

Fig. 0.16. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de laine (a) grenat, (b) gris et (c) cru avec différents traitements de finissage.

Toutefois il reste à résoudre la question de la souplesse, puisque les tissus traités par plasma ou plasma et chitosan, qui présentent un rétrécissement faible ont un toucher médiocre, et le post-assouplissant industriel appliqué aux tissus traités par plasma améliore la souplesse mais détériore le rétrécissement.

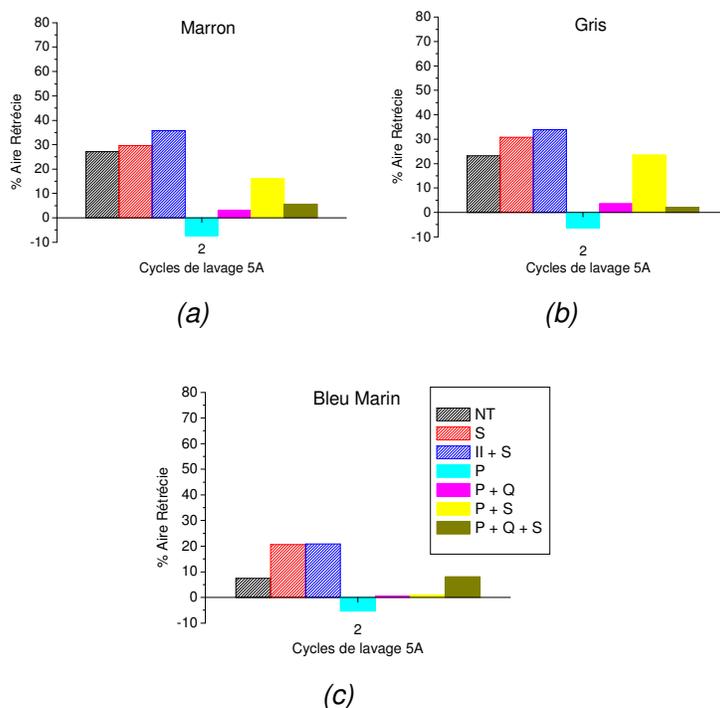


Fig. 0.17. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de lambswool (a) marron, (b) gris et (c) bleu marin avec différents traitements de finissage.

Post-assouplissement avec des polysiloxanes fonctionnels

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les effets de l'application d'assouplissants de polysiloxanes différemment modifiés sur des tissus de laine traités 120 et 300 s par plasma d' H_2O . (RI : aminosilicone cationique, RA : amidosilicone non ionique, RS : aminosilicone non ionique, RY : dendrimères pour des applications de rejet à l'eau, RE : fluorocarbones sur une matrice de dendrimères pour des applications de rejet à l'eau et aux huiles).

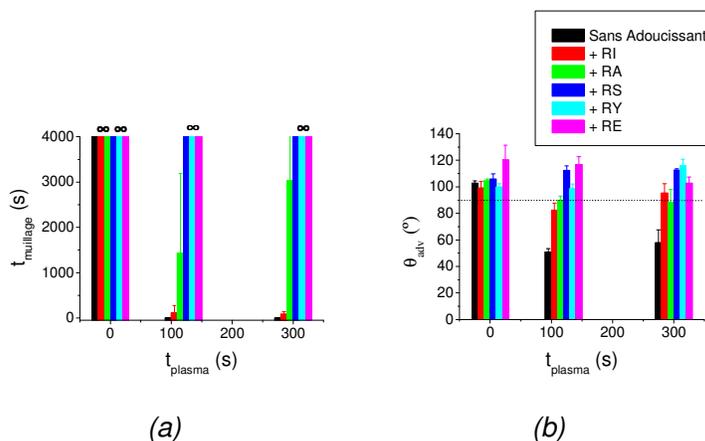


Fig. 0.18. (a) Temps de mouillage des tissus de laine et (b) angle de contact d'avancement des fibres kératines en fonction du traitement de plasma et du post-traitement avec polysiloxane.

La post-application des adoucissants de polysiloxanes fonctionnels produit des différences au niveau du mouillage des tissus (fig. 0.18 a) et de l'angle de contact des fibres (fig. 0.18 b) seulement quand ils ont été préalablement traités par plasma. De plus, ces propriétés varient en fonction de l'adoucissant appliqué. Il faut remarquer que les tissus traités par plasma et RI ou RA sont les seuls qui conservent leur caractère hydrophile après l'application du polysiloxane.

Le traitement combiné plasma et polysiloxanes n'altère pas le degré de blancheur des tissus, et le plasma tend à améliorer l'uniformité de dépôt des adoucissants en surface grâce à une meilleure adhésion.

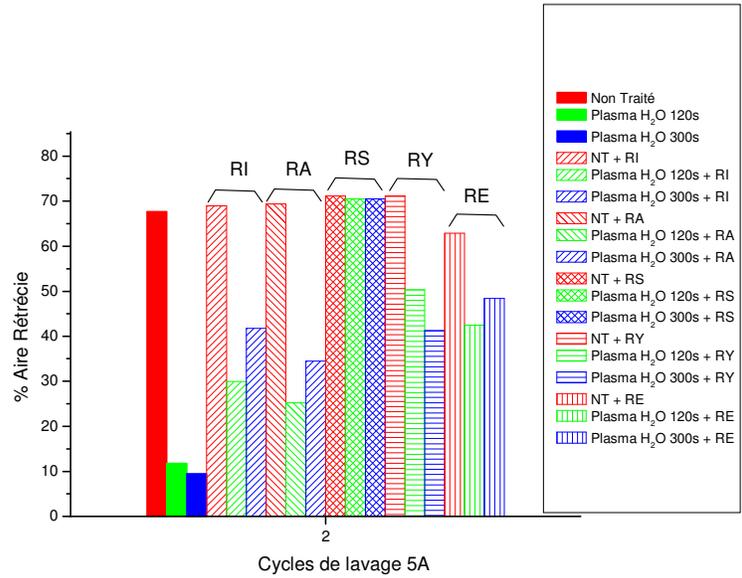


Fig. 0.19. Pourcentage d'aire rétrécie des tissus de laine non traités ou traités par plasma d'eau et post-traités avec polysiloxanes RI, RA, RS, RY et RE.

Grâce à la combinaison de plasma + RI et plasma + RA la surface des fibres reste encore hydrophile, et on a remarqué des réductions de l'aire rétrécie du 53% au 63% par rapport aux tissus de laine non traités.

D'un autre côté, on a enregistré une importante amélioration des tissus traités par plasma d'eau et post-traités avec les différents adoucissants (fig. 0.20).

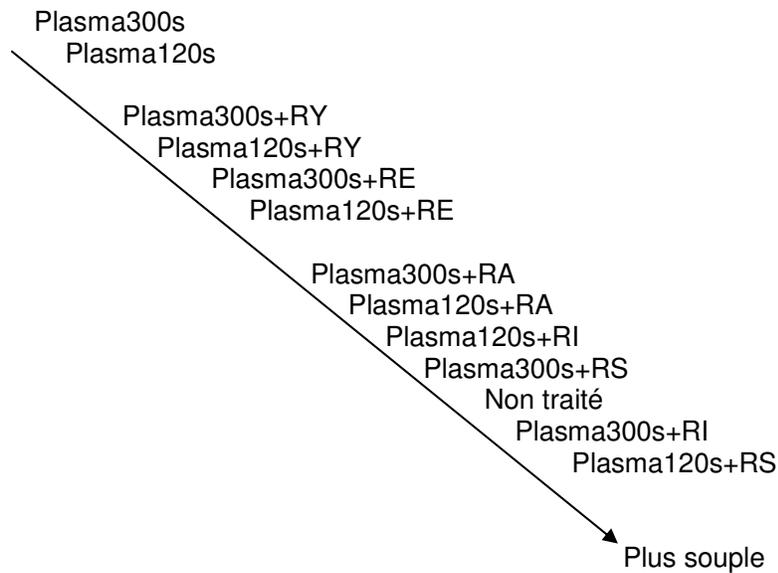


Fig. 0.20. Classification des tissus avec les différents traitements en fonction de son tact, selon aperçu par les évaluateurs.

Ces résultats indiquent une possible relation entre le caractère hydrophile de la surface et la réduction du rétrécissement, point nécessaire à approfondir.

Influence de la longueur de la monocouche lipidique

Dans ce paragraphe nous avons étudié l'influence de post-traiter des tissus de laine par plasma d'eau avec chlorures d'acide linéaux avec différentes longueurs de chaîne (de 6, 10 et 16 carbones – qu'on désignera comme C6, C10 et C16 respectivement).

L'application de chlorures d'acide sur des tissus de laine non traités ne produit pas de différence quant à la mouillabilité quasi nulle (*fig. 0.21 a*), l'angle de contact très important (*fig. 0.21 b*) et l'aire rétrécie très élevée (*fig. 0.22*). Cependant, par MEB, nous avons confirmé la présence de dépôts en surface, et pourtant nous pouvons assumer que l'influence de la monocouche lipidique de l'épicuticule de la laine est encore très importante.

Après l'élimination partielle de la monocouche lipidique par traitement de plasma, la post-application des chlorures d'acide produit des surfaces hydrophiles qui présentent des temps de mouillage plus longs à mesure que la longueur de la chaîne augmente (*fig. 0.21*).

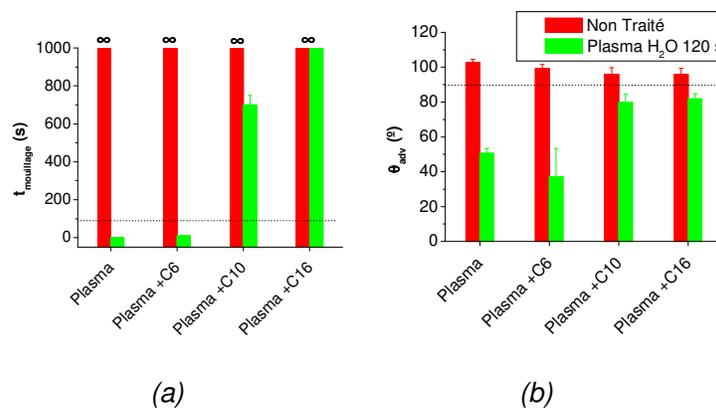


Fig. 0.21. (a) Temps de mouillage des tissus de laine et (b) angle de contact d'avancement des fibres kératines en fonction du traitement de plasma et du post-traitement avec chlorures d'acide.

Les traitements appliqués ne modifient pas le degré de blancheur des tissus.

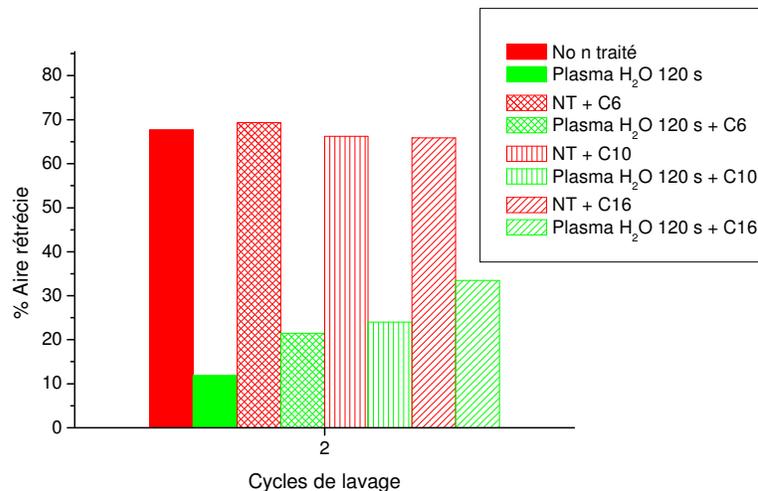


Fig. 0.22. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de laine non traités et traités par plasma d'eau 120 s, avec les différents post-traitements de chlorures d'acide.

De plus, l'aire rétrécie des tissus traités par plasma d'eau (*fig. 0.22*) augmente avec la longueur de la chaîne du chlorure d'acide appliqué. La *figure 0.23* montre la relation entre les propriétés d'hydrophilie de la surface des fibres et le rétrécissement des tissus. Comme plus haute l'hydrophilie, majeure résistance au rétrécissement.

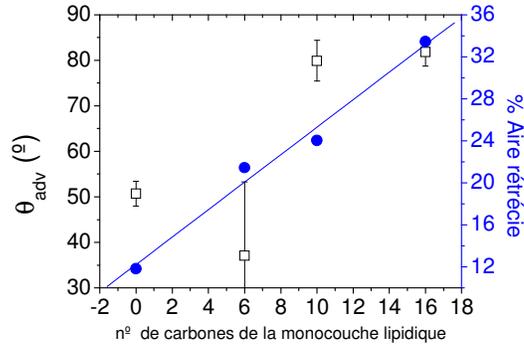


Fig. 0.23. Relation entre l'angle de contact d'avancement (θ_{adv}) (□) et le pourcentage d'aire rétrécie (●) en fonction du numéro de carbones théoriquement présent en surface, comme simulation de la monocouche lipidique.

D'un autre coté, l'évaluation de la souplesse des tissus (fig. 0.24) a montré que plus longue est la chaîne hydrocarbonée, meilleure est la souplesse des tissus.

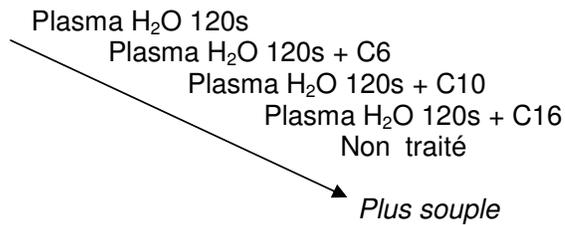


Fig. 0.24. Classification des tissus de laine différemment traités en fonction de sa souplesse, comme aperçu par les évaluateurs.

Après le traitement plasma, nous avons pu confirmer la présence des chlorures d'acide en surface par MEB. Ceci met en évidence un dépôt plus uniforme en surface qui entraîne une meilleure adhésion et un nombre de groupes réactifs important après le traitement par plasma.

1
Introducción

1.1. LANA Y FIBRAS QUERATÍNICAS

Las queratinas son un grupo de proteínas altamente especializadas producidas por determinadas células epiteliales de los mamíferos y son el principal componente en cabello, uñas, pezuñas, escamas y plumas. La palabra queratina deriva del griego *keras* (cuerno) y desde hace tiempo se sabe que no se trata de una única sustancia sino de una compleja mezcla de proteínas (Fraser 1972). Al igual que todas las estructuras poliméricas, las fibras queratínicas están formadas por largas cadenas unidas entre sí por distintos tipos de interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones Coulómbicas, interacciones de Van der Waals y, en presencia de agua, enlaces hidrofóbicos (Feughelman 1997).

Las fibras α -queratínicas (ej. cabello, lana) son duraderas e insolubles. Su composición química es del 80% de proteínas queratínicas, 19% de proteínas no queratínicas y un 1% de lípidos internos (Rouette 2001).

1.1.1. Estructura general de las fibras queratínicas

Las fibras de lana tienen forma cilíndrica de diámetro variable, con sección transversal ligeramente elíptica y están compuestas principalmente por queratina, una proteína o

complejo de proteínas caracterizado por la presencia de una cantidad considerable del aminoácido cistina, cuya estructura se describe más adelante (1.1.2).

En la siguiente *figura 1.1* se muestra el diagrama de los diferentes componentes de una fibra de lana merino.

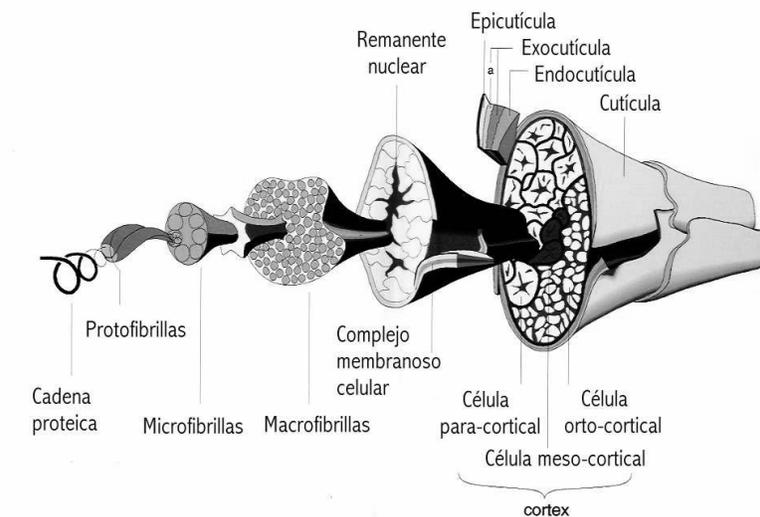


Fig. 1.1. Morfología de una fibra de lana merino con sus distintos componentes (adaptado de Feughelman 1997).

Los tres componentes morfológicos básicos de las fibras de lana o cabello son: la cutícula, el córtex y la médula (aunque esta última no necesariamente se encuentra presente en todas las fibras).

Desde el punto de vista químico, las células corticales de las fibras queratínicas son hidrofílicas, mientras que la cutícula es hidrofóbica, a causa de la monocapa lipídica presente en la epicutícula (Feughelman 1997).

1.1.1.1. Cutícula

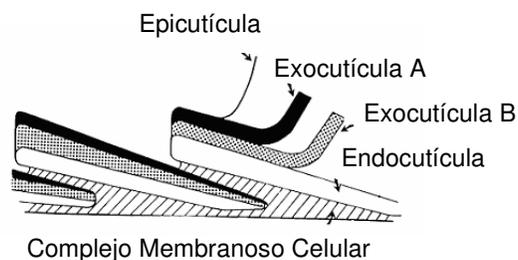


Fig. 1.2. Estructura y composición de la cutícula (adaptado de Feughelman 1986).

Las células cuticulares forman una estructura solapada de escamas (*fig. 1.1*) que se muestra en mayor detalle en la *figura 1.2* y cuyo grosor y contenido en cistina se muestran en la *tabla 1.2*.

En la fibra de lana madura, la cutícula consiste en una capa de escamas planas de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de grosor que se superponen una sobre otra, mientras que en el cabello humano está formada por escamas de $0,5\ \mu\text{m}$ de grosor que se solapan unas con otras en mayor grado que en el caso de la lana, hasta un máximo de 5-6 escamas, confiriendo a la fibra mayor rigidez estructural. En los apartados que siguen, se describen en mayor detalle las partes componentes de la cutícula.

Tabla 1.2. Contenido en cistina y grosor aproximado de las capas constituyentes de la cutícula (Feughelmann 1997).

	% Cistina	Grosor (nm)
Epicutícula	12	5-7
Exocutícula "A"	35	300
Exocutícula "B"	15	
Endocutícula	3	200-300

1.1.1.2. Epi-cutícula

Cada célula de la fibra está recubierta de una fina membrana, la membrana citoplasmática, que cuando se encuentra en la parte exterior de la fibra se denomina epicutícula. La epicutícula es una membrana discontinua que, en los puntos en que entra en contacto, está firmemente unida entre sí por el cemento intercelular (que se describe más adelante).

La epicutícula, como suele ocurrir en todas las membranas biológicas, es de naturaleza proteica (con un 12% de cistina) y contiene un cierto porcentaje lipídico.

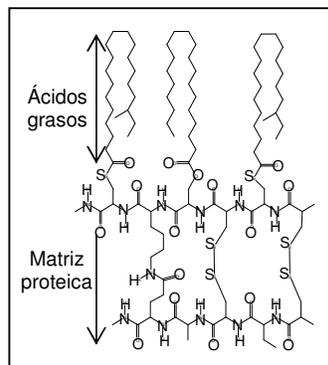


Fig. 1.3. Esquema de la epicutícula de las fibras queratínicas de acuerdo con el modelo de Negri (Negri 1993a).

La superficie de las células cuticulares es hidrofóbica debido a la presencia de una monocapa lipídica de ácidos grasos, principalmente ácido metileicosanoico (65%) (Negri 1993b) (*fig. 1.3*). Esta monocapa se denomina “Fatty-Layer” y está unida covalentemente a la matriz proteica de la epicutícula mediante enlaces tipo ester o tioéster. Por ello, según Kamath (Kamath 1977) el estudio del comportamiento de mojado puede ser utilizado como una medida de las alteraciones superficiales sufridas por las fibras.

1.1.1.3. Cemento Intercelular

Cuando dos células de una fibra se encuentran yuxtapuestas, no suelen estar en contacto directo, sino que se encuentran unidas por una capa proteica que se denomina cemento intercelular. El término “complejo membranoso celular” (CMC) se aplica a toda la estructura consistente de dos membranas adyacentes y el cemento que las une. Se considera que dicho cemento es de naturaleza no queratínica, y por tanto posee un contenido muy bajo en cistina, por lo que es lábil y se disuelve en ácidos, álcalis, agentes oxidantes, reductores y enzimas. El CMC es el único componente que se halla presente en la fibra en forma de una fase continua.

1.1.1.4. Exocutícula

Por debajo de la epicutícula, y firmemente adherida a ella se encuentra una capa proteica más gruesa, la exocutícula, que es esencialmente de naturaleza queratínica y constituye

aproximadamente un 5% del peso de la fibra de lana. Consiste en dos subcapas, la más externa o A y la más interna o B (*fig.1.2*).

1.1.1.5. Endocutícula

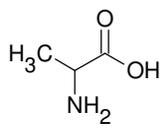
La endocutícula se encuentra por debajo de la exocutícula, y es una capa de material proteico no queratínico. Al igual que la exocutícula, constituye aproximadamente el 5% del peso del total de la fibra. A causa de su bajo contenido en cistina (3%), es relativamente lábil y puede ser extraída por digestión con enzimas proteolíticas y ser disuelta por ácidos.

1.1.1.6. Córtex

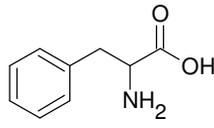
El córtex es el componente con mayor contribución a las propiedades mecánicas de la fibra y está constituido por células corticales de sección irregular con elevado empaquetamiento y orientación paralela al eje de la fibra. Cada célula cortical está separada de su vecina por el complejo membranosos celular (Feughelman 1997).

1.1.2. Propiedades químicas

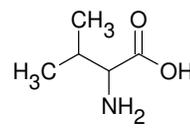
Las cadenas polipeptídicas de la α -queratina están formadas por condensación de los diecinueve diferentes α -aminoácidos (*figs. 1.4. y 1.5*), unidos unos a otros mediante enlaces tipo amida (Rippon 1992).

Aminoácidos de naturaleza hidrofóbica:

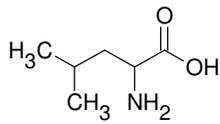
Alanina



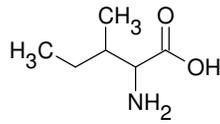
Fenilalanina



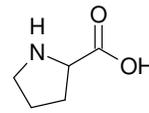
Valina



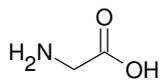
Leucina



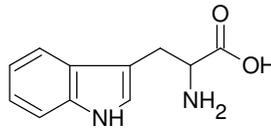
Isoleucina



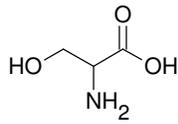
Prolina



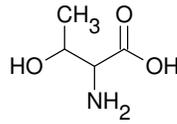
Glicina



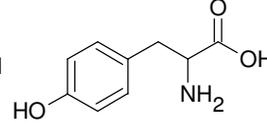
Triptófano

Aminoácidos de naturaleza hidroxílica:

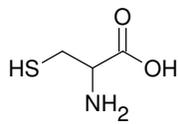
Serina



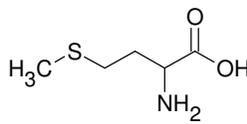
Treonina



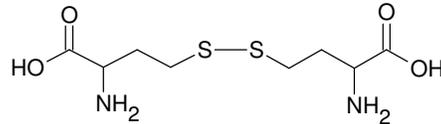
Tirosina

Aminoácidos de naturaleza azufrada:

Cisteína



Metionina



Cistina

Figura 1.4. Aminoácidos constituyentes de la queratina de naturaleza hidrofóbica, hidroxílica o azufrada (adaptado de Rippon 1992)

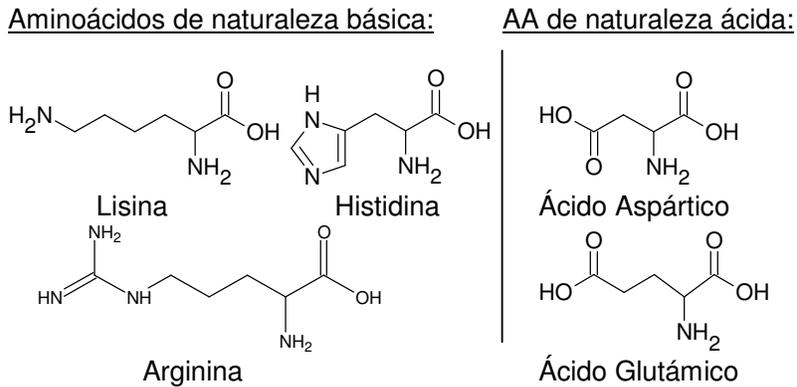


Fig. 1.5. Aminoácidos constituyentes de la queratina de naturaleza básica o ácida (adaptado de Rippon 1992)

El enlace disulfuro del aminoácido cistina permite la formación de enlaces entre diferentes cadenas proteicas o diferentes partes de una misma cadena, lo que hace que la queratina sea químicamente más estable y físicamente menos soluble que la mayoría de proteínas. La queratina también contiene numerosos residuos de aminoácidos con cadenas laterales polares (ácidas o básicas) (*fig. 1.5*) y numerosos átomos de hidrógeno colocados en posiciones que les permiten establecer enlaces de hidrógeno intercatenarios. Los enlaces iónicos entre los grupos terminales de aminoácidos ácidos (COO^-) y básicos (NH_3^+) de las cadenas laterales contribuyen, junto con los enlaces de hidrógeno, a estabilizar la estructura de la queratina seca, mientras que ambos tipos de enlace se van rompiendo a medida que la queratina absorbe agua (hasta un 34% de su peso en seco). Los enlaces disulfuro no se ven afectados por la presencia de agua, mientras que los enlaces

hidrofóbicos entre cadenas apolares tienen lugar, únicamente en presencia de un elevado contenido en agua (Makinson 1975).

1.1.3. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las fibras queratínicas dependen de forma marcada de su contenido en agua absorbida, lo que se cumple tanto para la cutícula como para el resto de la fibra. El agua actúa como plastificante, puesto que reduce las interacciones entre grupos ácidos y básicos por rotura de puentes de hidrógeno, reblandeciendo por tanto, la queratina. De todos modos, los enlaces disulfuro previenen la disolución de la fibra y limitando mucho su reblandecimiento.

1.1.3.1. Propiedades de las fibras de lana húmedas: fieltro

Uno de los principales problemas que presentan los tejidos de lana es la reducción indeseable de su área (encogimiento), que tiene lugar durante el lavado en medio acuoso.

