar la efectividad relativa de cada tratamiento según el tipo de PET analizado.

En el caso del PET tipo A, se observa un incremento significativo en la fuerza de pelado tras el tratamiento con plasma, especialmente con aire (2.42 N/mm) y nitrógeno (2.06 N/mm), en comparación con la muestra sin tratamiento (0.054 N/mm). Por su parte, el plasma de argón mostró una mejora intermedia (1.634 N/mm).

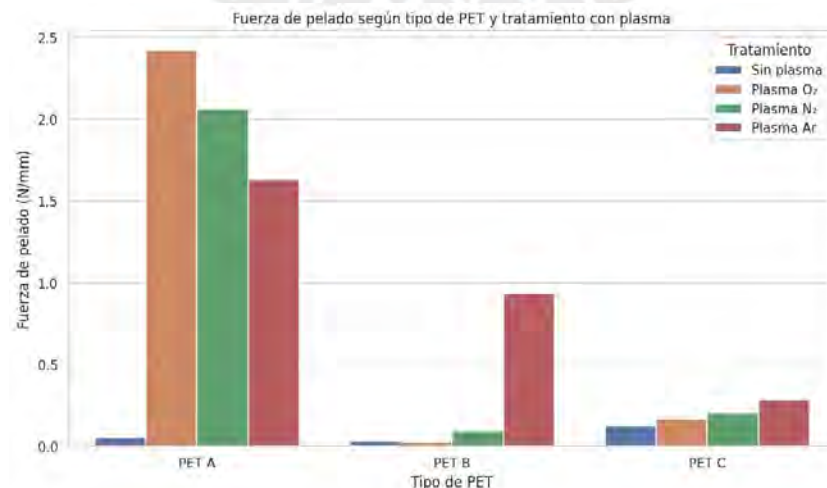


Figure 4-18 Fuerza de pelado (N/mm) medida según el método ASTM D903 para láminas de PET tipo A, B y C laminadas con PVB, luego de ser sometidas a diferentes tratamientos de superficie por plasma (aire, nitrógeno, argón) y sin tratamiento.

Para el PET tipo B, aunque el tratamiento con argón logró aumentar la fuerza de pelado de manera considerable (0.938 N/mm frente a 0.0315 N/mm sin tratamiento), el plasma de aire no mostró efecto positivo, e incluso se registró una fuerza de pelado menor (0.0289 N/mm).

El PET tipo C presentó mejoras modestas con todos los tratamientos, siendo el plasma de argón el más efectivo (0.288 N/mm), seguido del nitrógeno (0.206 N/mm) y del aire (0.166 N/mm), partiendo de una fuerza inicial de 0.125 N/mm sin tratamiento.

Estos gráficos confirman que la efectividad del tratamiento depende fuertemente del tipo de PET empleado, lo cual podría deberse a diferencias en su morfología, aditivos o historia térmica de procesamiento.

4.5.4 Observaciones sobre el tipo de fallo

Durante los ensayos de pelado, se observaron distintos modos de fallo que permiten inferir la calidad de la adhesión interfacial. En la mayoría de los casos, predominó un fallo adhesivo, es decir, una separación limpia entre las capas de PET y PVB, lo cual indica que la unión entre ambas superficies no fue suficientemente fuerte.

En el caso de las muestras tratadas con plasma de aire, especialmente el PET tipo A y C, se evidenció en algunas zonas un modo de fallo mixto, con fragmentos de PVB adheridos al PET. Este comportamiento sugiere una interacción interfacial más robusta y la posible formación de enlaces químicos que mejoraron la adhesión.

Por el contrario, las muestras tratadas con plasma de argón o sin tratamiento presentaron predominantemente fallo adhesivo, sin transferencia de material, lo que refuerza la hipótesis de que el argón actúa principalmente a través de mecanismos físicos y no promueve una interacción química efectiva con el PVB.

Estas observaciones cualitativas complementan los resultados cuantitativos, permitiendo una mejor comprensión del comportamiento del sistema PET/PVB tratado con plasma.

4.5.5 Discusión preliminar

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el tratamiento superficial por plasma puede mejorar significativamente la adhesión entre PET y PVB, pero su efectividad depende del tipo de gas empleado y de las características del PET.

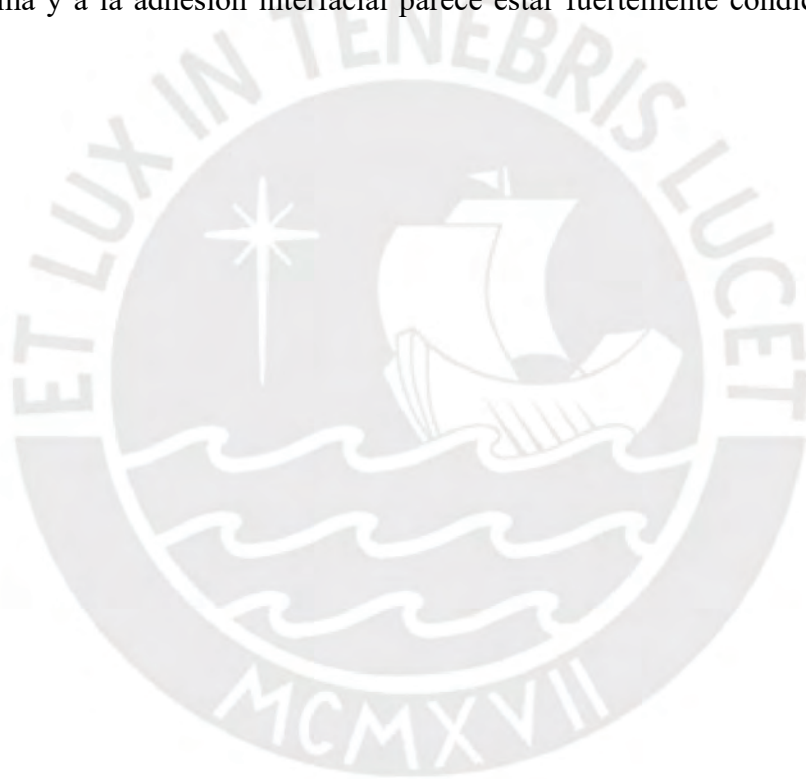
El plasma de aire demostró ser el más efectivo, generando superficies más reactivas mediante la introducción de grupos funcionales polares, como carbonilos y carboxilos, que favorecen la

formación de enlaces con el PVB. Este efecto se refleja tanto en los valores más altos de fuerza de pelado como en los modos de fallo mixto observados.

El plasma de nitrógeno también logró mejoras importantes, aunque en menor medida, lo que sugiere la introducción de grupos funcionales nitrogenados que pueden participar en la interacción con el PVB.

El plasma de argón, al no introducir grupos funcionales nuevos, mostró mejoras limitadas y principalmente atribuibles a limpieza superficial o incremento de rugosidad (sputtering), con efectos menos estables y reproducibles.

Por último, la marcada diferencia en el comportamiento de los tres tipos de PET analizados a pesar de que todos se reportan como grado óptico indica la necesidad de profundizar en la caracterización de su composición, historia de procesamiento y presencia de aditivos o recubrimientos. La respuesta al plasma y a la adhesión interfacial parece estar fuertemente condicionada por estos factores.



