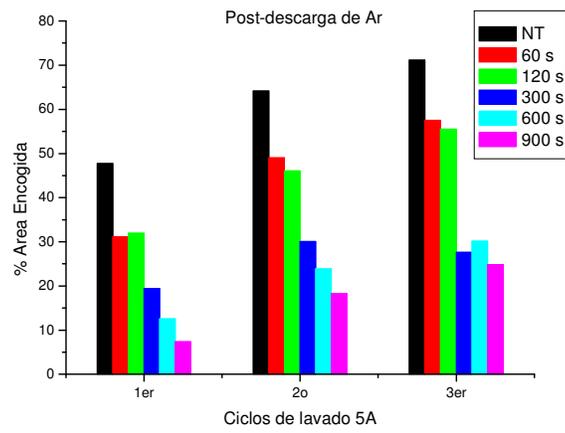
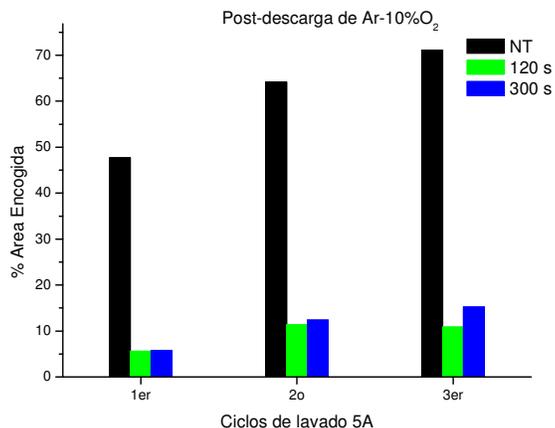


(c)



(d)



(e)

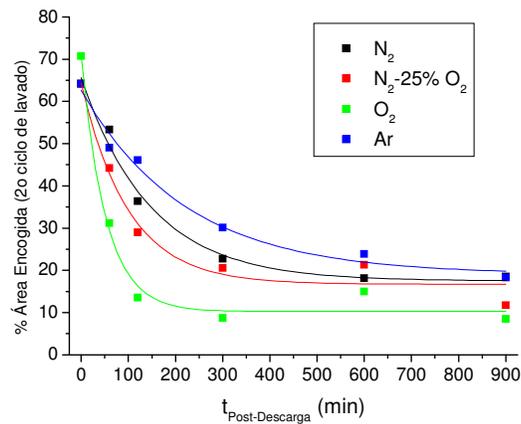
Fig. 4.25. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana tratados en post-descarga de (a)  $N_2$ , (b)  $N_2$ -25% $O_2$ , (c)  $O_2$ , (d) Ar y (e) Ar-10% $O_2$ .

Los tratamientos en post-descarga de plasma son efectivos en la reducción del encogimiento de tejidos de lana (fig. 4.25) siendo su eficiencia variable en función del gas y del tiempo de tratamiento. Por ejemplo, el área encogida en el 2º ciclo de lavado pasa del 64% en tejidos no tratados al 18% en post-descarga de  $N_2$  o de Ar, al 12 % en post-descarga de  $N_2$ -23% $O_2$  y Ar-10% $O_2$ , y al 8% en post-descarga de  $O_2$  (en tratamientos de 900 s en todos los casos excepto de Ar-10% $O_2$  en que fueron de 300 s).

Se constata que el tratamiento en post-descarga de  $O_2$  y Ar-10% $O_2$  es el más eficaz en la consecución de tejidos de lana con bajo encogimiento. Recordemos que la densidad de O monoatómico es similar en ambas post-descargas de plasma, y

la más elevada de todas las aplicadas, lo que indica la eficiencia de la reacción del O monoatómico con la superficie de la lana y su influencia en el encogimiento de los tejidos.

La representación gráfica del área encogida en el segundo ciclo de lavado en función del tiempo de tratamiento (*fig. 4.26*) revela una clara dependencia de ambos factores, que siguen una función exponencial decreciente de primer orden (*Tabla 4.12*). Es decir, tiempos de tratamiento cortos producen reducciones importantes en el área encogida mientras que, a partir de 900 s de tratamiento la mejora en el encogimiento es menor.



*Fig. 4.26. Ajuste matemático de los valores de porcentaje de área encogida (en el 2º ciclo de lavado) en función del tiempo de tratamiento en post-descarga.*

Tabla 4.12. Funciones exponenciales decrecientes correspondientes a los ajustes de la figura 4.25.

Post-descarga	Función (% area encogida)	r <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	17,5 + 48,1 e <sup>(-t/2,4)</sup>	0,9878
N <sub>2</sub> -25%O <sub>2</sub>	16,7 + 47,7 e <sup>(-t/1,7)</sup>	0,9713
O <sub>2</sub>	10,2 + 60,8 e <sup>(-t/0,8)</sup>	0,9863
Ar	19,0 + 43,6 e <sup>(-t/3,7)</sup>	0,9855

El factor exponencial que se muestra en la *tabla 4.12* es indicativo, en cada caso, de la velocidad de reducción del área encogida con el tiempo de tratamiento, siendo la post-descarga de O<sub>2</sub> la que con tiempos más cortos produce mayores reducciones en el encogimiento.

Por otra parte, se ha analizado la dependencia del porcentaje de área encogida con el tanto por ciento de O<sub>2</sub> presente en el gas generador de plasma partiendo de una post-descarga de N<sub>2</sub> puro, a los distintos tiempos de tratamiento ensayados. La *figura 4.27* muestra que tejidos a medida que se añade O<sub>2</sub> a la descarga de N<sub>2</sub>, el área encogida de los tejidos tiende a disminuir.

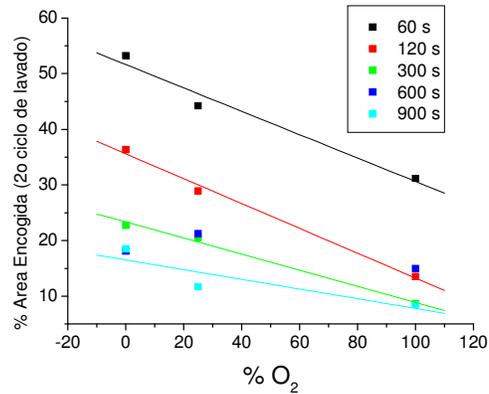
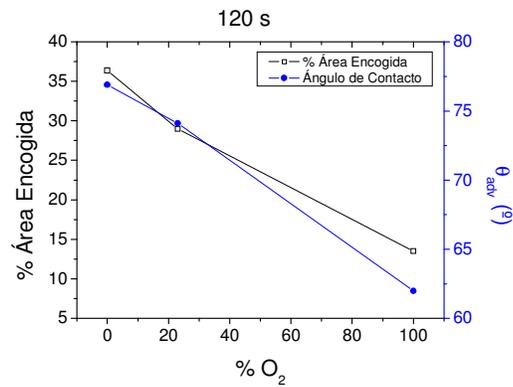