Aunque la principal causa del encogimiento de la lana es el encogimiento por fieltro, típico de muchas fibras animales, su encogimiento es resultado de tres fenómenos:

- *Expansión higral*: es la modificación reversible de las dimensiones de los hilos y tejidos de lana debido a la humedad relativa del ambiente. En las fibras de lana, al aumentar la humedad, aumenta el contenido en agua de las fibras,

incrementando consecuentemente sus dimensiones superficiales. La expansión higral ha sido estudiada por varios autores que han mostrado que es debida a cambios en la curvatura de la fibra (Cednäs 1961, Baird 1962, Baird 1967 Kopke 1972).

- *Encogimiento por relajación*: es un proceso que tiene lugar la primera vez que se introducen hilos o tejidos en solución acuosa o se exponen a humedad relativa elevada, y consiste en una contracción longitudinal irreversible. Es causado por la liberación de la tensión a la que están sujetas las fibras durante los procesos de hilatura y tejeduría.

- *Encogimiento por fieltrado*: a diferencia del de relajación, el encogimiento por fieltrado únicamente tiene lugar en las fibras de lana y otras fibras animales y es de carácter irreversible y progresivo.

El fieltrado es un proceso de compactación y enmarañamiento de fibras que tiene lugar bajo agitación mecánica, fricción y presión en presencia de calor y humedad.

El fieltrado se utiliza para producir fieltros y telas no tejidas a partir de floca de lana. También se utiliza, en los procesos de acabado de batanado para proporcionar un acabado característico suave y uniforme a determinados tipos de tejido de lana.

Las escamas forman una estructura tipo rastrillo (*fig. 1.6*) que origina un efecto de fricción direccional (Feughelman 1997) que tradicionalmente se ha considerado el causante del encogimiento de los tejidos de lana. Otras fuentes (Makinson 1975) atribuyen el encogimiento por fricción de las fibras a parámetros de adhesión (fuerzas de Van der Waals) y de deformación, además de al efecto principal de anclaje atribuido a la geometría de las fibras.

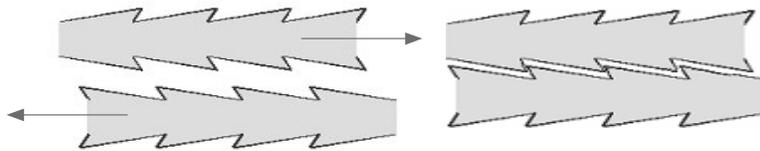


Fig. 1.6. Ilustración del mecanismo de anclaje que provoca el fieltrado de los tejidos de lana.

Cuando los tejidos sufren fieltrado, reducen su área, encogiéndose de forma irreversible. El encogimiento debido al fieltrado va incrementando en los lavados sucesivos (aunque cada vez en menor medida), y da lugar a que los hilos individuales puedan llegar a no distinguirse con claridad en la estructura del tejido enfieltrado. Dicho encogimiento es indeseable una vez el tejido ha sido acabado y confeccionado, por lo que si las prendas han de ser lavadas, se debe prevenir dicho fenómeno mediante tratamientos de antiencogimiento.

1.1.3.2. Modificación de las propiedades de fricción en húmedo: acabados inencogibles

Con el objetivo de reducir el encogimiento por fieltrado y permitir así el lavado a máquina de tejidos y prendas de lana se han desarrollado algunos procesos que se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- *Tratamientos degradativos (de oxidación):*

Los tratamientos degradativos de antiencogimiento actúan por ataque químico modificando la cutícula de las fibras de lana, produciendo el efecto común de suavizar las escamas, generar grupos hidrófilos en la superficie y reducir la fricción.

Tradicionalmente, estos tratamientos se han llevado a cabo utilizando uno de los siguientes agentes liberadores de cloro: hipoclorito sódico, dicloroisocianurato sódico, o cloro (ya no se utiliza).

El tratamiento más antiguo es el que utiliza hipoclorito sódico, aunque presenta el inconveniente que es difícil controlar la cantidad de cloro activo, por lo que las características de la fibra de lana pueden cambiar de forma importante, proporcionando además resultados irregulares. El dicloroisocianurato es más ventajoso porque libera el cloro de forma gradual, reduciendo por tanto el riesgo de dañado de la fibra.

Todos estos agentes basados en el cloro se han visto limitados recientemente puesto que reaccionan con componentes e impurezas (solubles o convertidas en sustancias solubles) en la lana, para formar compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX).

Por ello se han desarrollado tratamientos oxidativos alternativos, valorándose en particular peroxisulfato, permanganato potásico, enzimas y descarga corona. También se ha utilizado ácido permonosulfúrico así como tratamientos reductores, con distintos grados de efectividad (Makinson 1975). De todos modos, el único de estos procesos disponible en la actualidad es el del peroxisulfato, muy similar al tratamiento con cloro pero que no genera cloroaminas.

Tanto en los productos basados en cloro como en peroxisulfato, se añade un antioxidante (sulfito sódico) para realizar un post-tratamiento reductor que evite dañado y blanqueo de la fibra de lana a pHs alcalinos (E. IPPC Bureau 2003).

Ello consigue un efecto de antiencogimiento, aunque con la desventaja de degradar el córtex y en algunos casos, de generar aguas residuales altamente contaminantes.

- *Tratamientos aditivos (con resinas):*

Este tipo de tratamientos se basan en la deposición de polímeros en la superficie de la lana para formar una capa hidrófila que en contacto con el agua se hincha, enmascarando la estructura escamosa de las fibras (Maclaren 1981).

El polímero utilizado debe presentar una elevada substantividad por la lana. De todos modos, habitualmente se utilizan procesos combinados degradativos y aditivos, aplicándose polímeros catiónicos, tras los pretratamientos oxidantes y reductores que confieren características aniónicas a la superficie de la lana (E.IPPC Bureau 2003).

La combinación de procesos más antigua es el denominado Hercosett (C.S.I.R.O.), que en líneas generales consiste en un pretratamiento con cloro en medio ácido seguido de la aplicación de una resina de poliamida-epiclorhidrina. El proceso Hercosett se ha utilizado ampliamente durante años como acabado antiencogible para la lana en distintas etapas del proceso productivo debido a su bajo coste y elevados efectos de calidad. De todos modos, los efluentes de este proceso muestran valores elevados de COD y concentraciones altas de AOX. La formación de AOX es atribuible tanto al oxidante como a la resina.

Se han desarrollado resinas alternativas basadas en poliéteres, aminopolisiloxanos, mezclas sinérgicas de poliuretanos y

polidimetilsiloxanos, pero todas ellas presentan limitaciones respecto a su aplicabilidad.

Se han desarrollado también nuevos procesos, pero hasta el momento, los resultados conseguidos con el proceso Hercosett no han podido ser emulados (E.IPPC Bureau 2003).

- *Quitosano:*

El biopolímero catiónico quitosano (*fig. 1.7*) es un poli(1,4)-2-amino-2-deoxi- β -D-glucano, habitualmente obtenido por desacetilación parcial de la quitina. La quitina es un producto ampliamente presente en la naturaleza como componente de determinados hongos, exoesqueleto de insectos e invertebrados marinos (cangrejos y gambas). La química del quitosano es similar a la de la celulosa, con la particularidad de que dispone de un grupo amino que sustituye al grupo 2-hidroxil de la celulosa (Jocic 2004).

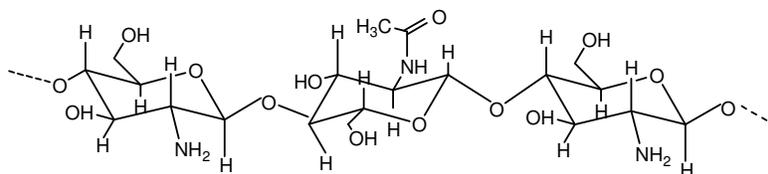


Fig. 1.7. Estructura molecular del quitosano

Las propiedades químicas más importantes del quitosano se atribuyen a su carácter poliamino, que hace que el biopolímero sea soluble en medio acuoso a pH ácido, esté cargado positivamente y le confiera propiedades bio-adhesivas. Las propiedades biológicas del quitosano incluyen

biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y propiedades anti-microbianas (Pelletier 1990).

Estas propiedades químicas y biológicas son la base de un número importante de aplicaciones potenciales en el campo de la alimentación, la agricultura, en productos del cuidado de la piel y el cabello, en membranas y microcápsulas, así en como tratamientos biomédicos y de tratamiento de aguas residuales (Van Luyen 1992).

Entre otros, se ha demostrado recientemente que el quitosano mejora el recubrimiento del colorante en la tintura de fibras inmaduras de algodón (Mehta 1997) y que puede ser utilizado como espesante y ligante en la estampación con pigmentos del algodón (Bahmani 2000). Otros autores (Canal 1998, Canal 1999, Julià 1998) han mostrado que la aplicación superficial de quitosano incrementa el rendimiento de tintura proporcionando funcionalidades añadidas al tejido como biocompatibilidad o propiedades antimicrobianas. Más recientemente (Canal 2005) se ha demostrado que la aplicación de quitosano en algodón biodescudado aumenta el rendimiento de tintura de forma directamente proporcional al porcentaje de quitosano añadido.

En el acabado de la lana, el quitosano ha sido utilizado como un agente de resistencia al encogimiento por su capacidad de recubrimiento de la estructura escamosa de la fibra (Julià 2000, Pascual 2001) y como un agente de mejora de la tintabilidad de la lana (Jocic 1997).

1.2. POLIAMIDA 6

La poliamida 6 o nylon 6, es una poliamida alifática obtenida mediante reacción de policondensación del ácido aminocaproico, cuya estructura química se representa como (fig. 1.8):

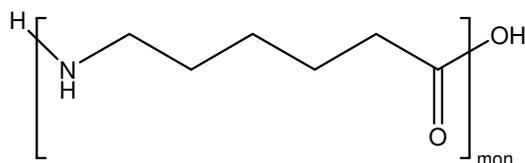


Fig. 1.8. Estructura química del monómero de la poliamida 6.

La molécula de poliamida se caracteriza por contener un grupo amida $-\text{CONH}-$, como parte constante de la cadena y presentar una ordenación regular con secuencia ABAB de sus cadenas macromoleculares. Las poliamidas son convertidas en fibras, films y otros productos mediante procesos de fusión y extrusión o moldeo según los casos. Se designan de forma genérica con el término nylon (Gacén 1986). Dentro de las fibras químicas, el nylon representa el 13% de la producción mundial en toneladas/año (F.E.Bureau 1998).

1.2.1. Fibras Textiles

1.2.1.1. Estructura Química, Cristalinidad y Orientación

La fibra de poliamida 6 se obtiene mediante hilatura por fusión, y el posterior estiramiento de los filamentos da lugar a una

elevada orientación de las cadenas poliméricas en el sentido del eje de la fibra. Dicha orientación en estado sólido es la base de las propiedades de esta fibra textil.

La estructura química, cristalinidad, orientación molecular y los tratamientos mecánicos, térmicos e hidrotérmicos previos a la tintura tienen una gran influencia sobre la afinidad del nylon por los colorantes (Gacén 1986) y, por tanto, su grado de tintabilidad, y sus propiedades técnicas de procesado y utilización. Sin duda, muchos de los problemas que aparecen durante el proceso textil de las fibras de poliamida tienen su origen precisamente en las características que acabamos de enunciar.

Según Fraser (Fraser 1972), en materiales poliméricos como el nylon, que contiene una unidad sencilla que se repite, se dan dos tipos de organización. En las regiones cristalinas se da una regularidad tridimensional en la ordenación de las cadenas macromoleculares, mientras que en las regiones amorfas la conformación de las cadenas es al azar, orientadas (tras el estiraje) en el sentido del eje de la fibra. En estas regiones amorfas orientadas, las moléculas de nylon 6 adquieren conformación al azar, dando lugar a estructuras relativamente abiertas, con pocos puentes de hidrógeno, lo que permitirá la difusión de colorantes y de productos capaces de interactuar con las cadenas macromoleculares de estas zonas. A menudo se aplica un concepto similar a los tejidos que contienen fibras queratínicas, a pesar de que la cristalinidad es muy difícil de

definir y de determinar en una estructura tan compleja como la de las fibras queratínicas.

Hay diferentes modelos que explican la acción combinada de las macromoléculas de las áreas amorfas y cristalinas. Basándose en distintos modelos estructurales, Prevorsek (Prevorsek 1977) desarrolló un modelo de tres fases que considera que además de las zonas amorfas y cristalinas, existe una segunda fase amorfa de cadenas intermedias como se muestra en la *figura 1.9*.

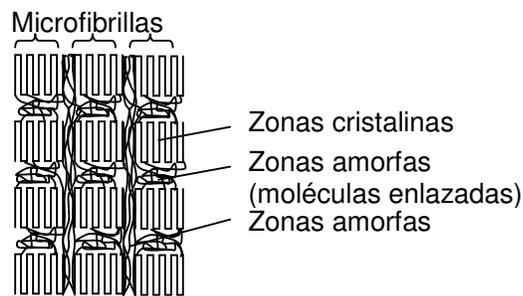


Fig. 1.9. Modelo estructural de la poliamida desarrollado por Prevorsek.

La relación de estirado de las fibras, así como los tratamientos térmicos de hilos y tejidos pueden modificar apreciablemente la microestructura de la fibra y por tanto influir sobre la tintabilidad de los hilos de nylon, tanto con colorantes ácidos, de complejo metálico o dispersos.

La presencia de agua en la poliamida rebaja la temperatura de transición vítrea (T_g) produciendo un efecto plastificante en la

fibra, y por tanto facilita la tintura a temperaturas más bajas que otros polímeros sintéticos (este fenómeno proviene de los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos amida y se conoce como relajación β , mientras que los puentes de hidrógeno de los grupos amida entre sí en ausencia de agua originan la denominada relajación γ) (Forsström 1999).

El tamaño, la naturaleza de las regiones cristalinas y el grado de orientación molecular son parámetros estructurales importantes de las fibras que pueden evaluarse por distintas técnicas, complementarias entre sí, como difracción de rayos X, birrefringencia, espectrofotometría IR, calorimetría diferencial y sorción de yodo, entre otros (Gacén 1986).

1.2.1.2. Estructura y morfología

La poliamida 6 ha sido descrita como un material heterogéneo, desde el punto de vista estructural, con una gran variedad de agrupaciones moleculares que se repiten de acuerdo con un modelo determinado. Estudios de difracción de rayos X han permitido distinguir las fases descritas en la *tabla 1.3*. La estructura de la celda unidad se muestra en la *figura 1.10*.

Tabla 1.3. Densidad de las distintas fases de la poliamida 6 (Gacén 1986)

Fase	Densidad (g/cm³)
Amorfa	1,084
Pseudohexagonal	1,159
Hexagonal	1,150
Monoclínica paracristalina	1,174
Monoclínica de Bunn (α)	1,230

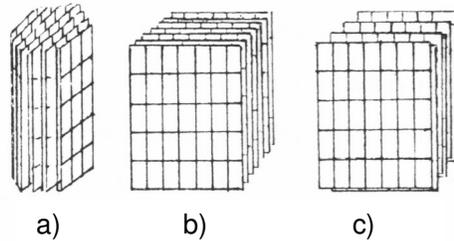


Figura 1.11. Representación esquemática de las variantes polimórficas de la poliamida 6: a) forma γ hexagonal b) forma β monoclinica c) forma α monoclinica (adaptado de Gacén 1986).

La estructura cristalina de la fibra de nylon 6 orientada depende de dos factores, del porcentaje de estiraje y de la temperatura a la que se realiza. Si la relación de estirado es inferior a 4 se forma la fase β o γ , en que los grupos amida están ordenados longitudinalmente a lo largo de la cadena, mientras que las cadenas pueden ser paralelas o antiparalelas y están parcialmente torcidas. Por aplicación de calor y estirado posterior, se elimina parcialmente la torsión y se modifica el alineamiento de las cadenas moleculares.

1.2.1.3. Propiedades Físicas

Las fibras de poliamida poseen elevada tenacidad, como consecuencia de sus elevadas cristalinidad y orientación molecular así como de las fuertes interacciones intermoleculares.

Al igual que otras fibras textiles, las poliamidas tienden a hidratarse con la humedad de la atmósfera (4,3% a humedad

relativa del 65%), aunque en menor grado que las fibras de lana (12%) (Lowe 1976).

Asimismo, tienden a degradarse y amarillear por efecto de la luz y la radiación ultravioleta. Por ello se les suele añadir estabilizadores a la luz como TiO_2 (Gacén 1986), que además se utiliza como mateante para reducir el brillo de las fibras.

1.2.1.4. Propiedades químicas

La reactividad química de las poliamidas es baja, lo que es de esperar teniendo en cuenta que la mayor parte de la cadena polimérica consiste en residuos hidrocarbonados. Aparte de los pocos grupos terminales, solamente los grupos amida y los carbonos en posición α son susceptibles de reacción química (Munden 1976), siendo la hidrólisis del enlace amida la reacción más habitual. El agua no es efectiva en la hidrólisis de la PA6 por debajo de 100°C ni siquiera a lo largo de periodos de años, pero a presión elevada y temperaturas superiores a 150°C se puede conseguir hidrólisis completa. Los álcalis son sólo ligeramente más efectivos que el agua. Las poliamidas son mucho más sensibles a los ácidos, especialmente los ácidos minerales que causan la hidrólisis lenta incluso en soluciones diluidas (Cook 1984).

Propiedades tintóreas

Teóricamente, las poliamidas se pueden teñir con todas las familias de colorantes pero, por poseer grupos amino terminales y carácter más hidrofóbico que el algodón, generalmente se tiñen con colorantes aniónicos o ácidos y premetalizados. En matices claros, también con determinados colorantes dispersos y, en menor medida, con colorantes reactivos. Las PAs 6.6 y 6 pueden teñirse también con colorantes catiónicos (básicos) cuando el contenido de grupos amino terminales es inferior a 25 meq/kg de fibra (Schmidlin 1963).

El mecanismo de tintura de la PA ha sido objeto de numerosos estudios en los que se ha relacionado la tintabilidad con la velocidad de difusión, los puentes de hidrógeno entre colorante y fibra, la intensidad de estas interacciones (afinidad) y la agregación de moléculas de colorante en partículas ocluidas en los intersticios o huecos entre cadenas moleculares (Gacén 1986).

Es bien conocido que los grupos amino son esenciales para la absorción de los colorantes aniónicos por las fibras de lana, seda y poliamida. Como el número de grupos amino en las fibras comerciales de poliamida es unas 20-40 veces menor que en la lana (20-50 meq/kg y 850 meq/kg, respectivamente) es difícil alcanzar matices intensos en las tinturas con colorantes ácidos simples. Esto es particularmente cierto para los colorantes que contienen más de un grupo sulfónico (Peters 1945). Este problema se ha resuelto técnicamente recurriendo a

colorantes ácidos y de complejo metálico que poseen un carácter más hidrofóbico. A este respecto, puede demostrarse que estos colorantes son absorbidos de acuerdo con dos mecanismos diferentes (Zollinger 1961); el primero consiste en la típica formación de una sal entre el anión colorante y el grupo amonio de la fibra. El segundo mecanismo obedece a la distribución del colorante no disociado según la ley de Nernst (mecanismo de disolución). Este último mecanismo puede ocasionar cierta hidrólisis, catalizada por ácidos, de los enlaces amida de la fibra cuando la acidez es demasiado elevada ($\text{pH}=2$), así como cuando a pH mayores (4-6) se tiñe durante tiempos más largos (Zollinger 1961, Greenhalgh 1962).

Se han propuesto muchos métodos para conseguir tinturas uniformes. En términos generales, la manera más sencilla de alcanzar una buena uniformidad consiste en teñir en condiciones tales que el colorante, difundiéndose desde la superficie de la fibra, se encuentre en un equilibrio al que le corresponda una cantidad apreciable de colorante en el baño. Estas son las condiciones más propicias para que los tejidos no uniformes se puedan teñir eventualmente con mayor uniformidad, correspondiendo el mejor comportamiento sin duda a los colorantes dispersos.

La estructura química, la cristalinidad, la orientación molecular y la preparación del tejido son factores que desempeñan un papel muy importante en la afinidad y el grado de tintabilidad del nylon.

En sus regiones no cristalinas, la PA6 posee una estructura más abierta que la PA 6.6, lo que favorece una mayor velocidad de difusión de los colorantes. La disponibilidad o posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre el colorante y la fibra es mayor en la PA6, por lo que esta fibra es también generalmente más teñible que la PA6.6 (Schmidlin 1963).

Para un mismo tipo de fibras, el porcentaje de cristalinidad influye significativamente en la tintabilidad. Por su parte, el grado de orientación impartido en el estirado post-hilatura influye también en la tintabilidad (Carter 1944, Vickerstaff 1954). Diferencias en el grado de cristalinidad o en el grado de orientación se traducen en tinturas desiguales.

En la tintura del nylon con colorantes aniónicos el pH del baño de tintura desempeña una misión fundamental. A pHs inferiores a 6,5 la fibra se hace fuertemente catiónica y absorbe el anión colorante con mucha rapidez. En estas condiciones el anión colorante se asocia rápidamente a los sitios de tintura más fácilmente accesibles y las heterogeneidades de la tintura conducen fácilmente a la aparición de barrados. Al estar fuertemente fijados a los grupos catiónicos de la fibra, estos colorantes se prestan muy poco a que la igualación mejore por migración, habiéndose demostrado que existe una relación directa entre la baja ionizabilidad de un colorante y su capacidad para dar tinturas igualadas.

Con colorantes ácidos de buena igualación, la absorción sobre nylon a pH comprendidos entre 3 y 7 se limita virtualmente a los

grupos amino terminales cargados (grupos amonio). Después de una absorción superficial, el colorante se difunde lentamente en el interior de la fibra, formando enlaces iónicos con los grupos amino terminales. A estos enlaces se suman los enlaces no polares (fuerzas de Van der Waals) (Gacén 1986).

Las técnicas de estudio de la modificación de la superficie de la poliamida por tratamientos con plasma han de ser útiles, en mayor o menor medida, para la evaluación de los efectos sobre la superficie de la fibra de lana. Son las analogías entre la superficie de la poliamida 6 y la matriz de la epicutícula de la fibra de lana (con los grupos amida en común) las que nos han llevado a la elección de esta fibra como modelo de estudio de la superficie de dicha fibra natural, así como su importancia individual dentro de las fibras sintéticas.

Como se detalla en el apartado siguiente, aunque existe abundante bibliografía sobre tratamientos con plasma de baja temperatura en distintos materiales, la literatura sobre tratamientos de plasma en poliamida es aún muy limitada. Teniendo en cuenta que la poliamida es un material de gran importancia industrial, es de interés obtener un mejor conocimiento de las posibles aplicaciones del plasma en la poliamida.

1.3. PLASMA

Un plasma se define como el estado particular de un gas (o de una mezcla de gases) que ha sido sometido a un importante aporte de energía, y que está formado por especies cargadas y neutras (iones, electrones, átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) (Rouette 2001). El plasma se conoce también como “el cuarto estado de la materia”.

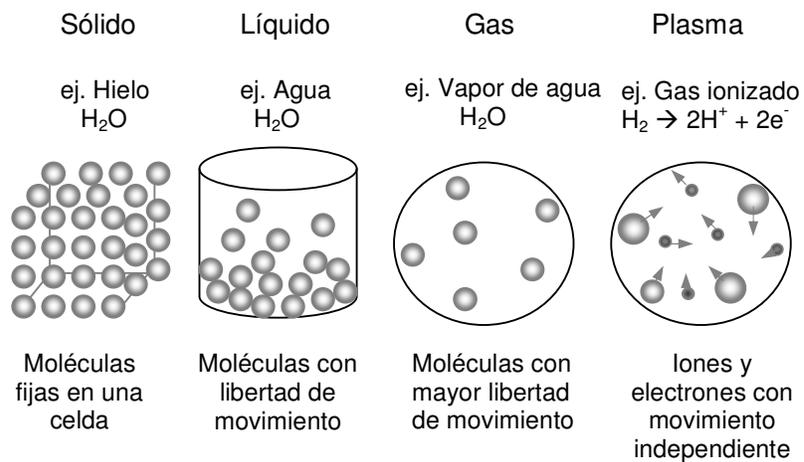


Fig. 1.12. Ilustración de la organización de las partículas en los cuatro estados de la materia.

Las diferencias principales entre los distintos estados de la materia se deben a la organización e interacciones entre las partículas (fig. 1.12). Al realizar un aporte creciente de energía se produce sucesivamente el cambio de fases de sólido a líquido y a gas, con grado de libertad cada vez mayor entre sus moléculas. El plasma constituye la fase con menor ordenación de electrones y de núcleos atómicos, y aunque es neutro desde

el punto de vista macroscópico, puede conducir la electricidad y ser manipulado mediante campos electromagnéticos.

A diferencia de los tres primeros estados de la materia, el plasma no suele darse de forma natural y espontánea en nuestro espacio vital, dado que necesita condiciones de energía (presión y temperatura) que se encuentran más habitualmente en ciertas regiones del espacio exterior. Esta energía puede ser de tipo térmico (ej. calentamiento de las estrellas) o de tipo eléctrico (ej. en el laboratorio, mediante descargas de corriente continua). Dicha energía, comunicada al gas mediante colisión entre las especies, conducirá a la excitación, disociación e ionización de los átomos y moléculas presentes.

Podemos distinguir dos tipos de plasmas: los plasmas fríos que poseen un grado de ionización (α) débil ($1 \gg \alpha = 10^{-7}-10^{-4}$) y los plasmas de alta temperatura, con grado de ionización elevado ($\alpha \approx 1$) relacionados con la fusión termonuclear controlada.

Los plasmas fríos son medios ionizados en los cuales la temperatura de los átomos y las moléculas neutras (T_0) es baja, comprendida entre 300 y 1000 K, mientras que los electrones captan la energía eléctrica suministrada para crear el plasma, de forma que su temperatura (T_e) es muy elevada, de 1 a 10 eV (1eV representa 11600 K). Son los electrones los que, por colisiones con el gas neutro proporcionarán sus propiedades reactivas a los plasmas fríos.

Dentro de la familia de los plasmas fríos, se distinguen los plasmas térmicos, que son habitualmente arcos eléctricos, en los que la temperatura de las especies neutras, de los electrones y de los iones es próxima y puede llegar a valores entre 3000 y 10000 K, siguiendo la potencia del arco. Los plasmas térmicos se encuentran por tanto en equilibrio termodinámico, sobre todo en el centro del arco. Los plasmas de no equilibrio termodinámico se caracterizan por una temperatura electrónica muy superior a la temperatura del gas ($T_e \gg T_0$) y son los denominados plasmas de descarga (Ricard 2004).