5 CAPITULO V Discusión y conclusiones generales

5.1 Discusión general de resultados

5.1.1 Comparación integrada de todos los resultados obtenidos (FTIR, SEM, Raman, ángulo de contacto y adhesión.).

La integración de los resultados obtenidos mediante FTIR, SEM, espectroscopía Raman, medición del ángulo de contacto y ensayo de fuerza de pelado permite evaluar de manera comparativa el impacto de los distintos tratamientos de plasma sobre PET A, B y C. Para transparencia y trazabilidad, los datos síntesis continúan en las Tablas 5-1, 5-2 y 5-3, y aquí se complementan con visualizaciones que facilitan su lectura (Figuras 5-1 a 5-6).

A nivel químico, el aire (O_2) fue el tratamiento que más incrementó grupos oxigenados (carbonilos), N_2 produjo incorporación leve de grupos nitrogenados y Ar no mostró cambios relevantes; esta tendencia se resume en el *mapa FTIR* (Figura 5-1) y la *matriz Raman* (Figura 5-2).

En cuanto a la morfología superficial, las imágenes SEM revelaron que el plasma de aire indujo mayor modificación de microestructura en todos los PET, favorable para la adhesión mecánica. El N_2 generó una modificación de microestructuras ligera, mientras que el Ar no provocó cambios significativos respecto a las muestras sin tratar. (Figura 5-6)

La medición del ángulo de contacto reflejó un incremento en la polaridad superficial tras el tratamiento con plasma. Las muestras con aire mostraron los menores ángulos ($\sim 17-24^\circ$), seguidas por las de N_2 ($\sim 22-29^\circ$), mientras que Ar ($\sim 19-24^\circ$) en comparación respecto al control ($\sim 72-76^\circ$).

En cuanto a la adhesión funcional, evaluada mediante fuerza de pelado, los resultados fueron más dependientes del tipo de PET. En el PET A, los tres gases mejoraron la adhesión respecto al control, con aire alcanzando el mayor valor (2.42 N/mm). En el PET B, sorprendentemente, el tratamiento con Ar alcanzó la mayor adhesión (0.93 N/mm), superando incluso al aire con presencia de O_2 (0.02 N/mm), lo que sugiere que factores adicionales del material base, como la formulación interna o tratamientos previos del PET, pueden estar influyendo. En el PET C, el comportamiento fue más equilibrado, con Ar nuevamente mostrando una mejora relevante (0.28 N/mm), aunque menor que en el PET B. Estas tendencias se visualizan en las (Figuras 5-3,5-4 y 5-5)

Esta disparidad entre los tres tipos de PET a pesar de haber recibido los mismos tratamientos pone en evidencia que la interacción plasma-material no solo depende del gas utilizado, sino también de las características internas de cada tipo de PET. A pesar de que todos son comercialmente catalogados como grado óptico, es evidente que su respuesta superficial no es homogénea.

Las Tablas 5-1, 5-2 y 5-3 resumen estos resultados de forma integrada para cada tipo de PET.

Tabla 5-1 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET A.

Tratamiento de Plasma	FTIR (aumento de grupos polares)	SEM (cambios morfológicos)	Raman (cambios funcionales)	Ángulo de contacto (°)	Fuerza de pelado (N/mm)
Control (sin plasma)	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~72°	0.05
Aire con presencia de O ₂	Bajo	Modificación de microestructuras a superficie más homogénea	Aumento de carbonilos	~23°	2.42
N ₂	Bajo	Modificación de microestructuras a superficie más homogénea	Aumento leve de grupos N	~22°	2.06
Ar	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~24°	1.63

Tabla 5-2 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET B.

Tratamiento de Plasma	FTIR (aumento de grupos polares)	SEM (cambios morfológicos)	Raman (cambios funcionales)	Ángulo de contacto (°)	Fuerza de pelado (N/mm)
Control (sin plasma)	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~74°	0.03
Aire con presencia de O ₂	Alto	Microestructuras brillantes	Aumento leve de carbonilos	~24°	0.02
N ₂	Medio	Microestructuras discretas y reordenadas	Aumento de grupos N	~29°	0.09
Ar	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~21°	0.93

Tabla 5-3 Comparación integrada de resultados experimentales según el tipo de gas utilizado en el tratamiento plasma aplicado a superficies de PET C.

Tratamiento de Plasma	FTIR (aumento de grupos polares)	SEM (cambios morfológicos)	Raman (cambios funcionales)	Ángulo de contacto (°)	Fuerza de pelado (N/mm)
Control (sin plasma)	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~76°	0.12
Aire con presencia de O ₂	Bajo	Modificación de microestructuras a superficie más homogénea	Aumento moderado de	~17°	0.16

			carbonilos		
N ₂	Bajo	Modificación de microestructuras a superficie más homogénea	Aumento de grupos N	~24°	0.20
Ar	Sin cambios	Microestructuras	Sin cambios	~19°	0.28



Mapa de calor - FTIR (Aumento de grupos polares)

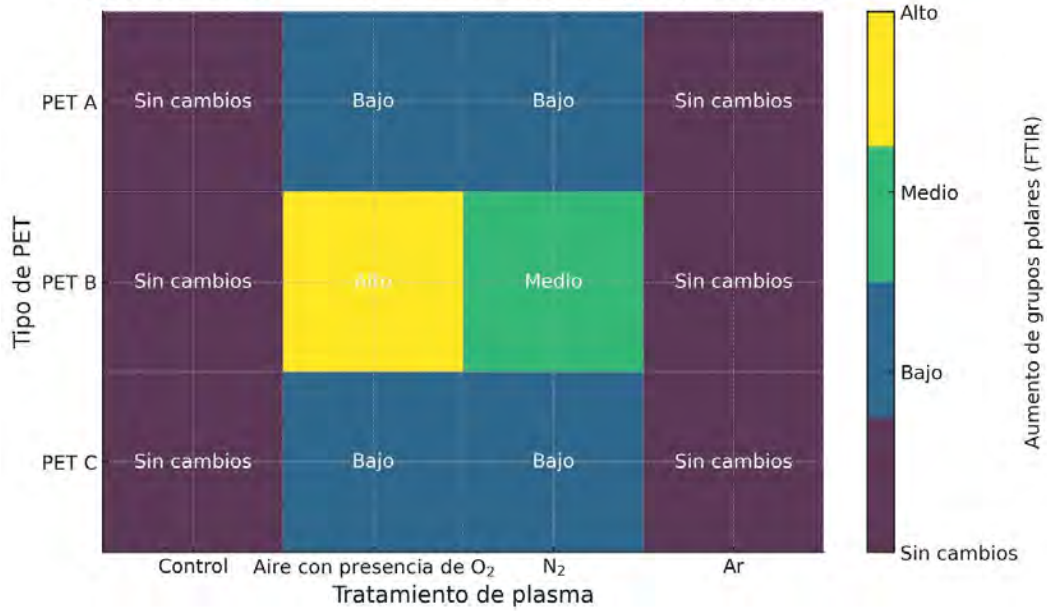
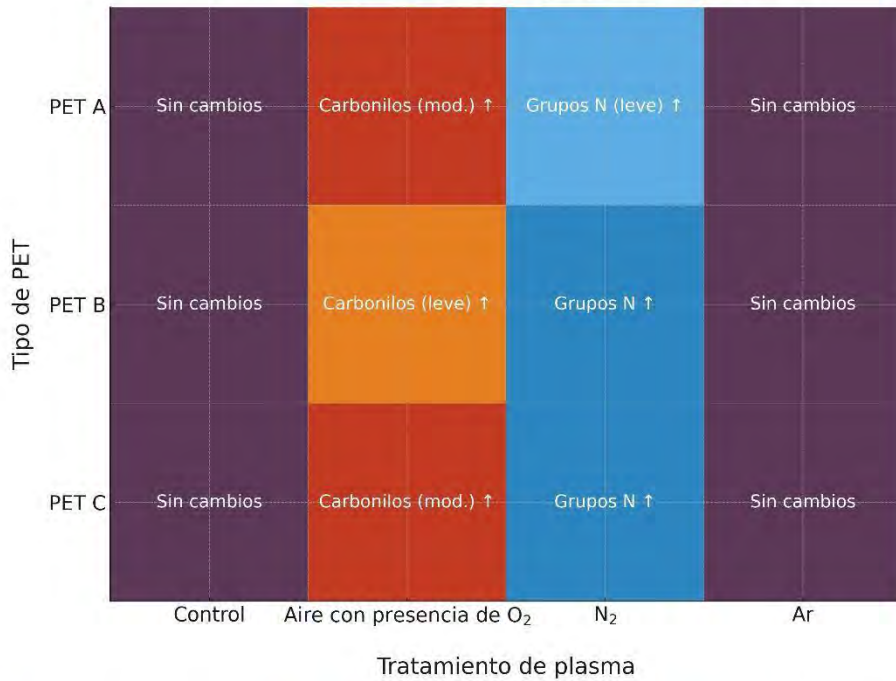


