

Tabla 4.31. Valores de K/S de tejidos de lana y lambswool teñidos con los distintos tratamientos de acabado (y grado de blanco en los tejidos color crudo).

| | K/S _{λmax} Lana | | | K/S _{λmax} Lambswool | | |
|-------------------|--------------------------|------|--------|-------------------------------|------|--------|
| | Granate | Gris | Crudo* | Marrón | Gris | Marino |
| NT | 34,09 | 2,04 | 3,23 | 2,85 | 2,39 | 41,56 |
| S | 38,85 | 2,15 | 1,17 | 2,83 | 2,48 | 43,16 |
| II | 35,64 | 1,88 | 0,40 | -- | -- | -- |
| II + S | 36,46 | 1,04 | 17,96 | 2,81 | 2,37 | 42,47 |
| P | 34,03 | 2,08 | 1,63 | 2,78 | 2,47 | 39,81 |
| P + QUIT | 37,03 | 2,11 | 7,14 | 2,81 | 2,39 | 39,74 |
| P + S | 41,29 | 2,33 | 6,86 | 3,17 | 2,68 | 42,86 |
| P+QUIT + S | 38,52 | 2,38 | 9,35 | 3,14 | 2,57 | 42,38 |

* Grado de blanco CIE Ganz 85

Como puede observarse, ni los tejidos de lana gris ni los de lambswool marrón o gris muestran diferencias de color relevantes con ninguno de los tratamientos aplicados (diferencia de K/S inferior a 1 punto con respecto a la muestra no tratada). Los tejidos de lambswool azul marino también muestran pocas variaciones en el K/S con los distintos tratamientos, ya sean industriales o de plasma y post-acabado. En cambio, los tejidos de lana granate y color crudo son los que muestran mayor sensibilidad de color.

En tejidos color crudo se registran mayores variaciones en el grado de blanco tras los tratamientos de inencogible industrial + suavizado y también tras el tratamiento con quitosano.

Los tejidos de lana granate experimentan las variaciones más importantes en el K/S tras los tratamientos de suavizado industrial, tanto por sí solo como en combinación con

tratamientos de inencogible industrial, plasma o plasma + quitosano.

Resistencia al Encogimiento

En la *figura 4.70* se muestran los resultados de encogimiento de lana teñida granate, gris y crudo, sometida a los distintos tratamientos de acabado, industriales y con plasma.

El análisis de dichos resultados revela el incremento progresivo del área encogida con los ciclos de lavado. A destacar que tres ciclos de lavado en las condiciones aplicadas equivalen a 50 lavados domésticos.

Se observa que los tejidos de lana suavizados o sometidos al proceso de inencogible industrial y suavizados se comportan prácticamente como lana no tratada, con valores de área encogida por encima del 43% en el segundo ciclo de lavado (e independientemente del color de la muestra). Aunque se constata que el tratamiento en anti-encogimiento industrial consigue una reducción efectiva del área encogida de los tejidos de lana, tras la aplicación del suavizante industrial los tejidos vuelven a encoger como si se tratara de tejidos no tratados.

En los tres colores estudiados, las muestras que presentan menor encogimiento son las tratadas con plasma o con plasma

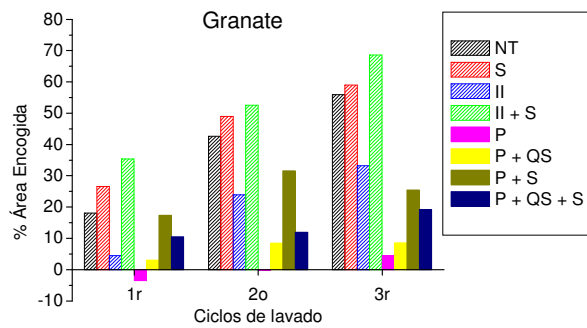
y quitosano, y pueden ser consideradas como resistentes al encogimiento o lavables a máquina.

Sin embargo, el empeoramiento en el tacto en los tejidos tratados con plasma, que se acentúa tras la aplicación de quitosano hace imprescindible su suavizado posterior. Desafortunadamente, el proceso de suavizado industrial aplicado tras el tratamiento con plasma (que como veremos más adelante mejora el tacto de los tejidos), incrementa considerablemente el encogimiento de los tejidos de lana, hasta valores similares a la lana no tratada.

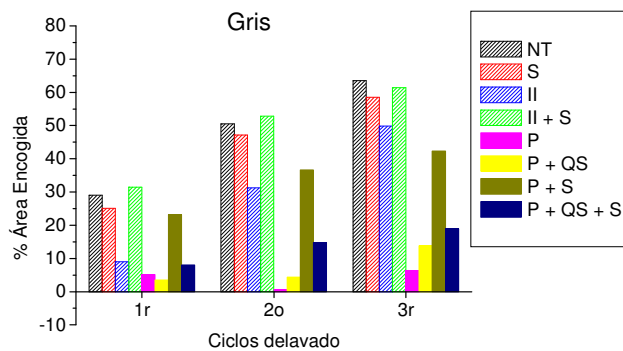
La aplicación combinada de plasma, quitosano y suavizado industrial produce tejidos de lana con muy buenas propiedades de resistencia al encogimiento. Ello podría atribuirse al efecto combinado del plasma y el quitosano. Por una parte, el plasma reduce el encogimiento y además promueve la adhesión en la superficie de las fibras de lana, lo que lleva a una mejora en la adhesión del quitosano en las fibras de lana (Erra 1999). Por otra parte, el quitosano forma una fina película en la superficie de la fibra que podría contribuir a reducir el coeficiente de fricción por el hinchamiento del quitosano de la superficie durante el lavado en medio acuoso, proporcionando un efecto adicional de resistencia al encogimiento (Erra 1999). Además, los enlaces interfibra que genera podrían limitar el desplazamiento de las fibras. Ello es posiblemente la causa principal que justifica que el encogimiento permanezca en buenos valores (por debajo del 15%) tras el proceso de suavizado, al contrario de lo observado en los casos

precedentes en que los tejidos no habían sido pre-tratados con quitosano antes del suavizado.

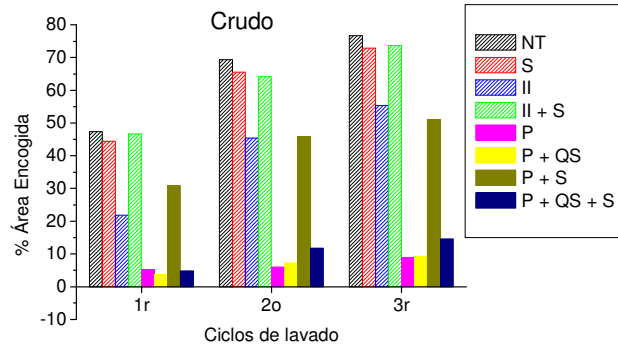
Dichos resultados revelan que, desde el punto de vista de las propiedades inencogibles, los tratamientos con plasma, plasma + quitosano y plasma + quitosano + suavizado son los más eficaces, y presentan valores de encogimiento próximos a los que pueden considerarse como aptos para el lavado a máquina (8% en el segundo ciclo de lavado) y que suponen una amplia mejora con respecto a los tratamientos aplicados por la industria.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.70. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana (a) granate, (b) gris y (c) cruda con distintos tratamientos de acabado, en función del ciclo de lavado.