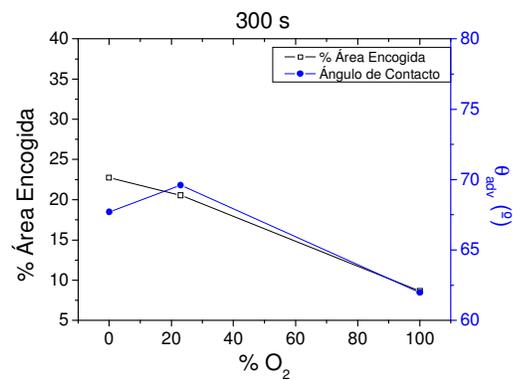
Fig. 4.27. Dependencia del área encogida con el porcentaje de  $O_2$  presente en el gas ( $N_2$ ,  $N_2$ -25% $O_2$  u  $O_2$ ) para cada tiempo de tratamiento.

Por otra parte, parece que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, el efecto de un porcentaje creciente de  $O_2$  sobre la reducción del encogimiento es menor.

La figura 4.28 refleja tendencias similares entre la reducción del ángulo de contacto (mayor hidrofília) de las fibras y la disminución del porcentaje de área encogida de los tejidos, que además, en el caso de los tejidos tratados en post-descargas de plasma generadas con  $N_2$ ,  $N_2$ -25% $O_2$  u  $O_2$ , dependen ambos del porcentaje de oxígeno añadido.



(a)

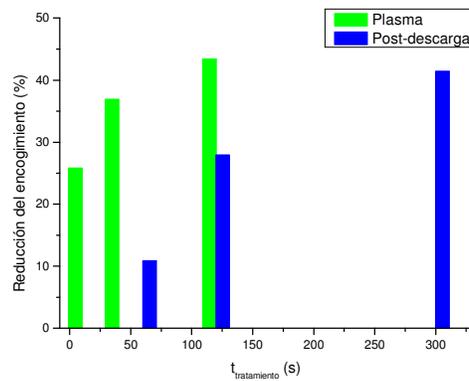


(b)

Fig. 4.28. Relación entre área encogida y ángulo de contacto de avance frente al porcentaje de O<sub>2</sub> en tejidos y fibras tratadas durante (a) 120 s y (b) 300 s.

Por tanto, cuanto mayor es el porcentaje de O<sub>2</sub> en la mezcla (es decir, a mayor cantidad de O monoatómico generado), menor es el ángulo de contacto de las fibras y menor el encogimiento de los tejidos.

La comparación de los efectos de resistencia al encogimiento en tratamientos de plasma de  $N_2$  o de tratamientos en post-descarga de  $N_2$  (fig. 4.29) revela la eficiencia equivalente de ambos tratamientos.



*Fig.4.29. Comparación de la reducción en el encogimiento conseguida mediante tratamientos de plasma directo o mediante post-descarga de plasma en función del tiempo de tratamiento.*

Se observa, de forma análoga al ángulo de contacto, que para conseguir valores similares de reducción del encogimiento, con post-descargas de plasma se requieren tiempos de tratamiento mayores que en plasma directo. Ello se explica teniendo en cuenta que en la post-descarga las únicas especies activas presentes son los átomos de N (en este caso), mientras que en una descarga de plasma directo hay que tener en cuenta también los efectos añadidos de iones, radiación UV y una mayor densidad de las especies monoatómicas.

Hasta el momento, de las múltiples especies presentes en las descargas de plasma directo (iones, electrones átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) no había sido posible determinar cuales de ellas eran las responsables de la modificación superficial y la resistencia al encogimiento de fibras y tejidos de lana.

En el presente apartado hemos demostrado que el tratamiento en post-descarga de plasma y, por tanto, únicamente las especies estables y metaestables generadas por el plasma (que hemos cuantificado cuando ha sido posible), son las responsables de dichos cambios superficiales.

Uno de los puntos de interés de la tecnología en post-descarga es el evitar las interacciones de las partículas cargadas y la radiación UV presentes en el plasma en las superficies de lana, que podrían producir alteraciones no controladas en las mismas.

#### *Variaciones del tacto*

Tras los tratamientos en post-descarga, al igual que habíamos observado en los tratamientos de plasma directo, se detectó un incremento de la aspereza de los tejidos de lana, y para comprobarlo se realizó la evaluación sensorial de muestras tratadas 300 s en post-descarga de distintos gases, mediante panelistas no expertos.

+ suave

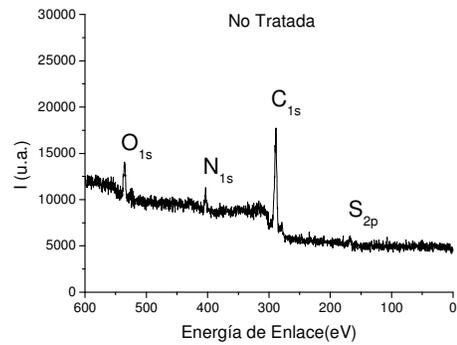
- suave

No Tratado >> Ar-10%O<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > %N<sub>2</sub>-23%O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub>

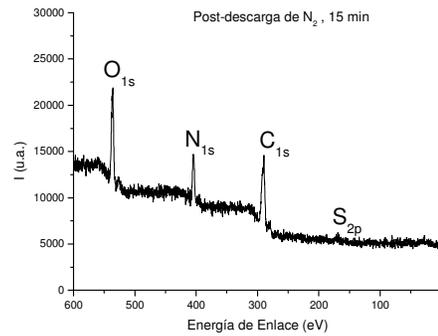
El promedio de resultados de la evaluación realizada mostró una clara diferencia entre la lana no tratada, considerada como más suave y los tejidos tratados en post-descarga. Entre ellas parece que cuanto menor contenido en oxígeno atómico en el gas de post-descarga, más áspera es la muestra resultante, aunque cabe indicar que las diferencias de tacto entre las muestras tratadas en post-descarga son muy pequeñas lo que dificulta su clasificación.

