

Congreso  
Internacional

**ADHESIÓN**  
**Y ADHESIVOS**

**XXI**

**Editado por:**

Grupo Español de Adhesión y Adhesivos (GEAA) – Asociación  
Española de Fabricantes de Colas y Adhesivos (ASEFCA)  
Polígono Industrial Campo Alto. C/Alemania 102.  
03600 Elda. Alicante. España.  
Telf: +34 650 412 978

**Editores:**

Carlos Ruzafa Silvestre  
Francisca Arán Ais

**ISBN:**

13-978-84-09-37199-0

### Comité organizador (Grupo Español de Adhesión y Adhesivos):

Francisca Arán Ais – GEAA  
Carlos Ruzafa Silvestre – ASEFCA  
Miguel Ángel Martínez Casanova – UC3M  
Sonia Flórez – TECNALIA

### Comité científico:

Juana Abenojar Buendía – Universidad Carlos III de Madrid  
Beatriz – TECNALIA  
Juan Carlos del Real Romero – UPCO  
Lucas da Silva – U Porto  
Alberto Sastre – SIKA  
Elena Rodríguez – AIMEN  
Agustín Chiminelli – ITA  
Mario Madrid – Henkel  
Elena Orgilés – INESCOP  
José Ramón Cerezo – UNECOL ADHESIVE IDEAS  
Miguel Sánchez – Universidad Miguel Hernández  
Cristina Moreno – Universidad Politécnica de Madrid  
Julián Portocarrero – Universidad del Valle (Colombia)

**pRo**

**GRa**

**MA**

---

## Bloque I – Sostenibilidad e impacto ambiental

---

**Curing systems of adhesives and its influence on working process and sustainability.**

*Alberto Sastre – SIKA*

---

**Adhesivos sostenibles de poliuretano que contribuyen a la circularidad del calzado.**

*María Pilar Carbonell Blasco – Centro Tecnológico del Calzado (INESCOP)*

---

## Bloque II – Tratamientos superficiales

---

**Mejora duradera de la capacidad adhesiva del SBR para calzado de altas prestaciones mediante tratamientos con plasma atmosférico.**

*Fernando Alba Elías – Universidad de la Rioja (UR)*

---

**Tratamiento de plasma atmosférico aplicado mediante robot a materiales poliméricos de difícil adhesión en la industria del calzado.**

*Carlos Ruzafa Silvestre – Centro Tecnológico del Calzado (INESCOP)*

---

## Bloque III – Durabilidad de las uniones

---

**Metodología original para controlar la calidad de uniones adhesivas mediante tomografía computarizada.**

*Naiara Ortega – Universidad del País Vasco*

---

**Evaluación experimental del comportamiento mecánico de una unión adhesiva cilíndrica sometida a torsión pura utilizando el modelo de Ramberg-Osgood.**

*Luís Fernando Gil Bedoya – Universidad Nacional de Colombia*

---

**Uniones adhesivas para la aplicación de refuerzos en estructuras ligeras susceptibles a colapso por flexión.**

*Daniel Lavayen Farfán – Universidad Carlos III de Madrid*

---

---

**Técnicas de análisis no destructivas en uniones adhesivas multimaterial.**

*Beatriz Pérez Allende – Tecnalía*

---

**Bloque IV – Síntesis y caracterización de adhesivos**

---

**Sustitución de plastificantes convencionales por bioplastificantes en adhesivos PSA.**

*Haizea Villaverde Cendoya – Tecnalía, BRTA*

---

**Aplicaciones biomédicas de los adhesivos.**

*Juan Carlos del Real - Universidad Pontificia Comillas de Madrid*

---

**Determinación de las características mecánicas de adhesivos flexibles.**

*Miguel Ángel Martínez Casanova – Universidad Carlos III de Madrid*

---

**Cianoacrilatos modificados con nanomateriales base carbono. Propiedades mecánicas y eléctricas.**

*Yolanda Ballesteros Iglesias – Universidad Pontificia Comillas de Madrid*

---

**Effect of sample size and Surface treatment on polyethylene/HEM fibre adhesión.**

*Juana Abenojar – Universidad Carlos III de Madrid*

---

**Bloque V – Ingeniería de la adhesión**

---

**Modelización de uniones de doble solape entre perfiles de aluminio y panel sándwich con adhesivo de alta flexibilidad.**