El encogimiento de los tejidos de lambswool marrón, gris y azul marino con los distintos tratamientos estudiados se presenta en la figura 4.71. Todos los tejidos de lambswool, de por sí, presentan valores de encogimiento muy inferiores a los de la lana, debido a la presencia de poliamida 6 en la fibra. Como se ha mostrado antes, los tejidos de lambswool no tratados muestran valores de área encogida de cerca del 20% en tejidos marrón y gris y por debajo del 10% en tejidos azul marino. Dichas diferencias entre los colores podrían atribuirse a pequeñas diferencias de tensión en la maquinaria de punto durante el proceso de tejeduría (y no al proceso de tintura en sí).

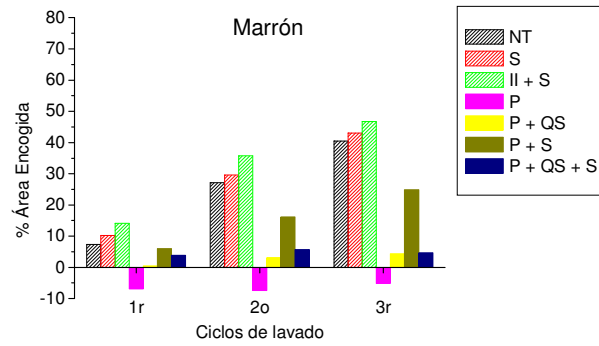
El tratamiento con plasma no solo reduce el encogimiento de los tejidos sino que incluso produce una ligera relajación de los tejidos de lambswool con los ciclos de lavado sucesivos. Ello

podría atribuirse al hecho de que como tras el plasma tanto las fibras de lana como las de PA6 son muy hidrófilas, durante el lavado podrían estar rodeadas de una película de agua que facilitara el desplazamiento relativo de las fibras que acabara produciendo una relajación del tejido.

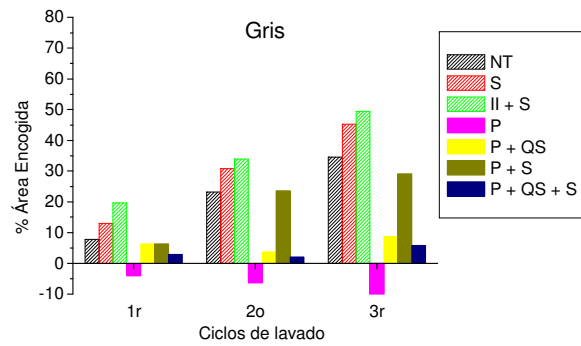
La aplicación de quitosano en tejidos de lambswool tratados con plasma mantiene valores muy buenos de encogimiento, produciendo tejidos aptos para el lavado a máquina.

Sin embargo, y de forma paralela a las observaciones realizadas en tejidos de lana, el post-suavizado de tejidos tratados con plasma provoca un importante incremento del área encogida (excepto en el caso del lambswool azul marino que podríamos atribuir a que el tratamiento de suavizado quizás no se realizó correctamente).

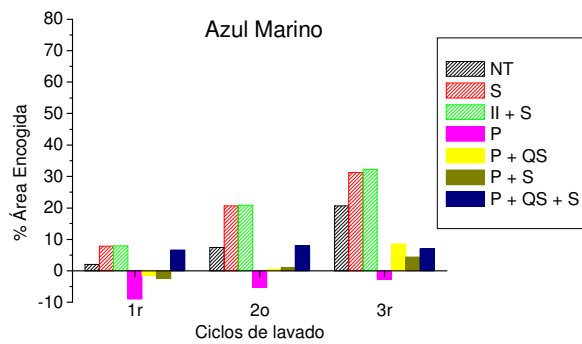
De nuevo, los tejidos tratados con plasma, quitosano y suavizados industrialmente muestran un muy buen comportamiento al lavado con valores de área encogida siempre por debajo del 10%.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.71. Porcentaje de área encogida de tejidos de lambswool teñidos (a) marrón, (b) gris y (c) azul marino con

distintos tratamientos de acabado, en función del ciclo de lavado.

Solidez del color al lavado

A continuación se presenta el estudio de la solidez al lavado según el IWS Test Method 193, de los tejidos teñidos de lana y de lambswool con los distintos tratamientos industriales y de plasma. Se evaluó el cambio de color de las muestras tras el lavado así como el índice de descarga de colorante (manchado) sobre los tejidos testigo de lana (WO) y algodón (CO).

Tabla 4.32. Solidez del color al lavado, de tejidos de lana teñidos y con los distintos tratamientos estudiados

| | Solidez al lavado de tejidos de lana | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------------|-----|-----|----------|-----|-----|----------|-----|-----|
| | Granate | | | Gris | | | Crudo | | |
| | Descarga | | | Descarga | | | Descarga | | |
| | K/S | CO | WO | K/S | CO | WO | GB* | CO | WO |
| NT | 34,03 | 4 | 4 | 2,02 | 4-5 | 4-5 | 10,48 | 5 | 5 |
| S | 33,42 | 3-4 | 3 | 2,14 | 5 | 4-5 | 11,29 | 4-5 | 5 |
| II | 28,28 | 2-3 | 3 | 2,15 | 4-5 | 4-5 | 11,14 | 4-5 | 4-5 |
| II + S | 31,85 | 3 | 3 | 1,94 | 5 | 5 | 18,07 | 4-5 | 5 |
| P | 32,68 | 3-4 | 2-3 | 2,45 | 5 | 3 | 1,63 | 5 | 3-4 |
| P + QS | 30,15 | 4 | 4 | 2,41 | 5 | 4-5 | 7,13 | 5 | 5 |
| P + S | 32,95 | 4 | 4-5 | 2,28 | 5 | 4-5 | 11,64 | 4-5 | 4-5 |
| P+S+QS | 32,17 | 4 | 4 | 2,42 | 5 | 4-5 | 11,56 | 5 | 4-5 |

* Grado de blanco CIE Ganz 82

A partir de la *tabla 4.32* se puede comprobar que los tejidos de lana teñidos, tratados con plasma y con otros tratamientos posteriores muestran altos índices de solidez al lavado, en

algunos casos incluso mejores que los sometidos al acabado industrial convencional.

Los tejidos de lana granate son los que muestran más baja solidez (y por tanto menores índices de descarga en los tejidos testigo, tanto de lana como de algodón). Aun así, los tratamientos con plasma y los distintos post-tratamientos ensayados incrementan la solidez al lavado de los tejidos de lana granate.

Los tejidos de lana gris y color crudo muestran elevados valores de solidez, generalmente con índices de descarga de 4-5 o 5 independientemente del tratamiento (industrial o de plasma) aplicado.

Los valores de K/S se mantienen prácticamente invariables en todas las muestras tras los ensayos de solidez con respecto a los tejidos antes del lavado (*tabla 4.31*).

Tabla 4.33. Solidez al lavado de tejidos de lambswool teñidos con distintos tratamientos

| | Solidez al Lavado de Tejidos de Lambswool | | | | | | | | |
|---------------|---|-----|-----|----------|-----|-----|-------------|-----|-----|
| | Marrón | | | Gris | | | Azul Marino | | |
| | Descarga | | | Descarga | | | Descarga | | |
| | K/S | CO | WO | K/S | CO | WO | K/S | CO | WO |
| NT | 2,86 | 4 | 4-5 | 2,52 | 5 | 4-5 | 36,45 | 5 | 4-5 |
| S | 2,94 | 5 | 4-5 | 2,47 | 4-5 | 4-5 | 39,17 | 4-5 | 4 |
| II + S | 3,09 | 4-5 | 4-5 | 2,50 | 5 | 4-5 | 36,88 | 5 | 4-5 |
| P | 2,94 | 5 | 4-5 | 2,51 | 5 | 4-5 | 33,14 | 5 | 4-5 |
| P + QS | 3,98 | 5 | 4-5 | 2,52 | 5 | 4-5 | 32,85 | 5 | 4-5 |
| P + S | 2,93 | 5 | 4-5 | 2,46 | 5 | 4-5 | 35,16 | 5 | 4-5 |
| P+QS+S | 2,91 | 5 | 4-5 | 2,63 | 5 | 4-5 | 36,38 | 5 | 4-5 |

La *tabla 4.33* refleja que todos los tejidos de lambswool teñidos, independientemente del color y del tipo de tratamiento de acabado aplicado muestran elevados valores de solidez, puesto que los índices de descarga en algodón y en lana permanecen inalterados tras los distintos tratamientos industriales, de plasma y otros post-tratamientos.