Las fuerzas eléctricas, y en concreto la longitud de Debye (λ_D) (descrita en detalle en 1.3.1) constituyen una noción importante en la física de plasmas. La longitud de Debye es la distancia de apantallamiento del potencial de un ión positivo por la nube electrónica en movimiento a su alrededor. El plasma no puede establecerse con neutralidad eléctrica si no se encuentra a dimensiones superiores a la longitud de Debye.

Por tanto, como muestra la *figura 1.13.*, en las descargas luminiscentes que constituyen la referencia de los plasmas fríos de no equilibrio termodinámico (en adelante plasmas de baja temperatura LTP), la densidad electrónica es de entre 10^{10} - 10^{12} e.cm⁻³ y las temperaturas electrónicas entre 1-10 eV, la longitud de Debye es próxima a 10^{-2} cm. La descarga luminiscente podrá establecerse en numerosos reactores, excepto en capilares de diámetro inferior al milímetro.

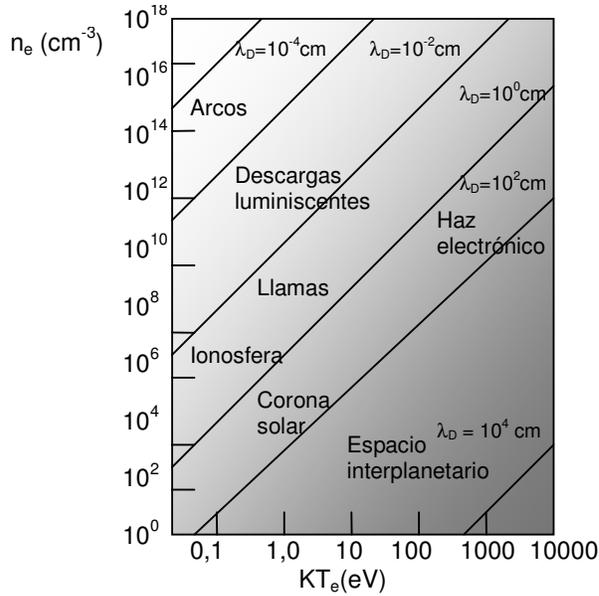


Fig. 1.13. Clasificación de distintos tipos de plasmas en función de la temperatura y de la densidad electrónica.

A lo largo de este estudio trabajaremos con plasma de baja temperatura de no equilibrio, puesto que en el caso de materiales textiles es necesario trabajar a temperaturas próximas a temperatura ambiente para evitar la degradación de la muestra. Lo denominaremos de forma genérica “plasma de baja temperatura” o simplemente “plasma”.

1.3.1. Parámetros destacables en los plasmas

Además de los parámetros fundamentales ya mencionados como la densidad electrónica (n_e) y la temperatura electrónica (T_e), en los plasmas generados a partir de descargas eléctricas,

son de especial relevancia los siguientes parámetros básicos (Chapman 1980):

- La longitud de Debye (λ_D), que se define como:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad [1.1]$$

Sustituyendo en la ecuación [1.1] los valores de la constante de Boltzmann k , de la permitividad del vacío ϵ_0 y de la carga del electrón e , se obtiene la siguiente expresión:

$$\lambda_D = 69,0 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad [1.2]$$

La longitud de Debye λ_D determina la distancia a la que una perturbación electrostática se extiende hacia el interior del plasma antes de ser apantallada por la respuesta de las cargas de éste. En régimen estacionario, un plasma ha de cumplir la condición de neutralidad eléctrica, y en consecuencia, que las densidades electrónica (n_e) e iónica (n_i) sean prácticamente iguales. Por su definición, esta condición no se cumple en las regiones con dimensiones más pequeñas que λ_D . La neutralidad global de los plasmas impone que las dimensiones de los sistemas de plasma sean mucho mayores que λ_D .

- La frecuencia de plasma (ω_p): El plasma puede ser considerado globalmente como un sistema de osciladores acoplados cuya frecuencia característica es la frecuencia de plasma f_p .

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \frac{\sqrt{\frac{e^2 n_e}{M \epsilon_0}}}{2\pi} \quad [1.3]$$

donde, M es la masa de la partícula del plasma que se desplaza (electrones, iones, etc.).

Si el plasma (o parte de él) se perturba y se aleja de la neutralidad eléctrica, aparecen fuerzas que tienden a restablecer la neutralidad de carga. La frecuencia del plasma indica la velocidad de respuesta de las partículas del plasma a esta perturbación.

- Recorrido libre medio (λ_{mfp}) y frecuencia de colisiones (Ω_c): Un parámetro muy importante que caracteriza las colisiones en un plasma es el recorrido libre medio, que representa la distancia promedio que recorren las partículas antes de sufrir una colisión:

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{N\sigma} \quad [1.4]$$

donde N representa el número de partículas que sufren colisiones elásticas o inelásticas y σ se define como la sección eficaz de colisión.

Si una partícula se mueve con velocidad relativa v , la frecuencia de colisión Ω_c se expresa de la siguiente forma:

$$\Omega_c = \frac{v}{\lambda_{mfp}} = N\sigma v \quad [1.5]$$

1.3.2. Generación de un plasma

Los plasmas pueden ser producidos por descargas eléctricas entre electrodos, utilizando corriente continua, radiofrecuencia (RF) o microondas (UHF para ultra altas frecuencias o HF para altas frecuencias).

A bajas presiones, estas descargas siguen el régimen luminiscente. A presión atmosférica, se crean plasmas con descargas a altas tensiones pulsadas (descargas corona), o con cátodo aislante (descargas de barrera dieléctrica (DBD)).

1.3.2.1. Descarga en corriente continua (DC)

La descarga luminiscente a baja presión se realiza entre un cátodo y un ánodo, a presiones próximas al milibar. La descarga luminiscente presenta una ganancia catódica que es un espacio oscuro (sin luz) (*figura 1.14*), de varios milímetros de tamaño en función de la presión, donde se producen las principales variaciones del campo eléctrico y del potencial en el plasma.

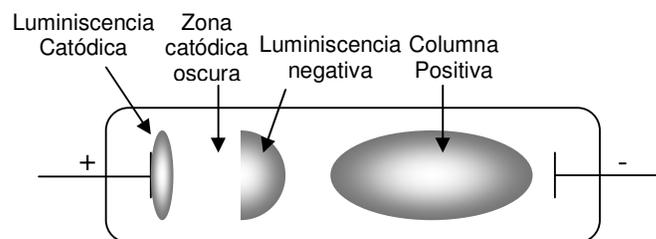


Fig.1.14. Descarga luminiscente entre cátodo (a potencial negativo) y ánodo (adaptado de Boenig 1982).

Los electrones liberados del cátodo (denominados electrones secundarios) por impacto de los iones positivos ionizan los gases más allá de la zona catódica oscura. Cerca de la zona de ganancia catódica se encuentra la luminiscencia negativa, una zona importante desde el punto de vista de que es fuente de iones y de especies activas para el tratamiento de materiales. La zona de luminiscencia negativa viene seguida por una columna positiva que se extiende hacia el ánodo, con un campo eléctrico homogéneo débil. En la columna positiva, la densidad de los electrones es igual a la de los iones positivos; son las condiciones denominadas de "plasma". Dentro de la luminiscencia negativa hay un exceso de iones positivos. Así, para el tratamiento de superficies catódicas o para la producción de átomos metálicos por pulverización iónica del cátodo (PVD: Plasma Vacuum Deposition) la columna positiva se suprime acercando el ánodo al cátodo, para conservar únicamente la luminiscencia negativa. Para depositar capas finas a partir de gases en el plasma (PACVD: Plasma Assisted Chemical Vacuum Deposition) se puede conservar la columna positiva, que es una zona de plasma homogéneo y hacer depósitos sobre el ánodo.

1.3.2.2. Descargas de radiofrecuencia (RF) y microondas

La descarga de RF con electrodos interiores se esquematiza en la *figura 1.15 (a)*. La frecuencia comercial del generador de RF suele ser de 13,6 MHz, y está unido a un electrodo mediante un adaptador de impedancias que permite polarizar

negativamente dicho electrodo. También en este caso el cátodo genera una descarga luminiscente en que se mantiene únicamente la luminiscencia negativa. Este tipo de descarga se utiliza frecuentemente en microelectrónica, para grabar las superficies en posición catódica o para depositar films en posición anódica. La descarga de microondas (frecuencia comercial: 2,45 GHz) puede realizarse mediante antenas, en el interior del reactor de plasma, o en el exterior de un tubo de descarga mediante cavidades, tal como se muestra en la *figura 1.15 (b)* que ilustra un “surfatron”.

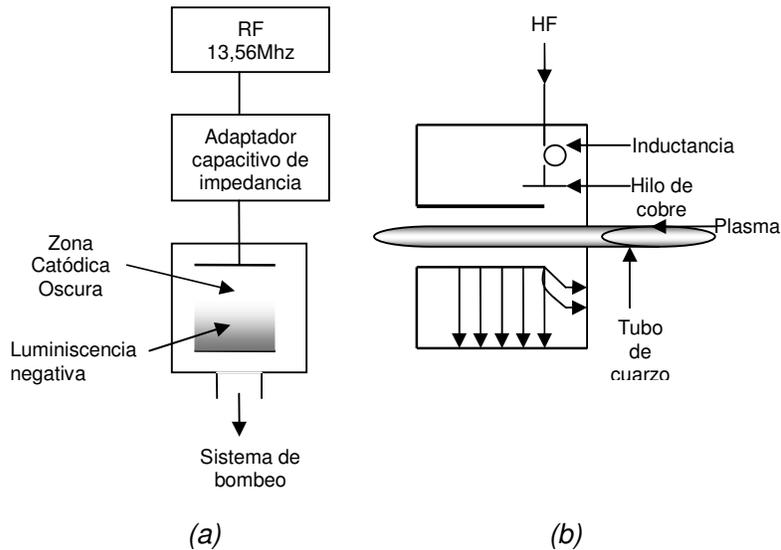


Fig. 1.15. Esquema de un reactor de descarga (a) de radiofrecuencia y (b) de microondas tipo surfatron.

En determinadas aplicaciones, puede ser de interés separar la zona de producción del plasma de la cámara de tratamiento. Es el caso, por ejemplo, de superficies de tratamiento frágiles como semiconductores, donde debe evitarse la inclusión de

iones, o como polímeros, donde la temperatura no debe sobrepasar los 100 °C. La inyección de gases apropiados en la post-descarga permite también obtener depósitos de capas finas de óxidos (CVD-post-descarga). La post-descarga en flujo, a presiones próximas al milibar (100 Pa), permite asimismo la difusión de especies activas sobre superficies complejas, con huecos e irregularidades (Ricard 2004).

1.3.3. Efectos superficiales del tratamiento con plasma

Los materiales tratados con plasma de baja temperatura pueden experimentar tres tipos principales de procesos (Mittal 1999):

- Ablación o “etching”, que consiste en la eliminación en seco de material de la superficie a través de la formación de productos de reacción volátiles.
- Modificación química de la superficie, mediante la incorporación de nuevos grupos funcionales o modificación de los ya existentes, pudiéndose alterar drásticamente las propiedades superficiales, como la adhesión.
- Deposición de capas finas, por reacción química de uno o más componentes volátiles precursores que den lugar a la formación de productos de reacción sólidos.

En la superficie de los materiales tratados con plasma suele predominar uno de estos procesos sobre los otros en función de las condiciones del tratamiento y del material en sí. Estos

procesos, por sí solos o en combinación, afectan a las propiedades físico-químicas de la superficie polimérica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que otros parámetros como el tamaño y la distancia de los electrodos, el tipo de gas, la presión, u otros, pueden modificar los efectos del plasma sobre las superficies a tratar.

El tipo de gas utilizado en la generación del plasma tiene importancia desde el punto de vista de que las especies reactivas originadas (electrones, iones, radicales libres y especies metaestables) y la radiación electromagnética producida pueden reaccionar con el material a tratar introduciendo distintos tipos de grupos en la superficie, uniendo o escindiendo cadenas y, por tanto, produciendo efectos variados en sus propiedades superficiales.

El tratamiento de superficies mediante plasma puede dividirse en dos categorías, en función de las especies incidentes sobre la muestra:

- Plasma directo: si el material a tratar está situado dentro del plasma, la muestra se encuentra en contacto directo con las especies excitadas e ionizadas de la descarga y con la radiación ultravioleta.
- Post-descarga del plasma: si el material a tratar se encuentra alejado de la descarga directa del plasma, la muestra se encuentra en contacto, únicamente con las especies estables y metaestables no iónicas,

por lo que no está expuesto a la acción directa de las partículas cargadas del plasma. La post-descarga puede dividirse en dos regiones; una región muy luminosa llamada « pink » en la post-descarga próxima y una región llamada “Lewis Rayleigh” o post-descarga lejana.

Hasta la actualidad, y como se detalla en el punto 1.3.6., los estudios aplicados a materiales textiles se han centrado exclusivamente en tratamientos con plasma directo. En este trabajo de tesis, además de profundizar en el estudio de los tratamientos con plasma directo, se ha estudiado la viabilidad del tratamiento de materiales textiles en la post-descarga del plasma.

1.3.4. Aplicaciones del plasma en la industria textil

El plasma de baja temperatura puede utilizarse, entre otras muchas aplicaciones, para modificar fibras y productos textiles, como una alternativa ecológica y de ahorro energético a algunos de los procesos de acabado basados en la utilización de aditivos y productos químicos que generan residuos contaminantes.

Los efectos del tratamiento con plasma en fibras de lana se limitan a la capa superficial de 1-10 μm de profundidad, por lo que las propiedades físicas debidas al interior de las fibras permanecen intactas (Rouette 2001, Kim 2002), siendo por

tanto una técnica efectiva para modificar las propiedades superficiales del tejido de lana (Kan 1998).

Los primeros estudios para modificar fibras textiles por ablación con bombardeo de iones se realizaron a principios de los años 60. Anderson et al. utilizaron la ablación, por bombardeo de iones bajo atmósfera de argón, para preparar muestras de fibras sintéticas para estudios de microscopía electrónica, encontrando que los patrones de ablación se orientaban de forma perpendicular al eje de la fibra de un film estirado (Anderson 1960).

En los años 70 Byrne y Brown introdujeron la aplicación de los plasmas corona y de baja temperatura a tejidos de poliéster, nylon 66 y algodón, utilizando un reactor en discontinuo tanto con monómeros vinílicos volátiles como con argón. Utilizando reacciones de polimerización del plasma, los investigadores consiguieron realizar un recubrimiento polimérico delgado sobre los tejidos. Ello podría producir modificaciones interesantes como la mejora de las propiedades de anti-suciedad y de tintura con colorantes catiónicos (Byrne 1972).

Posteriormente, Yasuda y col. modificaron las propiedades de distintas fibras (incluyendo nylon 6) mediante tratamiento de plasma con cuatro gases no-polimerizantes obteniendo varias conclusiones; en primer lugar, en el tratamiento con plasma de materiales poliméricos, el transporte de masa habitualmente tiene lugar en dos direcciones (ej. los átomos no sólo migran de la superficie a la fase gaseosa (ablación) sino también en la

dirección opuesta, de la fase gaseosa a la superficie (funcionalización)). El efecto final del tratamiento con plasma es resultado de la competencia entre ambos fenómenos. En segundo lugar, las investigaciones sugirieron que podían producirse tejidos repelentes al agua a partir de fibras altamente hidrofílicas (ej. algodón) utilizando plasma de CF_4 . Cuando el hidrógeno estaba presente en la fase gas del sistema, los átomos de flúor podían ser implantados en la superficie de las fibras haciendo variar, por tanto sus propiedades originales (Yasuda 1984).

Rakowski y col. describieron las propiedades generales y aplicaciones potenciales de los tratamientos con plasma de baja temperatura sobre polímeros y fibras naturales (Rakowski 1982). Estudiaron el efecto del tratamiento de plasma en las propiedades adhesivas, la absorción superficial y el efecto de amarilleamiento de los tejidos. Se mostró que los cambios en el grado de blanco dependen tanto del pH, limpieza y contenido en humedad de los tejidos como del tipo de gas del plasma y los parámetros utilizados en el tratamiento (Rakowski 1983).

Hirano indicó que microcráteres de 0,1 a 1 μm de diámetro, que corresponden a la longitud de onda de la luz visible, son efectivos para incrementar la intensidad de color de la fibra de poliéster (Hirano 1984).

A principios de los años 90 Ryu y col. investigaron los efectos de la ablación por bombardeo y del tratamiento de baja temperatura con argón en la superficie de tejidos de poliamida

teñidos de negro. Los investigadores mostraron que el bombardeo crea microcráteres en la superficie de los tejidos teñidos; los microcráteres reducen la reflexión de la luz incidente incrementando por tanto la intensidad del matiz de los tejidos. En contraste, el tratamiento con plasma de argón no producía ningún efecto sobre la intensidad del matiz de los tejidos (Ryu 1992).

Okuno y col. presentaron la correlación entre cristalinidad y susceptibilidad al plasma de fibras de PET y de nylon 66. Trabajaron con fibras de distinta cristalinidad y utilizaron la pérdida de peso y la tintabilidad para medir la susceptibilidad de las muestras al tratamiento de plasma. Se mostró que la eficiencia del plasma disminuía al aumentar la cristalinidad hasta un valor límite determinado. Las muestras con cristalinidad superior a este límite mostraron el comportamiento opuesto. Los investigadores explicaron dicho fenómeno utilizando un modelo de tres fases y concluyendo que el plasma interacciona preferentemente con macromoléculas en el dominio tinteable, es decir en zonas no-cristalinas. Las fases cristalinas y semi-cristalinas fueron las menos afectadas por el tratamiento con plasma (Okuno 1992).

Desde 1990 Wakida y col. realizaron importantes estudios en el campo de aplicación de los plasmas de baja temperatura tanto en fibras naturales como en fibras químicas. Koo y Wakida examinaron las propiedades adhesivas de films de plástico (poliamida y p-aramida) tratados por bombardeo o con plasma de baja temperatura de argón, comprobando una mejora en la

tensión superficial crítica y en la resistencia al rasgado del film (Koo 1993). Estudios con fibras de p-aramida mostraron que la formación de microcráteres en la superficie de la fibra juega un papel importante en el incremento de la intensidad del color en la tintura de tejidos de dicha fibra (Kobayashi 1995a, Kobayashi 1995b).

Wakida y col. también investigaron la velocidad de tintura con C.I. Acid Blue 83 y C.I. Basic Violet 3 de fibras de nylon 6 pretratadas con plasma de baja temperatura de oxígeno. La medida del potencial zeta mostró que el plasma de oxígeno incrementaba la electronegatividad de las fibras de nylon 6, y los resultados de tintura indicaron que la velocidad de tintura de los tejidos tratados con plasma disminuía con el colorante ácido a causa de la repulsión aniónica en la superficie de la fibra y aumentaba para el colorante catiónico (Wakida 1996).

Otros estudios de tintura con colorantes naturales sobre tejidos de lana y de nylon 6 tratados con plasma de baja temperatura de oxígeno, tetrafluorocarbono y amoníaco mostraron que el K/S aparente del tejido de nylon después de la tintura no variaba con el tratamiento de plasma, mientras que aumentaba de forma importante en el caso de la lana tratada con plasma. Concluyeron que las diferencias se deben a las estructuras individuales de las fibras: a diferencia de la lana, el nylon 6 tiene una estructura uniforme, física y químicamente, por lo que el colorante difunde anular y uniformemente desde la superficie de la fibra hacia el interior con independencia del tratamiento con plasma (Wakida 1998).

Wakida y Tokino investigaron la influencia del plasma de baja temperatura y el plasma atmosférico sobre las propiedades superficiales de tejidos PET, nylon 6, y p-aramida entre otros, constatando la modificación química de la superficie e incrementando las propiedades de mojado y de adhesión de los tejidos (Wakida 1996).

Zuchairah estudió la post-aplicación de distintos sistemas poliméricos sobre tejidos de lana tratados con plasma de baja temperatura obteniendo resultados variables en cuanto a resistencia al encogimiento, pero confirmando una degradación de la fibra mucho menor que la que se obtiene con los tratamientos convencionales con cloro y resinas (Zuchairah 1997).

Kan, Chan y col. sometieron fibras de lana a plasma de baja temperatura, obteniendo muestras con mejores hidrofiliidad y propiedades electrostáticas superficiales a temperatura ambiente. También constataron mejoras en el fieltado y la tintabilidad de las muestras tratadas (Kan 1998a, Kan 1998b, Kan 1999).

Erra, Molina y col. estudiaron la modificación de fibras queratínicas y tejidos de lana mediante plasma de baja temperatura corroborando la mejora en las propiedades superficiales de mojado, tintabilidad, adherencia y resistencia al encogimiento. También estudiaron la influencia del tipo de gas, el tiempo de tratamiento y la mejora de la resistencia al

encogimiento obtenida mediante la post aplicación del biopolímero quitosano. Por otra parte, observaron la pérdida de las propiedades de hidrofiliidad de las fibras queratínicas con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma (Molina 2002b, Erra 1999).

Estudios mediante potencial zeta sobre la modificación de films de poliamida 6 tratados con plasma de amoníaco en función del tiempo mostraron que la introducción de grupos nitrogenados tiene lugar solo hasta que la degradación de la superficie por ablación se impone sobre la introducción de grupos funcionales (Tusek 2001).

Yip estudió el tratamiento de tejidos de nylon 6 con plasma de baja temperatura con tres gases diferentes (oxígeno, argón y tetrafluorometano) obteniendo cambios morfológicos, en las propiedades térmicas del tejido y en las propiedades mecánicas de los hilos, que atribuyó a las variaciones de la fuerza friccional interfibras inducidas por el plasma. La tintura de tejidos tratados con plasma de tetrafluorometano mostró una disminución en la velocidad de tintura así como un ligero incremento en la solidez del color de las fibras tratadas con respecto a las no tratadas (Yip 2002a, Yip 2002b).

Más recientemente Tascón y col. estudiaron los efectos del plasma en fibras de carbono para mejorar su interacción con la matriz en materiales compuestos (Paredes 2003). También estudiaron los efectos de plasmas de He, de N₂, O₂ y CO₂ y en PET (Almazán-Almazán 2005a, Almazán-Almazán 2005b).

La aplicación de procesos de plasma en la industria textil se considera una tecnología emergente que se valora como estratégica para la consecución de materiales textiles con nuevas propiedades, características y aplicaciones.

1.4. SUAVIZADO

Los tejidos y las prendas de vestir que son suaves al tacto son muy apreciados por ser confortables al uso, y también por su cayente y propiedades de corte y confección. Un agente suavizante se define como un auxiliar que una vez aplicado al material textil produce una alteración favorable del tacto. El tacto es una propiedad subjetiva que no puede ser fácilmente cuantificada, aunque se ha encontrado una relación entre los coeficientes de fricción (estáticos y dinámicos) y de tacto de los tejidos (Rouette 2001).

La mayoría de los procesos textiles de preparación y blanqueo, conllevan en mayor o menor grado la eliminación de aceites y el enfieltramiento de los tejidos, reduciendo la suavidad natural de los mismos. Los suavizantes deben reemplazar esta suavidad y esponjosidad natural. A menudo, un suavizante debe también reducir la tendencia de los tejidos a generar cargas electrostáticas. Por ello, en la formulación de suavizantes textiles se utiliza un amplio rango de compuestos químicos de constituciones muy diferentes que suelen contener un componente hidrofóbico que habitualmente contiene una cadena alquílica de 16-18 carbonos de longitud (Rouette 2001).

Las condiciones principales que debe reunir un suavizante textil se pueden clasificar en función de la modificación del tacto que se desea obtener y de los requisitos específicos de producción.

A continuación se enumeran distintos parámetros del tejido que tienen influencia en la modificación del tacto:

- Características del tejido: tacto, volumen, suavidad, cayente
- Propiedades mecánicas: elasticidad, resistencia a la abrasión, resistencia a la tensión, resistencia al rasgado, suavidad, tendencia al pildeo, confeccionabilidad.
- Propiedades funcionales: comportamiento a la humedad (hidrofílico/hidrofóbico), comportamiento antiestático, retardancia a la llama, resistencia a la suciedad, confeccionabilidad, prevención del arrugado, comportamiento antimicrobiano.
- Propiedades estéticas: matiz de color, solidez, grado de blanco, migración térmica.

Algunos de los factores de importancia a tener en cuenta de cara a la producción y manipulación de los suavizantes son:

- Aceptabilidad medioambiental (tanto en la fabricación como en el uso): biodegradabilidad, toxicidad, potencial irritante, potencial corrosivo, agotamiento del baño.
- Resistencia a: almacenamiento (restricciones a causa de los electrolitos), aguas duras, ácidos, álcalis, adecuación al proceso (formación de espumas), estabilidad al almacenamiento (calor, frío), resistencia a los procesos de secado y fijación.
- Manipulación: viscosidad, concentración, conservación de la emulsión, solubilidad.

- Compatibilidades: con el baño de blanqueo, de tintura, con el post-lavado reductor, con blanqueadores.

1.4.1. Clasificación de los suavizantes

En función de su origen y propiedades los suavizantes se pueden clasificar en naturales, semisintéticos y sintéticos (Rodríguez 1998).

Dentro de los suavizantes naturales se incluyen grasas y ceras, mientras que los semisintéticos son derivados sencillos de productos naturales e incluyen jabones, grasas y alcoholes grasos sulfonados. Por último, los suavizantes sintéticos incluyen suavizantes no iónicos, suavizantes aniónicos, suavizantes catiónicos y anfóteros.

Suavizantes catiónicos

Dentro de los suavizantes sintéticos, los suavizantes catiónicos constituyen la mayor parte del mercado de suavizantes textiles. Se basan en la acción de una cadena grasa de elevado peso molecular para llevar a cabo su efecto suavizante, mientras que su grupo solubilizante se basa en un grupo cuaternario para formar una sal soluble.

La parte catiónica de la molécula es atraída por la superficie de la fibra, de forma que se orienta en la superficie de la fibra para proporcionar los efectos óptimos de suavizado (*fig. 1.16*). Debido a esta atracción electrostática adicional, los suavizantes catiónicos presentan claras ventajas sobre los suavizantes

aniónicos y pueden proporcionar efectos que permanezcan tras los lavados.

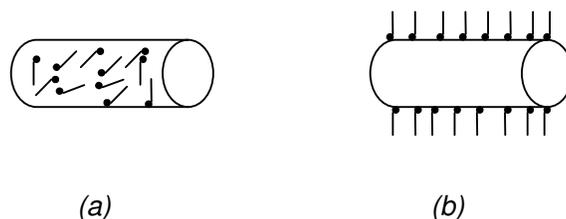


Fig. 1.16. Representación esquemática de la orientación de los tensioactivos catiónicos sobre la superficie de las fibras (que sumergidas en agua adquieren potencial negativo): a) baja concentración; b) alta concentración.