*Francisco Javier Simón – Universidad Miguel Hernández (UMH)*

---

**Predictive capability evaluation of a S-N curve-based fatigue Cohesive Zone Model.**

*Iñaki Leciñana – IKERLAN*

---

**Design of a low friction roller wedge driven quasi-static test.**

*Edwin Meulman – Universitat de Girona*

---

---

**Effect of adhesive layer stiffness on Intensity of Singular Stress Field (ISSF) for butt joint and scarf joint.**

*Rei Takaki and Nao-aki Noda – Kyushu Institute of Technology*

---

**The adhesive strength evaluation method of scarf joint based on intensity of singular stress field (ISSF).**

*Nao-aki Noda – Kyushu Institute of Technology*

---

# Mejora duradera de la capacidad adhesiva del SBR para calzado de altas prestaciones mediante tratamientos con plasma atmosférico

Rodolfo Múgica Vidal<sup>1</sup>, Juan Mercadal Guillén<sup>2</sup>,  
Fernando Alba Elías<sup>1</sup>, Leticia Sanz Equizábal<sup>2</sup>, Ignacio  
Muro Fraguas<sup>1</sup>, Ana Sainz García<sup>2</sup>, Elisa Sainz García<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de La Rioja. España.

<sup>2</sup>Departamento de Sostenibilidad y Materiales Avanzados. Centro Tecnológico de La Rioja (CTCR). España.

[fernando.alba@unirioja.es](mailto:fernando.alba@unirioja.es)



## **1. Introducción**

Para proporcionar al pie unas condiciones de protección y confort duraderas en ambientes adversos, es importante asegurar una fuerte unión entre la suela y la parte superior del calzado. Las suelas se fabrican habitualmente empleando gomas vulcanizadas debido a que éstas poseen excelentes propiedades físicas, tales como una buena tracción y durabilidad, y son moldeables en distintos colores. De entre estos materiales, la goma de estireno-butadieno (*styrene-butadiene rubber*, SBR) se considera una de las más propicias para la fabricación de suelas por su amplia disponibilidad, bajo coste, y alta tolerancia a materiales de relleno. Sin embargo, suele presentar una pobre capacidad adhesiva si no se somete a una adecuada preparación superficial. Esto se debe a su naturaleza no polar y a los aditivos de bajo peso molecular que se suelen emplear en su fabricación, los cuales tienden a migrar desde el interior de la goma hasta su superficie, donde generan una capa poco adherente. El método más común de preparación de la superficie de la goma para obtener una buena unión consiste en aplicar un proceso de halogenado mediante el empleo de ácido tricloroisocianúrico, eliminando así las sustancias antiadherentes, generando una morfología heterogénea que facilita la adhesión mecánica y creando grupos polares que promueven la interacción química con el adhesivo. Sin embargo, requiere largos tiempos de procesado y produce residuos que contienen cloro, los cuales son peligrosos para la salud y para el medio ambiente. Otro procedimiento comúnmente aplicado consiste en lijar la superficie de la goma para generar una morfología adherente, pero su efectividad puede verse limitada por la presencia de residuos de goma atrapados entre las estructuras morfológicas generadas por el lijado, así como por la posible migración de sustancias de bajo peso molecular a la superficie con el

paso del tiempo.<sup>1</sup> En las últimas décadas se ha contemplado el uso de tratamientos con plasma como una alternativa más limpia a otros tratamientos superficiales, ya que no dependen del empleo de sustancias químicas peligrosas y emiten gases cuyo impacto sobre el medio ambiente es muy reducido. En cuanto a la mejora de la capacidad adhesiva de superficies de goma, se ha demostrado que los tratamientos con plasma tienen efectos beneficiosos similares a los del halogenado y el lijado.<sup>2</sup> De la amplia variedad de tecnologías de plasma existentes, los sistemas de plasma atmosférico son especialmente atractivos para las aplicaciones industriales al ser relativamente sencillos, baratos y de fácil implementación en líneas de producción.

La presente comunicación resume los principales resultados obtenidos en el estudio publicado recientemente por los mismos autores en la revista *Plasma Processes and Polymers*.<sup>3</sup> En dicho estudio, se empleó un sistema de chorro de plasma a presión atmosférica (*atmospheric-pressure plasma jet*, APPJ) para aplicar tratamientos superficiales sobre SBR que fortalecieran la unión SBR/adhesivo de poliuretano/cuero típico del calzado. Concretamente, se aplicaron tratamientos de activación superficial

---

<sup>1</sup> Cepeda-Jiménez, C. M., Pastor-Blas, M. M., Ferrándiz-Gómez, T. P., y Martín-Martínez, J. M. (2000). Surface characterization of vulcanized rubber treated with sulfuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive. *Journal of Adhesion*, 73(2–3), 135–160.