Figure 5-1 Mapa de calor - FTIR (aumento de grupos polares) ara PET A, B y C bajo Control, Aire (O₂), N₂ y Ar.

Raman - Presencia de grupos funcionales



Sin cambios
 Aumento leve de carbonilos
 Aumento moderado de carbonilos
 Aumento leve de grupos N
 Aumento de grupos N

Figure 5-2 Matriz Raman con codificación por color para presencia de carbonilos y grupos nitrogenados.

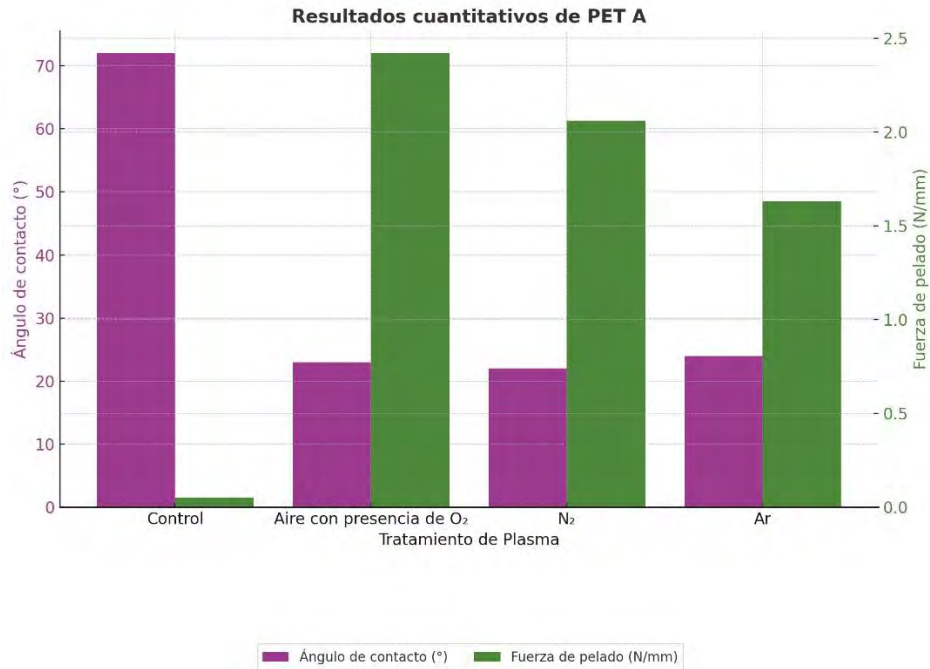


Figure 5-3 Resultados cuantitativos PET A (Barras duales: ángulo de contacto y fuerza de pelado)

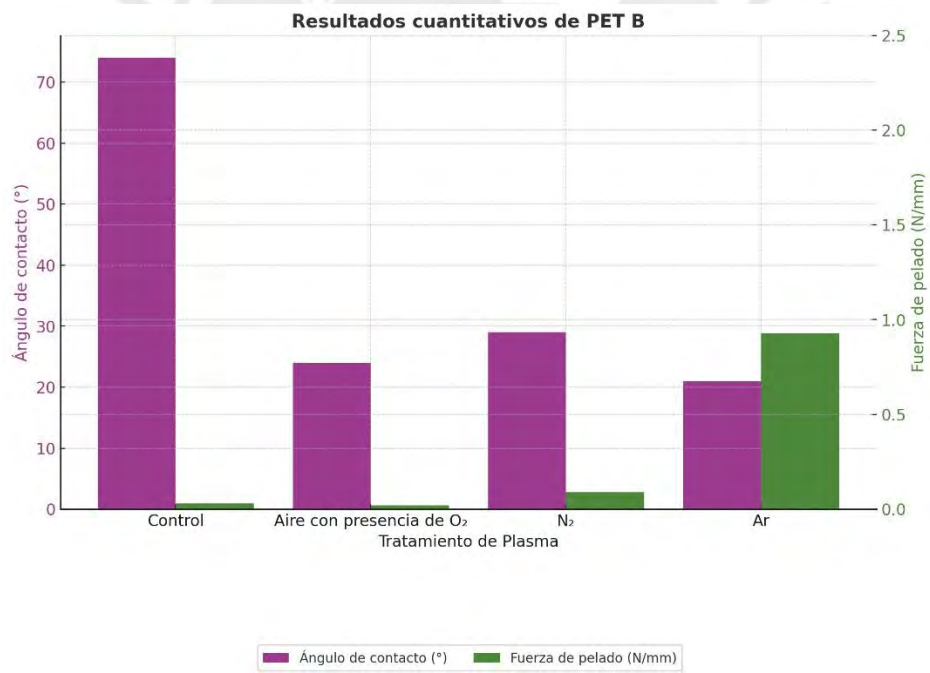


Figure 5-4 Resultados cuantitativos PET B (Barras duales: ángulo de contacto y fuerza de pelado)