#### 4.1.2.4. Estudio de la modificación química superficial de las fibras de lana mediante XPS

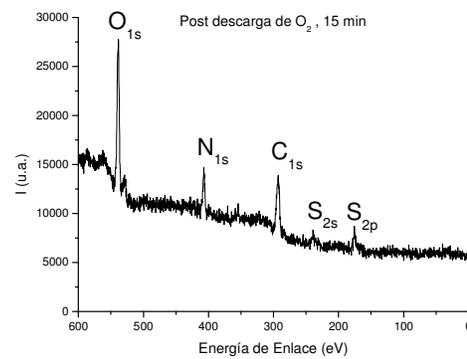
La composición química de la superficie de tejidos de lana (aproximadamente en los primeros 10 nm) fue analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la *figura 4.30* se muestra el espectro general de algunos tejidos seleccionados y la presencia de picos correspondientes a átomos de carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S). A partir de los espectros se pueden observar claras diferencias en la composición superficial, principalmente relativas al importante incremento de intensidad en los picos del N<sub>1s</sub> y O<sub>1s</sub> de los tejidos de lana tratados en PD de N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> (*Fig. 4.30 (b) y (c)* respectivamente) con respecto a la lana no tratada.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.30. Espectro general de XPS de tejidos de lana (a) no tratados, y tratados 900 s en post-descarga de (b)  $N_2$  y (c)  $O_2$ .

Los resultados que se muestran en la *tabla 4.13* están de acuerdo con estudios previos de XPS en los que superficies de lana nativa están compuestas de aproximadamente 75-80% de carbono, 10-12% de oxígeno, 6-9% de nitrógeno y 2-3% de azufre (Bradley 1997, Molina 2003). El N y S se deben al aminoácido cistina del componente proteico de la lana. El C y O se deben, por una parte a las proteínas de la lana y por otra a la contribución de la monocapa lipídica (Bradley 1997). Estos resultados confirman que la superficie de las fibras no está alterada por los tratamientos previos (como hilatura, tejeduría o lavado).

*Tabla 4.13. Composición elemental de superficies de lana no tratada y tratada en post-descarga de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> durante 120 s, 300 s o 900 s.*

<b>Composición atómica relativa (%)</b>						
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>C/N</b>	<b>O/C</b>
<b>NT</b>	81,1	8,3	8,2	2,3	9,89	0,10
<b>PD N<sub>2</sub> 120 s</b>	66,7	19,4	11,8	2,1	5,65	0,29
<b>PD N<sub>2</sub> 300 s</b>	61,4	19,7	15,2	3,7	4,04	0,32
<b>PD N<sub>2</sub> 900 s</b>	60,5	19,4	17,5	2,6	3,46	0,32
<b>PD O<sub>2</sub> 120 s</b>	55,3	27,2	13,1	4,4	4,22	0,48
<b>PD O<sub>2</sub> 300 s</b>	49,5	30,4	14,1	6,0	3,51	0,61
<b>PD O<sub>2</sub> 900 s</b>	48,4	32,5	12,7	6,4	3,84	0,66

El tratamiento en post-descarga de N<sub>2</sub> produce un aumento en la concentración de N y disminuye la relación C/N a partir del tiempo de tratamiento más corto. Podemos atribuir tal aumento a la formación de grupos nitrogenados en la superficie de la lana o a la eliminación de la monocapa lipídica mediante reacciones de oxidación, puesto que es bien sabido que la acción de ablación de las post-descargas de N<sub>2</sub> es muy

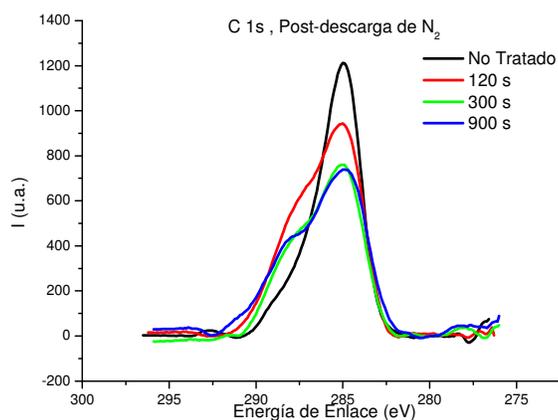
limitada. La relación atómica C/N de 3,46 tras 900 s de post-descarga de N<sub>2</sub> corresponde a la relación atómica C/N de 3,4 correspondiente al análisis de los aminoácidos de la epicutícula (King 1968), lo que sugiere una eliminación progresiva de la monocapa lipídica de la epicutícula por el incremento de tiempo de tratamiento en post-descarga, de forma paralela a lo observado por otros autores para tratamientos de plasma directo (Molina 2003).

La post-descarga de N<sub>2</sub> también incrementa la concentración de oxígeno y el cociente O/C a partir de los 2 minutos de tratamiento y continúa aumentando con el tiempo de tratamiento. Teniendo en cuenta que las post-descarga de N<sub>2</sub> no son oxidantes, tal efecto podría atribuirse a la oxidación de la superficie de las muestras por reacción de las especies menos estables creadas por la post-descarga al entrar la lana en contacto con la atmósfera tras los tratamientos y/o, a la presencia de pequeñas impurezas de oxígeno en la post-descarga (cuantificadas en 4.1.2.1).

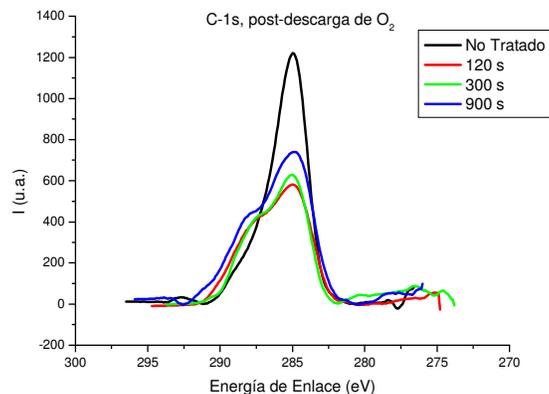
Por otra parte, los tratamientos en post-descarga de O<sub>2</sub> producen superficies claramente oxidadas, que muestran un aumento de la concentración de O y de la relación O/C a partir de 120 s de tiempo. Tiempos de tratamiento de 5 minutos aumentan tales valores, y en cambio, con tiempos de tratamiento más largos (de 900 s) tienden a estabilizarse. Se constata además la mayor "agresividad" del tratamiento en post-descarga de O<sub>2</sub>, puesto que al cabo de 300 s se obtiene una relación atómica de C/N de 3,5 y por tanto muy próxima al

valor de los aminoácidos de la epicutícula, que en los tratamientos en post-descarga de  $N_2$  se conseguía al cabo de 900 s. Por tanto, es muy probable el efecto combinado de ablación de la monocapa lipídica además de la generación de grupos oxigenados en la superficie. El incremento en la concentración de S apoya la hipótesis de ablación, puesto que al eliminarse la monocapa lipídica, los componentes proteicos de la lana se hacen más visibles al XPS.

La concentración de N también aumenta con la post-descarga de  $O_2$ , pero permanece a valores inferiores que en el caso de los tratamientos con  $N_2$ .



(a)



(b)

Fig. 4.31. Evolución del pico C1s en función del tiempo de tratamiento en post-descarga en tejidos de lana tratados en post-descarga de (a) N<sub>2</sub> y (b) O<sub>2</sub>.