El carácter especial de los compuestos de amonio cuaternario les proporciona una posición dominante en el rango de suavizantes textiles basados en la buena solubilidad en agua, elevada adsorción sobre la superficie de la fibra, efectos antimicrobianos y buenos efectos suavizantes.

Antes de la aparición de los compuestos de amonio cuaternario, los suavizantes catiónicos presentaban las ventajas de proporcionar buen tacto, tener gran afinidad por las fibras textiles, buen poder antiestático y bajo poder espumante. También presentaban las limitaciones de reducir el grado de blanco e interactuar con el color de las muestras, así como tener mala estabilidad térmica frente a colorantes dispersos, tener carácter hidrofóbico y baja biodegradabilidad.

Con la aparición de los compuestos de amonio cuaternario (*fig. 1.17*), se llevaron a cabo estudios comparativos con los

anteriores para determinar sus posibles ventajas y desventajas, obteniéndose los siguientes resultados (Nogues 1998):

- La absorción de ambos tipos de suavizantes en algodón no presenta diferencias sustanciales, mientras que en fibra acrílica los nuevos suavizantes de amonio cuaternario mejoran el rendimiento del proceso, aumentando la absorción sobre la fibra.
- Las clásicas ventajas atribuidas a los suavizantes catiónicos son válidas para los suavizantes de amonio cuaternario, que incluso las superan en algunos aspectos.
- Bajo poder espumante y mejora de la capacidad antiestática del suavizante por la presencia del grupo polar.

Además, los suavizantes de alquilamina superan las limitaciones que se atribuían comúnmente a los suavizantes catiónicos, puesto que:

- El grado de blanco no disminuye al someter los tejidos suavizados a un tratamiento térmico posterior.
- No alteran la solidez al lavado de los colorantes directos y reactivos.
- La disminución de la solidez a la luz en colorantes directos y reactivos se mantiene dentro de márgenes aceptables.
- Los valores de biodegradabilidad son mucho más altos que los que se obtienen para las estructuras catiónicas tradicionales

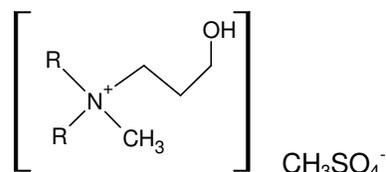


Fig. 1.17: Estructura de un suavizante catiónico de amonio cuaternario: Metilsulfato de *N,N*-di-(alquil modificado)-*N*-β-hidroxiethyl-*N*-metilamonio (*R*: cadenas C18-C20 modificadas)

Estudios posteriores (Puchta 1993) mostraron que a pesar de la mayor biodegradabilidad de los suavizantes catiónicos con grupo amonio cuaternario alquílico con respecto a aquellos a los que sustituyeron, su biodegradabilidad es aún baja, por lo que recientemente se han desarrollado nuevos suavizantes catiónicos (*fig. 1.18*) que en su molécula contienen un grupo éster entre el grupo catiónico y la cadena alquílica, y se denominan Esterquat, Diesterquat, DTIE (Di-tallow imidazoline ester).

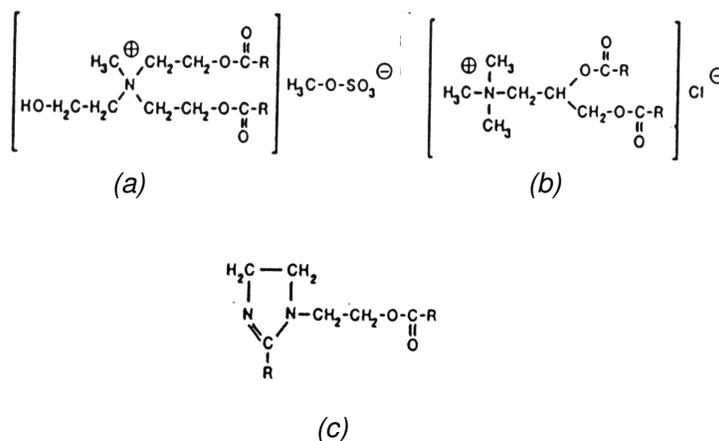


Fig.1.18. Suavizantes catiónicos biodegradables (a) Esterquat, (b) Diesterquat y (c) DTIE.

La elevada biodegradabilidad de estos suavizantes puede ser explicada imaginando que los enlaces éster actúan como puntos potenciales de rotura, obteniéndose moléculas menores que son más accesibles al ataque de los microorganismos (*fig. 1.19*).

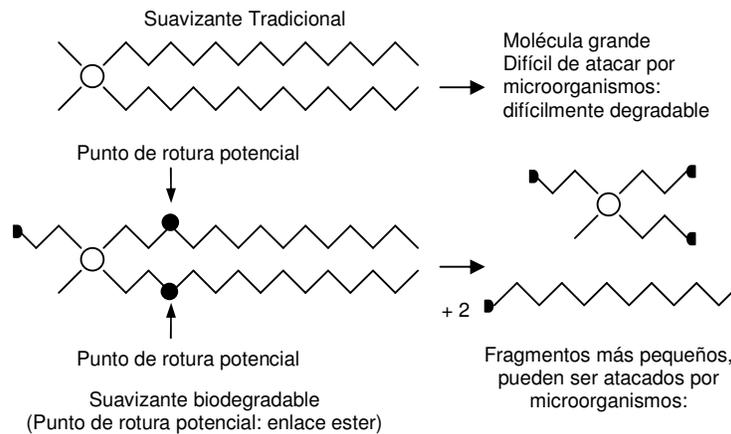


Fig. 1.19. Representación esquemática de los principios de degradación de dialquildimetil amonio cuaternarios y de esterquats (adaptado de Puchta 1993).

Suavizantes anfóteros

Las sales de amonio cuaternario, basadas en derivados de las betainas, en determinadas condiciones son buenos suavizantes. Si tienen una cadena grasa junto a un grupo básico o ácido pueden ser utilizados como suavizantes. Los productos de carácter anfótero tienen la siguiente estructura general (*fig. 1.20*):

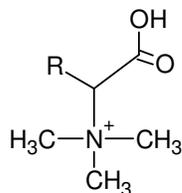


Fig. 1.20. Estructura general de un suavizante anfótero.

Las dispersiones de suavizantes no contienen grupos hidrófilos que proporcionen solubilidad en agua, sino que se combinan con los agentes emulsionantes adecuados para llevarlos a una forma que sea adecuada para utilizarlos en baños de acabado. El punto de partida para emulsiones suavizantes son las ceras, parafinas, ácidos grasos u otras cadenas grasas así como las siliconas.

Un grupo especial de productos dentro de las dispersiones de suavizantes son las emulsiones de siliconas, habitualmente dimetil-polisiloxanos (PMDS) de elevado peso molecular. Las siliconas proporcionan un tacto suave, lleno, brillante, elástico y de fácil confección a los tejidos, y tienen buena permanencia, siendo cada vez más utilizadas como suavizantes textiles (Carrión 1997).

Siliconas no reactivas:

Los PMDS (*fig. 1.21*) en emulsión fueron las primeras siliconas en introducirse en la industria textil como agentes de acabado, y tienen la siguiente estructura (Carrión 1997):

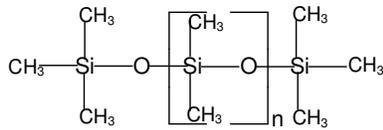


Fig. 1.21. Estructura general de los polidimetilsiloxanos.

Este producto es estable a la oxidación y su macromolécula es flexible. Los polímeros de PMDS confieren propiedades suavizantes a los tejidos debido a su cadena principal flexible, sus enlaces estables y sus fuerzas intermoleculares débiles. Al no ser un polímero reactivo el efecto de suavizado no es resistente a los lavados repetidos.

Estos polímeros se aplican principalmente al suavizado de algodón y sus mezclas pero su tacto ligeramente aceitoso ha provocado que no hayan sido aceptados para el suavizado de artículos de lana, para los que se prima un tacto más natural.

Siliconas reactivas:

Los polímeros de siliconas que reaccionan con los tejidos, consiguen un acabado más permanente.

- Polisiloxanos reactivos

En estos polímeros la reactividad se consigue introduciendo un hidrógeno o un grupo funcional hidroxil (-OH) en los extremos de la cadena o en la cadena de PMDS (fig. 1.22).

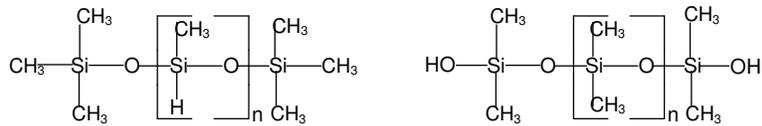


Fig. 1.22. Estructura general de dos polisiloxanos reactivos

El grupo hidrógeno dentro de la estructura se utiliza para proporcionar repelencia al agua, mientras que las mezclas con silanol son buenos sistemas elastoméricos que proporcionan una buena estabilidad y recuperación elástica.

Los polímeros que contienen el hidrógeno funcional, en presencia de agua y con catalizadores organometálicos, reticulan para producir una red de silicona sobre el tejido que le confiere buena repelencia al agua y mayor durabilidad que las siliconas no reactivas (fig. 1.23). Este efecto hidrofóbico lo proporcionan los grupos metilénicos que se orientan hacia el exterior del tejido.

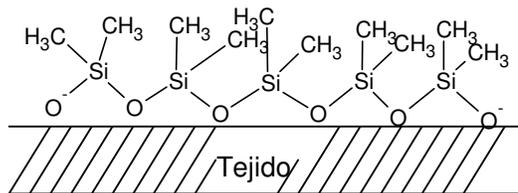


Fig. 1.23. Reticulación del siloxano para conferir propiedades hidrófobas al tejido

- Acabados elastoméricos de silicona

Los elastómeros de silicona son polisiloxanos de elevado peso molecular con grupos reactivos funcionales terminales (SiH o

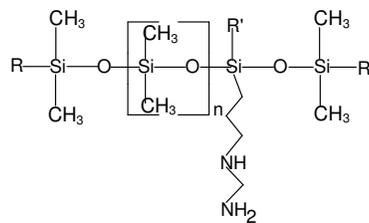
SiOH) que con los catalizadores adecuados reticulan sobre el tejido formando una película elástica y transparente de tacto suave y frío.

Al aplicarlos sobre algodón pueden reticular con los grupos hidroxilo a 150-170°C en presencia de catalizador, confiriendo buena estabilidad dimensional y aumento de resistencia al arrugado al tejido, y en lana proporcionan una mejora en el efecto de inencogibilidad.

Siliconas organofuncionales

Dentro del acabado textil, una parte importante la forman los polidimetilsiloxanos modificados, que se obtienen por sustitución de los grupos metilo terminales con distintos grupos orgánicos (*fig. 1.24*).

Una de las siliconas más destacadas se obtiene por la introducción de grupos amino sustituidos, además de otros grupos como ceras de silicona, poliéter siloxanos, grupos amonio cuaternario de siloxano, amida de siloxano, epoxi siloxano, etc.



R,R' = Me, OH, OMe

Fig. 1.24: Ejemplo de silicona organofuncional: Silicona de aminoetilpropil

Aminosiliconas: Los grupos aminofuncionales unidos a los polidimetilsiloxanos permiten una orientación y sustentividad mejorada de la silicona sobre el sustrato textil a causa de interacciones de Van der Waals o fuerzas electrostáticas en sustratos como celulosa, lana y poliéster. Esto lleva a un tacto muy suave que a menudo se describe como “supersoft”.

Debido a la naturaleza polar de estos productos (que en medio ácido se convierte en catiónico NH_3^+) se pueden aplicar por agotamiento o foulardado, y se puede aumentar la sustentividad de los aminosiloxanos incorporando grupos silanol reactivos al final de la cadena, que en caso necesario pueden reticularse para conseguir mayor durabilidad sobre el tejido.

El tacto suave de este tipo de siliconas viene acompañado por un cierto aumento en la hidrofobicidad de la fibra. Puesto que el contenido de humedad de las fibras de vestido viene determinado por la eliminación de la humedad de la piel, es crucial que las fibras sean hidrófilas para asegurar el confort. A pesar de que en el acabado textil las siliconas han sido originariamente valoradas por sus propiedades de repelencia al agua, actualmente la tendencia es a utilizar siliconas más hidrófilas (Carrión 1997).

1.4.2. Evaluación del tacto de los tejidos

Evaluar el tacto de un tejido puede ser considerado como una evaluación textil de alto nivel por su gran complejidad. Los resultados de la evaluación que combinen la evaluación subjetiva del tacto y los datos registrados en medidas objetivas pueden utilizarse para aplicaciones extensivas en la industria textil, como desarrollo de productos, mejora de procesos y control de calidad (Shyr 2004).

Un material textil suave debería tener una superficie o textura suave, ser agradable al tacto y muy flexible. La mayor parte de los estudios relacionados con la suavidad o el tacto de textiles se centran en la superficie y la compresibilidad. Estudios sobre la suavidad de las fibras de lana han utilizado, bien evaluaciones subjetivas o bien medidas de resistencia a la compresión como herramienta de evaluación objetiva (Liu 2004).

La resistencia a la compresión es un método objetivo de medir la compresibilidad de la fibra, y lana con mayor resistencia a la compresión suele ser más áspera. Otros estudios también indicaron que la compresibilidad de tejidos de punto aumenta y la rigidez al doblado disminuye a medida que la resistencia a la compresión de la fibra suelta disminuye (Liu 2004).

Al evaluar el tacto de tejidos de forma subjetiva, el evaluador habitualmente toca la superficie del tejido con uno o varios dedos y aprieta el tejido suavemente en la mano. Por tanto, la

percepción de dicho tacto incluye los complejos parámetros de compresión, sensaciones táctiles y efectos de textura. El grosor del tejido y el peso también contribuyen de forma importante a las evaluaciones subjetivas de la suavidad (Liu 2004).

Sin embargo, no existe un criterio claro para distinguir y evaluar el tacto genérico de distintos tipos de tejidos. Ello hace que sea difícil por parte de la industria, aplicar el tacto genérico de un tejido al de otro en el proceso de fabricación (Shyr 2004).

1.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA

Mediante espectroscopia de emisión óptica (OES) puede determinarse la calidad de las especies activas, su densidad y energía durante procesos de tratamiento de superficies mediante plasma (Ricard 1999).

Un equipo clásico en OES está formado por un monocromador, un fotomultiplicador, un amplificador de corriente y una grabadora (actualmente un ordenador). En los espectrofotómetros actuales el fotomultiplicador, el amplificador y la grabadora se sustituyen por un analizador multicanal CCD (Coupled Camera Device) que proporciona espectros ópticos rápidamente (Ricard 2005).

Valoración Quimioluminiscente

En la detección de átomos de oxígeno o nitrógeno se puede utilizar la técnica de valoración quimioluminiscente mediante monóxido de nitrógeno, NO (Gaillard 2000, Monna 2002, Ricard 1999).

Esta técnica se basa en la inyección de monóxido de nitrógeno (NO) en una post-descarga de plasma, se realiza en ausencia de muestra y comprende dos etapas sucesivas:

- La primera etapa consiste en valorar los átomos de nitrógeno, generados por un plasma de nitrógeno

molecular puro, en la cámara de reacción de la post-descarga.

- La segunda etapa permite valorar los átomos de oxígeno en la post-descarga de un plasma de oxígeno o de mezcla de N_2-O_2 .

La introducción de NO permite la producción de reacciones químicas cuyos productos (o una parte de ellos) se desexcitan emitiendo radiación luminosa que es registrada mediante espectroscopia óptica (ver reacciones [1.6] a [1.10]). La intensidad emitida es proporcional a la densidad de partículas que se desexcitan emitiendo radiación. Existe por tanto, una relación directa entre la intensidad luminosa medida y las especies generadas por reacción química.

Primera etapa: valoración del N atómico

En la *figura 1.25* se muestra la intensidad de emisión registrada en una post-descarga de N_2 en función del agente valorante (NO) añadido.

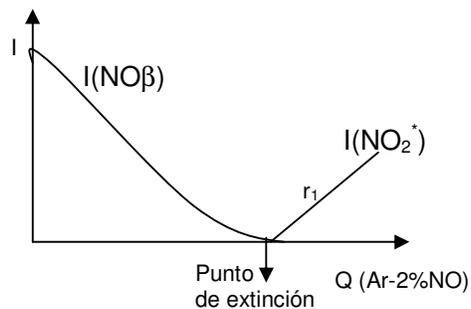
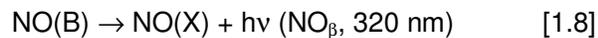


Fig. 1.25. Variación de la intensidad de emisión en función del NO añadido.

La *figura 1.25* puede explicarse teniendo en cuenta las diferentes reacciones que tienen lugar en función de la relación entre el flujo de nitrógeno atómico ($Q(N)$) y el flujo de NO ($Q(NO)$) añadido. El punto en que la intensidad de emisión es cero se denomina punto de extinción, y por tanto el flujo de NO en este punto se denomina $Q(NO_{ext})$. Se dan tres situaciones:

$Q(NO_{ext}) < Q(N)$: Cuando el flujo NO_{ext} , $Q(NO_{ext})$, es inferior al de N atómico, el NO reacciona con N para producir átomos de O que a su vez reaccionan con el N en exceso para producir NO_{β} , que emite a $\lambda = 320$ nm, de acuerdo con las siguientes reacciones:



(donde M es la molécula de gas neutro, en este caso N_2).

$Q(NO_{ext}) = Q(N)$: En el punto en que se igualan los flujos de NO_{ext} y N no se observa ningún tipo de emisión, puesto que todo el nitrógeno atómico N es consumido por NO. Por ello se denomina punto de extinción.

$Q(NO_{ext}) > Q(N)$: Cuando $Q(NO_{ext})$, es mayor que el flujo de N atómico, todos los átomos de N iniciales se transforman en átomos de O y N_2 ([1.6]), de forma que el NO introducido en exceso reacciona con O para producir emisión de NO_2^* a $\lambda = 570$ nm como sigue:



La densidad de N atómico [N] se obtiene por la medida de $Q(\text{NO}_{\text{ext}})$ en el punto de extinción entre las emisiones de NO_β y NO_2^* . De este modo es posible determinar la densidad de átomos de nitrógeno procedentes del plasma, a partir de $Q(\text{N})$, $Q(\text{N}_2)$, y calculando $[\text{N}_2]$, a partir de la presión de nitrógeno en el reactor.

$$\frac{Q(\text{N}_2)}{Q(\text{N})} = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}]} \quad [1.11]$$

Además, la representación de la intensidad de NO_2^* frente al NO_{ext} introducido permite medir la pendiente r_1 de la recta obtenida.

Segunda etapa: valoración del oxígeno atómico

A partir de la valoración del nitrógeno atómico se puede llevar a cabo la valoración del oxígeno atómico, puesto que se puede correlacionar un valor de densidad de oxígeno atómico conocido (en la primera etapa: extinción del nitrógeno atómico) a una evolución de la intensidad de emisión de NO_2 de la cual se ha medido la pendiente (r_1).

La última etapa permite así la valoración del oxígeno atómico en una post-descarga de O_2 puro o de Ar- O_2 . El oxígeno molecular reemplaza al nitrógeno molecular en la mezcla de

gases generadores del plasma. Por tanto, en la post-descarga hay únicamente átomos de oxígeno, átomos de argón (en el caso de mezclas Ar-O₂) y moléculas de oxígeno. Una vez el agente valorante NO es introducido en la post-descarga, el oxígeno atómico se combina con el monóxido de nitrógeno mediante la reacción (d).

Así, se puede trazar la recta $I_{NO_2} = f(Q(\text{Ar-NO}))$, obteniéndose la pendiente r_2 , que según se ha demostrado (Villegier 2004), está relacionada con la densidad de oxígeno por la siguiente ecuación:

$$[O] = \frac{r_2}{r_1} [N] \quad [1.12]$$

1.6. TENSIOMETRÍA

La tensiometría incluye un amplio rango de técnicas de mojado. Dichas técnicas son capaces de detectar cambios superficiales a una profundidad aproximadamente de 0,5 nm en un material, por lo que es una de las técnicas superficiales más sensibles disponibles en la actualidad (Vogler 1993).

La clave para comprender los fenómenos de mojado está en el equilibrio entre las fuerzas adhesivas que se establecen entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas en el líquido. Las fuerzas adhesivas provocan que una gota de líquido se esparza sobre la superficie sólida, mientras que las fuerzas cohesivas en el líquido son las que producen los efectos de perlado en la gota, resultando el ángulo de contacto como consecuencia de la competencia entre ambas fuerzas.

1.6.1. Ángulos de contacto

El estudio del comportamiento de mojado es de interés puesto que los ángulos de contacto (θ) son la consecuencia observable macroscópicamente de las interacciones a nivel molecular (Bose 1993), y se interpreta como una medida cuantitativa del mojado de un sólido por un líquido.

La determinación del ángulo de contacto proporciona información muy valiosa sobre la superficie puesto que es una de las técnicas analíticas más sensibles para detectar cambios superficiales, incluso más que XPS (espectroscopia

fotoelectrónica) (Nakamatsu 1999). Podemos distinguir entre los ángulos de contacto estáticos y dinámicos (*fig. 1.26*).

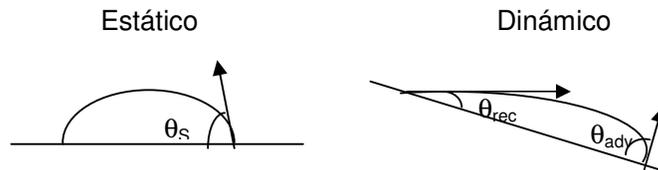


Fig. 1.26. Representación esquemática de los ángulos de contacto estáticos (θ_s) y dinámicos (de avance θ_{adv} y de retroceso θ_{rec}).

Cuando la velocidad en el punto de contacto entre el sólido y la gota es cero, este ángulo se denomina ángulo de contacto estático, mientras que si la velocidad es positiva (o negativa), el ángulo correspondiente se denomina ángulo de contacto dinámico de avance (o retroceso). A lo largo de este estudio determinaremos ángulos de contacto dinámicos.

En las situaciones límite en que $\theta = 0^\circ$, el líquido moja perfectamente al sólido, mientras que cuando $\theta < 90^\circ$ el sólido se considera hidrófilo y cuando $\theta > 90^\circ$ el sólido se considera hidrófobo.

1.6.2. Tensión interfacial sólido-líquido

La comúnmente denominada tensión interfacial sólido-líquido, γ_{SL} , consiste en el trabajo reversible necesario para formar una unidad de interfase sólido-líquido y se define mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma_{SL} = (\delta G_{SL} / \delta \Omega_{SL})_{T,P,N_1,\dots,N_j} \quad [1.13]$$

donde, G_{SL} es la energía libre de Gibbs de la interfase sólido-líquido, y Ω_{SL} es el área sólido-líquido (Johnson 1993).

1.6.3. Ecuación de Young

En un sistema sólido-líquido, el equilibrio de mojado se define a partir del perfil de una gota en una superficie plana tal como se muestra en la *figura 1.27*.

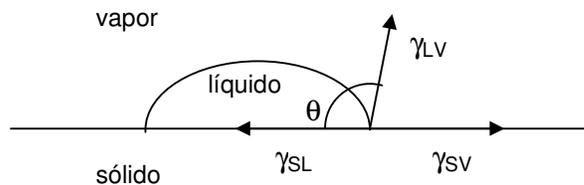


Fig. 1.27. Gota de líquido en una superficie sólida en equilibrio en que muestra el equilibrio de fuerzas en la interfase sólido-líquido-gas.

La ecuación de Young relaciona la tensión superficial γ_{SV} del sólido en el punto en que las tres fases están en contacto con el ángulo de contacto de equilibrio θ y fue desarrollada de forma rigurosa en base a conceptos termodinámicos por Gibbs:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [1.14]$$

donde, γ_{SV} es la tensión interfacial sólido-vapor, γ_{SL} es la tensión interfacial sólido-líquido, y γ_{LV} es la tensión interfacial

líquido-vapor y mide la tendencia de la gota a contraerse bajo las fuerzas de tensión superficial.

1.6.4. Histéresis

Se denomina histéresis del ángulo de contacto, a la diferencia entre el ángulo de contacto de avance máximo y el ángulo de contacto de retroceso mínimo, en las medidas de la fuerza de contacto de mojado. La histéresis del ángulo de contacto está causada por la existencia de distintos estados termodinámicamente metaestables en sistemas con tres fases en contacto. Cada uno de estos estados está caracterizado por un ángulo de contacto, y pueden estar producidos por la heterogeneidad química, la rugosidad, la contaminación y la deformación de la superficie.

Asimismo, se cree que en el caso de polímeros (como fibras de lana y cabello), la histéresis puede ser provocada por cambios en la orientación de los grupos superficiales del polímero que tengan lugar durante la medida del ángulo de contacto, pero solamente en caso de que los cambios sean a una velocidad aproximadamente del mismo orden que la del movimiento del límite de las tres fases. Si el cambio de orientación es muy rápido o muy lento, el sistema estará siempre en equilibrio, por lo que no habrá diferencias entre los ángulos de avance y retroceso, y este fenómeno no será causa de histéresis.

1.6.5. Método de Hüttinger

Los grupos químicos presentes en la superficie de un sólido determinan su química superficial y su comportamiento en presencia de agua, lo que resulta de vital importancia para poder prever su comportamiento a lo largo de los procesos posteriores a que pueda ser sometido (en el caso de fibras textiles, tintura, aprestos, lavados, etc.).

Las medidas del ángulo de contacto pueden ser utilizadas para hacer un seguimiento del estado de ionización de los grupos funcionales en la interfase del sólido-solución acuosa en función del pH (Berg 1993). Como ya hemos comentado en el apartado 1.2, el estado de ionización de los grupos funcionales en la superficie de las fibras, y por tanto, el pH de la solución, juegan un papel fundamental en los procesos de tintura.

Las sustancias de carácter anfótero dan lugar a gráficas aproximadamente horizontales, del ángulo de contacto en función del pH (*fig. 1.28 A*). Valores bajos del ángulo de contacto indican un mojado mejor de la superficie, y por tanto una mayor afinidad entre el sólido y el líquido de mojado, por lo que, por ejemplo, ángulos de contacto más bajos a pHs ácidos que básicos (*fig. 1.28 C*), indican que el sólido en cuestión dispone mayoritariamente de grupos con carácter básico en la superficie que interaccionan fuertemente con los grupos ácidos de la solución y viceversa para ángulos de contacto inferiores a pHs básicos (*fig. 1.28 B*).

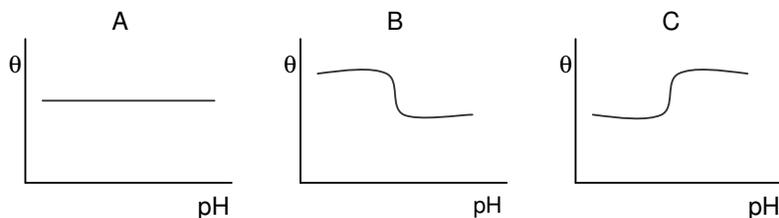


Fig. 1.28. Representación esquemática de las gráficas obtenidas en las valoraciones del ángulo de contacto de un material en función del pH (A) sustancia anfótera, (B) sustancia ácida y (C) sustancia básica.