Pildeo

La *tabla 4.34* refleja que mientras que los tratamientos de suavizado y de inencogible industrial tienden a incrementar la formación de pildeo (defecto consistente en la formación de pequeñas bolas en la superficie de los tejidos por agrupación y enmarañamiento de fibras que migran desde el interior de la masa fibrosa), los tratamientos con plasma o con plasma + quitosano tienden a reducir la formación de pildeo.

Estudios previos (Vílchez 2005) mostraron que la aplicación de quitosano en tejidos de lana producía enlaces interfibrilares, lo que se supuso que limitaba el movimiento de las fibras, justificándole menor encogimiento de los tejidos.

Tal deposición de quitosano en la superficie de la fibra de lana podría también tener una función protectora de la superficie de las fibras y prevenir la formación de pildeo.

Tabla 4.34. Valores de pildeo de tejidos de lana y lambswool teñidos con distintos tratamientos

| | Pildeo Lana | | | Pildeo Lambswool | | |
|-------------------|-------------|------|-------|------------------|------|--------|
| | Granate | Gris | Crudo | Marrón | Gris | Marino |
| L | 3/4 | 3/4 | 3 | 4 | 4 | 3/4 |
| S | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3/4 |
| II | 2 | 3 | 2 | -- | -- | -- |
| II + S | 3 | 2 | 2/3 | 3/4 | 4/5 | 4/5 |
| P | 4/5 | 4/5 | 4/5 | 4/5 | 5 | 5 |
| P + QS | 5 | 5 | 4/5 | 4 | 4 | 4 |
| P + S | 3/4 | 3/4 | 3 | 2/3 | 3/4 | 4/5 |
| P + QS + S | 4/5 | 4/5 | 4 | 3 | 2 | 3/4 |

Variaciones del tacto

La evaluación del tacto de los tejidos de punto de lana y de lambswool teñidos con los distintos tratamientos fue realizada por expertos de la empresa, que clasificaron el tacto como “óptimo”, “suave”, “regular” o “áspero”. Los resultados se resumen a continuación (tabla 4.35).

Tabla 4.35. Evaluación sensorial del tacto en tejidos de lana y lambswool teñidos en función del tipo de tratamiento

| | Tacto Lana | | | Tacto Lambswool | | |
|-------------------|------------|---------|---------|-----------------|---------|-------------|
| | Granate | Gris | Crudo | Marrón | Gris | Azul Marino |
| NT | Óptimo | suave | suave | suave | suave | suave |
| S | Óptimo | suave | suave | óptimo | suave | suave |
| II | Óptimo | óptimo | óptimo | -- | -- | -- |
| II + S | Óptimo | óptimo | suave | óptimo | óptimo | suave |
| P | Regular | regular | áspero | regular | regular | regular |
| P + QS | Áspero | áspero | áspero | regular | regular | regular |
| P + S | Suave | regular | regular | regular | regular | áspero |
| P + QS + S | Regular | áspero | regular | regular | suave | regular |

Todos los tejidos con tratamientos industriales (no tratado, suavizado, con inencogible industrial o con inencogible industrial y suavizado) fueron clasificados como de tacto óptimo o suave.

En cambio, como ya hemos apuntado previamente, todos los tejidos tratados con plasma presentan un tacto empeorado, que es clasificado como áspero o regular.

La post-aplicación de quitosano en tejidos de lana y lambswool tratados con plasma incrementa la rigidez de los tejidos, que son descritos como “acartonados”. Ello se explica por la tendencia del quitosano a formar uniones entre fibras que impiden su flexibilidad.

Desafortunadamente, el tratamiento de suavizado industrial ensayado no es capaz de mejorar lo suficiente el tacto de los tejidos, puesto que ni los tratados con plasma y suavizados ni los tratados con plasma, quitosano y suavizados (que

presentaban muy buenos valores de encogimiento) se aprecian como suaves.

Los estudios realizados en el presente apartado confirman la viabilidad de aplicación de los procesos de acabado con plasma estudiados en tejidos teñidos de punto de lana o de lambswool, puesto que no alteran el K/S, ni la solidez del color al lavado, ni el pildeo, y en cambio mejoran notablemente la resistencia al encogimiento de los tejidos.

Sin embargo, queda por resolver la cuestión del tacto, puesto que los tejidos tratados con plasma o plasma y quitosano presentan tacto desfavorable, y el post-suavizado industrial (con un suavizante catiónico de sal de amonio cuaternario) de los tejidos tratados con plasma mejora el tacto pero revierte en valores de encogimiento demasiado elevados.

4.3.2. Post-suavizado con polisiloxanos funcionales

En el apartado anterior se comprobó la importante reducción en el encogimiento de los tejidos de lana obtenidos mediante el tratamiento con plasma, así como el incremento en el encogimiento experimentado al aplicar el suavizante industrial, una sal de amonio cuaternario. Dado que la aplicación de algún tipo de modificador del tacto parece imprescindible para la comercialización de tejidos de lana tratados con plasma, a continuación se investigan los efectos de aplicar diferentes polisiloxanos funcionales, con distintos tipos de modificación y, por tanto, distintas propiedades en tejidos tratados con plasma.

Por ello se estudia la aplicación de 5 modificadores de tacto a tejidos de punto de lana tratados con plasma de vapor de agua durante 120 s o 300 s.

Tres de los suavizantes utilizados presentan una misma estructura básica consistente en cadenas poliméricas de siliconas y se diferencian en el tipo de modificación aportado por las cadenas laterales; el suavizante RI (*fig. 3.3*) dispone de dos grupos amino cuaternizados, lo que le confiere carácter catiónico. El suavizante RA (*fig. 3.2*) dispone de un grupo reactivo amido terminal, y es de carácter no iónico, al igual que el polisiloxano RS, con un grupo amino terminal potencialmente reactivo (*fig. 3.4*). Además se estudió la aplicación de otros dos polisiloxanos catiónicos, el primero, RY formado por dendrímeros hiperramificados en una matriz hidrocarbonada (*fig. 3.5*), y el segundo RE formado por una resina fluorocarbonada

de dendrímeros hiperramificados, también en una matriz hidrocarbonada (*fig. 3.6*). Hay que tener en cuenta que estos polisiloxanos se han utilizado en su forma comercial, y por tanto se encuentran formulados en microemulsión (excepto RI que está en nanoemulsión), por lo que los productos acompañantes de la formulación también pueden influir en las propiedades de finales de los tejidos.

4.3.2.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma directo y post-tratados con polisiloxanos.

Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas

Los ángulos de contacto de avance (*fig. 4.72*) y de retroceso en el primer ciclo de mojado se muestran en la *tabla 4.36*.