Como se muestra en la figura 4.31, tanto el tratamiento en post-descarga de N<sub>2</sub> como el de O<sub>2</sub> producen cambios en la forma del pico correspondiente al C<sub>1s</sub>. Ello que implica la formación de nuevas funcionalidades y su aumento con el tiempo de tratamiento. Dichos cambios son más evidentes en la post-descarga de O<sub>2</sub>, que producen variaciones en la forma del pico C1s a partir de los 120 s de tiempo de tratamiento. El estado químico de los átomos de carbono puede obtenerse por deconvolución del pico de C<sub>1s</sub> en otros cuatro componentes (fig. 4.32), en la tabla 4.14.

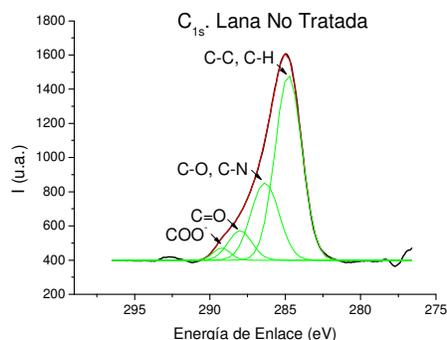


Fig. 4.32. Ejemplo de deconvolución del  $C_{1s}$  de lana no tratada.

Tabla 4.14. Intensidad relativa de la deconvolución del  $C_{1s}$  de lana no tratada y tratada en post-descarga de  $N_2$  y  $O_2$  durante 120 s, 300 s o 900 s.

	Composición química relativa (%)			
	285,00 eV	286,53eV	288,21eV	289,68eV
	C-C, C-H	C-O, C-N	C=O	COO <sup>-</sup>
<b>No Tratada</b>	61,77	26,92	8,73	2,58
<b>PD <math>N_2</math> 120 s</b>	42,67	26,56	22,35	8,42
<b>PD <math>N_2</math> 300 s</b>	52,07	22,57	18,11	7,25
<b>PD <math>N_2</math> 900 s</b>	33,39	29,26	23,73	13,59
<b>PD <math>O_2</math> 120 s</b>	32,82	40,85	19,09	7,24
<b>PD <math>O_2</math> 300 s</b>	41,42	27,91	23,94	6,73
<b>PD <math>O_2</math> 900 s</b>	31,69	28,04	25,05	15,23

En todos los casos, los tratamientos en post-descarga de  $N_2$  y  $O_2$  producen una disminución en la concentración de grupos C-C o C-H y un incremento de los grupos que contienen C-O o C-N, C=O y COO<sup>-</sup>.

Tiempos de tratamiento largos en post-descargas de  $N_2$  producen un incremento en las funcionalidades C=O y COO<sup>-</sup> en la superficie de la lana que podrían atribuirse a la presencia

de O contaminante en la cámara de reacción (determinado en 4.1.2.1) y/o al contacto de las muestras activadas con la atmósfera tras el tratamiento. Los resultados de la *tabla 4.14* muestran que la generación de grupos C-N no es demasiado importante en comparación con el % de grupos carbonil y carboxil, por lo que se puede asumir que prevalece la activación de las muestras por encima de su funcionalización.

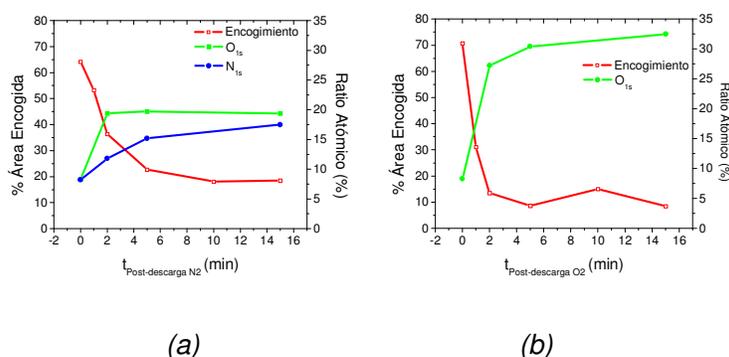


Fig. 4.33. Comparación entre la evolución del porcentaje de área encogida y la composición atómica relativa de tejidos de lana tratados en post-descarga de N<sub>2</sub> o de O<sub>2</sub> a distintos tiempos.

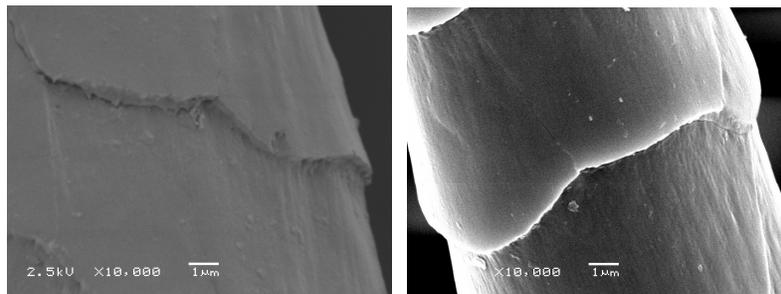
La *figura 4.33* muestra que a medida que aumenta la concentración de oxígeno en la superficie de la fibra se reduce el área encogida de los tejidos. La oxidación de la superficie de la lana produce un incremento en la hidrofília de las fibras como hemos comprobado mediante ángulo de contacto (apartado 4.1.2.2). Todo ello apunta a una posible relación entre la hidrofília de la superficie y el área encogida de los tejidos.

Por tanto, se demuestra la relación entre la oxidación y la hidrofília de la superficie, y la relación de ambos parámetros con la reducción del encogimiento durante los procesos de lavado.

#### 4.1.2.5. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga de plasma en fibras de lana

A continuación se exponen las modificaciones observadas mediante microscopía electrónica de barrido en la superficie de las fibras de lana tratadas durante 900 s en post-descarga de plasma, utilizando distintos gases para generar la descarga ( $N_2$ ,  $O_2$  y  $Ar-10\%O_2$ ).

De forma paralela a las observaciones realizadas en el apartado 4.1.1.3 en fibras tratadas con plasma directo, las modificaciones producidas en la superficie de las fibras de lana mediante el tratamiento en post-descarga son muy pequeñas y se requiere trabajar a 10.000 aumentos para poder observarlas.