1.6.6. Método de la placa de Wilhelmy

En la medida de ángulos de contacto estáticos o dinámicos destacan fundamentalmente dos técnicas (Johnson 1993): el método de la gota y el método de la placa de Wilhelmy.

El primero, (Le 1996) consiste en depositar una gota sobre una superficie horizontal y observarla utilizando un goniómetro que permite determinar con precisión la tangente del ángulo en el punto de contacto entre la gota y la superficie.

En la medida de las tensiones interfaciales, la balanza Wilhelmy pesa el menisco del líquido que se adhiere al perímetro de un material rígido (que puede ser una placa de platino, una fibra, etc.) a medida que éste avanza o retrocede, en el líquido en cuestión (fig 1.29) (Volver 1993).

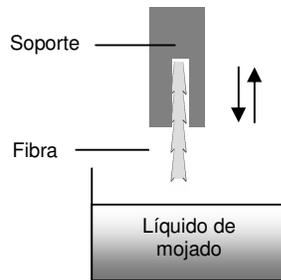


Fig. 1.29. Esquema del funcionamiento de la balanza de Wilhelmy para la medida del ángulo de contacto en fibras.

Estas medidas de fuerza se representan en función de la profundidad en el líquido, dando lugar a curvas de histéresis a partir de las cuales se pueden determinar las propiedades de mojado del sólido estudiado.

El método de Wilhelmy es un método indirecto de medida del ángulo de contacto en que la ecuación de balance de fuerzas es la siguiente:

$$F = F_g + F_m - F_f \quad [1.15]$$

donde F_g es el peso del sólido, F_m la fuerza de mojado, y F_f la fuerza de flotación

Al empezar el experimento se anula el peso del sólido por tara de la electrobalanza, por lo que la ecuación queda:

$$F = F_m - F_f \quad [1.16]$$

Este es el caso de la medida del ángulo de contacto de vara de PA6, y la fuerza de flotación es la ordenada en el origen

obtenida por regresión lineal de la fuerza medida (F), por lo que:

$$F_m = F - F_f \quad [1.17]$$

En fibras con diámetros micrométricos (como en el caso de fibras queratínicas), la fuerza de flotación es despreciable frente a la fuerza de mojado (Montes 1997).

Queda, pues:

$$F_m = \gamma_{LV} p \cos\theta \quad [1.18]$$

siendo p el perímetro de la fibra.

El ángulo de avance es el ángulo estable obtenido durante la inmersión de la muestra en el líquido de mojado, mientras que el de retroceso es el ángulo estable obtenido durante la emersión de la muestra del líquido de mojado. Este método presenta, frente al de la gota, las ventajas de tener una mayor sensibilidad, reproducibilidad, y ser independiente del operador, entre otros factores.

1.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido, conocida habitualmente por las siglas inglesas SEM (de Scanning Electron Microscopy) es una técnica muy adecuada para las necesidades de la investigación textil por la posibilidad de visualizar desde la superficie de las fibras, hasta la deposición de productos sobre fibras, hilos y tejidos, y de este modo fundamentar los procesos industriales de desarrollo de productos textiles.

Las muestras deben estar adecuadamente preparadas para la observación mediante el recubrimiento con metales para convertir la superficie a estudiar en conductora. En esta técnica un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra originando el efecto combinado de conducción de cargas y emisión secundaria de especies (Billica 1975), como electrones primarios, rayos X y electrones secundarios, entre otras, registrándose la señal de estos últimos para caracterizar la topografía de las fibras.

La uniformidad de los tratamientos de superficie juega un papel importante en su efectividad, por lo que debe ser cuidadosamente controlada para evitar el dañado de las fibras y conseguir los efectos deseados (Erra 2003). El SEM puede utilizarse como herramienta para el estudio de los efectos topográficos superficiales del plasma y la post-aplicación de suavizantes sobre los tejidos de lana.

1.8. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X

La Espectroscopía Electrónica para el Análisis Químico (ESCA) o Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se basa en la emisión de fotoelectrones por parte de los átomos de la superficie de un material al ser excitados por un haz monocromático de rayos X.

Dichos fotoelectrones son emitidos con una energía cinética que está relacionada con su energía de enlace. Dado que la energía de enlace varía con el tipo, el entorno químico y el grado de oxidación del átomo emisor, el análisis espectral de la emisión fotoelectrónica constituye un análisis elemental que describe la forma química de los átomos de superficie.

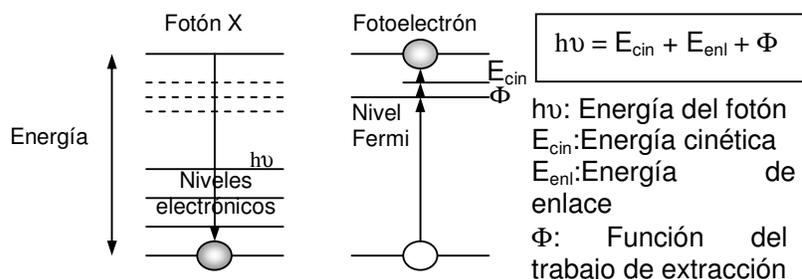


Fig. 1.29. Esquema del principio del mecanismo de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La profundidad de análisis de esta técnica es de algunos nanómetros, y el límite de detección se encuentra en el orden del tanto por ciento atómico. El XPS es una herramienta muy útil para el estudio cualitativo y cuantitativo de la química de la superficie de una muestra.

1.9. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La definición generalmente aceptada de análisis térmico comprende el “grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado (Mackenzie 1979). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico en la que se miden diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia muestra y otra de referencia en función de la temperatura de la muestra, cuando las dos están sometidas a un mismo programa de temperatura controlado. La calorimetría diferencial de barrido ha sido hasta ahora el más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos (Gacén 2004).

En la caracterización de polímeros, la DSC puede proporcionar información valiosa de distintas transiciones de los mismos, como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura efectiva de un determinado tratamiento térmico (PEP: premelting endothermic peak) y la temperatura de fusión (T_f).

Para obtener datos en DSC se utilizan dos métodos, el de potencia compensada y el de flujo de calor. En DSC de potencia compensada, la muestra y el material de referencia son calentados por separado en dos pequeños hornos independientes, si bien sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas aumentan (o disminuyen) linealmente (Brown 1988).

La lana es una fibra natural que aunque posee propiedades de confort apreciadas por el consumidor, presenta el inconveniente de encoger durante el lavado en medio acuoso. En una época en que la tendencia en el cuidado de las prendas es el “easy-care” (cuidado fácil), es imperativo que cualquier producto textil sea lavable a máquina.

Por ello se han desarrollado numerosos tratamientos para prevenir el encogimiento de las prendas de lana. Sin embargo, la estricta legislación ambiental de los países occidentales hace necesaria la utilización de tecnologías más limpias como, por ejemplo, el plasma de baja temperatura.

Diversos factores han limitado la implementación a nivel industrial del plasma para tratamientos textiles, y en concreto en tratamientos de lana, entre ellos el elevado coste inicial de la maquinaria de plasma para aplicaciones textiles. Por otra parte se ha constatado que el plasma empeora el tacto de los tejidos de lana, aumentando su aspereza, lo que ha sido también un inconveniente de este proceso.

Estudios preliminares mostraron que, a pesar de que un suavizado convencional conseguía mejorar el tacto de los tejidos de lana tratados con plasma, ello revertía en elevados valores de encogimiento. Es por tanto el mecanismo implicado

en tal fenómeno, un punto clave a resolver para llegar a diseñar tejidos de lana inencogibles y suaves dentro de parámetros respetuosos con el medio ambiente.

Por otra parte, estudios previos revelaron que, aunque en los tratamientos de plasma de radiofrecuencia (en el reactor empleado en este estudio) se trabaja a bajas presiones, los gases utilizados en la generación del plasma se encuentran contaminados con vapor de agua procedente de la degasificación de los tejidos de lana. Para evitar tal contaminación es de interés profundizar en los efectos de los tratamientos con plasma de vapor de agua.

Hasta el momento, se han atribuido los efectos beneficiosos del plasma en fibras textiles a las numerosas especies en él presentes, como iones, electrones, átomos, radicales neutros, moléculas excitadas y radiación ultravioleta. Sin embargo, un mejor conocimiento de las especies realmente implicadas en los cambios de superficie producidos por el plasma podría ser clave para el diseño de nuevos procesos optimizados (que pudieran, potencialmente reducir los elevados costes de la maquinaria de plasma para aplicaciones textiles).

La importancia de la poliamida 6 dentro de las fibras sintéticas, el hecho de que se utilice en combinación con la lana en gran número de productos textiles, así como el hecho de que compartan, en su estructura química los enlaces peptídicos (amida), aviva el interés de conocer los efectos del plasma en esta fibra química.

Por todo ello, los objetivos planteados en el presente trabajo de Tesis fueron los siguientes:

- Estudiar la viabilidad de utilizar fibras queratínicas y tejidos de lana lavados con tensioactivo en los estudios relativos a tratamientos con plasma, en lugar de la tradicional extracción con disolventes orgánicos, más alejada de la realidad industrial.
- Optimizar las condiciones del tratamiento con plasma directo, en el reactor de radiofrecuencia, en tejidos de lana y de lambswool de cara a estudios posteriores.
- Profundizar en los efectos del plasma en fibras y tejidos de poliamida 6.
- Determinar la posible eficiencia de la post-descarga del plasma en la modificación de lana y poliamida 6 y estudiar sus efectos.
- Esclarecer cuales de las numerosas especies del plasma (iones, electrones, átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) están implicadas en la modificación de las superficies textiles y, en su caso, cuantificarlas.
- Comparar los tratamientos de acabado mediante plasma con procesos actuales de apresto y acabado

industriales, utilizados en género de punto de lana y lambswool teñidos.

- Determinar los posibles efectos diferenciados del plasma sobre tejidos teñidos en relación a tejidos en crudo.

- Investigar la mejora del tacto de tejidos de lana tratados con plasma conservando la resistencia al encogimiento conseguida mediante el plasma.

- Profundizar en las causas implicadas en la mejora del encogimiento conseguida mediante el plasma y sus variaciones tras la post-aplicación de productos de acabado o modificadores del tacto.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Materiales textiles, fibras queratínicas y poliamida 6

- Tejido de punto de lana merino 100% (hilo de 21,5 micras Nm. 3/28, crudo, vaporizado - Filvisa) tejido en la Escuela Universitaria de Tejidos de Punto de Canet de Mar, con factor de cobertura de $1,22 \text{ tex}^{1/2}/\text{mm}$. 4,5 columnas/cm – 5,5 pasadas/cm.

- Tejido de punto liso de microfibra de poliamida 6 100%, (mate, multifilamento $300,4 \text{ g/m}^2$, 20 columnas/cm, 23 pasadas/cm) suministrado por Flotats S.A.

- En el estudio de los efectos del plasma sobre tejidos teñidos se utilizó:

- Tejido de punto de lana de las mismas características teñido industrialmente en bobina, en colores granate, gris y crudo (5 columnas/cm – 7 pasadas/cm) suministrado por Canet Punt S.L.
- Tejido de punto de lambswool (Lana / Poliamida 60/40) teñido industrialmente en floca en colores marrón, gris y azul marino (4 columnas/cm – 6 pasadas/cm) suministrado por Canet Punt S.L.

- Fibras de cabello humano castaño, de raza caucásica.
- Vara de Poliamida 6, de 2 mm de diámetro (Goodfellow Cambridge Ltd.).

3.1.2. Productos químicos

- Cloruro de hexanoilo (99+%, Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$
- Cloruro de decanoilo (98%, Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$
- Cloruro de hexadecanoilo (Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COCl}$
- Onyxan HSB (Cades S.A.), suavizante catiónico de sal de amonio cuaternario (2-heptadecanil hidroxietil imidazolina) (*fig. 3.1*).

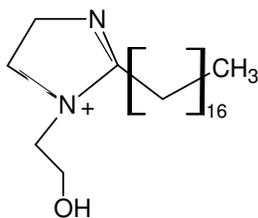


Fig. 3.1. Estructura química del suavizante Onyxan HSB.

- Rucofin GWA (Rudolf Chemie), codificado como RA, suavizante de amidosilicona no iónica en microemulsión (*fig. 3.2*).

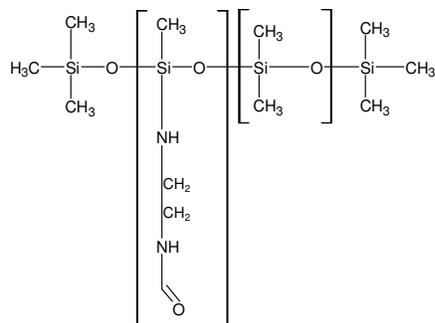


Fig. 3.2. Estructura química general del polisiloxano RA

- Rucofin SIQ (Rudolf Chemie), codificado como RI, suavizante hidrófilo, de aminosilicona cuaternizada en nanoemulsión (fig. 3.3).

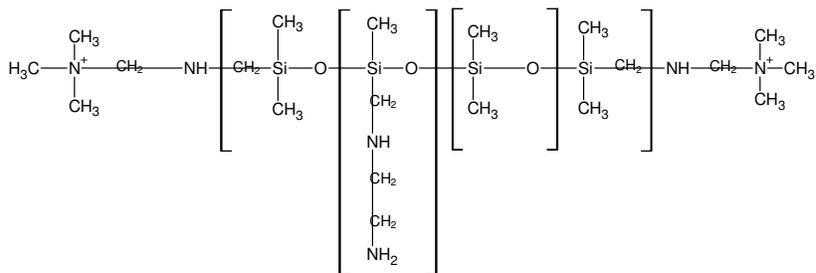


Fig.3.3. Estructura química general del polisiloxano RI

- Rucofin GWS (Rudolf Chemie), codificado como RS, suavizante de aminosilicona no iónica en microemulsión (fig. 3.4).

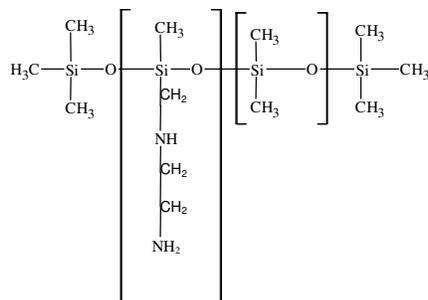


Fig. 3.4. Estructura química general del polisiloxano RS

- Ruco-dry Dhy (Rudolf Chemie), codificado como RY, es un producto para la repelencia al agua formulado en microemulsión. Matriz hidrocarbonada y dendrímeros (polímeros hiper-ramificados en forma de estrellas) con grupos CH_3 terminales que se orientan hacia el exterior de la superficie al cristalizar el producto (fig. 3.5).

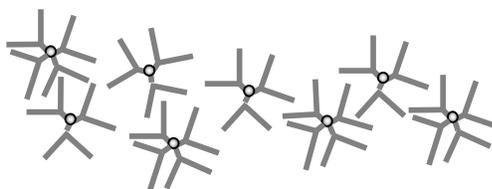


Fig. 3.5. Representación esquemática de los dendrímeros constituyentes del polisiloxano RY

- Rucostar EEE (Rudolf Chemie), codificado como RE, es un producto fluorocarbonado para conferir hidro y oleorepelencia con tacto suave formulado en microemulsión. Se considera ecológico por estar formulado con cantidades de fluorocarbonos muy inferiores a las habituales (fig. 3.6).

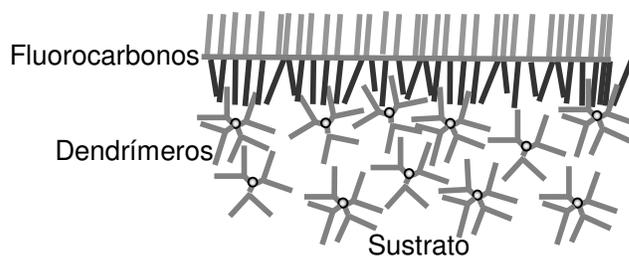


Fig. 3.6. Representación esquemática de la estructura del producto RE y su disposición sobre el tejido

- Detergente Cadetram 9M (formulación de tensioactivo no iónico suministrada por Canet Punt S.L.)
- Colorante Acid Red 27 (Amaranth, CI 16185) (80%, Sigma-Aldrich) (fig. 3.7).

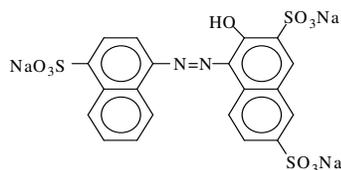


Fig. 3.7. Estructura química del Acid Red 27

- Biopolímero quitosano en escamas con grado de desacetilación del 79,8% y viscosidad de 845 cps – Lote 9 (Vanson)
- Acetona (para análisis orgánico de trazas, Merck)
- Agua milli-Q (purificada en Millipore) (pH= 5,6; $\gamma = 72,8$ mN/m)
- Decano (purísimo, Fluka) ($\gamma = 23,8$ mN/m)
- Diclorometano (para análisis, Scharlau)
- Etanol (96%, Panreac)

- Isopropanol (purísimo, Panreac)
- n-Hexano (para análisis, Merck)
- Ácido clorhídrico fumante (37%, Merck)
- Hidróxido sódico (lentejas anhidras) (98%, Carlo Erba)
- Ácido acético glacial (Panreac)

3.2. TRATAMIENTOS

3.2.1. Preparación de muestras

Previamente a cualquier otro tratamiento, los tejidos de lana, lambswool y fibras queratínicas fueron preparadas para eliminar impurezas, ensimajes y aceites de tejeduría. Las fibras de cabello se sometieron a la misma preparación. Se ensayaron dos métodos:

Extracción con diclorometano (CH_2Cl_2)

Se realizó la extracción con CH_2Cl_2 en un Soxhlet realizándose siete sifonadas. Se dejó secar la muestra a temperatura ambiente y a continuación se realizó un aclarado de 10 min en etanol. Por último se realizó un aclarado con abundante agua permutada y se dejó secar a temperatura ambiente.

Lavado con tensioactivo

Se realizó en la lavadora Wascator FOM71 (programa 69), utilizando un tensioactivo no iónico (Cadetram 9M) a concentración de 2 g/l y relación de baño (Rb) 1/30 a 25°C

durante 10 min. A continuación se realizó un aclarado con agua corriente durante 3 min. Se llevó a cabo un segundo lavado a concentración de tensioactivo de 1,5 g/l y Rb 1/30 a 25°C durante 5 min. Se realizó un aclarado con agua corriente durante 5 min., y por último se aclaró con abundante agua permutada y se escurrió por foulardado a 3 bar y 3 m/min, dejando secar a temperatura ambiente.

Las varas de Poliamida 6, utilizadas para la determinación del ángulo de contacto, fueron lavadas por extracción con benceno y acetona en un Soxhlet, realizándose 7 sifonadas en cada caso según un método interno del laboratorio.

3.2.2. Plasma directo

El reactor de plasma de radiofrecuencia que se describe a continuación (*Fig. 3.8.*) ha sido diseñado y construido por el Departamento de Física Óptica y Aplicada de la Universidad de Barcelona (Bertran 1994).

Está fabricado a base de acero inoxidable, y contiene una cámara de reacción en la que se genera el plasma. El reactor va acoplado a un equipo de bombas (bomba primaria y bomba turbomolecular) diseñadas para llevar a cabo alto vacío, así como a las entradas de gases, a los instrumentos de medida de presión adecuados, y al suministro de potencia eléctrica de radiofrecuencia.

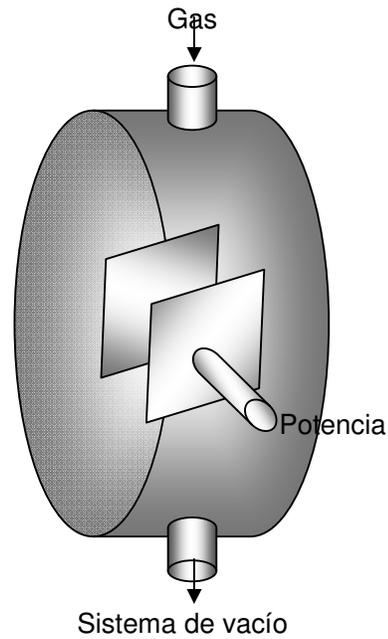


Figura 3.8. Diseño esquemático de la cámara de reacción de plasma.

La cámara de reacción comprende dos electrodos simétricos, paralelos (400 cm^2 de área), separados una distancia de 9 cm y cuatro paredes de confinamiento (Viera 1999). Las muestras se colocaron de forma equidistante entre dichos electrodos. Ello permite que las muestras se encuentren en contacto directo con el plasma. Los tratamientos se realizaron a presión constante de 100 Pa y se varió la potencia, el tipo de gas generador del plasma y el tiempo de tratamiento.

3.2.3. Post-descarga de plasma

El reactor de plasma de post-descarga que se describe a continuación ha sido construido y diseñado en el Centre de Physique des Plasmas et leurs Applications de Toulouse.

Está compuesto por un cilindro de pyrex de 15 cm de diámetro interno (d.i.) y 20 cm de altura, separado 70 cm de la fuente de generación del plasma por un tubo de cuarzo de 5 mm (d.i.), como se muestra en la *figura 3.8*. El tubo de descarga se encuentra sellado a un tubo en codo de 15 mm (d.i.) que está a su vez conectado al reactor de post-descarga. Las descargas se generan por una fuente de microondas de 2,45 GHz. El flujo de gas se fijó a $1 \text{ l}_n\text{min}^{-1}$ y la presión a 533 Pa. Se estudiaron distintos tiempos de tratamiento y distintas potencias. Se trabajó con este diseño en codo del reactor, y a 60 W de potencia (si no se especifica lo contrario) para evitar la incidencia directa de rayos UV procedentes del plasma sobre la muestra, detectada durante la optimización de la experiencia.

Las muestras se colgaron verticalmente en el centro del reactor. Este dispositivo (*fig. 3.9*) permite tratar las muestras en la post-descarga lejana del plasma.

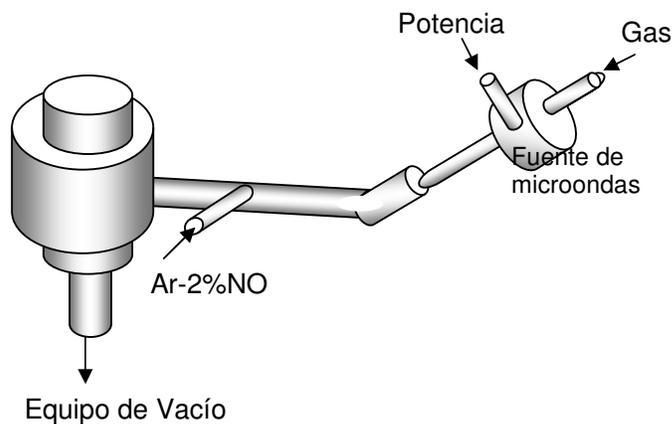


Figura 3.9. Diseño esquemático del montaje del reactor de post-descarga

Trabajos previos (no publicados) de modelización y simulación numérica de la distribución espacial de átomos de oxígeno en el reactor de post-descarga han mostrado que este dispositivo permite una buena homogeneidad de especies en el reactor de post-descarga.

3.2.4. Tratamientos de apresto y acabado industrial

Los tratamientos de apresto y acabado industrial se llevaron a cabo en tejidos de punto de lana y lambswool teñidos en la empresa Pulligan S.A.

Los tratamientos aplicados, solos o en combinación fueron:

- Lavado previo de los tejidos teñidos, con tensioactivo no iónico (Cadetram 9M) en las mismas condiciones descritas en el apartado 3.2.1.

- Suavizado industrial: con el suavizante Onyxan al 8% s.p.f., a pH = 6, Rb = 1/30 y 30 °C durante 10 min en una barca de palas, seguido de un aclarado con agua durante 6 min y secado en secadora industrial.
- Inencogible industrial: aplicación del apresto en los tejidos de lana en condiciones específicas de la empresa.

3.2.5. Tratamientos con polisiloxanos

Los tratamientos de suavizado se realizaron, en tejido de punto de lana crudo, en las condiciones recomendadas por la empresa suministradora Rudolf Ibérica S.A., utilizando la mínima concentración de suavizante recomendada.

Los tratamientos con RA y RI se realizaron por agotamiento, ajustando la solución de suavizante a pH=5,25 con ácido acético, a una concentración del 1% spf y Rb=1/20, durante 20 min a 40°C. Posteriormente las muestras se escurrieron por foulardado (3bar y 3m/min) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Los tratamientos con RS se llevaron a cabo por foulardado, a una concentración del 1% spf y con un liquor pick-up del 80% y posteriormente las muestras fueron secadas a 110°C durante 10 min.

Los tratamientos con RY y RE se realizaron también por foulardado, al 8% spf y 3% spf respectivamente, obteniéndose

una impregnación del 80%. Posteriormente las muestras fueron secadas a 110°C durante 10 min, polimerizadas a 145°C durante 2 minutos y, únicamente las tratadas con RE, fueron además polimerizadas 1 min a 160°C.

3.2.6. Tratamientos con cloruros de ácido

Los cloruros de alcanoílo reaccionan con el agua, a menudo violentamente, produciendo los correspondientes ácidos y cloruro de hidrógeno en una reacción de adición-eliminación (Vollhardt 1996), y por ello los tratamientos con cloruros de ácido se han realizado en medio no acuoso y atmósfera inerte de nitrógeno.

Las muestras se trataron por agotamiento durante 5 min, utilizando disoluciones de concentración 0,1M de cloruro de hexanoílo, cloruro de decanoílo o cloruro de hexadecanoílo en hexano a $R_b=1/20$ y realizando un primer escurrido manual. A ello siguió un aclarado en hexano durante 2 min con agitación vigorosa, foulardado (3bar y 3m/min), y un último aclarado en hexano durante 1 min seguido de foulardado (3bar y 3m/min). Las muestras se dejaron secar al aire.

3.2.7. Aplicación de quitosano

Los tejidos de lana y lambswool fueron tratados según un método interno del laboratorio por agotamiento con una solución de quitosano (disuelto en ácido acético al 0,4%) al

0,1% spf, a $R_b = 1/20$ durante 15 min a 25°C. Tras el tratamiento las muestras fueron foulardadas a 3 m/min y 3 bar.