Se observa que las fibras tratadas únicamente con polisiloxanos, son hidrófobas independientemente del tipo de suavizante aplicado y muestran ángulos de contacto de alrededor de 100° o superiores. En cambio, una vez el tejido de lana ha sido tratado con plasma, la post-aplicación de los suavizantes RI y RA mantiene, en parte, la hidrofília de la superficie, aunque incrementando el valor del ángulo de contacto de alrededor de 50° hasta valores ligeramente inferiores a 90° (plasma + RI o RA).

Tabla 4.36. Valores del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del polisiloxano aplicado.

| Muestra | θ_{adv} 1 ^{er} ciclo (°) | θ_{rec} 1 ^{er} ciclo (°) |
|--|--|---|
| NT | 102,8 ± 1,6 | 69,7±13,3 [*] 30,1±5,8 ^{**} |
| Plasma H₂O 120s | 50,7 ± 2,7 | 6,4 ± 10,2 |
| Plasma H₂O 300s | 57,9 ± 9,6 | 6,1 ± 9,8 |
| NT + RI | 99,3 ± 4,7 | 56,5 ± 4,2 |
| Plasma H₂O 120s + RI | 82,6 ± 5,3 | 11,9 ± 14,8 |
| Plasma H₂O 300s + RI | 95,4 ± 7,1 | 27,1 ± 17,5 |
| NT + RA | 104,6 ± 1,4 | 53,3 ± 6,8 |
| Plasma H₂O 120s + RA | 89,9 ± 3,1 | 18,3 ± 12,9 |
| Plasma H₂O 300s + RA | 88,1 ± 10,1 | 14,6 ± 14,6 |
| NT + RS | 105,9 ± 3,9 | 56,5 ± 5,9 |
| Plasma H₂O 120s + RS | 112,5 ± 3,2 | 61,7 ± 4,3 |
| Plasma H₂O 300s + RS | 112,6 ± 1,2 | 56,1 ± 3,5 |
| NT + RY | 100,0 ± 2,4 | 59,9 ± 5,8 |
| Plasma H₂O 120s + RY | 98,5 ± 3,6 | 47,9 ± 10,3 |
| Plasma H₂O 300s + RY | 115,9 ± 4,9 | 55,7 ± 1,8 |
| NT + RE | 120,4 ± 11,1 | 39,5 ± 24,0 |
| Plasma H₂O 120s + RE | 116,8 ± 6,1 | 62,4 ± 6,8 |
| Plasma H₂O 300s + RE | 102,9 ± 4,6 | 55,1 ± 6,7 |

* Dirección "raíz-punta" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

** Dirección "punta-raíz" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

El suavizante RS confiere carácter hidrófobo a la superficie de las fibras en todos los casos, obteniéndose valores del ángulo de contacto de 105,9 ± 3,9° en lana no tratada y 112,5 ± 3,2° y 112,6 ± 1,2° en las tratadas con plasma 120 s y 300 s respectivamente. Los valores de ángulo de contacto ligeramente superiores en las muestras tratadas con plasma

podrían indicar mayor deposición del producto de apresto sobre la fibra, por la mejora de adhesión promovida por el plasma.

Del mismo modo, la aplicación de los polisiloxanos RY y RE confiere propiedades hidrófobas a la superficie de las fibras, con ángulos de contacto muy elevados.

La aplicación de los distintos polímeros recubre la superficie de las fibras, produciendo una cierta uniformización química de la superficie, de forma que ya no se observan ángulos de contacto de retroceso en función de la dirección de escama.

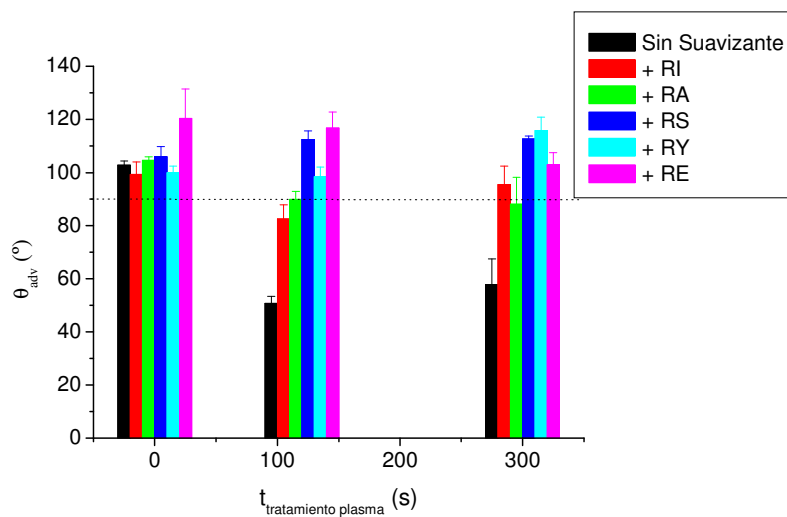


Fig. 4.72. Ángulo de contacto de avance de las fibras queratínicas en función del tratamiento de plasma y del post-tratamiento con polisiloxano recibido.

Humectabilidad de tejidos de lana

Los resultados obtenidos mediante el ensayo de la gota (fig. 4.73) ponen de manifiesto el importante incremento en la hidrofília de los tejidos obtenida mediante el tratamiento con plasma, ya constatado a lo largo de este trabajo. Mientras que en las muestras tratadas tanto 120 s como 300 s el tiempo de absorción es de 0 s, en la lana no tratada el tiempo de humectación es superior a 3h.

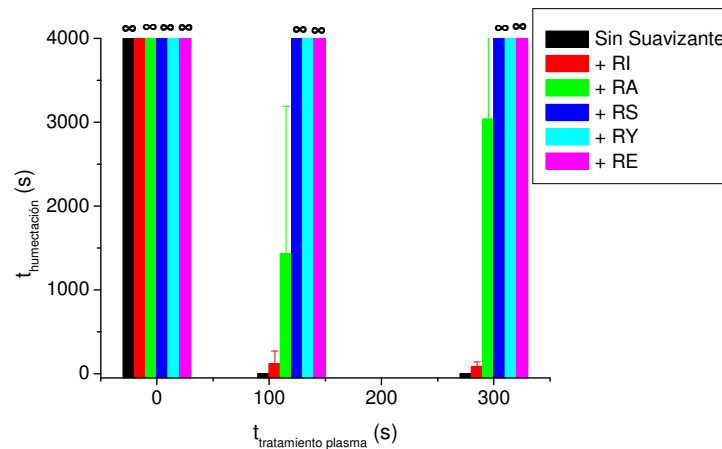


Fig. 4.73. Resultados del ensayo de la gota (medidos en tiempo de humectación en segundos) en función del tiempo de tratamiento con plasma y del suavizante aplicado.

Por otra parte, la aplicación de los suavizantes de polisiloxanos modificados a lana no tratada o tratada con plasma revela distintos comportamientos; En lana no tratada, los cinco suavizantes no modifican el tiempo de absorción inicial de agua de los tejidos, por lo que se conserva la hidrofobicidad inicial del

tejido. En cambio, en lana tratada con plasma, ya sea durante 120 s o 300 s, observamos tres tendencias:

- RI no produce cambios importantes en la hidrofilia de los tejidos, con tiempos de absorción muy cortos.
- RA produce pequeños cambios en la hidrofilia de los tejidos, aunque con tiempos de absorción algo más largos e irregulares.
- RS, RY y RE producen cambios destacables en la hidrofilia de los tejidos tratados con plasma, con tiempos de humectación muy largos, comparables a los de lana no tratada.

Tales resultados apoyan los valores de ángulo de contacto de fibras queratínicas mostrados en el apartado anterior. Es curioso que los tejidos y fibras tratados con RI y RA mojan relativamente rápido, a pesar de mostrar valores de ángulo de contacto alrededor de 90° , y por tanto, en la frontera entre lo que habitualmente se considera hidrofóbico e hidrofílico.

Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6

La *tabla 4.37* muestra los efectos de la post-aplicación de polisiloxanos en PA6 no tratada y tratada con plasma, revelando comportamiento similar al de fibras queratínicas con los mismos tratamientos.

Tabla 4.37. Valores del ángulo de contacto de avance de vara de PA6 en el primer ciclo de mojado, en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del suavizante aplicado

| Muestra | θ_{adv} (°) | θ_{rec} (°) | $\Delta\theta$ (°) |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| No tratada | 71,4 | 15,6 | 55,8 |
| Plasma H₂O 120s | 34,7 | 8,6 | 26,1 |
| Plasma H₂O 300s | 35,6 | 7,4 | 28,2 |
| NT + RI | 83,3 | 15,3 | 68,0 |
| Plasma H₂O 120s + RI | 54,9 | 17,7 | 37,2 |
| Plasma H₂O 300s + RI | 75,0 | 13,2 | 61,8 |
| NT + RA | 84,6 | 22,1 | 62,5 |
| Plasma H₂O 120s + RA | 58,3 | 18,7 | 39,6 |
| Plasma H₂O 300s + RA | 65,4 | 10,0 | 55,4 |
| NT + RS | 107,1 | 64,5 | 42,6 |
| Plasma H₂O 120s + RS | 106,9 | 66,6 | 40,3 |
| Plasma H₂O 300s + RS | 107,4 | 60,8 | 46,5 |
| NT + RY | 107,6 | 69,2 | 38,4 |
| Plasma H₂O 120s + RY | 110,4 | 51,3 | 59,1 |
| Plasma H₂O 300s + RY | 105,0 | 44,5 | 60,5 |
| NT + RE | 90,5 | 39,1 | 51,4 |
| Plasma H₂O 120s + RE | 102,9 | 41,4 | 61,5 |
| Plasma H₂O 300s + RE | 103,1 | 36,1 | 67,0 |

La aplicación de cualquiera de los polisiloxanos en vara de PA6 no tratada produce un incremento del ángulo de contacto de avance en todos los casos, aunque la tratada con RI o RA permanece hidrófila. Su post-aplicación en PA6 tratada con plasma produce un aumento del ángulo de contacto, aunque de nuevo en el caso de RI o RA la superficie permanece hidrófila.

En cambio, la post-aplicación de RS, RY o RE en PA6 tanto tratada como no tratada genera siempre superficies hidrófobas que presentan valores elevados del ángulo de contacto tanto en el avance como en el retroceso

Las superficies no tratadas y post-tratadas con los polisiloxanos presentan prácticamente el mismo valor de ángulo de contacto independientemente de si es cabello o PA6, por lo que podemos asumir que las formulaciones utilizadas consiguen un buen recubrimiento de las muestras.

En cambio, tras el tratamiento con plasma, la post-aplicación de los suavizantes produce superficies con ángulos de contacto más elevados en el caso de fibras queratínicas.

4.3.2.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos

Evaluación del grado de blanco

En la *tabla 4.38* se presentan los valores de grado de blanco CIE Ganz 82 de los tejidos en crudo y tras los tratamientos de plasma y/o suavizado con los diferentes productos estudiados.

Tabla 4.38. Grado de blanco CIE Ganz 82 de tejidos de lana no tratados o tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.

| Grado de blanco CIE Ganz 82 | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------|
| No tratado | Tratamientos | Tratado |
| 5,136 | Plasma H ₂ O 120s | 2,399 |
| 6,025 | Plasma H ₂ O 300s | 3,506 |
| 5,660 | NT + RI | 5,037 |
| 5,580 | Plasma H ₂ O 120s + RI | 8,946 |
| 2,835 | Plasma H ₂ O 300s + RI | 6,282 |
| 5,607 | NT + RA | 7,907 |
| 5,708 | Plasma H ₂ O 120s + RA | 10,165 |
| 2,432 | Plasma H ₂ O 300s + RA | 6,991 |
| 6,616 | NT + RS | 3,012 |
| 6,406 | Plasma H ₂ O 120s + RS | 5,589 |
| 3,872 | Plasma H ₂ O 300s + RS | 0,994 |
| 3,685 | NT + RY | 0,352 |
| 5,697 | Plasma H ₂ O 120s + RY | 2,607 |
| 2,127 | Plasma H ₂ O 300s + RY | 0,241 |
| 3,359 | NT + RE | 2,326 |
| 5,542 | Plasma H ₂ O 120s + RE | 4,300 |
| 2,829 | Plasma H ₂ O 300s + RE | -0,957 |

El tratamiento con plasma no produce variaciones significativas (<3^º) en el grado de blanco de los tejidos con respecto a las muestras de lana no tratadas.

Las diferencias registradas en el grado de blanco de los tejidos en crudo y tras los distintos tratamientos con plasma y post-suavizado son muy pequeñas en todos los casos, y no perceptibles de forma visual, independientemente del polisiloxano utilizado.

Resistencia al encogimiento

A continuación (fig. 4.74) se representan los valores en porcentaje de área encogida de los tejidos en los tres ciclos de lavado sucesivos en Wascator.

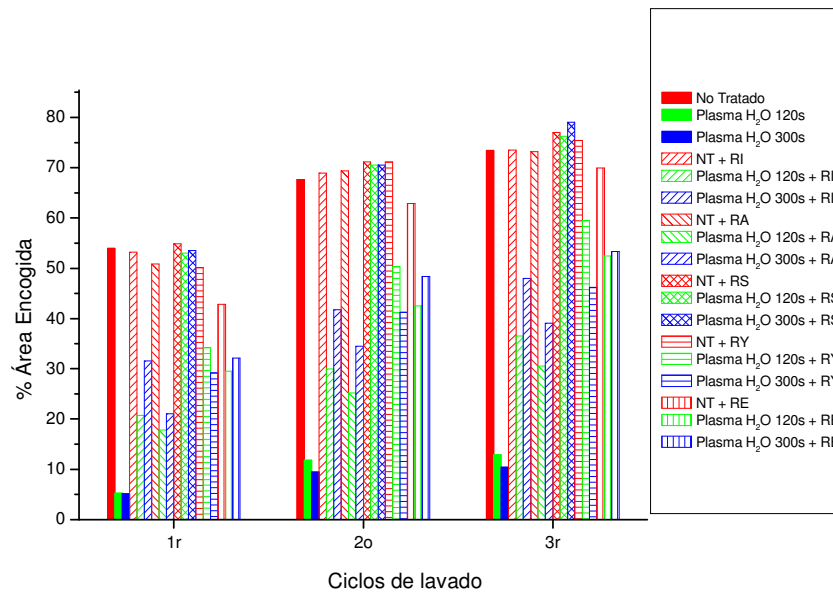


Fig. 4.74. Porcentaje de área encogida de los tejidos de punto de lana no tratados o tratados con plasma de H₂O y post-tratados con polisiloxanos RI, RA, RS, RY y RE en función de los ciclos de lavado.

Para mayor claridad, a continuación se amplía el 2º ciclo de mojado de la figura anterior (*fig. 4.75*).

En las *figuras 4.74 y 4.75* se observa que los tejidos no tratados y post-tratados con RI, RA, RS y RY presentan porcentajes de área encogida prácticamente iguales a los de lana no tratada. Los tejidos no tratados y post-tratados con RE muestran un encogimiento ligeramente inferior a la no tratada.