(a)

(b)

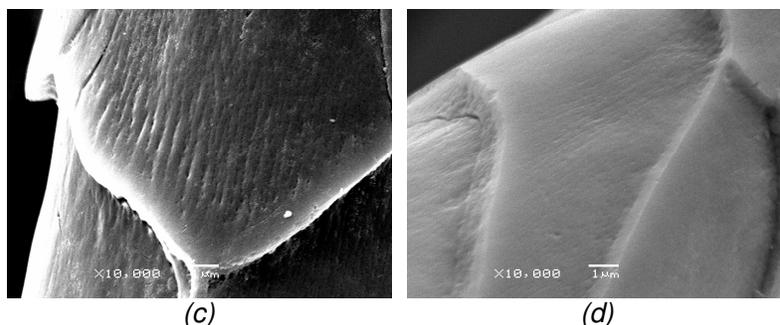


Fig. 4.34. Microfotografías de SEM de fibras de lana (a) no tratadas y tratadas durante 900 s en post-descarga de (b)  $N_2$ , (c)  $O_2$  y (d)  $Ar-10\%O_2$  a a 10000 aumentos.

Los tratamientos en post-descarga de  $N_2$  (fig. 4.34 b) no producen cambios destacables en la superficie de la lana con respecto a la no tratada (fig. 4.34 a), a excepción de, en todo caso, limpieza de la superficie. En descargas de plasma directo de  $N_2$  (Molina 2005) tampoco se observaron modificaciones en la superficie de las fibras de lana, lo que confirma la benignidad de este gas generador de plasma.

En contraste, los tratamientos en post-descarga de  $O_2$  (fig 4.34 c) muestran los efectos de la ablación de forma bien visible (también constatados en 4.1.1.3 para plasma directo). En concreto se observa la formación de estrías y microcráteres en la cutícula de la lana, que también se observan, aunque en menor grado en los tejidos tratados en post-descarga de  $Ar-10\%O_2$  (fig. 4.34 d).

-----

En resumen, en el presente apartado se ha demostrado, por primera vez, que las especies responsables de la acción del plasma sobre los tejidos son las especies estables del plasma como los átomos de N u O.

Se ha determinado la densidad de especies en la cámara de reacción en post-descarga, y se ha podido demostrar su efectividad en el incremento de la hidrofília de la superficie de las fibras queratínicas, a causa de la eliminación progresiva de la monocapa lipídica y de la generación de grupos hidrófilos, así como en la reducción del encogimiento de los tejidos.

Se ha mostrado que el encogimiento de tejidos de lana disminuye exponencialmente con el tiempo de tratamiento en post-descarga, y a la vez que el porcentaje de O introducido en la superficie de las fibras aumenta exponencialmente.

Por otra parte, se ha observado que existe una tendencia lineal entre la reducción del ángulo de contacto y la reducción del encogimiento en función del porcentaje de O<sub>2</sub> en post-descargas de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-25%O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>.

Tanto los tratamientos de plasma directo como los de post-descarga son eficaces en la reducción del encogimiento de los tejidos de lana y en el incremento de hidrofília de la superficie de fibras queratínicas.

## **4.2. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS CONFERIDAS POR EL PLASMA A POLIAMIDA 6**

### **4.2.1. Plasma directo**

A continuación se estudian los efectos del tratamiento con plasma directo en poliamida 6 (utilizando vara y tejido de microfibra como sustrato) y distintos gases generadores de plasma.

#### 4.2.1.1. Propiedades de mojado de la poliamida 6

##### Efecto del tipo de gas y del tiempo de tratamiento

En la *figura 4.35* se muestran el primer y segundo ciclos de histéresis de tensión de adhesión ( $F/p$ ) de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de aire, nitrógeno, vapor de agua u oxígeno. Cabe mencionar que las medidas de tensión de adhesión de muestras tratadas con plasma se llevaron a cabo en el intervalo máximo de 12 h tras el tratamiento, pues, tal como hemos visto en el apartado 4.1.1.1. en fibras queratínicas y como han mostrado otros autores (Nakamatsu 1999, Kang 1996), la concentración de grupos hidrófilos formados en una superficie polimérica por tratamiento con plasma puede variar en función del tiempo transcurrido después del tratamiento debido a un posible proceso de reorganización de los mismos.

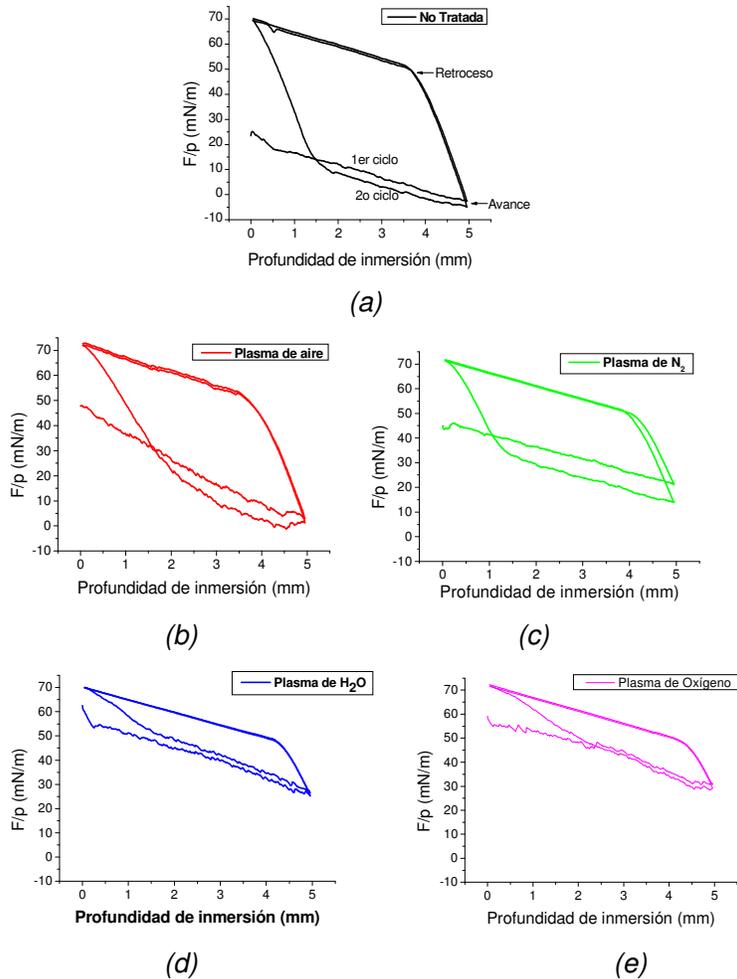


Figura 4.35. Ciclos de histéresis de tensión de adhesión ( $F/p$ ) de poliamida 6 (a) no tratada y tratada durante 120 s con plasma de (b) aire, (c) nitrógeno, (d) vapor de agua y (e) oxígeno.

Los valores de tensión de adhesión de avance del segundo ciclo de vara de PA6 no tratada o tratada con plasma de aire o de nitrógeno son inferiores al primer ciclo (fig. 4.35). Ello puede

atribuirse a la disolución parcial del material hidrófilo en el agua utilizada como líquido de mojado, aumentando por tanto, la hidrofobicidad de la superficie. Según Wang y col. (Wang 1994), la discrepancia entre el primer y el segundo ciclo de inmersión refleja un cambio en el estado de la superficie del polímero.