Se investigó la aplicación de quitosano en tejidos de microfibra de PA6 no tratados. Para comprobar la presencia de quitosano en el tejido se realizaron tinturas con Acid Red 27, mediante las cuales se constató la dificultad de conseguir una deposición uniforme del biopolímero. El método que produjo mejores resultados y que se utilizó en este trabajo consistió en tratar los tejidos de PA6 por foulardado-secado, con impregnación durante 4 min a $R_b = 1/20$ y concentración de 1,25 g/l de quitosano y foulardado por ambas caras a 3 m/min y 3 bar. Por último, para mejorar la fijación del biopolímero sobre la fibra las muestras se secaron en horizontal en estufa con circulación de aire a 130°C durante 5 min.

3.2.8. Acondicionamiento y almacenamiento de las muestras

Tras los distintos tratamientos, y previamente al análisis, las muestras fueron almacenadas en atmósfera acondicionada (21°C y humedad relativa del 65%) durante un mínimo de 24 h, excepto tras los tratamientos con plasma o post-descarga en que las muestras fueron post-tratadas o analizadas lo antes posible tras el tratamiento.

En los estudios de envejecimiento, las muestras fueron almacenadas en la oscuridad, en el laboratorio para simular condiciones de almacenamiento industriales.

3.3. TÉCNICAS

3.3.1. Ensayo de la gota

La humectabilidad de los tejidos ha sido evaluada como el tiempo necesario para que un tejido absorba una gota de agua depositada en su superficie, de acuerdo con el ensayo de la gota (AATCC Test Method 39-1980). Los resultados que se presentan son el promedio de un mínimo de 5 medidas.

3.3.2. Tensiometría

Las medidas de tensión superficial de los líquidos de mojado utilizados se han realizado con un tensiómetro Krüss Processor Tensiometer K20.

Las medidas del ángulo de contacto por la técnica de Wilhelmy se han llevado a cabo con un tensiómetro (electrobalanza) Sigma 70 (KSV Instruments).

Se evaluó la hidrofília de fibras individuales a partir de la determinación del ángulo de contacto por el método de la balanza de Wilhelmy. En lugar de fibras de lana, se utilizaron fibras de cabello sometidas al mismo tratamiento que las muestras de lana, de acuerdo con estudios anteriores (Molina 2001, Molina 2002a). Los ángulos de contacto se calcularon a partir de las medidas de fuerza de mojado obtenidas según el método de la balanza de Wilhelmy, descrito en la Introducción.

3.3.3. Colorimetría

Para evaluar el grado de blanco (CIE Ganz 82) y el K/S de las muestras en crudo y tras los distintos tratamientos, se realizaron medidas de reflectancia en un espectrofotómetro Color-Eye 3000, con el iluminante D₆₅ y el observador 10°. En cada caso los valores de K/S que se presentan corresponden a la longitud de onda máxima (λ_{\max}) de cada tintura: $\lambda_{\max}^{\text{Granate}}=540\text{nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Gris}}=360\text{nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Marrón}}=360\text{nm}$ y $\lambda_{\max}^{\text{Azul Marino}}=580\text{nm}$.

El grado de blanco CIE Ganz fue determinado según la norma UNE-EN ISO 105-J02, y depende de las tres dimensiones del espacio de color como sigue:

$$W = Y + 800 (0,3138 - x) + 1700 (0,3310 - y) \quad [3.1]$$

El K/S es el cociente entre el coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S) para una medida de reflectancia. El valor de K/S se puede obtener aplicando la ecuación de Kubelka-Munk:

$$K/S = \frac{(1-\beta)^2}{2\beta} \quad [3.2]$$

donde β es la remisión (%R), expresada en tanto por uno.

3.3.4. Determinación de la resistencia al encogimiento

El ensayo de resistencia al encogimiento se realizó de acuerdo con la normativa Woolmark Test Method n°31, en una lavadora Wascator modelo FOM 71, y se realizaron 3 ciclos de lavado con el programa 5A. Se considera que un tejido es apto para el lavado a máquina si el encogimiento tras 2 ciclos de lavado 5A es igual o inferior al 8% (Rakowski 1995).

3.3.5. Determinación de la solidez al lavado de tejidos teñidos

La solidez al lavado de los tejidos se determinó de acuerdo con el IWS Test Method 193. El cambio de color (K/S o grado de blanco) de los tejidos, así como el manchado de los tejidos testigo de lana y algodón se midió utilizando una escala de descarga calibrada con el espectrofotómetro Color-Eye 3000.

3.3.6. Evaluación sensorial del tacto

Se realizó la evaluación del tacto de las muestras, mediante (n-1) panelistas no expertos, siendo n el número de muestras a evaluar. Se solicitó a los panelistas que clasificaran los tejidos en orden creciente de suavidad.

3.3.7. Microscopía óptica

La dirección de escama de las fibras de cabello se determinó por observación con un microscopio óptico de campo claro Leica modelo Reichert Polyvar 2 acoplado a un ordenador para la adquisición de las imágenes.

3.3.8. Microscopía electrónica de barrido

Las observaciones de Microscopía Electrónica de Barrido se realizaron en dos dispositivos diferentes.

Las microfotografías se realizaron tras el correspondiente recubrimiento de los tejidos con Au-Pd utilizando un equipo BAL-TEC SCD Sputter Coater, y la observación se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610 (UPC).

Las microfotografías de los tejidos de PA6 se realizaron tras recubrirlas con oro utilizando un equipo Sputtering Polaron XC500, y la observación se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500 con presión variable en modo de detección de electrones secundarios (CSIC).

3.3.9. Espectroscopia de emisión óptica

Para poder estudiar los fenómenos luminiscentes de la post-descarga se ha utilizado la espectroscopia de emisión óptica, con un equipo Jobin-Yvon compuesto por un monocromador

270 M, un detector ultravioleta de tipo matriz CCD (Camera Coupled Device) de 1024 sobre 256 pixels y una fibra óptica, de silicio fundido de 200 μm de diámetro y 1 m de largo que permite captar los fotones. La recogida y análisis de datos se realiza gracias al software Spectra-max para windows de Jobin-Yvon.

En la técnica de valoración quimioluminiscente (descrita en 1.5) se utiliza como agente valorante monóxido de nitrógeno (NO). Por su alta toxicidad se utiliza en una mezcla con argón Ar-2%NO, siendo el argón inerte en la reacción de valoración.

3.3.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Las modificaciones químicas producidas en la superficie (5-10 nm) de los tejidos de lana y de poliamida 6 por la post-descarga de plasma se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Se utilizó un espectrómetro ESCA-LAB MKII (VG scientific LTD), con un ánodo de magnesio como fuente de emisión de rayos X (Mg $K\alpha= 1253,6$ keV), aplicando una potencia de generador de 300 W. Los espectros se obtuvieron con monocromador y ángulo de detección de cero grados, trabajando a un vacío residual de 10^{-6} Pa. Los espectros se adquirieron y analizaron con el programa Spectrum NT.

Se obtuvieron espectros generales en el rango de 1-600 eV, y de alta resolución para los picos representativos en las fibras

queratínicas C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} y S_{2p} , y para las fibras de poliamida 6 C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} . A fin de evitar un posible daño sobre la superficie de las fibras debido a la radiación incidente los espectros se obtuvieron con un tiempo de adquisición de 3 minutos en el modo de alta resolución y de no más de 10 minutos en los espectros generales.

Debido a que lana y poliamida son materiales aislantes, en los espectros de XPS se tuvo en cuenta el desplazamiento de los picos debido al efecto de carga superficial. Para ello se asumió que el pico C_{1s} se encuentra a 285,0 eV (Brack 1999).

3.3.11. Análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido

Las entalpías de fusión (ΔH_m) de los sustratos de PA6 se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer DSC7 que opera por el método de potencia compensada. Las condiciones operatorias fueron las siguientes:

Temperatura inicial: 50 °C

Temperatura final: 250 °C

Velocidad de calentamiento: 20 °C/min

Gas de purga: Nitrógeno (2 kg/cm²)

De los termogramas resultantes, normalizados al peso de la muestra, se determinó la temperatura de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a esta fusión. La entalpía de fusión y la cristalinidad están directamente relacionadas por la expresión $\Delta H_m/\Delta H_m^0$, donde ΔH_m es la variación de entalpía de fusión de

un determinado sustrato y ΔH_m^0 la de un cristal perfecto. Dado que en la PA6 coexisten diferentes formas cristalinas, el valor de ΔH_m ha sido considerado como parámetro de la cristalinidad global (Gacén 2005).

3.3.12. Tintura de poliamida 6

Calibración del colorante Acid Red 27 ($\lambda_{max}=520nm$): Se realizó una recta de calibrado de la absorbancia (Abs) del colorante a distintas concentraciones, a partir de la cual se estableció una recta con la que podremos determinar la concentración residual de colorante en el baño de tintura a partir de la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

$$\text{Abs} = 0,0199 + 0,0367 x , \quad R^2 = 0,9994$$

Estudios preliminares mostraron que las condiciones óptimas de tintura en este caso consisten en realizar la tintura a pH 4,6 y a concentración de colorante Acid Red 27 al 1,6 % spf.

4.1. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS CONFERIDAS POR EL PLASMA A LANA

4.1.1. Plasma directo

4.1.1.1. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados con plasma

Estudios anteriores (Molina 2002b) sobre las propiedades de mojado de fibras de lana, han demostrado que dada la dificultad experimental que presenta la medida del ángulo de contacto en fibras individuales de lana a causa de su finura y rizado, las fibras de cabello con mayor rigidez constituyen un modelo adecuado para dicho tipo de estudio. Ambos tipos de fibras, lana y cabello, presentan ciclos de histéresis de mojado muy similares debido a la semejante composición química superficial de sus epicutículas.

En dichos estudios las fibras y tejidos fueron extraídos con diclorometano (CH_2Cl_2) para eliminar ensimajes y aceites de tejeduría. Esto presenta el inconveniente de alejarse del mundo industrial, en que se trabaja con lana lavada con tensioactivos. Por primera vez se ha estudiado sistemáticamente la influencia de utilizar uno u otro método de lavado de los cabellos sobre los resultados del ángulo de contacto de fibras queratínicas individuales.

Efecto del tipo de preparación de las fibras queratínicas sobre el ángulo de contacto

En la *figura 4.1*. se muestran los ciclos de histéresis de fibras no tratadas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo no iónico, que son normales independientemente del tipo de lavado a que hayan sido sometidas, de forma que presentan diferente tensión de adhesión (F/p) de retroceso en función de la dirección de escama (en dirección punta-raíz F/p de retroceso es mayor).

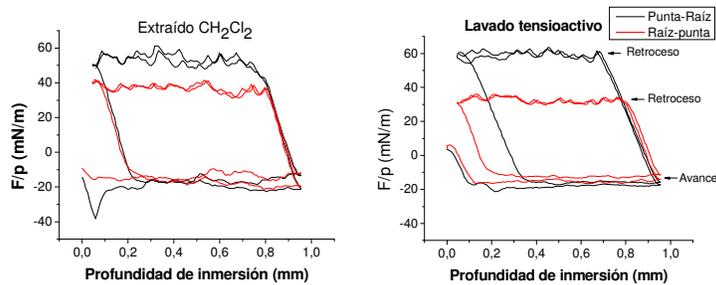


Fig. 4.1. Ciclos de histéresis de mojado de fibras queratínicas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo en las dos direcciones de escama

Ello está de acuerdo con los resultados de Kamath (Kamath 1977, Kamath 1978) que atribuyen dicho comportamiento a la diferencia de hidrofilia entre el dorsal y el frontal de las escamas de las fibras de cabello (*Fig. 4.2*). Tales diferencias se deberían a que el frontal se ve sometido a mayor daño mecánico, lo

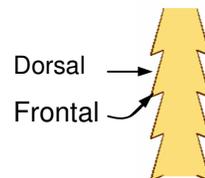


Fig. 4.2. Esquema de la cutícula de una fibra queratínica

que puede dejar expuesto parte del material hidrófilo de debajo de la epicutícula.

Ambas muestras presentan una diferencia de unos 3° en el ángulo de contacto de avance entre el primer y el segundo ciclo de mojado, que podría atribuirse a reorientación de grupos y/o disolución de material hidrófilo en el agua (líquido de mojado).

En la *tabla 4.1* se muestran los valores de ángulo de contacto obtenidos en fibras queratínicas no tratadas, extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo no iónico. Todos los resultados de ángulo de contacto de este trabajo son el promedio de la medida de 8-10 fibras (con un nivel de significación del 95%).

Tabla 4.1. Ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) de fibras queratínicas no tratadas sometidas a los dos tipos de preparación en función de la dirección de escama.

		θ_{adv} ($^\circ$)	θ_{rec} ($^\circ$) Raíz-Punta	θ_{rec} ($^\circ$) Punta-raíz
1^{r} ciclo	Extracción CH_2Cl_2	$112,2 \pm 5,6$	$55,8 \pm 7,7$	$29,6 \pm 24,5$
	Lavado tensioactivo	$102,8 \pm 1,6$	$69,7 \pm 13,3$	$30,1 \pm 5,8$
2^{o} ciclo	Extracción CH_2Cl_2	$109,3 \pm 4,2$	$54,9 \pm 7,9$	$28,1 \pm 23,2$
	Lavado tensioactivo	$100,6 \pm 2,3$	$70,2 \pm 15,1$	$26,1 \pm 8,8$

Ambos tipos de muestra presentan valores del ángulo de contacto de avance por encima de 90° , y por tanto son hidrofóbicas, confirmando resultados anteriores (Molina 2001) relativos a fibras queratínicas no tratadas. Sin embargo, llama la atención el valor ligeramente elevado de 112° de las fibras

extraídas con CH_2Cl_2 , que es algo mayor que el obtenido previamente para fibras queratínicas no tratadas y extraídas con CH_2Cl_2 , aunque dicha diferencia podría ser atribuible a las variaciones derivadas del hecho de utilizar fibras procedentes de sujetos diferentes. Por otra parte, el ángulo de contacto de las lavadas con tensioactivo (103°) corresponde a valores de grupos etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), consistente con el modelo de la envoltura de la cutícula de la lana de Zahn et al. (Zahn 1994) en que los ácidos grasos de la monocapa lipídica están doblados hacia el interior (ver *Introducción, figura 1.3*). La ligera diferencia de hidrofília entre las fibras extraídas y las lavadas con tensioactivo podría atribuirse a la presencia residual de trazas de tensioactivo en la superficie.

Influencia del tiempo de tratamiento con plasma de H_2O en el ángulo de contacto de fibras con distintos tipos de preparación

En la *figura 4.3* se representan los ciclos de histéresis de fibras queratínicas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo y posteriormente tratadas con plasma de baja temperatura, utilizando vapor de agua como gas generador del plasma.

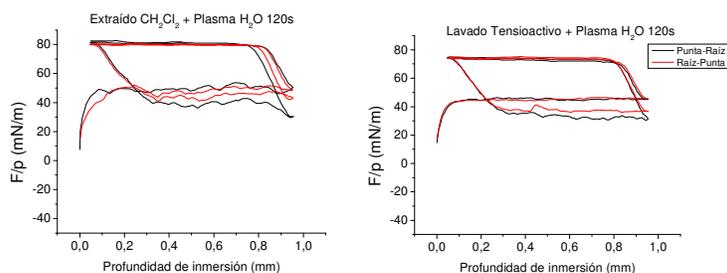


Fig. 4.3. Ciclos de histéresis de fibras queratínicas tratadas con plasma de H_2O 120 s, en las dos direcciones de escama.

En la tabla siguiente (*tabla 4.2*) se presentan los resultados de ángulo de contacto de fibras en el primer y segundo ciclo a tres tiempos de tratamiento con plasma (40 s, 120 s y 300 s).

Tabla 4.2. Valores del ángulo de contacto de avance en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del tipo de lavado de las muestras

Muestra	t_{plasma} (s)	θ_{adv} 1^{er} ciclo (°)	θ_{adv} 2^o ciclo (°)
Extracción CH₂Cl₂ + 40s		54,7 ± 6,3	65,2 ± 7,2
Extracción CH₂Cl₂ + 120s		51,4 ± 3,3	60,2 ± 3,9
Extracción CH₂Cl₂ + 300s		44,4 ± 8,4	41,0 ± 6,8
Lavado tensioactivo + 40s		53,8 ± 3,0	57,0 ± 5,6
Lavado tensioactivo + 120s		50,7 ± 2,7	61,5 ± 3,2
Lavado tensioactivo + 300s		57,9 ± 9,6	60,3 ± 8,3

Independientemente del tipo lavado previo efectuado, los tratamientos con plasma, incluso a tiempos cortos de 40 s reducen significativamente y a valores muy próximos, el ángulo de contacto, desde 103° hasta 54°. Otros estudios (Molina 2002b) han atribuido este incremento de hidrofilia a la oxidación total o parcial de la monocapa lipídica y a la generación de nuevos grupos superficiales. A tiempos de tratamiento cortos prevalece la funcionalización de la monocapa sobre su eliminación, y un incremento del tiempo de tratamiento aumentaría este último efecto (Molina 2003).

Un incremento del tiempo de tratamiento con plasma de vapor de agua tiende a reducir progresivamente el ángulo de contacto

de avance, como ocurre también en tratamientos con plasma de otros gases (Molina 2001).

El tratamiento con plasma produce una uniformización química de la superficie de las fibras (*fig. 4.3*), que se ve reflejada en tensiones de adhesión (F/p) de retroceso idénticas para las dos direcciones de inmersión de las fibras (y por tanto ángulos de contacto de retroceso equivalentes). Como hemos constatado previamente, en fibras queratínicas no tratadas, tensiones de adhesión diferentes reflejan diferencias de hidrofília entre dorsal y frontal de escama, por lo que podemos interpretar los resultados en la *figura 4.3* como indicación de la acción homogeneizante del plasma (el dorsal y el frontal de las escamas tienen, tras el plasma, idéntica hidrofília).

Evolución del ángulo de contacto de fibras queratínicas tratadas con plasma

Estudios previos (Morra 1988, Molina 2002b, Molina 2003) mostraron que la hidrofília de fibras poliméricas tratadas con plasma disminuía progresivamente con el tiempo por rotación de grupos, por oxidación de los grupos menos estables o también en función de las condiciones de almacenaje (Nakamatsu 1999), en un proceso conocido como envejecimiento. Los resultados que siguen (*Tabla 4.3*) confirman tal tendencia, observándose un ligero incremento del ángulo de contacto de las fibras tratadas con plasma de vapor de agua en función del tiempo de almacenamiento en

atmósfera acondicionada (21°C y 65% H.R.), independientemente del tipo de lavado previo.

El envejecimiento se atribuye a la rotación de grupos de la superficie hacia el interior de la fibra, así como a la oxidación de las especies menos estables formadas en la superficie. Se trata de un proceso superficial y por ello es de interés el estudio de tal fenómeno mediante el ángulo de contacto.

Tabla 4.3. Evolución del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas extraídas con CH₂Cl₂ o lavadas con tensioactivo no iónico y tratadas con plasma, en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma.

Muestra + t _{plasma} (s)	θ _{adv} 1 ^{er} ciclo (°)				
	t _{almacenamiento}	1 día	4 días	9 días	23 días
CH₂Cl₂ + 120s		51,4±3,3	54,8±7,1	55,6±6,2	58,1±4,0
CH₂Cl₂ + 300s		44,4±8,4	39,1±2,7	43,1±4,5	49,7±4,6
Tensioactivo + 40s		53,8±3,0	58,3±3,7	54,1±5,5	78,3±10,2
Tensioactivo+ 120s		50,7±2,7	51,0±6,4	55,1±2,9	63,3±9,6
Tensioactivo+ 300s		57,9±9,6	56,6±4,2	50,6±2,1	56,7±4,1

A destacar que, mientras que las fibras tratadas menor tiempo tienden a envejecer más de prisa, las tratadas a tiempos largos de 300 s conservan el ángulo de contacto de avance prácticamente estable con el tiempo.

Cabe pensar que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma, la longitud de las cadenas hidrocarbonadas de la monocapa lipídica disminuye, como consecuencia de un proceso de oxidación en el que se

generarían compuestos volátiles (CO_2). Ello puede provocar la reducción en la movilidad de las cadenas con grupos hidrófilos, dificultando su orientación hacia el interior de la fibra, lo que se ha representado esquemáticamente en la *figura 4.4*.

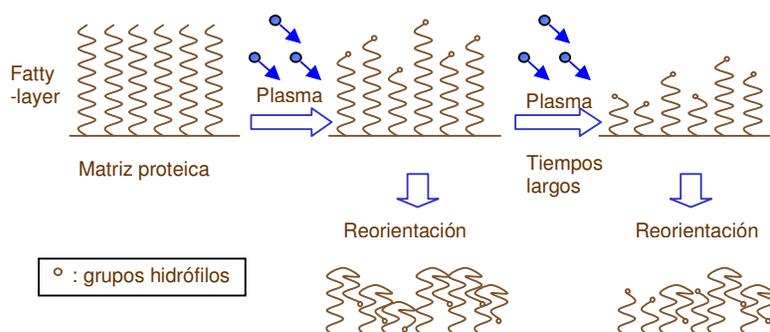


Fig. 4.4. Esquema representativo de la acción del tratamiento con plasma sobre la monocapa lipídica (situada en la epicutícula de las fibras queratínicas) así como la posterior reorientación de los grupos hidrófilos hacia el interior de la fibra en contacto con el aire.

Asimismo, al envejecimiento experimentado por las fibras podrían contribuir otras causas, como reacciones que tengan lugar cuando las fibras tratadas con plasma estén en contacto con el aire.

Humectabilidad en tejidos de lana y lambswool

Como se detalla en el apartado siguiente (4.1.1.3), se estudiaron tejidos de lana granate y lambswool azul marino en vistas a la optimización de las condiciones del tratamiento con plasma.

Los tejidos de lana y lambswool teñidos y tratados con plasma son hidrófilos, mostrando tiempos de mojado (registrados mediante el ensayo de la gota) entre 0-1 s en todas las condiciones estudiadas, mientras que tanto la lana como el lambswool no tratados son altamente hidrófobos, con tiempos de mojado superiores a varias horas. Únicamente los tejidos tratados durante 10 s o 40 s presentan mojado irregular a lo largo y ancho de la superficie del tejido, con zonas de buena mojabilidad y otras altamente hidrófobas, por lo que se ha considerado que dichos tiempos de tratamiento con plasma son excesivamente cortos para obtener un tratamiento uniforme.

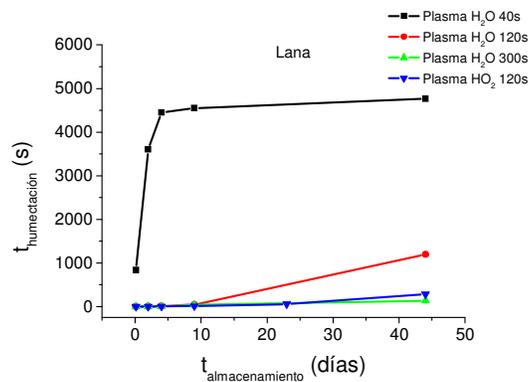
Estos resultados confirman las medidas de ángulo de contacto presentadas en el apartado 4.1.1.1. en que se ha registrado una reducción del ángulo de contacto desde 103° en las fibras no tratadas hasta 50° y 45° para fibras tratadas con plasma de vapor de agua durante 2 y 5 min, respectivamente. El ensayo de la gota proporciona una confirmación rápida y eficaz respecto a la efectividad y uniformidad del tratamiento con plasma.

En la *tabla 4.4* se muestran algunos valores seleccionados, obtenidos mediante el ensayo de la gota, de tejidos de lana granate y lambswool azul marino tratados con plasma en distintas condiciones.

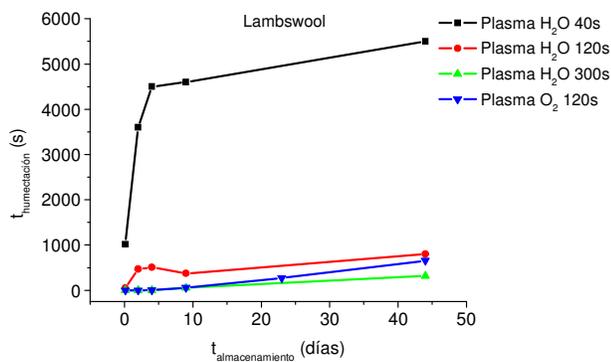
Tabla 4.4. Tiempo de humectación de muestras de lana y lambswool tratadas con plasma de H_2O u O_2 a 100 W de potencia y a distintos tiempos.

	$t_{\text{humectación en Lana (s)}}$			$t_{\text{humectación Lambswool (s)}}$		
	40 s	120 s	300 s	40 s	120 s	300 s
H_2O	838 ± 570	1 ± 0	0 ± 0	1018 ± 986	45 ± 35	0 ± 0
O_2	--	0 ± 0	0 ± 0	--	0 ± 0	0 ± 0
NT		∞		∞		

La evolución del tiempo de humectación con el tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma (*fig. 4.5*) refleja el proceso de envejecimiento de la superficie. Tanto los tejidos de lana como los de lambswool muestran un comportamiento de envejecimiento similar, puesto que los tiempos de humectación aumentan con el tiempo de almacenamiento. Sin embargo, los tejidos tratados únicamente durante 40 s con plasma muestran envejecimiento rápido, mientras que los tratados durante 120 s o 300 s evolucionan más lentamente. Ello confirma las observaciones realizadas mediante ángulo de contacto en el apartado 4.1.1.1.



(a)



(b)

Fig. 4.5. Evolución del tiempo de humectación de tejidos de (a) lana y (b) lamswool en función del tiempo de almacenamiento transcurrido tras el tratamiento con plasma.

4.1.1.2. Encogimiento de tejidos de lana con distinto tipo de preparación

Tal como se muestra en la *figura 4.6*, la preparación de los tejidos de punto de lana (por extracción con CH_2Cl_2 o por lavado con tensioactivo) no afecta a los valores de encogimiento de los tejidos no tratados.

Cuando los tejidos han sido tratados con plasma de H_2O durante 120 s se observa una importante reducción del encogimiento hasta valores cercanos al 10% en el segundo ciclo de lavado. Dicha mejora en el encogimiento se ha atribuido a los cambios químicos y morfológicos producidos en la superficie de la fibra (Molina 2003) por el plasma. El plasma de vapor de agua imparte resistencia al encogimiento a los tejidos

de lana similar a la obtenida mediante tratamiento con nitrógeno o aire en el mismo reactor de RF (Molina 2002).

El tipo de lavado tampoco produce muy pequeñas diferencias en los tejidos tratados con plasma, puesto que los lavados con tensioactivo tienden a encoger un poco más que los extraídos con CH_2Cl_2 .