<sup>2</sup> Romero-Sánchez, M. D., y Martín-Martínez, J. M. (2006). Surface modifications of vulcanized SBR rubber by treatment with atmospheric pressure plasma torch. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(5), 345–354.

<sup>3</sup> Múgica-Vidal, R., Mercadal-Guillén, J., Alba-Elías, F., y Sainz-García, E. (2021). Improvement of the adhesive capacity of SBR for footwear outsoles by surface activation and coating deposition with atmospheric pressure plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 18(9), e2100046.

mediante irradiación del plasma y de deposición de recubrimientos por plasma-polimerización de un líquido precursor. Además, para los casos de estudio más prometedores, se estudió la durabilidad de la mejora de su capacidad adhesiva.

## **2. Materiales y métodos**

Se prepararon muestras vulcanizadas de 120 mm × 25 mm × 3 mm de SBR. En este estudio se emplearon tanto muestras sin lijar (es decir, tal como se obtuvieron) como muestras sometidas a un proceso de lijado mecánico. Los tratamientos de activación superficial y recubrimiento se llevaron a cabo mediante un sistema APPJ PlasmaSpot500® disponible en la Universidad de La Rioja. Los flujos de aire utilizados respectivamente para los tratamientos de activación y recubrimiento fueron 100 slm y 80 slm, y los parámetros de potencia en el generador fueron 500W y 300W. El líquido precursor empleado para la deposición de los recubrimientos fue (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES), transportado por un flujo de aire de 2 slm desde su recipiente hasta el chorro de plasma. Los tratamientos se aplicaron siguiendo un patrón de escaneo horizontal a 100 mm/s y manteniendo una distancia de 3 mm entre la superficie del SBR y la salida del chorro de plasma. La fuerza de la unión SBR/adhesivo de poliuretano/cuero se llevó a cabo mediante ensayos de pelado en T. Se realizaron ensayos preliminares con las muestras incluidas en la Tabla 1, utilizando muestras pegadas en el mismo día en el que habían sido tratadas. A partir de los resultados de estos ensayos, seleccionaron muestras más prometedoras. A continuación, se realizaron ensayos de pelado en las muestras seleccionadas y en muestras sin tratar que fueron pegadas tras ser almacenadas durante 0, 1, 2, 3, 6, 14, 21, y 30 días después de aplicar los tratamientos con plasma para estudiar el envejecimiento de su capacidad adhesiva. Dichas muestras también se caracterizaron químicamente mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) a las edades de 0, 3, 6 y 30

días y morfológicamente mediante perfilometría de contacto, microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM) y microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM).

### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1. Ensayos de pelado preliminares y selección de las muestras más prometedoras**

La Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos de pelado en T preliminares. Las muestras tratadas con plasma mejoraron la capacidad adhesiva con respecto al SBR sin tratar y las fuerzas de unión de varias de ellas alcanzaron valores que cumplen el máximo requisito de adhesión en el calzado según las normas UNE ( $\geq 6$  N/mm en calzado colegial).<sup>4</sup> Los resultados obtenidos sugieren que, de cara a facilitar su implementación industrial, el procedimiento de preparación del SBR para una fuerte unión con el cuero se puede optimizar por dos vías: (1) plasma-polimerización de un recubrimiento en SBR sin lijar como en la muestra R-SL (ahorrándose el lijado), (2) aplicando un tratamiento de activación por plasma en SBR previamente lijado como en la muestra A-Li (ahorrándose el recubrimiento). Por lo tanto, se seleccionaron las muestras R-SL y A-Li para llevar a cabo un estudio más minucioso en el que se incluyeron caracterizaciones superficiales (morfológica y química) y se estudiaron los efectos del envejecimiento de los tratamientos sobre la composición química superficial y sobre la capacidad adhesiva del SBR.

---

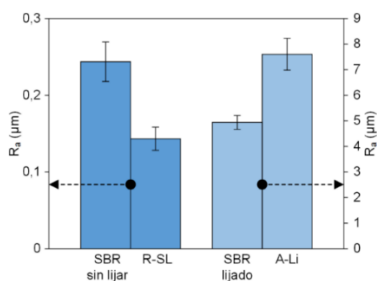
<sup>4</sup> Asociación Española de Normalización y Certificación. (2014). *Calzado. Calzado de niño infantil y colegial. Especificaciones y métodos de ensayo* (UNE 59920).