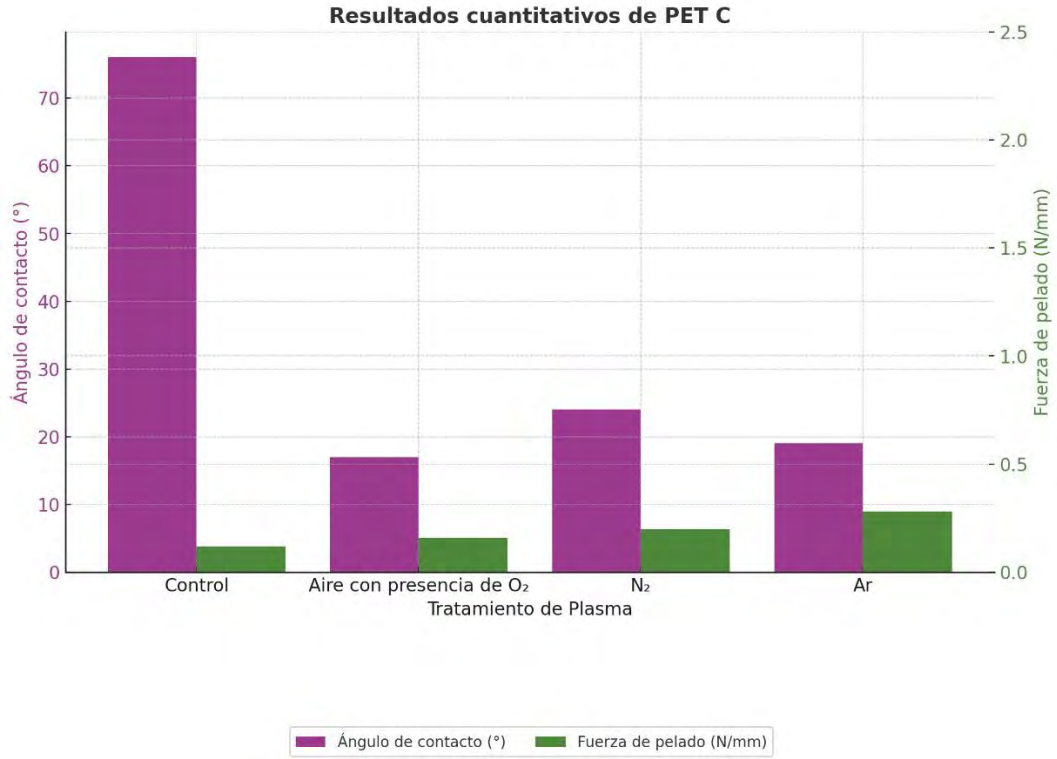


Figure 5-5 Resultados cuantitativos PET C (Barras duales: ángulo de contacto y fuerza de pelado)

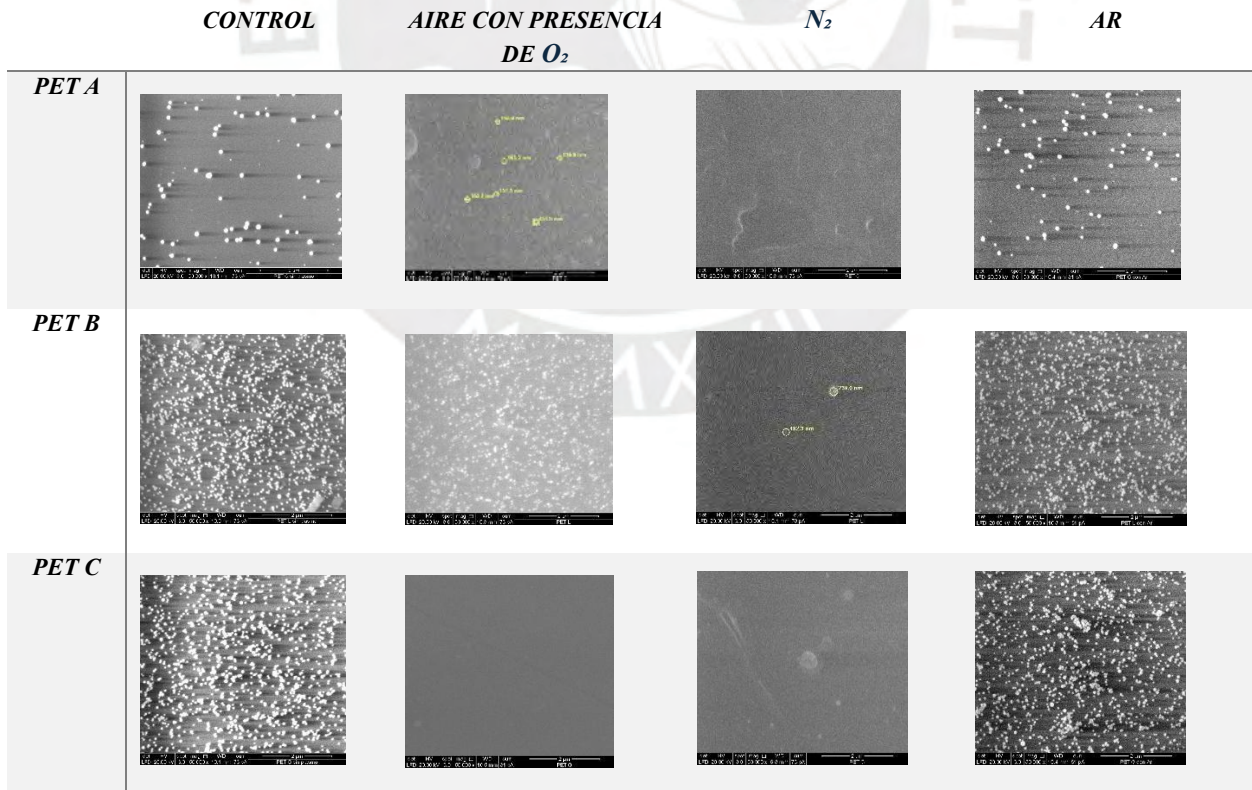


Figure 5-6 Panel esquemático de cambios morfológicos más relevantes por gas (rugosidad, homogeneidad, microestructuras).

5.1.2 Identificación de tendencias claras según tipo de gas utilizado (O₂, Ar, N₂).

El tipo de gas utilizado en el tratamiento con plasma tuvo un efecto significativo sobre la modificación superficial del PET, tanto a nivel químico como funcional. De forma general, el plasma de oxígeno (O₂) fue el más efectivo para introducir grupos funcionales polares, como carbonilos y carboxilos, lo que se tradujo en una mayor reducción del ángulo de contacto en todos los tipos de PET, así como en un aumento marcado de bandas características en los espectros FTIR y Raman.

Sin embargo, al analizar el desempeño funcional mediante los ensayos de adhesión (ASTM D903), se observaron diferencias notables según el tipo de PET. En el PET tipo A, el plasma de O₂ produjo la mayor fuerza de pelado (2.42 N/mm), lo que concuerda con la fuerte funcionalización química observada. No obstante, en el PET tipo B y C, fue el plasma de argón (Ar) el que mostró los valores más altos de adhesión (0.93 N/mm y 0.28 N/mm, respectivamente), a pesar de no generar cambios significativos en la composición química superficial.

Este comportamiento sugiere que el plasma de Ar, a través de mecanismos físicos como el sputtering o la limpieza superficial, puede mejorar la rugosidad y activar zonas clave para el anclaje mecánico del PVB, especialmente en ciertos tipos de PET. Por otro lado, el plasma de nitrógeno (N₂) produjo efectos intermedios: una ligera funcionalización (grupos N) y una mejora moderada en la adhesión, especialmente en PET A (2.06 N/mm).