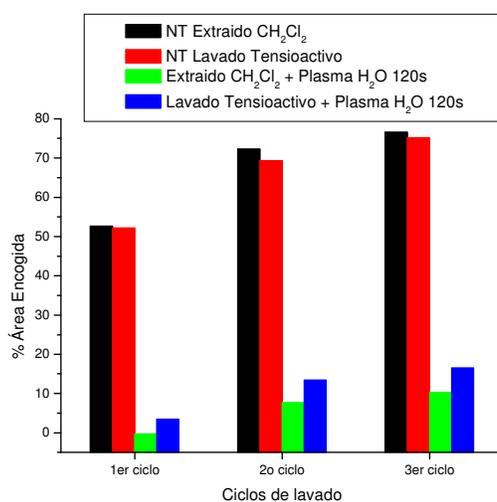


Fig. 4.6. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana no tratados y tratados con plasma de H_2O 120 s con distintos tipos de lavado, en función del ciclo de lavado en Wascator.

Los resultados de ángulo de contacto y encogimiento al lavado presentados (apartados 4.1.1.1. y 4.1.1.2) permiten asumir que es viable utilizar tejidos preparados mediante lavado con tensioactivo, y por ello, los resultados que se presentan a continuación corresponden a fibras y tejidos preparados de este modo.

4.1.1.3. Propiedades de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma

En estudios anteriores se analizaron los efectos del tratamiento con plasma sobre tejidos de lana en crudo, sin observar cambios destacables en el grado de blanco (Molina 2002a), mostrando importantes mejoras en el encogimiento (Molina 2002, Molina 2003), e incrementos en la velocidad de tintura posterior (Wakida 1998), en función de las características del plasma aplicado.

Sin embargo, hasta el momento no se han realizado estudios sistemáticos con respecto a los efectos del plasma sobre tejidos teñidos.

Las condiciones de tintura facilitan la humectabilidad del tejido para incrementar la accesibilidad del colorante ácido o premetalizado a la fibra. Sin embargo, una vez finalizada la tintura y aclarada y neutralizada la fibra, la superficie recupera en gran parte su estado inicial de hidrofobicidad, de forma que los efectos de superficie producidos por el plasma deberían ser totalmente comparables tanto si la lana ha sido previamente teñida como si no.

A continuación se relacionan los cambios de color, encogimiento y solidez al lavado de tejidos de lana granate y lambswool azul marino tratados con plasma. Se seleccionaron dichos colores por su intensidad y relativamente baja solidez que pueden permitir observar, en su caso, diferencias más

acusadas que si se tratara de tejidos con colores más sólidos de por sí.

En vistas a encontrar las condiciones de tratamiento óptimas se estudiaron tiempos de tratamiento de 10 s, 40 s, 120 s y 300 s, a potencias variables de 50 W, 100 W y 150 W, utilizando plasma de vapor de agua como gas de plasma. Los tratamientos con plasma de oxígeno estudiados fueron de 10 s, 120 s y 300 s de tiempo, a una potencia incidente de 100 W.

Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S

Los valores de K/S de los tejidos de lana granate y de lambswool azul marino tras el tratamiento con plasma son muy similares a los de sus homólogos no tratados, tal como se muestra en la *Tabla 4.5*, y no se apreciaron diferencias visuales entre los mismos.

Tabla 4.5. Valores K/S de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma de vapor de agua o de oxígeno a distintos tiempos y potencias.

	K/S _{λmax} Wool			K/S _{λmax} Lambswool		
	40 s	120 s	300 s	40 s	120 s	300 s
50 W H₂O	34,40	34,08	34,47	39,01	40,06	38,85
100 W H₂O	34,85	33,61	33,54	39,56	39,33	39,17
100 W O₂	--	35,40	34,5	--	37,10	39,66
150 W H₂O	33,73	33,78	33,36	39,07	39,56	39,66
NT		34,85			39,66	

Otros estudios llevados a cabo con tratamientos de plasma más agresivos (Ryu 1991) mostraron que la formación de cráteres jugaba un papel importante en el incremento de la profundidad de color. Como se detalla en el apartado siguiente 4.1.1.4., mediante microscopía electrónica de barrido se observa que en las condiciones estudiadas no se han provocado cambios importantes en la superficie, excepto un ligero incremento de la rugosidad mediante la formación de microcráteres, de diámetro excesivamente pequeño ($<10^{-2}$ μm) tras 300 s de plasma de H_2O , como para producir cambios de color. Ello confirma las observaciones realizadas por Hirano (Hirano 1984), que indicó que microcráteres de 0,1 a 1 μm de diámetro, que corresponden a la longitud de onda del visible, son efectivos para modificar la profundidad de color de la fibra de poliéster.

Resistencia al encogimiento

En las *figuras 4.7 y 4.8* se presentan los resultados de encogimiento, en porcentaje de área encogida de tejidos de lana y de lambswool, respectivamente, en relación a los ciclos de lavado 5A.

Se confirma la importante reducción del área encogida de los tejidos de lana tratados con plasma. Los tratamientos de plasma que consiguen conferir mayor resistencia al encogimiento en el segundo ciclo de lavado son los de vapor de agua durante 120 s a 100 W o 150 W, o vapor de agua u

oxígeno durante 300 s a 100 W, que además mantienen estable su área encogida en el tercer ciclo de lavado.

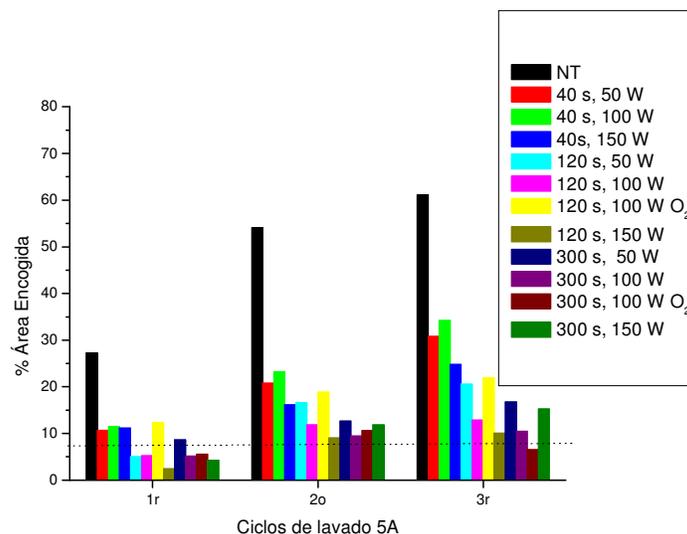


Figura 4.7. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana tratados con plasma en distintas condiciones de tiempo, potencia y tipo de gas (H_2O u O_2) en el 1^{er}, 2^o y 3^{er} ciclo de lavado en Wascator.

El efecto de anti-encogimiento inducido por el tratamiento con plasma en los tejidos de lana teñidos, es equivalente al obtenido en tejidos de lana en crudo (ver 4.1.1.2), y se atribuye a cambios en su superficie, como la formación de nuevos grupos hidrófilos, la eliminación parcial de ácidos grasos enlazados covalentemente a la superficie y el efecto de ablación (Molina 2003, Erra 1999, Zuchairah 1995). Mientras que los dos primeros contribuyen al incremento de las propiedades de mojado, el último podría producir una reducción en el coeficiente de fricción direccional de las fibras y, por

tanto, una disminución de la tendencia natural de la lana a encoger (Molina 2002b), lo que estudiaremos en el apartado siguiente.

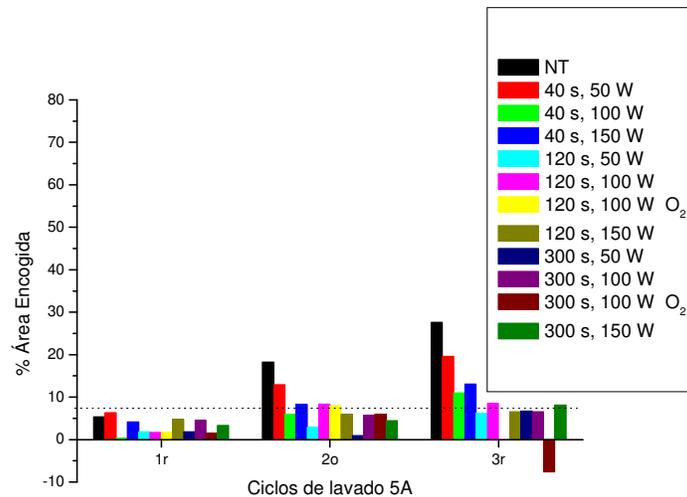


Figura 4.8. Porcentaje de área encogida de tejidos de lambswool tratados con plasma en distintas condiciones de tiempo, potencia y tipo de gas (H_2O u O_2) en el 1^{er}, 2^o y 3^{er} ciclo de lavado en Wascator.

Los tejidos de lambswool azul marino no tratados presentan valores de encogimiento muy inferiores a los de lana, debido a la presencia de poliamida 6 en la composición del hilo. De todos modos, todos los tratamientos con plasma consiguen reducir el encogimiento de los tejidos de lambswool, y la mayor parte de las condiciones ensayadas producirían tejidos de lambswool aptos para el lavado a máquina (% de área encogida igual o inferior al 8% durante el segundo ciclo de lavado) (Erra 1999).

A continuación (fig. 4.9) se representa el porcentaje del área encogida en el segundo ciclo de lavado de las muestras de lana y lambswool tratadas con plasma de H₂O en función del tiempo de tratamiento y de la potencia de plasma.

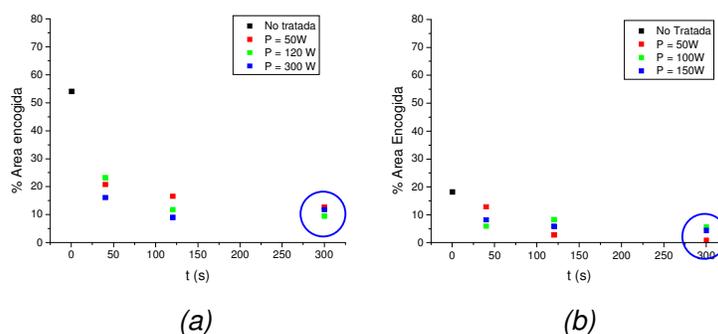


Fig. 4.9. Porcentaje de área encogida de los tejidos de lana (a) y de lambswool (b) tratados con plasma de H₂O a distinta potencia, en función del tiempo de tratamiento con plasma tras dos ciclos de lavado.

Se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma disminuye la influencia de la potencia aplicada en el encogimiento de tejidos de lana o de lambswool.

Solidez del color al lavado

Por otra parte, se ha evaluado si el tratamiento con plasma afecta a la solidez al lavado de los tejidos teñidos, tanto de lana granate como de lambswool azul marino (tablas 4.6 y 4.7).

Tabla 4.6. Solidez al lavado de tejidos de lana granate tratados con plasma (a 100 W de potencia) frente a dos tejidos testigo de algodón y de lana.

Solidez al lavado de tejidos de lana			
	<i>Algodón</i>	<i>Lana</i>	<i>K/S</i>
NT	4	4	34,03
40s, Plasma H₂O	4-5	4-5	32,78
120s, Plasma H₂O	3-4	4-5	32,06
120s, Plasma O₂	4-5	4-5	32,06
300s, Plasma H₂O	4	4-5	30,70

Tabla 4.7. Solidez al lavado de tejidos de lambswool azul marino tratados con plasma (a 100 W de potencia) frente a dos tejidos testigo de algodón y de lana.

Solidez al lavado de tejidos de lambswool			
	<i>Algodón</i>	<i>Lana</i>	<i>K/S</i>
NT	5	4-5	36,45
40s, Plasma H₂O	5	5	33,78
120s, Plasma H₂O	5	5	32,01
120s, Plasma O₂	5	5	37,10
300s, Plasma H₂O	5	5	35,16

El plasma de vapor de agua produce un ligero incremento de la solidez al lavado tanto en lana como en lambswool, puesto que la descarga sobre los tejidos testigo de algodón y lana es menor (y por tanto, índice mayor en una escala del 1 al 5) que cuando la muestra no está tratada con plasma. Ello podría atribuirse a una posible reticulación de cadenas poliméricas en la superficie de la fibra de lana por acción del plasma, que limitaría la desorción de colorante desde el interior de la fibra.

Estos resultados fundamentan mantener la línea de desarrollo de nuevos procesos industriales de acabado sobre lana:

Lavado-blanqueo → Tintura → Plasma → Acabado

Variaciones del tacto

Tras los tratamientos con plasma se observó un empeoramiento del tacto de los tejidos, que aparecían más ásperos y rígidos. Tanto más, cuanto más largo el tiempo de tratamiento con plasma. Ello podría atribuirse a la modificación química de la superficie, a la reducción de longitud de cadena o a la eliminación de la monocapa lipídica de la superficie de la lana, puesto que la desaparición de tal componente graso podría justificar la sensación de mayor aspereza, así como también la generación de microcráteres o rugosidades superficiales.

4.1.1.4. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en fibras de lana

La microscopía electrónica de barrido (SEM) puede utilizarse como herramienta para el estudio de los efectos topográficos del plasma sobre la lana. La uniformidad de los tratamientos de superficie tiene un papel importante en su eficacia, por lo que deben controlarse los efectos topográficos para evitar el dañado de las fibras y conseguir los efectos deseados (Erra 2003).

A partir de las microfotografías SEM (*fig. 4.10 a y b*) de un tejido de lana merino no tratado, se puede determinar que el diámetro de las fibras se encuentra alrededor de 18-22 μm . Se distinguen claramente las células cuticulares (escamas) de la superficie, superponiéndose unas sobre otras y mostrando el estado normal de la superficie de las fibras de lana NT. La ampliación de la imagen muestra que las escamas son planas, por lo que la única rugosidad importante procede de la superposición de las mismas.

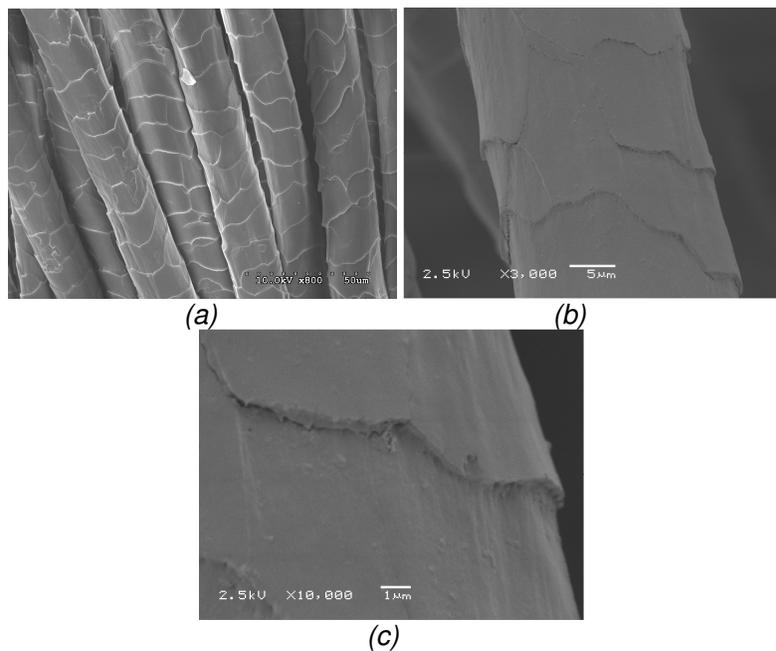


Fig. 4.10. Microfotografías de fibras de lana no tratadas a (a) 800 aumentos, (b) 3000 aumentos y (c) 10000 aumentos.

Aparentemente, el plasma de vapor de agua produce, hasta 120s de tratamiento, limpieza de la superficie con respecto a la lana no tratada y únicamente se observa la presencia de

algunas estrías suaves en la cutícula. A pesar de no observarse cambios topográficos, en el apartado 4.1.1.1 se ha comprobado la gran diferencia de hidrofília producida con mínimos tiempos de tratamiento (*fig. 4.11*), lo que es indicativo de la eficiencia del tratamiento en cuanto a la modificación superficial química y su benignidad en cuanto a la modificación de las propiedades mecánicas de la lana. Tratamientos más largos, de 300 s (*fig. 4.12*), generan microcráteres (de diámetro inferior a $10^{-2} \mu\text{m}$) en toda la superficie de las escamas, lo que por tanto, revierte en un incremento de la superficie específica de las fibras.

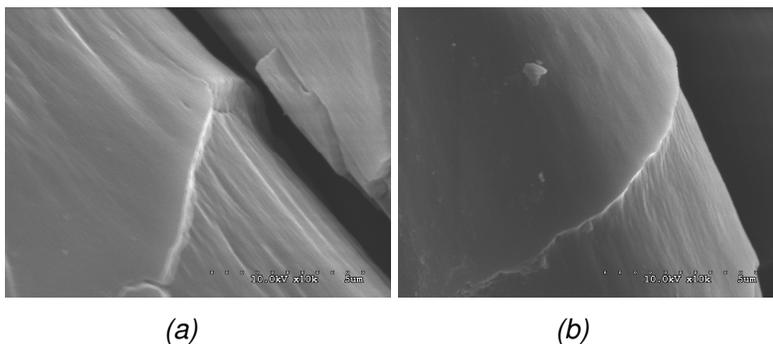


Fig. 4.11. Fibras de lana tratadas con plasma de vapor de agua durante (a) 40 s y (b) 120 s a 10000 aumentos.

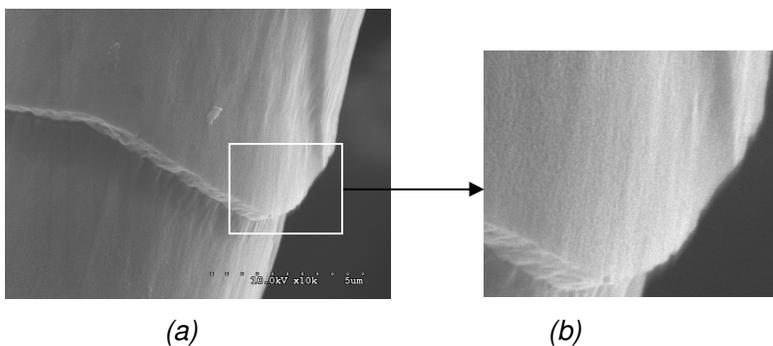


Fig. 4.12. Fibras de lana tras 300 s de tratamiento con plasma de H₂O (a) a 10000 aumentos y (b) detalle de la anterior.

Las imágenes de SEM revelan el carácter más agresivo del plasma de oxígeno, desde el punto de vista de la ablación (eliminación de material) a tiempos de tratamiento cortos.

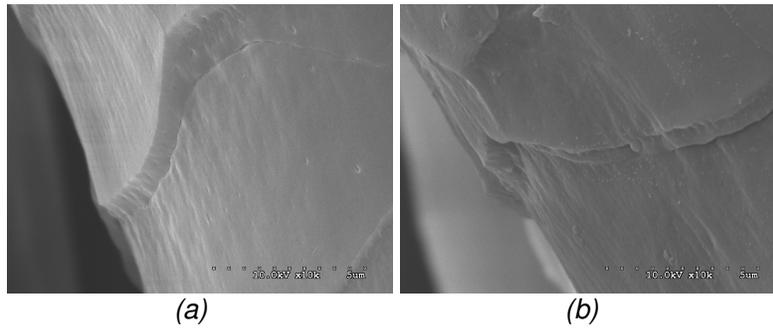


Fig. 4.13. Microfotografías a 10000 aumentos de fibras de lana tratadas con plasma de oxígeno durante (a) 40 s y (b) y 120 s.

En la *figura 4.13*, la superficie de la lana tratada con plasma de oxígeno muestra estrías muy suaves, similares a las observadas en los tratamientos de plasma de vapor de agua, aunque con la presencia añadida de algunos microcráteres en la cutícula.

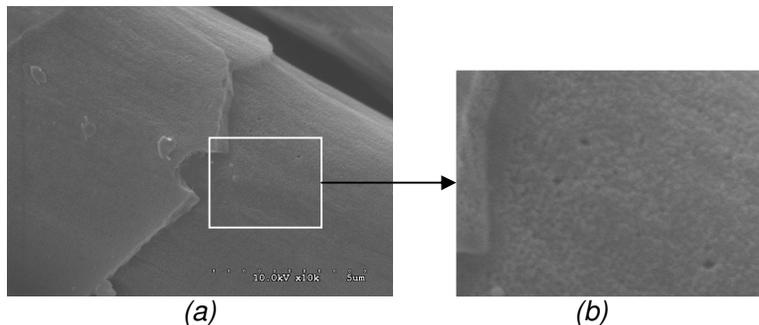


Fig.4.14. Fibras de lana tratadas con plasma de oxígeno durante 300 s a (a) 10000 aumentos y (b) ampliación de la anterior.

Tiempos de tratamiento largos, de 300 s (*fig. 4.14 a y b*) muestran un incremento de la rugosidad por la presencia de microcráteres (de 0,025-0,075 μm) distribuidos uniformemente en toda la superficie.

Investigaciones con otros gases mostraron (Molina 2005) que en las condiciones estudiadas, tratamientos con plasma de RF de N_2 de hasta 600 s no modifican la morfología de la cutícula de la lana, aunque sí su química superficial (por estar el plasma contaminado con vapor de H_2O). En tratamientos con plasma de aire a tiempos inferiores a 60 s (y 100 W) no se observan cambios en la morfología de la superficie, aunque a 200 W de potencia y 120 s se observa la aparición incipiente de microcráteres en la superficie. Al igual que con el plasma de N_2 , de acuerdo con los resultados de ángulo de contacto, la formación de grupos hidrófilos en la superficie tiene lugar ya a tiempos muy cortos de tratamiento con plasma (Molina 2002b).

En el presente apartado se ha constatado el incremento de hidrofília producido por el plasma de H_2O en fibras queratínicas, y el envejecimiento que experimenta la hidrofília con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma. Se ha evidenciado la importante reducción del encogimiento de tejidos de punto de lana obtenida mediante el tratamiento con plasma de H_2O y se ha comprobado que la influencia del tipo de preparación (extracción o lavado) es mínima tanto en los resultados de ángulo de contacto como de encogimiento. Por ello, a lo largo

de todo este trabajo de tesis se trabajará con fibras queratínicas y tejidos de lana lavados con tensioactivo.

Se ha estudiado el efecto del plasma sobre tejidos de lana y lambswool previamente teñidos, observándose que el plasma no afecta al color de las muestras, mejora ligeramente los valores de solidez al lavado y produce tejidos de lana con buenos valores de encogimiento y de lambswool con valores de encogimiento aptos para el lavado a máquina.

Mediante SEM se ha constatado que en determinadas condiciones el plasma no altera la topografía superficial de las fibras, mientras que en condiciones más agresivas incrementa el área específica de las muestras por generación de microcráteres uniformemente distribuidos en la superficie de la fibra.

4.1.2. Post-descarga del plasma

A continuación se presentan los resultados obtenidos al tratar tejidos de lana mediante post-descarga de plasma. Como se ha detallado en la Introducción, hasta el momento, los estudios aplicados a materiales textiles se han centrado exclusivamente en tratamientos de plasma directo. Por tanto, el estudio de la viabilidad del tratamiento de materiales textiles en la post-descarga del plasma que se presenta a continuación constituye una aportación novedosa de esta tesis.

El objetivo de esta parte del trabajo consiste en determinar si una post-descarga (PD) lejana de plasma, y por tanto, si únicamente las especies estables y metaestables generadas por el plasma son efectivas en la modificación de la superficie de la lana, y si dichas modificaciones son eficientes en la consecución de un tejido de lana resistente al encogimiento.

4.1.2.1. Estudio de las especies activas de la post-descarga del plasma

Especies presentes en la cámara post-descarga

Mediante Espectroscopia de Emisión Óptica (OES) se pudo registrar el espectro completo de una post-descarga de N_2 , tomado en la cámara de reacción donde se realizaron los tratamientos de fibras y tejidos.

En el estudio (Villegier 2004) de una descarga directa de plasma de nitrógeno puro se consideran los niveles de excitación vibracional del estado fundamental de la molécula de $N_2(X^1\Sigma_b^+, v)$, los distintos estados electrónicos N_2 y los átomos de nitrógeno N. Los átomos de nitrógeno N se crean en el plasma, por disociación de las moléculas de nitrógeno que se encuentran al más alto nivel de excitación vibracional así como por colisiones electrónicas.

En el transporte de especies desde la zona de generación del plasma (o “gap” del plasma) hasta la post-descarga lejana en que realizamos el tratamiento de las muestras, desaparecen la mayor parte de las especies metaestables, por lo que se considera (Villegier 2004) que las especies presentes en la cámara de reacción son los estados vibracionales excitados del $N_2(X, V)$, los átomos N (4S) y las moléculas de N_2 en estado fundamental. La recombinación de estas especies permite la emisión del primer sistema positivo (*fig. 4.15*):



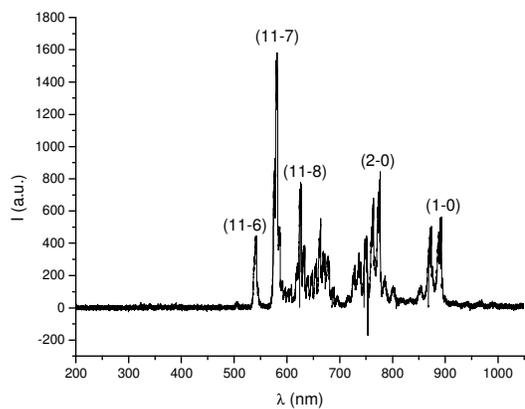


Fig. 4.15. Espectro general de emisión óptica de una post-descarga de plasma de N_2 (primer sistema positivo del N_2 ($B, v' - A, v''$)) (a 300 W de potencia, flujo de 1Sl/min y presión de 219 Pa).

La desexcitación radiativa del primer sistema positivo (reacción [4.2]) emite una luminiscencia amarillo-anaranjada característica de la post-descarga lejana de N_2 (*fig. 4.15*).

En la *figura 4.16* se han ampliado algunas zonas del espectro general (*fig. 4.15*) y se han identificado los picos correspondientes a las transiciones más destacables que caracterizan el primer sistema positivo del N_2 . Se observa claramente un pico a 580 nm que caracteriza la reacción de recombinación de $N+N$ (Merel 1998).

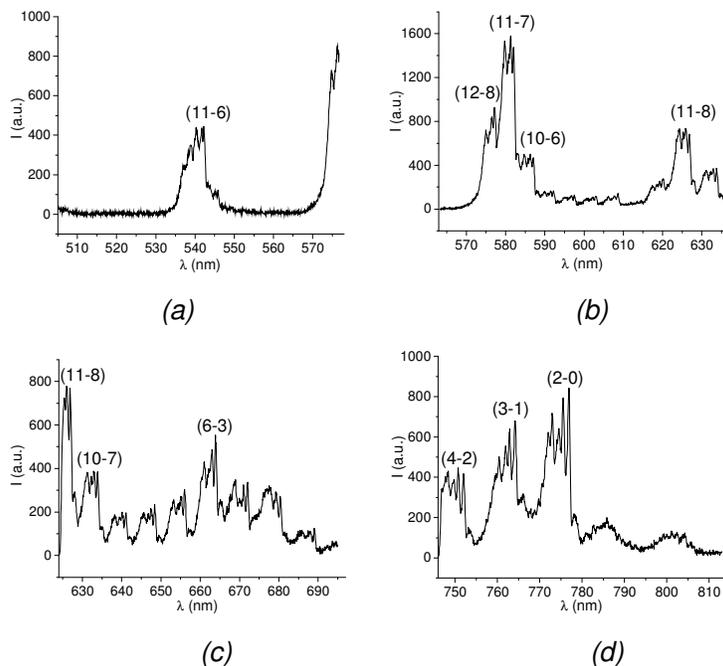


Fig. 4.16. Espectro detallado de la post-descarga lejana de N_2 (primer sistema positivo de N_2 ($B, v' - A, v''$)).