**Tabla 1.** Denominación de muestras y resultados de los ensayos de pelado preliminares.

| Muestra       | Tipo de tratamiento | Condiciones de sustrato | Fuerza de unión (N/mm) |
|---------------|---------------------|-------------------------|------------------------|
| SBR sin lijar | -                   | Sin lijar               | 0,32 ± 0,04            |
| SBR lijado    | -                   | Lijado                  | 3,82 ± 0,03            |
| A-SL          | Activación          | Sin lijar               | 5,10 ± 0,40            |
| R-SL          | Recubrimiento       | Sin lijar               | 10,30 ± 1,05           |
| A-Li          | Activación          | Lijado                  | 8,22 ± 0,03            |
| R-Li          | Recubrimiento       | Lijado                  | 9,10 ± 0,50            |

### 3.2. Caracterización morfológica

Se cuantificó la rugosidad media ( $R_a$ , Figura 1) de las muestras seleccionadas y de los sustratos sin tratar mediante AFM (muestras sin lijar) y perfilometría de contacto (muestras lijadas). El tratamiento de recubrimiento redujo la rugosidad (la muestra R-SL tuvo una menor  $R_a$  que el SBR sin lijar) y el tratamiento de activación provocó un aumento de la rugosidad (la muestra A-Li tuvo una mayor  $R_a$  que el SBR lijado).



**Figura 1.** Rugosidad media ( $R_a$ ) de los sustratos de SBR y de las muestras tratadas seleccionadas.

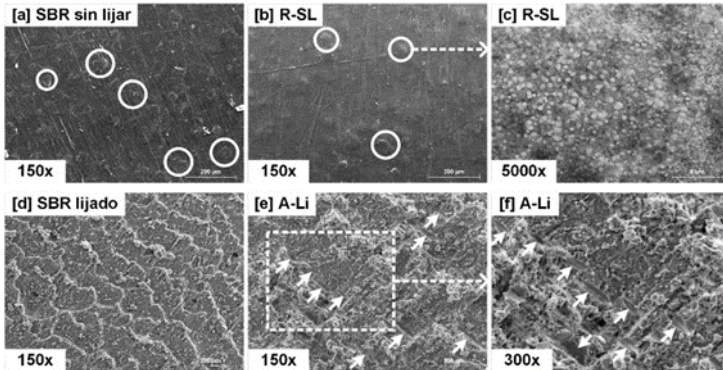
Se tomaron imágenes SEM de las muestras estudiadas (Figura 2) para determinar cómo se vio afectada su morfología superficial por los distintos tratamientos. El SBR sin lijar mostró estructuras fibrosas, la mayoría de ellas orientadas en una misma dirección. Además, este sustrato presentaba parches (círculos en la Figura 2 [a]) distribuidos por su superficie, los cuales eran probablemente cristales de cera de parafina.<sup>2</sup> Tras la deposición del recubrimiento en la muestra R-SL, la mayoría de las estructuras fibrosas se volvieron menos perceptibles y se formaron protuberancias de 40-50  $\mu\text{m}$  de diámetro (círculos en la Figura 2 [b]) sobre los parches mencionados anteriormente. También se pudo observar que el recubrimiento estaba formado por pequeñas partículas de diámetros inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 2 c]), generando así una textura granular sobre el sustrato de SBR sin lijar. Por otro lado, el sustrato de SBR lijado (Figura 2[d]), mostró crestas formadas a partir de la deformación de la goma al verse sometida a la abrasión. La muestra activada por plasma (Figura 2[e, f]) mostró un aspecto aún más rugoso que el del sustrato de SBR lijado y parecía haber experimentado una ablación superficial como resultado de su exposición al plasma, de manera similar a lo observado por otros autores,<sup>5</sup> tanto en las crestas como en las zonas situadas entre ellas. La activación por plasma del SBR lijado también generó grietas (flechas en la Figura 2[e, f]), probablemente debidas a la exposición de la goma a la radiación ultravioleta y al ozono generados por el equipo de plasma.<sup>6</sup> Estas grietas pueden haber contribuido en la

---

<sup>5</sup> Carreira, C. A., Silva, R. M., Pinto, V. V, Ferreira, M. J., Sousa, F., Silva, F., y Pereira, C. M. (2013). Atmospheric plasma surface treatment of styrene-butadiene rubber: study of adhesion and ageing effects. En M. Thomas y K. L. Mittal (Eds.), *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers* (pp. 315–328). Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd.