Estas observaciones indican que, si bien el O₂ es teóricamente el más eficaz para modificar químicamente la superficie, el impacto funcional del tratamiento plasma puede variar considerablemente en función del tipo de PET, lo que apunta a la importancia de caracterizar cada sustrato de forma específica. La literatura reconoce este comportamiento, especialmente en materiales multicapa o con tratamientos previos, donde plasmas inertes como el Ar pueden actuar de forma sinérgica sobre ciertas morfologías superficiales sin alterar la química del material base.

5.1.3 Evaluación de correlaciones entre características superficiales modificadas y mejora en la adhesión.

Con los ensayos de adhesión directa (ASTM D903) incorporados, es posible establecer correlaciones cuantitativas entre las características superficiales inducidas por los tratamientos con plasma y el desempeño funcional en términos de fuerza de pelado del sistema PET/PVB.

En general, se observó una buena correlación entre la introducción de grupos funcionales polares (detectados mediante FTIR y Raman), la reducción del ángulo de contacto (indicativa de una mayor polaridad superficial), y el incremento en la fuerza de adhesión en el caso del PET tipo A. En este sustrato, el plasma de oxígeno (O₂) fue el tratamiento más efectivo, generando la mayor densidad de grupos oxigenados, el menor ángulo de contacto (~23°) y la mayor fuerza de pelado

(2.42 N/mm). El plasma de nitrógeno (N_2) también mostró resultados consistentes: funcionalización intermedia, ángulo moderado ($\sim 22^\circ$), y buena adhesión (2.06 N/mm).

Sin embargo, esta tendencia no se replicó de forma consistente en los PET tipo B y C. En estos casos, a pesar de que el plasma de O_2 mostró una elevada funcionalización y buena humectabilidad, los valores de fuerza de pelado fueron bajos (0.02 y 0.16 N/mm, respectivamente). Por el contrario, el plasma de argón (Ar), que no evidenció incorporación de nuevos grupos funcionales ni reducciones significativas en el ángulo de contacto, produjo los mayores valores de adhesión en PET B (0.93 N/mm) y C (0.28 N/mm). Este comportamiento sugiere que, en ciertos sustratos, los mecanismos de anclaje físico, inducidos por sputtering superficial o limpieza mecánica, pueden ser dominantes frente a la funcionalización química.

Estos hallazgos destacan que, si bien existe una correlación clara entre propiedades superficiales y adhesión en algunos casos, la interacción entre plasma y sustrato no es universalmente predecible. La morfología interna, el grado de orientación, los tratamientos previos y la composición exacta del PET también juegan un rol clave. Por tanto, las estrategias de tratamiento superficial deben ser adaptadas a cada tipo de sustrato si se busca maximizar la adhesión al PVB.

5.1.3.1 Inclusión de referencias a papers clave

Los resultados experimentales de esta tesis encuentran respaldo y paralelo en estudios como el de (Kuo et al., 2020), donde se reporta una mejora significativa en la hidrofiliidad del PET tratado con plasma de argón atmosférico, correlacionada con un aumento en la presencia de grupos polares sin daño estructural significativo (Kuo et al., 2020). Asimismo, (Dai et al., 2006a) proporciona evidencia sobre la modificación superficial del PET para aplicaciones funcionales, reforzando la idea de que una superficie funcionalizada con plasma puede favorecer la adhesión y otras propiedades deseables para laminados de seguridad.

5.1.4 Implicancias para aplicaciones prácticas

5.1.4.1 Relevancia de tus hallazgos en la industria de vidrios laminados (automotriz, arquitectura).

Los resultados de esta investigación tienen una aplicación directa en el diseño y la optimización de sistemas de vidrio laminado utilizados en automoción y arquitectura. En estos sistemas, el PVB actúa como interlámina estructural y de seguridad entre láminas de vidrio, y su desempeño depende fuertemente de la adhesión interfacial con los sustratos poliméricos y/o recubrimientos funcionales que se integren al stack del laminado (Aguilar et al., 2012). La necesidad de controlar y verificar dicha adhesión está recogida en normas específicas para vidrio laminado (*ISO 12543-1*, n.d.) ampliamente referidas por la industria del vidrio de seguridad, así como en revisiones y textos técnicos de vidrio laminado.

En particular, el uso de películas de PET como capas funcionales (control solar, modulación óptica, bloqueo UV o integración de dispositivos tipo PDLC/SPD) en configuraciones laminadas exige

una buena compatibilidad y adhesión con el PVB para asegurar durabilidad mecánica y estabilidad óptica en servicio. La literatura del sector reporta que, cuando se incorporan capas poliméricas y/o recubrimientos a laminados, la resistencia de la interfaz se convierte en un parámetro crítico de diseño y de calidad de producto.(Aguilar et al., 2012)

Los hallazgos de esta tesis muestran que el tratamiento por plasma de las láminas de PET modifica la química y la morfología superficial, reduciendo el ángulo de contacto (mayor humectabilidad) e incrementando el potencial de adhesión. Estos efectos son coherentes con la evidencia de literatura: plasmas con oxígeno aumentan la fracción de grupos polares ($-OH$, $-C=O$, $-COOH$) y la energía libre superficial, favoreciendo la humectación y las interacciones químicas con recubrimientos y adhesivos(Prime & Mozetič, 2024) , además la topografía a micro/nanoescala resultante puede contribuir al anclaje mecánico siempre que la humectación sea adecuada (Kuo et al., 2020)

Adicionalmente, el tratamiento con plasma de nitrógeno puede introducir funcionalidades nitrogenadas sobre el PET, lo que incrementa la polaridad superficial y habilita rutas de enlace químico con capas o primers compatibles; esto se ha demostrado específicamente para PET tratado con distintos plasmas de N_2 (análisis de humectación y perfiles de composición en profundidad). En cambio, plasmas inertes como Ar suelen actuar mayoritariamente por limpieza/etching y cambios morfológicos, con menor grado de funcionalización química directa mecanismo también documentado para PET. (Dai et al., 2006b)

Por último, es importante subrayar que, aunque la mejora de humectabilidad (ángulo de contacto) se suele correlacionar con mayor adhesión, dicha correlación no siempre es lineal; la adhesión puede verse afectada por fenómenos de recuperación hidrofóbica, fragmentos de bajo peso molecular en la interfaz o envejecimiento de la superficie, por lo que la evaluación debe considerar tanto química superficial como topografía y protocolos de laminado (Prime & Mozetič, 2024)

5.1.4.2 Potencial uso de tratamiento con plasma como alternativa sin químicos agresivos.

El tratamiento superficial mediante plasma, en particular con gases como oxígeno, argón o nitrógeno, ofrece una solución limpia y eficiente para la funcionalización de polímeros como el PET. A diferencia de métodos químicos tradicionales que emplean solventes orgánicos, soluciones ácidas o agentes de acoplamiento, el plasma permite modificar la superficie sin alterar la estructura química del volumen del material ni generar residuos tóxicos.(Booth et al., 2022; López-Santos et al., 2010; Onyshchenko et al., 2015)

Esto no solo representa una ventaja desde el punto de vista ambiental, sino que también mejora la seguridad del proceso y reduce los costos de tratamiento de efluentes. Además, el plasma tiene la capacidad de actuar en tiempos cortos (del orden de segundos a minutos), con un control fino sobre los parámetros de activación (potencia, tiempo, tipo de gas), lo cual lo convierte en una herramienta versátil para la modificación superficial dirigida. (Booth et al., 2022)

5.1.4.3 Observaciones sobre la factibilidad de implementar tratamientos a escala industrial

La implementación del tratamiento con plasma a escala industrial requiere una evaluación cuidadosa de los tiempos de procesamiento, el tipo de gas utilizado, la disponibilidad de infraestructura, y la compatibilidad con sistemas de producción existentes. En esta investigación, los tratamientos aplicados tuvieron una duración de 10 minutos por muestra, lo que representa un desafío inicial si se busca aplicar este proceso en líneas de producción de alto volumen, como aquellas presentes en la industria automotriz o arquitectónica.