A diferencia de los anteriores, los valores de tensión de adhesión de avance del segundo ciclo de inmersión de muestras tratadas con plasma de vapor de agua u oxígeno son ligeramente superiores al primero. Ello puede ser debido a la reorientación de los grupos hidrófilos de la superficie de la poliamida como consecuencia de su inmersión en agua. También sugiere que los grupos hidrófilos formados se encuentran enlazados covalentemente a la poliamida, evitando de este modo su disolución en el líquido de mojado. Más adelante investigaremos estas hipótesis en mayor profundidad.

En la *tabla 4.15* se muestran los valores de ángulo de contacto de avance y de retroceso de todas las muestras, calculados a partir del valor promedio de  $F/p$  tal como se ha detallado en la Introducción. Dichos valores son resultado de la medida de una única muestra para cada tipo de tratamiento, puesto que el estudio de la dispersión de los resultados en ocho muestras de PA6 no tratada reveló que el error asociado a las medidas era únicamente de  $2,2^\circ$  en el avance y  $2,4^\circ$  en el retroceso (con un nivel de significación del 95%), lo que es razonable teniendo en cuenta que nos encontramos ante un material sintético. Por ello consideraremos que diferencias del ángulo de contacto

superiores a  $2,2^\circ$  en el avance revelan diferencias significativas entre las muestras.

La tensión de adhesión de avance de la PA6 no tratada (*fig. 4.35 a*) proporciona un ángulo de contacto calculado de  $71,4^\circ$ , inferior a  $90^\circ$ , lo que confirma la naturaleza hidrófila de la superficie de la poliamida 6, y es similar a los valores obtenidos por Tusek y col. (Tusek 2001) y por Extrand (Extrand 2002). Tusek (Tusek 2001) también encontró que aunque las PAs presentan higroscopicidad, la permeación de agua hacia el interior del polímero durante el tiempo habitual de medida no afecta al valor del ángulo de contacto.

Como puede verse en la *tabla 4.16*, cuando se utilizaron aire o nitrógeno como gases generadores de plasma, se consiguió un importante incremento de la hidrofília de la superficie de la poliamida, obteniendo ángulos de contacto alrededor de  $50^\circ$  a los 120 s de tratamiento.

El tratamiento con plasma de vapor de agua provocó una reducción del ángulo de contacto de avance a valores de  $34,7^\circ$  al mismo tiempo de tratamiento, mientras que el plasma de oxígeno se reveló como el más eficaz para generar superficies de PA6 muy hidrófilas, puesto que un tratamiento de únicamente 120 s produjo una PA6 con ángulo de contacto de  $22,9^\circ$ .

Tabla 4.15. Ángulos de contacto de avance ( $\theta_{adv}$ ) y de retroceso ( $\theta_{rec}$ ) e histéresis del ángulo de contacto ( $\Delta\theta$ ) de PA6 no tratada y tratada con plasma de distintos gases

Tratamiento	$\theta_{adv}$ (°) *	$\theta_{rec}$ (°) *	$\Delta\theta$ (°)
<b>No tratada</b>	71,4	15,6	55,8
<b>Aire 120 s</b>	38,9	7,3	46,2
<b>Aire 300 s</b>	36,6	13,9	22,7
<b>N<sub>2</sub> 120 s</b>	49,7	8,4	41,3
<b>N<sub>2</sub> 300 s</b>	45,2	8,4	36,8
<b>H<sub>2</sub>O 120 s</b>	34,7	8,6	26,1
<b>H<sub>2</sub>O 300 s</b>	35,6	7,4	28,2
<b>O<sub>2</sub> 120 s</b>	22,9	7,9	15,0

\* El estudio de la dispersión de ocho muestras de PA6 no tratada proporcionó un error asociado de  $\theta_{adv} \pm 2,2^\circ$  y  $\theta_{rec} \pm 2,4^\circ$  con un nivel de significación superior al 95%.

Los ciclos de histéresis de la poliamida tratada con plasma de aire, nitrógeno, vapor de agua y oxígeno muestran importantes diferencias de mojado entre sí (fig. 4.35 y tabla 4.15). Con respecto a la PA6 no tratada, en las tratadas con plasma se observa un incremento en los valores de tensión de adhesión de avance, o sea una disminución del ángulo de contacto, y una reducción en los valores de histéresis ( $\Delta\theta$ ), indicando una mayor interacción de la muestra con el líquido de mojado (agua). Ello puede atribuirse a una disminución en la proporción relativa de grupos amida en la superficie, puesto que, según Extrand la histéresis de las PAs tiende a aumentar con el contenido de grupos amida (Extrand 2002) así como a la mayor homogeneidad química de la superficie, ambos debidos a la introducción de nuevos grupos hidrófilos generados por el plasma.

El incremento del tiempo de tratamiento con plasma de 120 s a 300 s (*tabla 4.15*) produce una disminución del ángulo de contacto, aumentando la hidrofília de la superficie, de forma paralela a las observaciones registradas en fibras queratínicas.

*Evolución del ángulo de contacto de poliamida 6 tratada con plasma*

El proceso de envejecimiento implica una evolución de los valores del ángulo de contacto con el tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma, como se ha especificado ya en el apartado 4.1.1.1.

La *figura 4.36* muestra un incremento del ángulo de contacto, y por tanto de hidrofobicidad de las muestras tratadas con plasma que tiene lugar en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento. Ello indica que la concentración de grupos hidrófilos en la superficie disminuye, lo cual puede ser debido, entre otras causas, a la reorientación de los mismos hacia el interior de la PA6 durante su almacenamiento al aire.

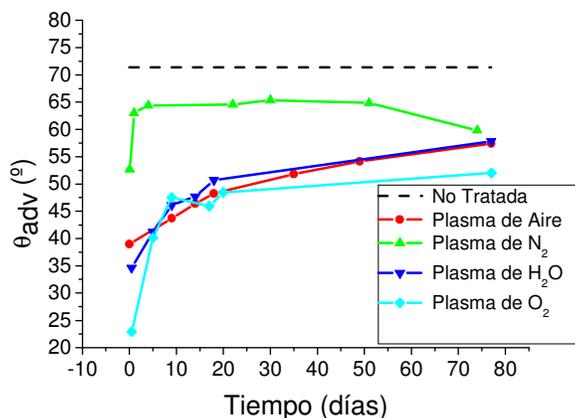


Figura 4.36. Evolución del ángulo de contacto de avance en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento.

Los valores del ángulo de contacto de las muestras tratadas con plasma de nitrógeno muestran un envejecimiento rápido inmediatamente después del tratamiento.