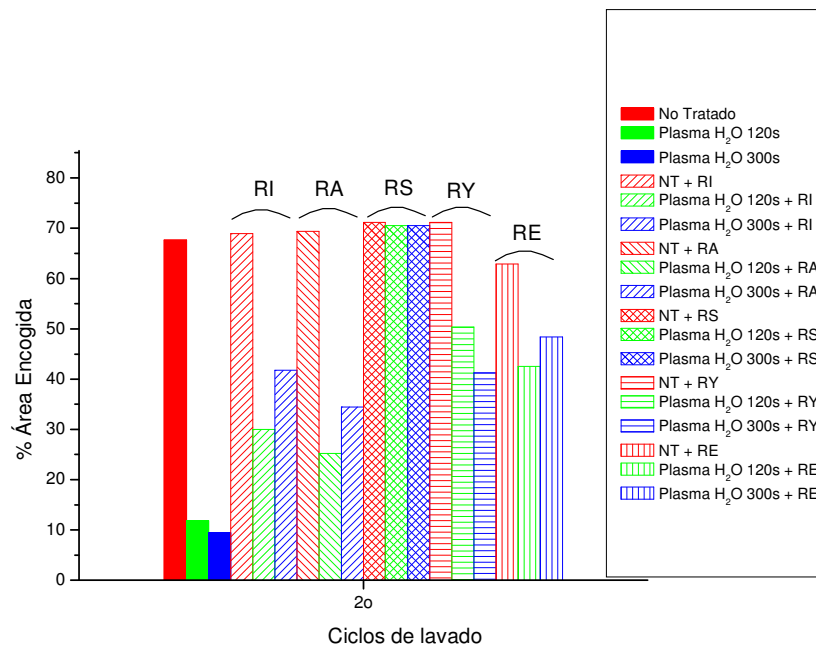


Fig. 4.75. Ampliación de la figura 4.74, en el segundo ciclo de lavado.

Por otra parte, los tejidos tratados con plasma y post-tratados con los productos RI o RA registran una importante mejora en

el encogimiento, llegando a valores del 25% de área encogida en el segundo ciclo de lavado. Destacar que los valores de ángulo de contacto de fibras queratínicas correspondientes a estos tratamientos son los más bajos, es decir, las superficies son las más hidrófilas de las estudiadas. Sin embargo, los tejidos tratados con los suavizantes RI y RA, cuando no están previamente tratados con plasma son hidrofóbicos y presentan valores de encogimiento similares los de lana no tratada.

Los tejidos tratados con el suavizante RS, que mostraba humectabilidad prácticamente nula, y por tanto hidrofobicidad diferenciada de los anteriores, también presenta comportamiento de encogimiento distinto. Todos los tejidos de lana tratados con este suavizante presentan valores de encogimiento incluso más elevados que los de lana no tratada (al igual que ocurría con los valores de ángulo de contacto de avance).

Parece, por tanto, que en post-tratamientos con suavizantes de estructura molecular similar (RI, RI y RS) podría existir una correlación entre el grado de hidrofília de los tejidos de lana y el encogimiento que presentan.

Por otra parte, los tejidos tratados con RY y RE muestran un comportamiento ligeramente diferente. RY y RE tienen estructura química de dendrímeros hiperramificados, y RE además contiene resina de fluorocarbono.

Al aplicar RE en tejidos de lana no tratada se observa una ligera reducción del encogimiento, lo que podríamos atribuir a una cierta estabilización dimensional debida a la reticulación del polímero en la superficie del tejido. El post-tratamiento de tejidos de lana tratados con plasma con RY o RE produce tejidos con propiedades de encogimiento ligeramente mejoradas, pudiéndose conseguir encogimientos del 41% en lugar del 70 % de los no tratados, aunque las fibras presenten propiedades hidrófobas. El hecho de que disminuya el encogimiento en este caso no está claro y requeriría de estudios adicionales. Sin embargo es posible que la reticulación del polímero sobre el tejido, contribuya de forma importante a su estabilidad dimensional.

Aunque los resultados de encogimiento obtenidos por la combinación de plasma + RI o plasma + RA superan el 8% que se consideraría como óptimo, el encogimiento se reduce en un 56% y un 63% respectivamente en el segundo ciclo de lavado con respecto a los tejidos de lana no tratados.

Variaciones del tacto

Para realizar la evaluación sensorial del tacto de los tejidos con los distintos tratamientos se solicitó a un grupo de panelistas no expertos que clasificaran los tejidos en función de su suavidad, de más suave a menos suave (*fig. 4.76*).

Mientras que los tejidos tratados únicamente con plasma fueron percibidos como algo ásperos y de poco volumen, la aplicación

de los suavizantes de polisiloxanos modificados a los tejidos de lana tratados con plasma produjo un alto nivel de aceptación de las muestras, que fueron valoradas como “de tacto agradable”, consiguiéndose el objetivo propuesto inicialmente de obtener tejidos tratados con plasma y de tacto aceptable a nivel comercial.

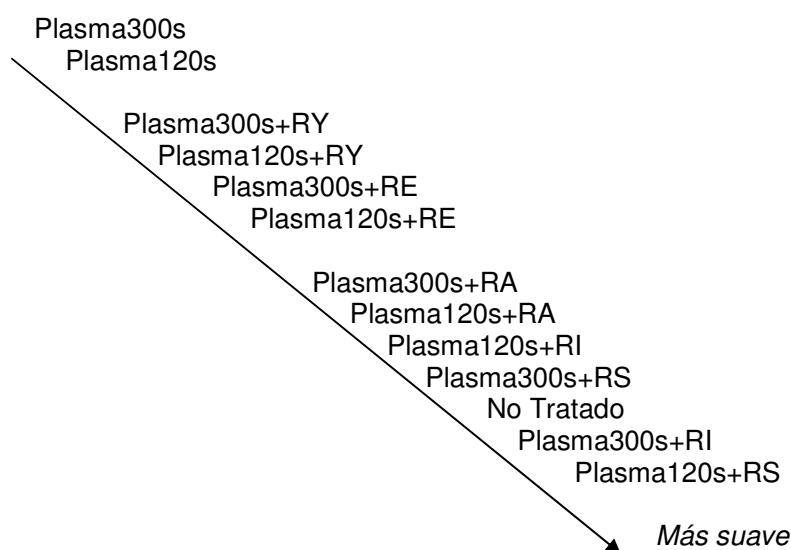


Fig. 4.76. Clasificación de los tejidos con los distintos tratamientos en función de su suavidad promedio, según percibida por panelistas.

4.3.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de polisiloxanos en lana tratada con plasma

En la *figura 4.77* se muestran las microfotografías de SEM de los tejidos sometidos a los distintos tratamientos con plasma de H₂O y post-tratados con el polisiloxano RI. Mientras que en las fibras tratadas con plasma se observa una adsorción uniforme

del polisiloxano RI (fig. 4.77 b y c) sobre la superficie, en las fibras no tratadas (fig. 4.77 a), el producto se deposita preferentemente en los bordes de escama. Ello se ajusta a las investigaciones de Kamath (Kamath 1977), que propuso la posibilidad de que la zona frontal de las escamas sea más hidrófila que la dorsal (esquema anexo a figura 4.77), puesto que está sometida a daños mecánicos en mayor medida, dejando expuesto parte del material hidrófilo de debajo de la epicutícula. De este modo, el producto RI, que dispone de grupos catiónicos puede interaccionar preferentemente con dicha zona frontal.