No obstante, este tiempo aún es competitivo en comparación con ciertos tratamientos químicos convencionales que requieren múltiples etapas y generan subproductos. Además, los resultados obtenidos demuestran que con 10 minutos de exposición se logra una modificación superficial efectiva, lo cual sugiere que mediante optimización de parámetros (como potencia, tipo de plasma, distancia de trabajo o temperatura), este tiempo podría reducirse significativamente sin comprometer la funcionalización deseada.

Por otro lado, tecnologías de plasma a presión atmosférica en configuración rollo-a-rollo podrían permitir el tratamiento continuo de láminas de PET, haciendo viable su implementación en líneas de producción industrial. Además, el uso de gases como oxígeno, argón y nitrógeno económicos y ampliamente disponibles facilita la adopción de esta tecnología sin depender de insumos especializados o costosos.

En resumen, si bien los tiempos actuales de tratamiento representan un punto a optimizar, el proceso presenta un alto potencial de escalabilidad mediante mejoras técnicas y adaptación a sistemas de tratamiento continuo.

5.1.5 Limitaciones del estudio

5.1.5.1 Ausencia (temporal) de datos de adhesión directa

En este estudio se logró incorporar resultados experimentales de adhesión directa mediante ensayos tipo T-peel conforme a la norma ASTM D903, lo cual representa un aporte valioso para correlacionar las modificaciones superficiales inducidas por plasma con el comportamiento funcional del sistema PET/PVB.

Sin embargo, por limitaciones de disponibilidad de material y tiempo, solo fue posible evaluar una muestra por condición de tratamiento, por lo que los valores reportados deben considerarse como resultados preliminares e indicativos, no representativos de un comportamiento estadísticamente robusto. Aun así, los datos obtenidos permiten identificar tendencias claras de mejora en la adhesión asociadas a determinados tratamientos, en especial en el caso del PET tipo A con plasma de oxígeno.

Además, la norma ASTM D903 especifica que el pelado debe realizarse a lo largo de 100 mm de manera continua y a velocidad constante. Esta condición experimental solo pudo cumplirse adecuadamente en el caso del PET A tratado con plasma de O₂, cuya unión fue lo suficientemente estable para mantener un frente de pelado constante. En las demás condiciones, el pelado fue

irregular o discontinuo, por lo que se optó por reportar fuerzas promedio referenciales, calculadas a partir de los máximos locales observados en las curvas fuerza-desplazamiento. Esta decisión fue necesaria para poder comparar el desempeño relativo entre muestras, pero debe ser considerada al momento de interpretar los resultados.

En consecuencia, si bien los datos obtenidos son coherentes con las tendencias esperadas y respaldan las hipótesis planteadas, se reconoce que una validación estadística más amplia requeriría un mayor número de réplicas por condición y una estandarización completa del protocolo de pelado. No obstante, los resultados actuales aportan una base experimental inicial sólida y útil para futuras investigaciones más exhaustivas.

5.1.5.2 Variabilidad en algunos resultados espectroscópicos.

Durante el análisis espectroscópico, particularmente en las técnicas de FTIR y Raman, se observó cierta variabilidad en la intensidad y resolución de los picos asociados a grupos funcionales superficiales. Esta variación podría deberse a múltiples factores, incluyendo pequeñas diferencias en la limpieza previa de las muestras, condiciones ambientales durante el tratamiento, envejecimiento superficial entre el tratamiento y la caracterización, o incluso variabilidad inherente en la sensibilidad del equipo de medición.

Si bien se aplicaron procedimientos de control para minimizar estas fuentes de error (como la estandarización del tiempo entre tratamiento y caracterización, y el uso de réplicas), es importante señalar que, en estudios de modificación superficial mediante plasma, la reproducibilidad puede verse afectada por la sensibilidad del proceso a condiciones externas. Esta limitación sugiere la conveniencia de realizar más réplicas y complementar con técnicas adicionales (como XPS o AFM) en estudios futuros para validar los cambios observados.

5.1.5.3 Tratamiento limitado a muestras planas, sin evaluar curvaturas u otros formatos.

El diseño experimental del presente estudio se centró exclusivamente en muestras planas de PET, lo cual permite una caracterización más sencilla y uniforme, pero limita la extrapolación directa de los resultados a geometrías más complejas. En aplicaciones reales, como vidrios laminados curvos para automóviles o fachadas arquitectónicas, las láminas de PET pueden encontrarse en configuraciones tridimensionales, donde los efectos del plasma podrían variar debido a cambios en la distribución del campo eléctrico, la uniformidad del tratamiento o el sombreado de zonas. La evaluación de geometrías no planas requerirá en el futuro el desarrollo o adaptación de sistemas de tratamiento que garanticen una cobertura uniforme, como boquillas móviles o sistemas rotatorios. Esta expansión es esencial para validar la aplicabilidad del tratamiento en condiciones industriales reales y en componentes con mayor complejidad geométrica.

5.1.6 Recomendaciones para trabajos futuros

5.1.6.1 Profundizar la validación funcional mediante ensayos de adhesión con mayor robustez estadística y métodos complementarios

Los ensayos de adhesión desarrollados en este trabajo permitieron identificar tendencias claras en la mejora de la unión PET/PVB tras tratamientos con plasma. Sin embargo, su carácter exploratorio y el número limitado de réplicas restringen la solidez estadística de las conclusiones. Estudios previos en modificación superficial de polímeros tratados con plasma también resaltan la importancia de incrementar el tamaño muestral y complementar con diferentes configuraciones de prueba para evaluar modos de falla interfacial. (Luis Antony Ojeda Prado, 2024) Por ello, se recomienda que futuras investigaciones incorporen un mayor número de réplicas por condición, así como métodos adicionales como ensayos de tracción, corte o cuña, con el fin de obtener una validación funcional más robusta y representativa de condiciones de aplicación industrial.