<sup>6</sup> Moyano, M. A., y Martín-Martínez, J. M. (2014). Surface treatment with UV-ozone to improve adhesion of vulcanized rubber formulated with an excess of processing oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 55, 106–113.

mejora de la capacidad adhesiva de la muestra A-Li al incrementar aún más la rugosidad del sustrato de SBR lijado.



**Figura 2.** Imágenes SEM de los sustratos de SBR y de las muestras tratadas seleccionadas.

### 3.3. Caracterización química

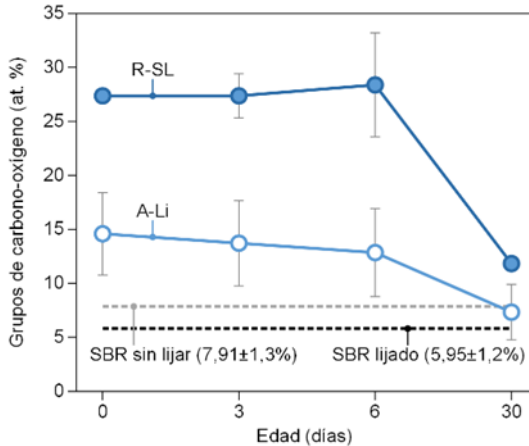
Las muestras seleccionadas se analizaron mediante XPS a distintas edades de los tratamientos con plasma y se observó que los principales elementos de su composición química superficial eran carbono, nitrógeno, oxígeno y silicio. A la edad de 0 días, las muestras tratadas con plasma (R-SL y A-Li) poseían mayores concentraciones de oxígeno y menores concentraciones de carbono que los sustratos de SBR sin tratar; lo que sugiere que los tratamientos con plasma provocaron una oxidación superficial. Dado que los grupos polares de carbono-oxígeno tales como C-O, C=O y COO<sup>-</sup> han sido identificados como grupos funcionales producidos por la oxidación de la goma que promueven su capacidad adhesiva,<sup>6</sup> se llevó a cabo la deconvolución de la región del carbono (C1s) en los espectros XPS de las muestras estudiadas para calcular las concentraciones de dichos grupos funcionales. En dicha deconvolución se tuvieron en cuenta cuatro componentes a distintas energías de enlace: C-C/C-H a ~285 eV, C-O

a  $\sim 286,4$  eV, C=O a  $\sim 288$  eV y COO<sup>-</sup> a  $\sim 289,2$  eV. La Figura 3 muestra la suma de los porcentajes de los componentes con contenido de oxígeno como una medida de la concentración de grupos polares de carbono-oxígeno en la superficie de cada muestra. Las muestras tratadas con plasma tuvieron mayores concentraciones de grupos de carbono-oxígeno que los sustratos de SBR sin tratar durante prácticamente todo el estudio de envejecimiento. Generalmente, los aumentos en la concentración de dichos grupos fueron más notables a la edad de 0 días. El hecho de que el mayor de dichos aumentos tuviera lugar en la muestra R-SL se debería principalmente al uso de APTES como precursor del recubrimiento, el cual proveyó al proceso de plasma-polimerización de carbono y oxígeno. Por otro lado, el incremento más moderado observado en la muestra A-Li se debió a la interacción entre superficie de la goma y el plasma generado a partir de aire.<sup>2</sup> La tendencia generalmente decreciente de las concentraciones de grupos de carbono-oxígeno en las superficies de las muestras tratadas con plasma con el paso del tiempo se debe probablemente a la reorientación de los grupos funcionales polares hacia la subsuperficie cuando éstos se exponen a medios no polares como el aire.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> Arefi-Khonsari, F., y Tatoulian, M. (2008). Plasma processing of polymers by a low-frequency discharge with asymmetrical configuration of electrodes. En R. D'Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato y F. Arefi-Khonsari (Eds.), *Advanced Plasma Technology* (pp. 137–174). Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.



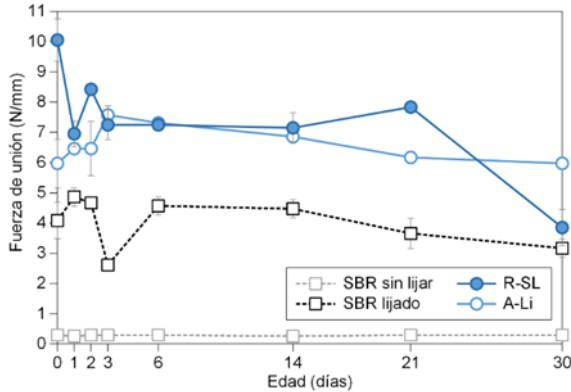


**Figura 3.** Concentración de grupos de carbono-oxígeno en la superficie de los sustratos de SBR y de las muestras R-SL y A-Li a distintas edades de los tratamientos con plasma.