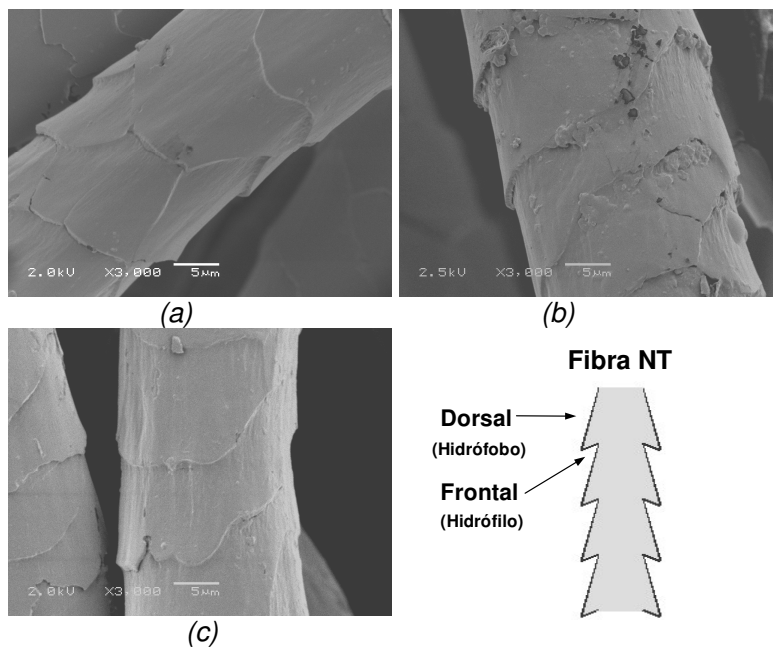


Fig. 4.77. Microfotografías de lana (a) no tratada + RI, (b) Tratada 120s + RI, (c) Tratada 300s + RI

El hecho de que el producto catiónico se haya depositado preferentemente en los bordes de escama, podría llevar a pensar en una disminución del coeficiente de fricción direccional que por tanto, repercutiera en menor encogimiento, pero los resultados de encogimiento evidencian que los tejidos no tratados + RI encogen tanto como los no tratados, por lo que se confirma la relación de la hidrofobicidad de la superficie con los encogimientos elevados.

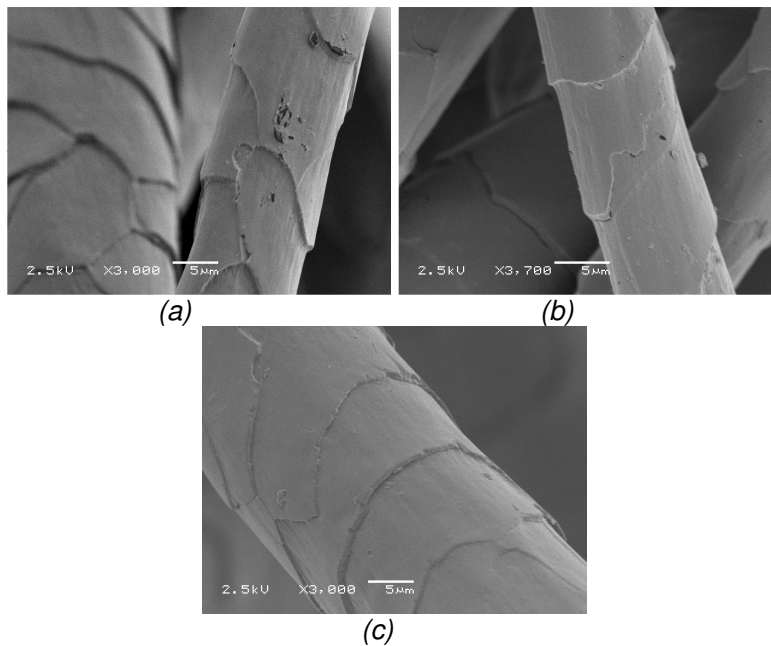


Fig. 4.78. Microfotografías de lana (a) no tratada + RA, (b) Tratada 120s + RA, (c) Tratada 300s + RA

La aplicación de RA (*fig. 4.78*) es mucho más uniforme ya en la lana no tratada. Ello puede atribuirse al de que al ser el suavizante no iónico, se evite el efecto de acumulación preferente en los dorsales de escama que observábamos para

RI en la *figura 4.77 a*). La aplicación del plasma y posteriormente RA deja la superficie básicamente uniforme. En ningún caso se observan alteraciones de consideración en la altura de escama que pudieran justificar la reducción del encogimiento obtenida, por lo que esta podría ser atribuida también a las características de hidrofilia de la superficie.

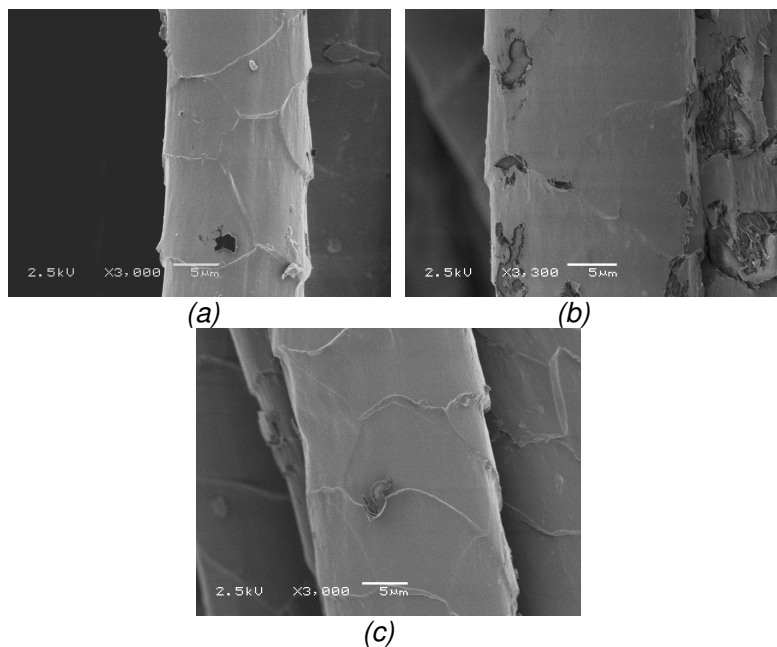


Fig. 4.79. Microfotografías de lana (a) no tratada + RS, (b) Tratada 120s + RS, (c) Tratada 300s + RS

En el caso del polisiloxano modificado más hidrófobo de los tres estudiados, RS (*fig. 4.79*) cuando se aplica sobre la lana no tratada, se observa una deposición importante en su superficie, así como zonas más oscuras que atribuimos a un posible desprendimiento de la capa de suavizante por efectos de tensión y baja adhesión sobre la superficie. El tratamiento con

plasma, a tiempos crecientes mejora la deposición, posiblemente debido al incremento de la adhesión fibra-polisiloxano.