5.1.6.2 Explorar plasma a presión atmosférica

En esta tesis se empleó plasma a baja presión; sin embargo, la literatura señala que el uso de plasma a presión atmosférica constituye una alternativa altamente prometedora para aplicaciones industriales debido a su capacidad de integrarse en procesos en línea sin requerir cámaras de vacío. (Kuo et al., 2020) reportaron que sistemas tipo Plasma Jet de presión atmosférica (*APPJ*) permiten una modificación efectiva de superficies poliméricas como el PET, manteniendo niveles de activación química comparables a los obtenidos en sistemas de baja presión, pero con menores costos operativos y mayor escalabilidad. Se recomienda realizar estudios comparativos entre ambos enfoques (baja y alta presión), evaluando no solo la modificación superficial, sino también variables como estabilidad temporal, consumo energético y viabilidad de integración en líneas de producción continua.

5.1.6.3 Uso de otras técnicas complementarias como XPS o AFM para profundizar el análisis superficial.

Si bien en este estudio se aplicaron FTIR, SEM, Raman y ángulo de contacto, resulta pertinente ampliar el análisis mediante técnicas de mayor resolución y cuantificación. En particular, la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) permite identificar y cuantificar grupos funcionales introducidos por plasma en la capa superficial (1–10 nm), como oxígenos, carbonilos o nitrógenos (Luis Antony Ojeda Prado, 2024). A su vez, la microscopía de fuerza atómica (AFM) ofrece información precisa sobre rugosidad y topografía a escala nanométrica, aspectos que se correlacionan directamente con la humectabilidad y la adhesión (Di Lorenzo, 2024). La combinación de estas técnicas, ampliamente reportadas en estudios recientes de modificación superficial de polímeros, proporcionaría una visión más integral del efecto del plasma y respaldaría el diseño de tratamientos optimizados para aplicaciones industriales y biomédicas.

5.1.7 Conclusiones finales

5.1.7.1 Resumen claro de los hallazgos principales.

Este estudio evaluó el efecto de tratamientos con plasma utilizando distintos gases (oxígeno, argón y nitrógeno) sobre la superficie de láminas de PET tipo A, B y C, con el objetivo de mejorar su compatibilidad con el PVB en aplicaciones laminadas. La caracterización se realizó mediante FTIR, SEM, espectroscopía Raman, medición del ángulo de contacto y ensayos de adhesión directa tipo T-peel (ASTM D903), lo que permitió construir una visión integral de los cambios químicos, morfológicos y funcionales inducidos.

Los resultados mostraron que el tratamiento con plasma de oxígeno generó una marcada incorporación de grupos funcionales polares (carbonilos, carboxilos), acompañado de un incremento en la rugosidad superficial y una reducción significativa del ángulo de contacto, especialmente en el PET tipo A. Este mismo tratamiento fue el que logró la mayor fuerza de pelado en dicha muestra (2.42 N/mm), lo cual valida su efectividad tanto química como funcional.

No obstante, en los PET tipo B y C, el tratamiento con plasma de argón a pesar de no inducir cambios químicos detectables produjo las mayores fuerzas de adhesión (0.93 N/mm y 0.28 N/mm, respectivamente), lo que sugiere que los mecanismos de anclaje físico (limpieza superficial o sputtering) pueden tener un rol preponderante en ciertos sustratos. El plasma de nitrógeno mostró un comportamiento intermedio, tanto en términos de funcionalización como de adhesión.

En conjunto, los hallazgos demuestran que el tratamiento con plasma puede ser una herramienta efectiva para mejorar la interacción interfacial PET/PVB, pero que su éxito depende de la combinación entre tipo de gas, parámetros de tratamiento y naturaleza específica del PET utilizado. Esta conclusión refuerza la importancia de adaptar los procesos de modificación superficial a las particularidades del sustrato objetivo en función de la aplicación industrial deseada.

5.1.7.2 Qué gas resultó más efectivo para funcionalizar la superficie.

De los gases evaluados, el plasma de oxígeno (O_2) fue el que mostró mayor capacidad de funcionalización química sobre la superficie del PET. Esta funcionalización se evidenció mediante el aumento de bandas asociadas a grupos carbonilos ($-C=O$) y carboxilos ($-COOH$) en los espectros FTIR y Raman, así como por una significativa reducción del ángulo de contacto en los tres tipos de PET evaluados, lo cual indica un aumento en la polaridad y energía superficial.

A nivel comparativo, el tratamiento con plasma de nitrógeno (N_2) generó una funcionalización intermedia, con evidencia leve de grupos nitrogenados y una reducción moderada del ángulo de contacto. Por su parte, el plasma de argón (Ar), de naturaleza inerte, no indujo cambios químicos detectables, lo que confirma su rol predominantemente físico. En conjunto, los resultados confirman que el plasma de oxígeno es el gas más efectivo para inducir modificaciones químicas

en la superficie del PET, potenciando su reactividad para aplicaciones posteriores de adhesión o recubrimiento.

5.1.7.3 Conclusión sobre la aplicabilidad del tratamiento de plasma para mejorar la adherencia PET–PVB.

Los resultados de este estudio confirman que el tratamiento con plasma es una estrategia eficaz y libre de químicos adicionales para modificar la superficie del PET y mejorar su adhesión al PVB en sistemas laminados. A través de la incorporación de grupos funcionales polares (como carbonilos y carboxilos), el aumento de la energía superficial y, en algunos casos, la modificación física de la topografía superficial, se generan condiciones favorables para una mejor interacción interfacial con el PVB.

Los ensayos de adhesión directa realizados en este trabajo evidenciaron mejoras sustanciales en la fuerza de pelado para ciertos tratamientos, particularmente el plasma de oxígeno en el PET tipo A, así como el plasma de argón en los PET tipo B y C. Esto demuestra que la eficacia del tratamiento depende tanto del tipo de gas como de la naturaleza del sustrato, lo cual debe considerarse al diseñar estrategias de adhesión para aplicaciones industriales específicas.

En conjunto, el tratamiento con plasma se presenta como una tecnología versátil y sostenible para optimizar la unión PET–PVB, con alto potencial de aplicación en sectores como la arquitectura (vidrios inteligentes), la automoción (laminados funcionales) y la electrónica flexible. Su implementación permite mejorar la adhesión sin comprometer la integridad del material base ni recurrir a promotores químicos externos.

6 Bibliografía

Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications. (2002a). Elsevier.

Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications. (2002b). Elsevier.

Aguilar, J. O., Rodríguez-Lelis, J. M., Carrasco De La Fuente, M., López-Mata, C.,

ArellanoCabrera, J. A., & Chan, F. (2012). Adhesion strength in laminated glazings containing multilayer solar control coatings. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 26(6),

1725–1730. <https://doi.org/10.1007/s12206-012-0437-0>

Atta, A., Althubiti, N. A., & Althubiti, S. (2021). Oxygen plasma irradiation-induced surface modifications on HDPE and PET polymeric films. *Journal of the Korean Physical Society*, 79(4), 386–394. <https://doi.org/10.1007/s40042-021-00224-w>

Baniya, H. B., Guragain, R. P., & Subedi, D. P. (2021). Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Modifying Polymers to Enhance Adhesion: A Critical Review. In K. L. Mittal (Ed.), *Progress in Adhesion and Adhesives* (1st ed., pp. 841–879). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch19>

Baniya, H. B., Shrestha, R., Guragain, R. P., Kshetri, M. B., Pandey, B. P., & Subedi, D. P. (2020). Generation and Characterization of an Atmospheric-Pressure Plasma Jet (APPJ) and Its Application in the Surface Modification of Polyethylene Terephthalate.