Las muestras tratadas con plasma de aire o de vapor de agua presentan aproximadamente la misma evolución con el tiempo. Ello sugiere la formación del mismo tipo de grupos hidrófilos en la superficie de la PA6 cuando el tratamiento con plasma se lleva a cabo con aire o vapor de agua. Es sabido que, a diferencia del plasma de N<sub>2</sub> (Camacho 2003), los de aire (Lee 1975a) o vapor de agua (Camacho 2003) contienen especies comunes como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H, OH, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, y OH<sup>-</sup>.

El plasma de oxígeno es el que produce superficies de PA6 más hidrófilas, siendo igualmente tras el envejecimiento (de 77 días), las que muestran menor ángulo de contacto.

Nakamatsu y col. (Nakamatsu 1999) estudiaron el envejecimiento de distintos polímeros tratados con plasma, sugiriendo que dicho proceso es debido a los sitios activos que permanecen en la superficie y son susceptibles de experimentar post-reacciones (Gengenbach 1999), o la reestructuración de la superficie gracias a la tendencia del polímero de adquirir un estado energéticamente favorable mediante procesos de reorientación y de difusión (Morra 1993) que reducen la energía libre de la superficie.

En el caso que nos ocupa, la PA6 tratada con plasma de O<sub>2</sub> es la que experimenta mayor envejecimiento, con un incremento del ángulo de contacto de 29,12° (desde el tratamiento con plasma hasta al cabo de 77 días). Le siguen las PA6s tratadas con plasma de H<sub>2</sub>O, con una variación del ángulo de contacto de 23,10°, a continuación las modificadas con plasma de aire con aumento del 18,41° y por último las tratadas con plasma de N<sub>2</sub>, con una variación del ángulo de 12,77°. Es decir, cuantos más grupos hidrófilos se han creado en la superficie, mayor es el envejecimiento de las muestras (aunque las más hidrófilas de partida siguen siendo las más hidrófilas tras el envejecimiento).

Se observa además, que el envejecimiento tiende a hacer converger los valores de ángulo de contacto de muestras tratadas con diferentes gases.

Todo ello hace pensar que la reorientación de los grupos hidrófilos hacia la fase interna del polímero puede jugar un papel clave en el proceso de envejecimiento de superficies de PA6 tratada con plasma de distintos gases.

La reorganización de los grupos polares de la superficie hacia el interior del polímero se puede ver favorecida por la posible rotura de las cadenas poliméricas originales por acción del plasma, incrementando por tanto su movilidad. Aun cuando no haya tal rotura de cadenas, la rotación de los enlaces puede producir el mismo efecto de “esconder” los grupos polares lejos de la superficie, con el resultado de una nueva superficie no modificada que emerge de la subsuperficie del polímero.

De todos modos, a pesar de que los ángulos de contacto aumentan con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma, ninguna de las superficies de PA6 recupera los valores de ángulo de contacto del polímero original no tratado ni siquiera tras 77 días de almacenamiento, por lo que las propiedades de mojado de la PA6 permanecen mejoradas.

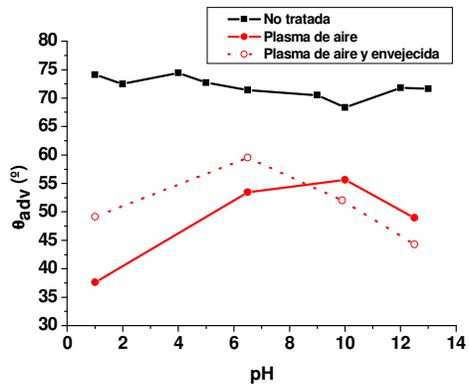
#### Valoración del ángulo de contacto en fibras tratadas con plasma y envejecidas

Los resultados obtenidos en la *tabla 4.15* muestran que la hidrofília conseguida depende del gas utilizado, probablemente debido al distinto tipo y/o número de grupos químicos funcionales generados en la superficie del polímero, y resulta de gran interés conocer la naturaleza de dichos grupos. La

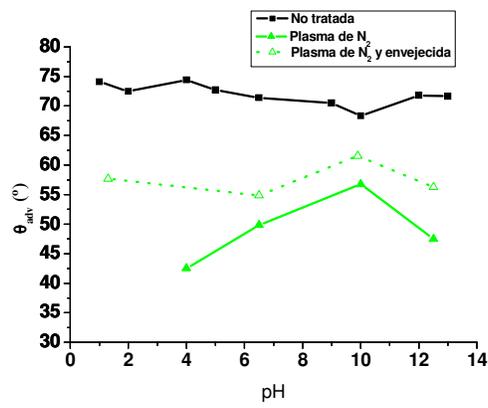
ionización de tales grupos presentes en la interfase sólido/agua se puede estudiar mediante la determinación del ángulo de contacto en función del pH (Berg 1993). Por ello, las propiedades de mojado a distintos pHs del líquido de mojado se han estudiado de acuerdo con el método de Hüttinger (Hüttinger 1992) descrito en el punto 1.5.5 de la introducción.

En la *figura 4.37* se muestran las valoraciones del ángulo de contacto de los grupos superficiales de la poliamida sujeta a los distintos tratamientos con plasma. La muestra no tratada presenta una superficie marcadamente menos hidrófila y con menor cantidad de grupos ionizables en la superficie que cualquiera de las varas de PA6 tratadas con plasma. Los valores obtenidos de ángulo de contacto de la PA6 no tratada son independientes del pH del líquido de mojado.

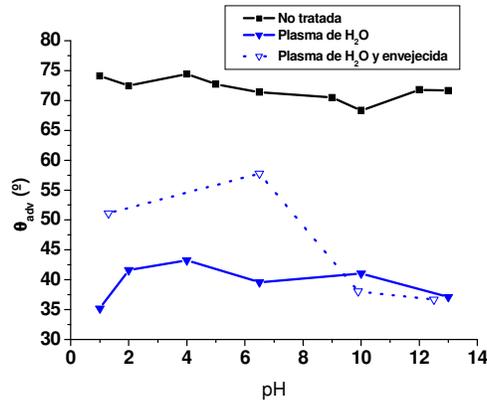
Ello corresponde con el comportamiento característico de superficies anfóteras, que contienen aproximadamente la misma proporción de grupos ácidos y básicos en la superficie (Hüttinger 1992) y es por tanto congruente con la estructura química de la PA6, que contiene grupos no ionizables (amida, CH<sub>2</sub>) y unos pocos grupos terminales amino (alcalinos) y carboxílicos (ácidos).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.37. Valoración del ángulo de contacto en función del pH del líquido de mojado de vara de PA6 sin tratar y tratada con plasma de N<sub>2</sub> (a), Aire (b) y H<sub>2</sub>O (c) y tras un almacenamiento de 77 días

Tras el tratamiento con plasma, el ángulo de contacto de la superficie de PA6 tratada con plasma de aire y de nitrógeno tiende a aumentar al incrementar el pH, por lo que la mojabilidad es peor a pHs alcalinos. Dichos resultados revelan la presencia de una mayor proporción de grupos básicos en la superficie, lo que produciría una mayor interacción (menor ángulo de contacto) a pHs ácidos, encontrándose dichos grupos disociados a pHs bajos. Los valores de ángulo de contacto más elevados a pHs fuertemente básicos pueden ser indicativos de que se han generado algunos grupos ácidos en la superficie de la poliamida, aunque a concentraciones inferiores que los básicos. En estudios previos (Lee 1975a) se detectó la presencia de las siguientes especies en el plasma de aire: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO, CO<sup>+</sup>, NO, CO<sub>2</sub>, NH, N y O, pudiéndose

generar grupos básicos y ácidos en la superficie, tal y como se observa mediante la técnica del ángulo de contacto.