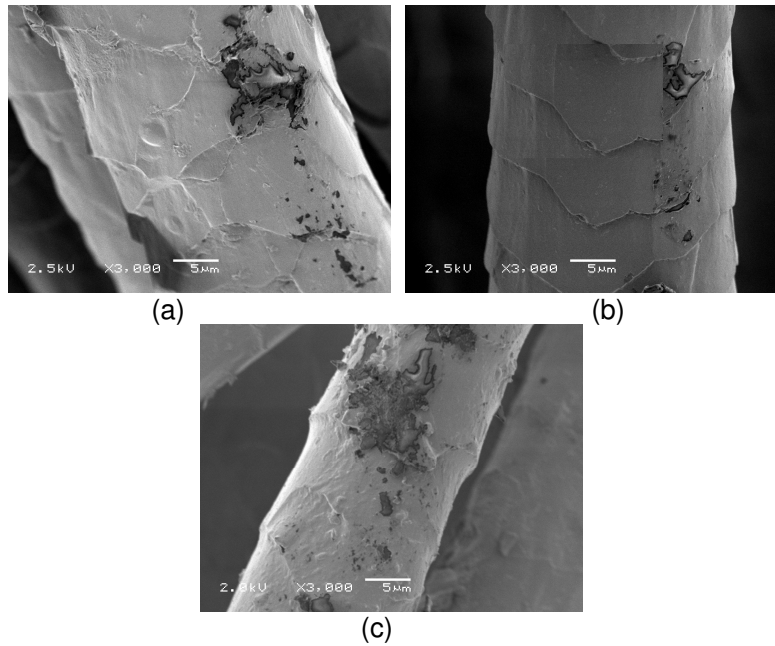


Fig. 4.80. Microfotografías de lana (a) no tratada + RY, (b) Tratada 120s + RY, (c) Tratada 300s + RY

Los productos RY y RE (*fig. 4.80 y 4.81*) en todos los casos revelan una importante deposición de producto en la superficie. Además, se constata también la presencia de zonas de color más oscuro que atribuimos, al igual que en el caso de RS, a pequeños desprendimientos de la capa polimérica formada en la superficie o a una acumulación de producto excesiva en zonas concretas de la fibra.

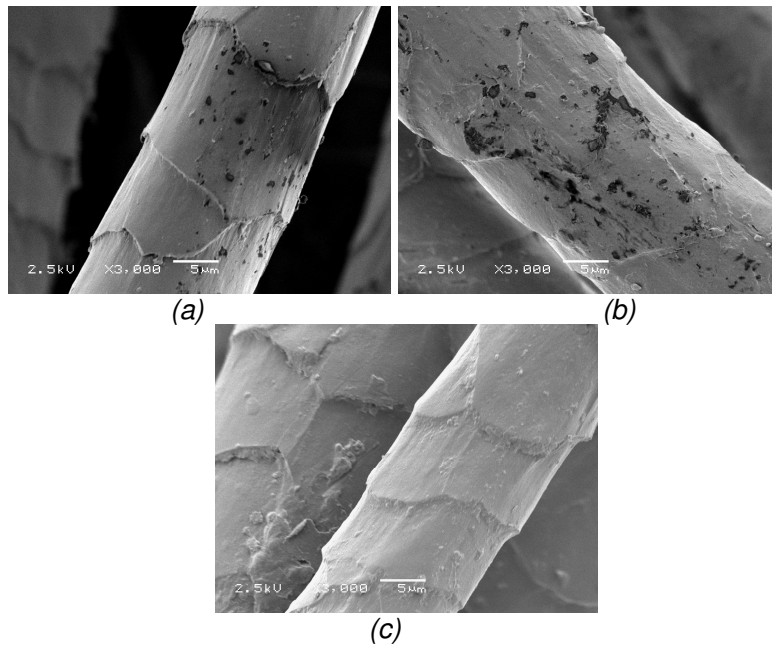


Fig. 4.81. Microfotografías de lana (a) no tratada + EEE, (b) Tratada 120s + EEE, (c) Tratada 300s + EEE

A destacar que en la *figura 4.81 c* se observa una deposición muy importante de producto, quizás favorecida por la mejora de adhesión proporcionada por el tratamiento de plasma. Parece en este caso, que la deposición de producto podría llegar a suavizar las escamas, por recubrimiento de la zona frontal con el polímero.

En este apartado se ha constatado que la post aplicación de los suavizantes de polisiloxanos funcionales produce diferencias de hidrofília en las fibras y tejidos de lana una vez han sido tratados con plasma, dependiendo tales diferencias del tipo de suavizante aplicado.

Se ha observado que la aplicación combinada de plasma y polisiloxanos no altera el grado de blanco de los tejidos, y que el plasma suele mejorar la deposición de los mismos en la superficie de la fibra, posiblemente por la mejora de adhesión promovida.

Con la aplicación combinada de plasma + RI y plasma + RA la superficie de las fibras permanece hidrófila y se ha conseguido reducir el encogimiento entre el 53% y el 63% respectivamente, con respecto a la lana no tratada. Ello se aúna a una mejora sustancial del tacto de los tejidos.

Tales resultados apuntan a una posible relación entre la hidrofília de la superficie y la reducción del encogimiento en la que es necesario profundizar.

4.3.3. Influencia de la longitud de cadena de la monocapa lipídica

En el apartado anterior se ha apuntado una posible relación entre el incremento de la hidrofília y la reducción del encogimiento de los tejidos de lana. El hecho de esclarecer los mecanismos responsables del encogimiento podría facilitar el control del área encogida.

Por otra parte, mediante los estudios de XPS hemos comprobado que el tratamiento con plasma produce la eliminación progresiva de la monocapa lipídica de la epicutícula de la lana, y a la vez se ha constatado el empeoramiento del tacto de los tejidos de lana. Este estudio podría además permitir esclarecer hasta qué punto influye la presencia / ausencia de la monocapa lipídica en las propiedades de encogimiento y suavidad de la lana.

Por ello, se ha intentado controlar el grado de hidrofília de tejidos de lana tratados con plasma mediante la incorporación de cadenas hidrocarbonadas de distinta longitud, a la superficie de las fibras.

Es sabido que las aminas secundarias y primarias reaccionan con cloruros de alcanóilo para formar amidas. El mecanismo de esta transformación es la secuencia adición-eliminación, iniciada con el ataque del nitrógeno nucleófilo de la amina sobre el carbono carbonílico del cloruro de ácido (Vollhardt 1996), como se muestra en la siguiente reacción:

Tabla 4.39. Valores del ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) de fibras queratínicas en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del cloruro de ácido aplicado.

| Muestra | (°) | θ_{rec} (°) |
|-----------------------------------|-------------|--|
| NT | 102,8 ± 1,6 | 69,7±13,3 [*] 30,1±5,8 ^{**} |
| Plasma H ₂ O 120s | 50,7 ± 2,7 | 6,4 ± 10,2 |
| NT + C6 | 99,2 ± 2,3 | 68,8±10,2 [*] 38,7±13,8 |
| Plasma H ₂ O 120s + C6 | 37,1 ± 16,2 | 3,5 ± 5,7 |
| NT + C10 | 95,9 ± 3,8 | 63,2±12,1 [*] 31,1±12,7 ^{**} |
| Plasma H ₂ O 120s+C10 | 79,9 ± 4,5 | 12,4 ± 11,3 |
| NT + C16 | 95,9 ± 3,4 | 65,2±9,2 [*] 32,8±14,2 ^{**} |
| Plasma H ₂ O 120s+C16 | 81,8 ± 3,1 | 19,3 ± 15,5 |

^{*} Dirección "raíz-punta" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

^{**} Dirección "punta-raíz" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

En cambio, la post-aplicación de cloruros de ácido a fibras tratadas con plasma revela que, en todos los casos las muestras permanecen hidrófilas, con ángulos de contacto inferiores a 90°, aunque se produce un aumento progresivo en el valor del ángulo de contacto de avance al incrementarse la longitud de cadena del cloruro de ácido aplicado. Ello se aprecia gráficamente en la *figura 4.82*.

Por otra parte, mediante el ángulo de contacto de retroceso se observa que la aplicación de cloruros de ácido en fibras no tratadas mantiene las diferencias de hidrofilia entre una dirección de escama y otra. Sin embargo, tras el tratamiento con plasma y la post-aplicación de cloruros de ácido, la superficie permanece uniforme y no se registran diferencias entre las dos direcciones de escama distintas.