Cabe mencionar que en el caso de mezclas de gases N_2-O_2 , en la cámara de reacción, además de las especies descritas anteriormente para una post-descarga de N_2 , se encuentran presentes las moléculas de O_2 , el estado radiativo $NO(B)$ (que emite a 320nm), las moléculas de NO y los átomos de O (Ricard 2003).

Los espectros de emisión en descargas de plasma directo de argón se caracterizan por una banda a 842,5 nm (correspondiente a la transición $2p_8 \rightarrow 1s_4$), mientras que los de $Ar-O_2$ además se caracterizan por la banda de emisión del O a

844,7 nm (correspondiente a la transición $3p \ ^3P \rightarrow 3s \ ^3S$) (Czerwiec 1998).

Sin embargo, aunque en el presente trabajo hemos estudiado también post-descargas de Ar-O₂ y O₂ puro, el hecho de que las especies derivadas del O₂ y presentes en la post-descarga no sean emisoras de radiación luminosa, no ha permitido registrar los espectros correspondientes a dichas descargas.

Temperatura del gas del plasma y de la post-descarga

La temperatura del gas se evaluó mediante OES según un método descrito previamente (Ricard 2002). A partir de los espectros rotacionales del primer sistema positivo del N₂ se ha podido calcular la temperatura rotacional del N₂, que es equivalente a la temperatura del gas. Los espectros se registraron en las condiciones en que se han llevado a cabo la mayor parte de tratamientos de fibras y tejidos que se desgranar en los próximos apartados (60 W, 1 Sl/min, 533 Pa). La determinación de la temperatura del gas se realizó en dos zonas: en el “gap” del plasma (*fig. 4.17*) y en la cámara de reacción (*fig. 4.18*) en que se tratan muestras en post-descarga.

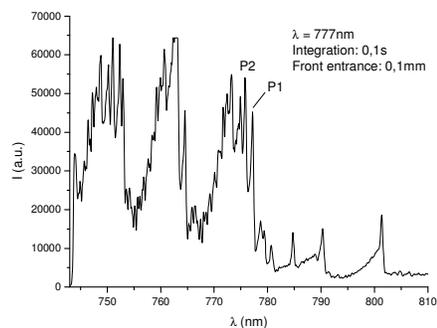


Fig. 4.17. Espectro rotacional de la primera banda positiva del N_2 ($B, 2-A, 0$) en el "gap" del plasma de N_2 .

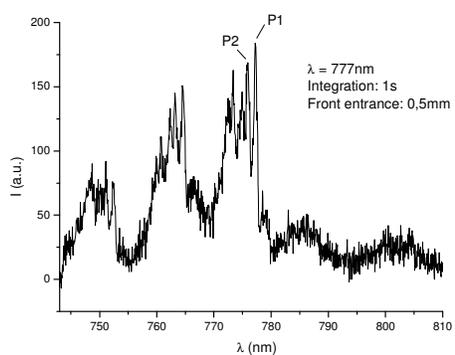


Fig. 4.18. Espectro rotacional de la primera banda positiva del N_2 ($B, 2-A, 0$) en la post-descarga del N_2 .

En las figuras 4.17 y 4.18 se pueden observar los espectros rotacionales del N_2 . La temperatura rotacional (T_R) puede determinarse a partir del coeficiente obtenido al hacer la relación de intensidades entre los picos P1 y P2 que está directamente relacionado con la temperatura rotacional del N_2 (fig. 4.19) (Ricard 2002).

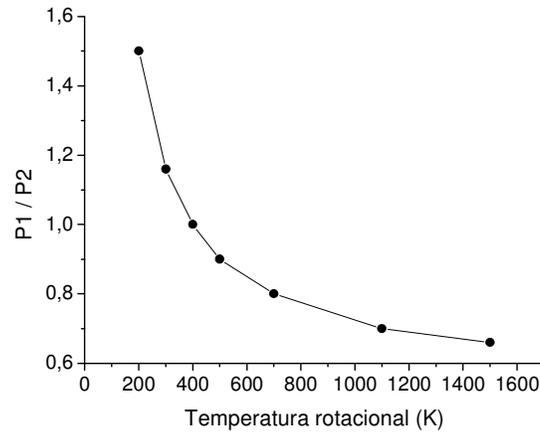


Fig. 4.19. Variación de la relación de intensidades de picos $P1/P2$ con respecto a la temperatura rotacional del N_2 (adaptado de Ricard 2002).

Ello permitió calcular la temperatura en el “gap” del plasma que corresponde a 700 K ($P1/P2 = 0,8$), mientras que en la post-descarga la temperatura desciende a 320 K ($P1/P2 = 1,1$), confirmando que la post-descarga en se tratarán los tejidos se encuentra a bajas temperaturas.

No fue posible registrar la temperatura del gas en el caso de post-descargas generadas a partir de mezclas N_2 -23% O_2 (tipo aire) dado que la intensidad de los picos correspondientes al O_2 en el gap del plasma y la presencia de ruido de fondo (por la muy débil emisión) en la post-descarga enmascaró las bandas rotacionales del N_2 necesarias para llevar a cabo la determinación. Sin embargo, podemos asumir que en post-

descargas de otros gases la cámara de reacción se encuentra a temperaturas similares a la determinada en este apartado.

Densidad de especies activas

Para evaluar la densidad de átomos de O y N en una post-descarga de plasma de N₂, O₂ o sus mezclas (N₂-O₂ y Ar-O₂), se utilizó la técnica de valoración quimioluminiscente (descrita en el apartado 1.5), mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica.

Para ello, se utiliza una mezcla de gases de Ar-2%NO, en que NO es el agente valorante (Ricard 2001, Ricard 2004, Ricard 2003, Vasina 2004) que se va añadiendo al medio en cantidades crecientes.

De forma concisa, empezando con una post-descarga de N₂ en la que se introduce NO progresivamente (*fig. 4.19*), se puede determinar la densidad de átomos de N midiendo el punto de extinción entre la emisión de las bandas de NO β (color azul) – reacción [1.9] - y el continuo de NO₂^{*} (color verde) – reacción [1.11]. En este punto de extinción los flujos de N y de NO son iguales en cantidad y la densidad de N atómico ([N]) se deduce a partir de los flujos (Q) de NO y N₂.

$$\frac{Q(N_2)}{Q(N)} = \frac{[N_2]}{[N]} \quad [4.3]$$

Después del punto de extinción la intensidad de NO_2^* aumenta linealmente con el NO añadido con una pendiente r_1 de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$I = -64,65 + 0,517 Q_{\text{ArNO}} \quad [4.4]$$

Estas tres situaciones se reflejan en la *figura 4.19*, correspondiente a la emisión de las distintas especies en la post-descarga de N_2 aplicada (a 60 W, 1 Sl/min, 533 Pa), que ha sido registrada a $\lambda = 570 \text{ nm}$ y $\lambda = 320 \text{ nm}$.

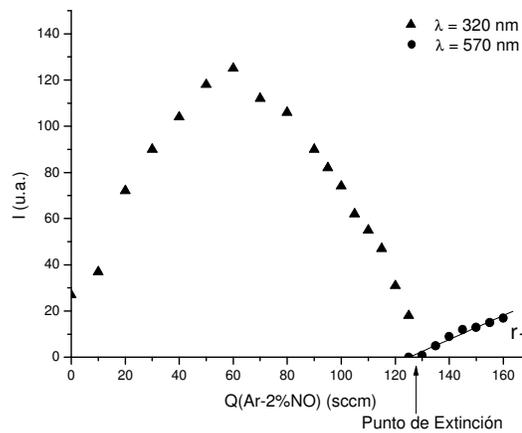


Fig. 4.20. Intensidad de emisión de la post-descarga de N_2 (a $\lambda = 570 \text{ nm}$ y 320 nm) en función del flujo de Ar-2\%NO añadido.

Con los datos obtenidos, es posible calcular $[\text{N}]$ en las condiciones de trabajo (*Tabla 4.8*). Por otra parte, en la *figura 4.20* se observa que para $Q_{\text{ArNO}} = 0$ la intensidad no es cero, lo que indica la posible presencia de impurezas de oxígeno en la post-descarga. Por extrapolación de la función parabólica

correspondiente a la intensidad a 320 nm (Vasina 2004) se puede determinar la densidad de impurezas de O presentes en el reactor (*Tabla 4.9*).

Como también queremos estudiar tratamientos realizados con post-descargas de O₂ en las mismas condiciones experimentales e interesa conocer la densidad de O atómico presente en la post-descarga, el N₂ se reemplaza por O₂. Los átomos de O reaccionan con el NO introducido para producir NO₂^{*} – reacción [1.10] – que al desexcitarse emite radiación a 570 nm con una variación de la intensidad de pendiente r₂ (*fig. 4.21*):

$$I = 3,28 + 2,12 Q_{ArNO} \quad [4.5]$$

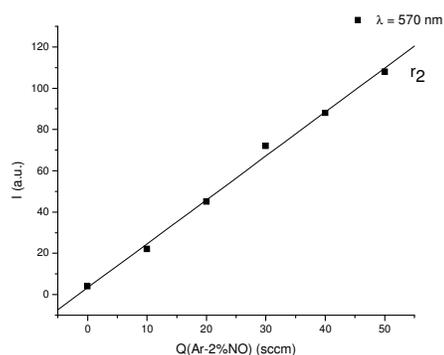


Fig. 4.21. Intensidad de emisión de la post-descarga de O₂ (a $\lambda = 320$ nm), en función del Ar-2%NO añadido.

La densidad de O atómico viene dada por la ecuación:

$$[O] = [N] \frac{r_2}{r_1} \quad [4.6]$$

En la *tabla 4.8* se presentan los resultados en densidad de N y O en las distintas post-descargas que se aplicarán a los tejidos y cuyos efectos se describen en los apartados siguientes.

Tabla 4.8. Densidad de N y O atómicos en post-descargas de N₂ y O₂.

Post-descarga	[N] (átomos.cm ⁻³)	[O] (átomos.cm ⁻³)
N ₂	3,2 10 ¹⁴	1,7 10 ¹³ (impurezas)
O ₂	--	2,4 10 ¹⁵

Hemos determinado, por tanto, que a iguales condiciones experimentales de presión, potencia y flujo de gas, una post-descarga de O₂ genera una densidad de especies activas (O) un orden de magnitud superior a la post-descarga de N₂, que en nuestro caso, además de contener N como especie activa, contiene impurezas de O que también se han podido cuantificar.

Aunque se hicieron las medidas para determinar la densidad de O y N en la mezcla N₂-23%O₂, que también se utilizó en el tratamiento de tejidos, las características complejas de la emisión registrada hace que la interpretación de los resultados presente algunas dificultades aún pendientes de resolución.

En las mismas condiciones experimentales se estudió la densidad de O presente en post-descargas de plasmas generados con mezclas de Ar-x%O₂ en distintos porcentajes y a dos potencias de trabajo distintas (60 W y 100 W).

En la *figura 4.22* se presentan, a modo de ejemplo, las rectas de intensidad obtenidas al añadir NO al medio, en post-descargas de mezclas de Ar-O₂ en distintos porcentajes y a 60 W de potencia incidente. En ella se observan las variaciones correspondientes a los distintos porcentajes de O₂.

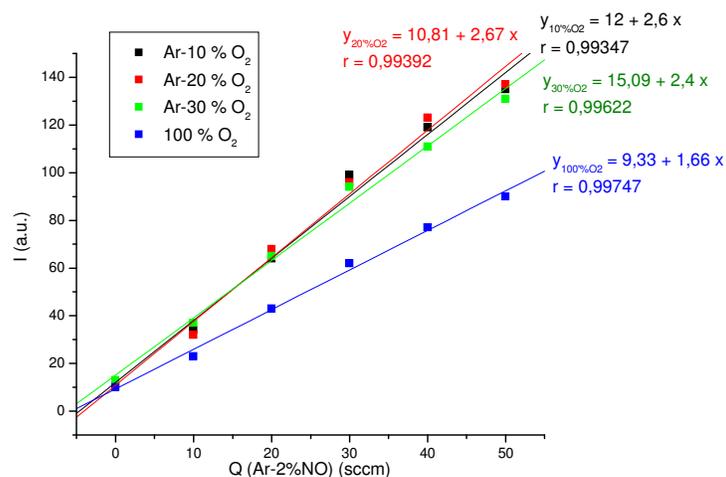


Fig. 4.22. Intensidad de emisión de la post-descarga de mezclas Ar- $X\%O_2$ (a $\lambda = 320\text{nm}$), en función del Ar-2%NO añadido a 60 W de potencia.

A partir de la pendiente de las rectas obtenidas en la *figura 4.22* (r_2) se puede calcular la densidad de O monoatómico presente en la post-descarga (*tabla 4.9*), como se ha descrito anteriormente.

Tabla 4.9. Densidad de O atómico en las distintas post-descargas aplicadas.

Post-descarga	[O] (átomos.cm ⁻³)	
	60W	100W
Ar-10%O ₂	2,92.10 ¹⁵	3,58.10 ¹⁵
Ar-20%O ₂	3,01.10 ¹⁵	3,82.10 ¹⁵
Ar-30%O ₂	2,70.10 ¹⁵	3,40.10 ¹⁵
100%O ₂	1,86.10 ¹⁵	2,39.10 ¹⁵

Se observa un máximo de densidad de O monoatómico a ambas potencias en la mezcla Ar-20%O₂, y además se observa que para cada uno de los porcentajes de O₂, a 100 W la densidad de O monoatómico es superior. Por ello se decidió estudiar el efecto de variar la potencia en mezclas de Ar-10%O₂ (fig. 4.23).

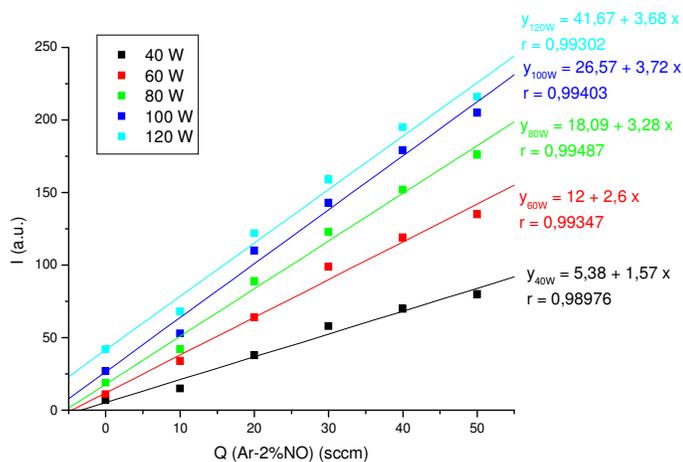


Fig. 4.23. Intensidad de emisión de la post-descarga de Ar-10%O₂ (a $\lambda = 320\text{nm}$), en función del Ar-2%NO añadido a distintas potencias.

A partir de dichos resultados se calculó la densidad de O atómico reflejado en la *tabla 4.10*, en que se observa que el incremento de potencia produce un aumento progresivo en la densidad de O tendiéndose a estabilizar a potencias altas. Ello se explica teniendo en cuenta que mayor potencia aplicada será capaz de disociar mayor número de moléculas de O₂ en el plasma.

Tabla 4.10. Densidad de O atómico en las distintas post-descargas aplicadas.

Potencia (W)	[O] (átomos.cm ⁻³)
40	1,77.10 ¹⁵
60	2,92.10 ¹⁵
80	3,69.10 ¹⁵
100	4,18.10 ¹⁵
120	4,14.10 ¹⁵

Los resultados obtenidos revelan que en post-descargas de Ar-10%O₂, la densidad de átomos de O aumenta con la potencia aplicada siguiendo una función polinómica de segundo orden.

Mediante OES, se pudo medir la densidad de especies monoatómicas activas en el tratamiento de nuestros tejidos, puesto que, en la cámara de reacción donde se llevan a cabo los tratamientos, situada en la post-descarga lejana se encuentran presentes únicamente, las especies del gas diatómico (en N₂ y O₂) y los átomos de N y O, que constituyen las especies activas que interaccionaran con las muestras.

4.1.2.2. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados en la post-descarga

Se trataron fibras queratínicas en la cámara de post-descarga del plasma (a 60 W, 1 Sl/min, 533 Pa) utilizando como gases generadores del plasma N_2 , O_2 , N_2 -23% O_2 , Ar o Ar-10% O_2 . Se ensayaron tiempos de tratamiento de 60, 120, 300 y 900 segundos.

Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas

La medida del ángulo de contacto de fibras queratínicas (*tabla 4.11*) revela que en el primer ciclo de mojado, fibras queratínicas tratadas en post-descarga de N_2 durante únicamente 120 s, muestran una disminución importante (de 26°) en el valor del ángulo de contacto con respecto a fibras no tratadas (apartado 4.1.1.1), acentuándose dicha diferencia al aumentar el tiempo de tratamiento.

Tratamientos en post-descarga de N_2 -23% O_2 (mezcla tipo aire), da lugar a fibras con ángulos de contacto similares a las tratadas con N_2 , mientras que los tratamientos con O_2 generan superficies más hidrófilas, que muestran reducción progresiva del ángulo de contacto en función del aumento en el tiempo de tratamiento hasta valores de unos 35° al cabo de 900 s.

Tras 120 s de tratamiento de post-descarga de Ar se produce un incremento de la hidrofilia similar al de tiempos equivalentes de N_2 , aunque en este caso, parece que tiempos superiores no

aumentan la hidrofília. En principio, las post-descargas de Ar no son activas, puesto que en la post-descarga únicamente existe Ar en estado fundamental, por lo que no tiene efectos ni de funcionalización ni de ablación de superficies (Czerwiec 1998). Por ello, podríamos atribuir la reducción del ángulo de contacto registrada a la presencia de impurezas en el medio.

En cambio, tratamientos con la mezcla Ar-10%O₂ producen reducciones en el ángulo de contacto equivalentes a las encontradas para los tratamientos con O₂ puro. Ello se explica teniendo en cuenta la densidad de átomos de oxígeno [O] (determinada en el apartado anterior 4.1.2.1), que es prácticamente igual en ambos tipos de post-descargas. Ello apoya la hipótesis de que la especie activa para modificar la hidrofília de la superficie de la fibra de lana es el oxígeno monoatómico (O).

El incremento de hidrofília registrado podría indicar que mediante el tratamiento en post-descarga se pueden haber formado grupos hidrófilos en la superficie y/o haberse eliminado total o parcialmente la monocapa lipídica de la epicutícula de la lana, hecho que investigaremos en mayor profundidad mediante XPS (ver 4.1.2.4).

En la mayor parte de muestras se observa un ligero incremento del ángulo de contacto en el segundo ciclo de mojado de las fibras, que se podría atribuir a la disolución de material hidrófilo débilmente enlazado a la superficie en el líquido de mojado (agua), que por lo tanto haría aumentar ligeramente la

hidrofobicidad de la superficie, como se ha visto en otros polímeros (Bradley 1997).

Tabla 4.11. Ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) en el primer y segundo ciclo de inmersión de fibras queratínicas tratadas en PD de N_2 , N_2 -23% O_2 , O_2 , Ar o Ar-10% O_2 en función del tiempo de tratamiento.

Gas	$t_{post-descarga}$ (s)	θ_{adv} 1 ^{er} ciclo (°)	θ_{adv} 2 ^o ciclo (°)
No tratado	0	102,8 ± 1,6	100,6 ± 2,3
N_2	120	76,9 ± 5,2	78,6 ± 5,5
	300	67,7 ± 3,4	72,1 ± 4,9
	900	60,7 ± 7,6	63,2 ± 7,2
N_2-23%O_2	120	74,1 ± 5,1	77,8 ± 5,8
	300	69,6 ± 8,8	71,9 ± 7,2
O_2	120	61,9 ± 3,5	73,6 ± 3,2
	300	58,2 ± 12,4	66,4 ± 16,5
	900	35,2 ± 7,4	28,3 ± 2,2
Ar	120	76,3 ± 8,1	74,8 ± 9,1
	300	78,7 ± 3,8	78,7 ± 3,2
Ar-10%O_2	120	68,9 ± 4,3	76,5 ± 9,3
	300	55,3 ± 6,3	59,4 ± 4,9

Al igual que en los tratamientos con plasma directo, la post-descarga del plasma produce un incremento de la hidrofília de las fibras queratínicas, así como la uniformización química de la superficie que se traduce en igual tensión de adhesión de retroceso en las dos direcciones de escama con cualquiera de los tratamientos en post-descarga (como se mostró en *fig. 4.1*).

En el caso de tratamientos con N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 , se observa que el ángulo de contacto tiende a disminuir en función del porcentaje de O_2 en la mezcla de gases, en los tratamientos de 120 s (fig. 4.24) y 300 s.

Ello es lógico si asumimos que el O_2 tiene un papel primordial en la generación de O activo, y por tanto en la creación de grupos hidrófilos y en la eliminación de la monocapa lipídica por ablación, mucho más que el N_2 y por tanto, cuanto más O_2 , más hidrófilo.

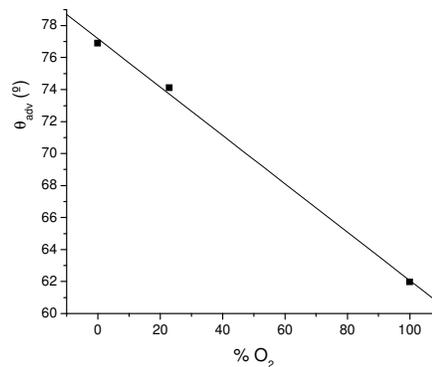


Fig. 4.24. Efecto del porcentaje de O_2 en tratamientos con N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 sobre el ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas tratadas 120 s en post-descarga.

Estudios previos (Molina 2002a, Jovic 2002) mostraron que un tratamiento de plasma directo de N_2 durante 120 s producía una disminución de unos 58° en el ángulo de contacto de fibras queratínicas, y por tanto, un importante aumento en la mojabilidad de las mismas. En nuestro caso hemos registrado una disminución de 42° tras un tratamiento de 900 s en post-

descarga de N₂. Por tanto, se demuestra que las post-descargas de plasma son eficientes para producir superficies de lana hidrófilas, aunque se requieren tiempos de tratamiento más largos que con el plasma directo para conseguir valores similares de hidrofilia.

Por primera vez se ha constatado la eficiencia de una post-descarga en la modificación superficial de fibras queratínicas.

Humectabilidad en tejidos de lana

Inmediatamente después de los tratamientos en post-descarga se llevó a cabo el ensayo de la gota, que reveló que todos los tejidos tratados en post-descarga presentaban propiedades hidrófilas, en contraste con la elevada hidrofobicidad de los tejidos de lana no tratados. Las muestras tratadas únicamente durante 60 s en la post-descarga mostraron un importante incremento de hidrofília con respecto a las muestras no tratadas, aunque los tiempos de mojado fueron irregulares (125 ± 82 s para la post-descarga de N₂, y valores similares para los otros gases), indicando que en las condiciones estudiadas, 1 min es un tiempo demasiado corto si se desea un tratamiento de superficie uniforme. Sin embargo, los tejidos de lana tratados durante 120 s o más mostraron mojado inmediato (0 s) y uniforme en toda la superficie de la muestra, independientemente del gas generador de plasma.

4.1.2.3. Propiedades de tejidos de lana tratados en post-descarga

Se trató tejido de punto de lana en la post-descarga del plasma, a 60 W de potencia y utilizando como gases generadores del plasma N_2 , O_2 , una mezcla de ambos N_2 -23% O_2 , Ar o Ar-10% O_2 . Se ensayaron tiempos de tratamiento de 60, 120, 300 y 900 s.

Evaluación del grado de blanco

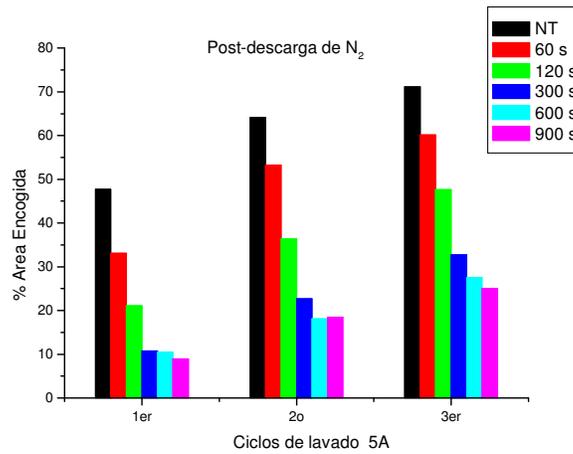
Como se puede comprobar en la *tabla 4.12*, el tratamiento de tejidos en post-descarga de distintos gases durante 300 s no altera el grado de blanco de los mismos con respecto a los tejidos no tratados (diferencias inferiores a 3 puntos).

Tabla 4.12. Grado de blanco CIE Ganz 82 de tejidos de lana no tratados y tras un tratamiento en post-descarga de 300 s con distintos gases

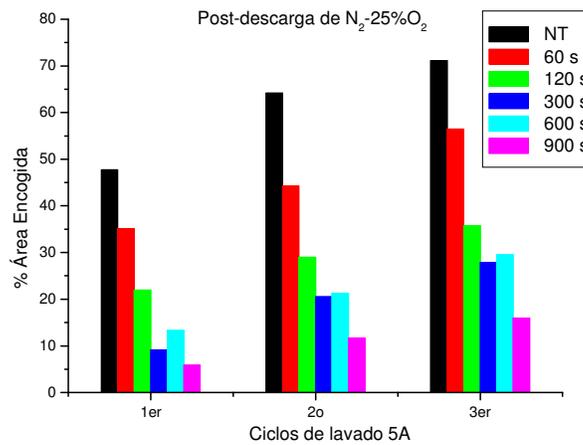
Tratamientos	Grado de blanco CIE Ganz 82	
	Lana no tratada	Lana Tratada
Post-descarga de N_2	2,824	-0,380
Post-descarga N_2 -23% O_2	3,140	3,100
Post-descarga de O_2	3,336	-0,075
Post-descarga de Ar	1,916	2,926
Post-descarga Ar-10% O_2	3,187	5,180

Resistencia al encogimiento

A continuación se expone el comportamiento de encogimiento al lavado de los tejidos de punto de lana tratados en post-descarga de distintos gases.



(a)



(b)