### ***3.4. Envejecimiento de la capacidad adhesiva del SBR tratado con plasma***

Se trataron muestras R-SL y A-Li y se almacenaron durante varios periodos de hasta 30 días previamente al pegado con el cuero para estudiar cómo afectaba el envejecimiento a la efectividad de los tratamientos (Figura 4). También se ensayaron sustratos de SBR lijado y sin lijar que se pegaron al cuero en los mismos días que las muestras tratadas. El sustrato de SBR sin lijar mostró prácticamente la misma fuerza de unión en todos los ensayos ( $\sim 0,30$  N/mm), siendo ésta muy baja. Aunque el lijado mejoró considerablemente la capacidad adhesiva del SBR sin tratamiento de plasma, parece que su efecto no fue siempre el mismo y que introdujo cierta variabilidad en la fuerza de unión. A cada edad de los tratamientos, las muestras tratadas con plasma alcanzaron fuerzas de unión superiores a las de los sustratos de SBR sin tratar y pegados en el mismo día. Los resultados inesperadamente bajos de la muestra A-Li a la edad de 0

días, con una fuerza de unión considerablemente menor que la obtenida en las mismas condiciones durante los ensayos preliminares (Tabla 1), se deben probablemente a la variabilidad introducida por el lijado.



**Figura 4.** Fuerza de unión obtenida con los sustratos de SBR y con las muestras tratadas seleccionadas, pegadas al cuero a distintas edades de los tratamientos con plasma.

En general, la capacidad adhesiva de las muestras tratadas con plasma mostró una tendencia decreciente con el paso del tiempo (Figura 4), la cual concuerda con la disminución de la concentración de grupos funcionales de carbono-oxígeno (Figura 3). Esto indica que la composición química superficial fue un factor influyente en la capacidad adhesiva de las muestras tratadas con plasma. Durante los primeros días, cuando las concentraciones de grupos de carbono-oxígeno en las muestras tratadas eran más altas, la composición química contribuyó de forma más efectiva en la mejora de la capacidad adhesiva, dando lugar a mayores fuerzas de unión que a edades posteriores. A medida que las muestras tratadas envejecían y la concentración de grupos carbono-oxígeno disminuía, la efectividad de su composición química se redujo, dando lugar a fuerzas de unión menores. Los resultados de la Figura 4 sugieren que, durante los 2

primeros días, la muestra R-SL tuvo una mayor capacidad adhesiva que el resto de las muestras estudiadas y que fue capaz de alcanzar fuerzas de unión claramente superiores a los 6 N/mm requeridos para el calzado colegial en la norma UNE<sup>4</sup> hasta la edad de 21 días. Teniendo en cuenta que el aumento de la rugosidad es una de las vías por las que los métodos de preparación utilizados habitualmente mejoran la capacidad adhesiva de la goma, y que la muestra R-SL fue aún menos rugosa que el SBR sin lijar (Figura 1), parece poco probable que la morfología de la muestra R-SL haya contribuido en su mejora de la capacidad adhesiva. Sin embargo, esta muestra tuvo la concentración más alta de grupos de carbono-oxígeno a cada una de las edades en los análisis XPS (Figura 3), por lo que se puede concluir que la mejora de la capacidad adhesiva del SBR sin lijar y recubierto se debió principalmente a la modificación de la composición química superficial. En cuanto a la muestra activada por plasma A-Li, tal como se observó en los resultados de perfilometría (Figura 1) y en las imágenes SEM (Figura 2), poseía una superficie más rugosa que la del sustrato de SBR lijado como resultado de la ablación y el agrietamiento provocados por el tratamiento con plasma. Además, esta muestra tuvo mayores concentraciones de grupos de carbono-oxígeno que el SBR lijado (Figura 3). Por lo tanto, se puede concluir que tanto la modificación de la morfología como la de la composición química superficial contribuyeron en la mejora de la capacidad adhesiva del SBR lijado y activado por plasma.