International Journal of Polymer Science, 2020, 1–7.

<https://doi.org/10.1155/2020/9247642>

Bertin, M., Leitao, E. M., Bickerton, S., & Verbeek, C. J. R. (2024). A review of polymer surface modification by cold plasmas toward bulk functionalization. *Plasma Processes and*

- Polymers*, 21(5), 2300208. <https://doi.org/10.1002/ppap.202300208>
- Booth, J.-P., Mozetič, M., Nikiforov, A., & Oehr, C. (2022). Foundations of plasma surface functionalization of polymers for industrial and biological applications. *Plasma Sources Science and Technology*, 31(10), 103001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac70f9>
- Brockmann, W., Geiß, P. L., Klingen, J., & Schröder, K. B. (2008). *Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology*. John Wiley & Sons. Chiefway
- Technology Co., Ltd. (2023). *Smart Film Technical Brochure*.
- d'Agostino, R., Favia, P., & Fracassi, F. (1997). *Plasma Processing of Polymers*. Springer Science & Business Media.
- Dai, C.-A., Tsui, T.-A., & Cheng, Y.-Y. (2006a). ADHESION OF PET/PSMA INTERFACES REINFORCED WITH PLASMA TREATMENT. *Surface Review and Letters*, 13(02n03), 265–271. <https://doi.org/10.1142/S0218625X06008062>
- Dai, C.-A., Tsui, T.-A., & Cheng, Y.-Y. (2006b). ADHESION OF PET/PSMA INTERFACES REINFORCED WITH PLASMA TREATMENT. *Surface Review and Letters*, 13(02n03), 265–271. <https://doi.org/10.1142/S0218625X06008062>
- Daisuke Nakajima, Y. I. (n.d.). *Laminated panel interlayer film structure and laminated panel structure* (Patent No. WO2024177080A1).
- Di Lorenzo, M. L. (2024). Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review. *Polymers*, 16(14), 1975. <https://doi.org/10.3390/polym16141975>
- Diener. (n.d.). *Introduction of plasma surface treatment in electronic industry* [Presentation].
- Eomunjeong, Y., & Youngjeon, Y. (n.d.). *Polymer dispersed liquid crystal film for vehicle and vehicle including the same* (Patent No. KR20190080579A).
- Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques—Google Books*. (n.d.). Retrieved June

10, 2025, from

https://www.google.com.pe/books/edition/Handbook_of_Advanced_Plasma_Processing_T/D_bsCAAQBAJ?hl=es&gbpv=1&dq=Progress+in+Plasma+Processing+of+Polymers&pg=PA426&printsec=frontcover

Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. (2009). *Vacuum*, 84(1), 83–85. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.04.011>

Investigation of surface properties of Ar-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films. (2012). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 289, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.08.010>

ISO 12543-1:2011. (n.d.). ISO. Retrieved June 10, 2025, from <https://www.iso.org/standard/46375.html>

Jinseo Yu Seok. (n.d.). *Smart windows* (Patent No. KR102675159B1).

Kuo, Y.-L., Kung, F.-C., Ko, C.-L., Okino, A., Chiang, T.-C., Guo, J.-Y., & Chen, S.-Y. (2020).

Tailoring surface properties of polyethylene terephthalate by atmospheric pressure plasma jet for grafting biomaterials. *Thin Solid Films*, 709, 138152.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138152>

Lin, Tzung-Yu, & Chuang, Hsiung-Han. (n.d.). *Switchable window structures and methods* (Patent No. US12253767B2). <https://patents.google.com/patent/US12253767B2/en>

Liu, J., Huang, Y., Zhao, G., Jia, B., Shang, Y., & Cheng, P. (2023). Online study of the plasma accelerated aging process and toxicity of polyethylene terephthalate. *Journal of Hazardous Materials*, 458, 131870. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131870>

Liu, W., Lei, X., & Zhao, Q. (2016). Study on Glow Discharge Plasma Used in Polyester Surface Modification. *Plasma Science and Technology*, 18(1), 35–40.

<https://doi.org/10.1088/1009-0630/18/1/07>

López-Santos, C., Yubero, F., Cotrino, J., & González-Elipé, A. R. (2010). Surface Functionalization, Oxygen Depth Profiles, and Wetting Behavior of PET Treated with Different Nitrogen Plasmas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(4), 980–990.

<https://doi.org/10.1021/am100052w>

Luis Antony Ojeda Prado. (2024). *MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE INJERTOS VASCULARES DE PEQUEÑO DIÁMETRO TRATADOS CON PLASMA*.

Mittal, K. L. (2004). *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Volume 3*. CRC Press.

Musgraves, J. D., Hu, J., & Calvez, L. (2019). *Springer Handbook of Glass*. Springer Nature.

Narimisa, M., Onyshchenko, Y., Morent, R., & De Geyter, N. (2021). Improvement of PET surface modification using an atmospheric pressure plasma jet with different shielding gases. *Polymer*, 215, 123421. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123421>

Nichols, R. T., & Sowers, R. M. (2000). Laminated Materials, Glass. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1201130914090308.a01>

Olabisi, O., & Adewale, K. (2016). *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press.

Onyshchenko, I., Yu Nikiforov, A., De Geyter, N., & Morent, R. (2015). Local Analysis of Pet Surface Functionalization by an Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Processes and Polymers*, 12(5), 466–476. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400166>

Parker, M. (2016). *Atmospheric Pressure Plasmas: Processes, Technology and Applications*. Nova Science Publishers, Incorporated.

Plasma Chemistry—Google Books. (n.d.). Retrieved June 10, 2025, from https://www.google.com.pe/books/edition/Plasma_Chemistry/ZzmtGEHCC9MC?hl=es-419&gbpv=1&dq=Plasma+Chemistry.&pg=PA1&printsec=frontcover

Primc, G., & Mozetič, M. (2024). Surface Modification of Polymers by Plasma Treatment for Appropriate Adhesion of Coatings. *Materials*, *17*(7), 1494. <https://doi.org/10.3390/ma17071494>

Principles of Plasma Discharges and Materials Processing—Google Books. (n.d.). Retrieved June 10, 2025, from https://www.google.com.pe/books/edition/Principles_of_Plasma_Discharges_and_Mate/m0iOga2XE5wC?hl=es&gbpv=1&dq=Principles+of+Plasma+Discharges+and+Materials+Processing&printsec=frontcover

Riew, C. K., & Meeting, A. C. S. (1993). *Toughened Plastics I: Science and Engineering*. American Chemical Society.

Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons.

Schuster, M. (2022). *Characterization of Laminated Safety Glass Interlayers: Thermorheology, Crystallinity and Viscoelasticity*. Springer Nature.

Sperling, L. H. (2005). *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons.

Vesel, A., Junkar, I., Cvelbar, U., Kovac, J., & Mozetic, M. (2008). Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment. *Surface and Interface Analysis*, *40*(11), 1444–1453. <https://doi.org/10.1002/sia.2923>

Yuri P. Raizer. (n.d.). *Gas discharge physics*.