Teniendo en cuenta los valores medios de las fuerzas de unión obtenidas durante todo el estudio se observa que, mientras que la del SBR lijado fue  $4,05 \pm 0,80$  N/mm, las de las muestras R-SL y A-Li fueron  $7,39 \pm 1,74$  N/mm y  $6,63 \pm 0,60$  N/mm, respectivamente. Esto supone que, respecto del SBR lijado y sin tratar, se alcanzaron unas mejoras generales de la fuerza de unión del 82,69% con la muestra R-SL y del 64% con la muestra A-Li. Dado que la muestra R-SL mostró además una capacidad más clara para alcanzar fuerzas de unión considerablemente superiores a los 6 N/mm durante casi todo el

estudio, se concluye que la deposición de un recubrimiento mediante plasma-polimerización de APTES sobre SBR sin lijar es la opción más favorable de las contempladas en este trabajo.

#### **4. Conclusiones**

Mediante la aplicación de tratamientos con plasma a presión atmosférica en superficies de SBR se ha mejorado la adhesión en uniones de SBR/adhesivo de poliuretano/cuero. La capacidad adhesiva del SBR parece verse favorecida por dos factores: (1) el aumento de la rugosidad provocado por la modificación de su morfología superficial y (2) el aumento de la concentración de grupos polares de carbono-oxígeno provocado por la modificación de su composición química superficial. En función de si el sustrato de SBR había sido lijado o no, del tipo de tratamiento aplicado (activación por irradiación con plasma o recubrimiento por plasma-polimerización) y del tiempo transcurrido entre el tratamiento con plasma y el pegado con el cuero, cada uno de los dos factores (morfológico y químico) contribuye en mayor o menor medida en la mejora de la adhesión.

A partir de una batería de ensayos de pelado en muestras para las que se combinaron los dos tipos de tratamiento (activación y plasma-polimerización) con sustratos de SBR lijado y sin lijar, se identificaron dos vías por las que se pudo optimizar el proceso de preparación del SBR para la formación de uniones para el calzado, de forma que dicho proceso fuese lo más simple posible y se facilitase su aplicación industrial: (1) aplicar un tratamiento de plasma-polimerización en SBR sin lijar y (2) aplicar un tratamiento de activación por plasma sobre SBR previamente lijado.

En el caso del SBR sin lijar y recubierto (muestra R-SL), el cual fue menos rugoso que el sustrato de SBR sin lijar, parece poco probable que el factor morfológico haya contribuido en la mejora de la

capacidad adhesiva. Por lo tanto, se concluye que el factor químico es la principal causa de dicha mejora debido a que el SBR sin lijar y recubierto posee la mayor concentración superficial de grupos polares de carbono-oxígeno de este estudio.

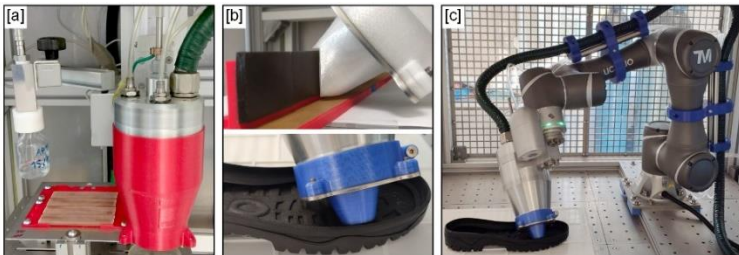
En el caso del SBR lijado y activado por plasma (muestra A-Li), se concluye que ambos factores (morfológico y químico) han contribuido en la mejora de la capacidad adhesiva. En cuanto a la morfología superficial, los cambios provocados por el proceso de lijado mejoran la capacidad adhesiva en comparación con la del SBR sin lijar. Además, la aplicación posterior del tratamiento de activación por plasma provoca una ablación y un agrietamiento que hacen que el SBR lijado se vuelva aún más rugoso, mejorando aún más su capacidad adhesiva. En cuanto a la composición química superficial, la activación provoca un aumento de la concentración de grupos polares de carbono-oxígeno, especialmente notable durante los primeros días posteriores al tratamiento, que favorece a la capacidad adhesiva del SBR.

La concentración de los grupos de carbono-oxígeno y la fuerza de unión disminuyen a medida que las superficies tratadas con plasma envejecen. Por lo tanto, se ha llegado a la conclusión de que cuanto mayor es el tiempo transcurrido entre la aplicación de los tratamientos con plasma y el pegado del SBR con el cuero, menor es la contribución del factor químico en la mejora de la adhesión.

Por último, se ha determinado que la deposición de un recubrimiento por plasma-polimerización de APTES en SBR sin lijar es más efectiva y tiene una capacidad más clara para cumplir los estándares de adhesión más exigentes que la activación por plasma del SBR lijado. En comparación con la práctica habitual de utilizar SBR únicamente lijado, el recubrimiento depositado por plasma-polimerización sobre SBR sin lijar en este estudio ha logrado una mejora general del 82,69% de la fuerza de unión cuando el SBR se ha

pegado al cuero en los 30 días siguientes al tratamiento. Además, ha sido capaz de alcanzar fuerzas de unión considerablemente superiores a la requerida por el estándar más restrictivo de las normas UNE en cuanto a la fuerza de unión entre la suela y la parte superior del calzado ( $\geq 6$  N/mm para calzado colegial)<sup>4</sup> hasta 21 días después de la deposición del recubrimiento.

En una aplicación industrial, será crucial adaptar la configuración de estos tratamientos a la geometría del calzado. Por ello, en futuros trabajos se aplicarán tratamientos similares sobre suelas reales. Con este propósito, se llevarán a cabo diversas adaptaciones del equipo empleado ( Figura 5[a]), tales como la incorporación de boquillas adaptadas a la geometría de la superficie a tratar ( Figura 5[b]) y el empleo de un brazo robot ( Figura 5[c]) que permita al chorro de plasma seguir trayectorias complejas como la definida por la zona en la que las suelas reales se unen con la parte superior de cuero. También cabe la posibilidad de emplear un equipo de plasma en “línea”. El equipo empleado en el presente trabajo es del tipo plasma “punto”.



**Figura 5.** [a] Equipo APPJ (tipo “punto”) con mesa X-Y, [b] tratamientos con boquillas impresas en 3D y [c] tratamiento de una suela mediante el mismo equipo APPJ acoplado a un brazo robot.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue financiado por la Agencia de Desarrollo Económico de La Rioja a través del proyecto ADER2017-I-IDD-00033. El análisis AFM lo llevaron a cabo los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga. Los análisis XPS los realizó el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón, de la Universidad de Zaragoza. El autor Juan Mercadal Guillén da las gracias a la Agencia de Desarrollo Económico de La Rioja y a la Universidad de La Rioja por la beca para la incorporación de jóvenes investigadores en proyectos de I+D+i. La autora Elisa Sainz García, como investigadora postdoctoral de la Universidad de La Rioja, da las gracias al programa de formación postdoctoral financiado por el Plan Propio de la Universidad de La Rioja. Los autores Ignacio Muro Fraguas y Ana Sainz García dan las gracias al programa de contratos predoctorales para la formación de personal investigador financiado por la Universidad de La Rioja.

## **REFERENCIAS**

- Arefi-Khonsari, F., y Tatoulian, M. (2008). Plasma processing of polymers by a low-frequency discharge with asymmetrical configuration of electrodes. En R. D'Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato y F. Arefi-Khonsari (Eds.), *Advanced Plasma Technology* (pp. 137–174). Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Asociación Española de Normalización y Certificación. (2014). *Calzado. Calzado de niño infantil y colegial. Especificaciones y métodos de ensayo* (UNE 59920).
- Carreira, C. A., Silva, R. M., Pinto, V. V, Ferreira, M. J., Sousa, F., Silva, F., y Pereira, C. M. (2013). Atmospheric plasma surface treatment of styrene-butadiene rubber: study of adhesion and ageing effects. En M. Thomas y K. L. Mittal (Eds.),

- Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers* (pp. 315–328). Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd.
- Cepeda-Jiménez, C. M., Pastor-Blas, M. M., Ferrándiz-Gómez, T. P., y Martín-Martínez, J. M. (2000). Surface characterization of vulcanized rubber treated with sulfuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive. *Journal of Adhesion*, 73(2–3), 135–160.
- Moyano, M. A., y Martín-Martínez, J. M. (2014). Surface treatment with UV-ozone to improve adhesion of vulcanized rubber formulated with an excess of processing oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 55, 106–113.
- Múgica-Vidal, R., Mercadal-Guillén, J., Alba-Elías, F., y Sainz-García, E. (2021). Improvement of the adhesive capacity of SBR for footwear outsoles by surface activation and coating deposition with atmospheric pressure plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 18(9), e2100046.
- Romero-Sánchez, M. D., y Martín-Martínez, J. M. (2006). Surface modifications of vulcanized SBR rubber by treatment with atmospheric pressure plasma torch. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(5), 345–354.



## Organiza



## Colaboran