La superficie de la PA6 tratada con plasma de vapor de agua (*fig. 4.37 c*) presenta algunas diferencias con respecto a las precedentes. Por una parte, tal como se ha mencionado, la superficie es claramente más hidrófila, y por otra parte, las interacciones ácido-base muestran una superficie de características anfóteras, con el mismo comportamiento que la poliamida no tratada pero con mayores interacciones debido a una mayor proporción de grupos ácidos y básicos.

Después de almacenar las muestras de poliamida 6 durante 77 días al aire a temperatura ambiente, las valoraciones del ángulo de contacto de las varas tratadas con plasma y envejecidas muestran importantes diferencias en la superficie de la PA6 con respecto a las recién tratadas con LTP. Los grupos básicos también han experimentado un importante proceso de envejecimiento, por lo que la superficie de la PA6 contiene menor concentración de grupos básicos. De todos modos, se evidencia que los grupos ácidos se mantienen estables tras el proceso de envejecimiento.

#### *Posibilidad de recuperación de las propiedades de mojado obtenidas con el tratamiento de plasma*

Para evaluar la reversibilidad termodinámica del proceso de envejecimiento de las muestras de PA6 tratadas con plasma, se determinó la variación del ángulo de contacto después de

mantener las muestras sumergidas en agua durante seis horas (fig. 4.38). El comportamiento de mojado de la PA6 no tratada y sumergida en agua confirma las observaciones llevadas a cabo por Extrand (Extrand 2002), que estudió la influencia de exponer PA6 no tratada a agua durante varios días, registrando una ligera disminución en los valores del ángulo de contacto que atribuyó a dos procesos; por una parte, la poliamida mojada es más polar que su homóloga seca, puesto que contiene tanto grupos amida como moléculas de agua, y por otra parte, los grupos amida pueden haber migrado hacia la superficie (por rotación o traslación), incrementando por tanto su concentración en la misma.

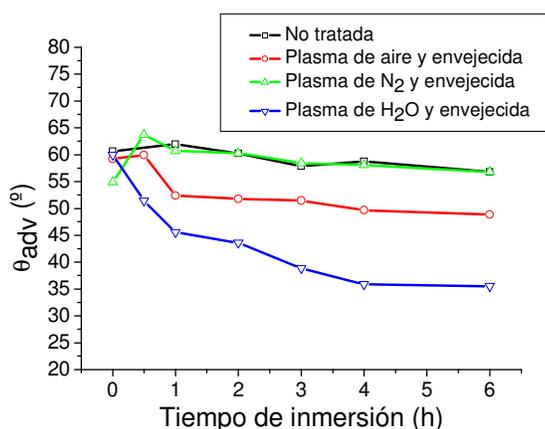


Figura 4.38. Cinética de recuperación del ángulo de contacto de vara de PA6 envejecida por inmersión en agua.

Las muestras tratadas con plasma de aire incrementan sólo el 49,4% de su hidrofília inicial tras inmersión en agua durante 6h (fig. 4.38). Esta recuperación incompleta podría atribuirse a disolución parcial de material hidrófilo presente en la superficie

del polímero en el líquido de mojado, o a reacciones posteriores al tratamiento de plasma. También indica que parte del material hidrófilo generado por el plasma permanece enlazado a la superficie y es capaz de reorientarse.

Al contrario, la PA6 tratada con plasma de N<sub>2</sub> muestra aproximadamente la misma evolución que la PA6 no tratada a partir de 0,5 h de inmersión. El incremento en el ángulo de contacto tras el primer ciclo de mojado indica que se ha producido disolución del material hidrófilo débilmente enlazado a la superficie, dejando una superficie con igual comportamiento de mojado que la no tratada.

La PA6 tratada con vapor de agua, tras inmersión en agua recupera completamente la mojabilidad original (96,7%), indicando que los grupos hidrófilos generados por el plasma permanecen enlazados al polímero y son capaces de reorientarse hacia la superficie.

Nakamatsu y col. (Nakamatsu 1999) encontraron resultados semejantes, pues observaron que el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) tratado con plasma de aire y mantenido en agua (ambiente hidrófilo) no perdía las propiedades conseguidas con el plasma, puesto que los grupos polares hidrófilos permanecían en la superficie, incluso 180 días después del tratamiento, confirmando los mecanismos propuestos de migración o rotación de grupos polares hacia el interior del polímero. También observaron que el PTFE tratado con plasma y envejecido recuperaba las características hidrófilas tras

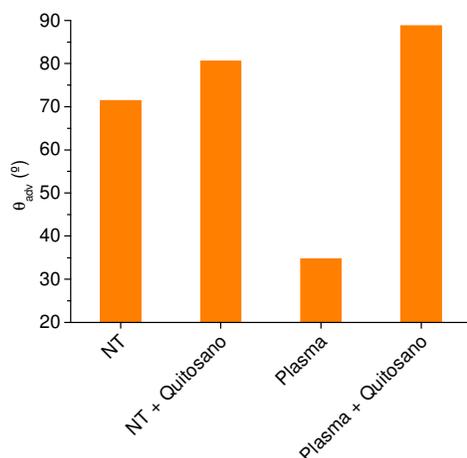
varios días de inmersión en agua, mostrando la reversibilidad termodinámica del proceso de envejecimiento, y siendo por tanto, capaces de controlar hasta cierto punto la movilidad de los grupos funcionales hacia la superficie o el interior del polímero en función de las condiciones externas. Este fenómeno sugiere que los grupos polares de una muestra envejecida se mantienen próximos a la superficie (en la subsuperficie), lo cual abre vías hacia la reversibilidad del proceso de envejecimiento, puesto que un ambiente hidrófilo puede hacerlos emerger.

Por tanto, los resultados obtenidos en PA6 sugieren que pueden existir distintos mecanismos de recuperación de la hidrofilia: adsorción de agua, migración (por rotación o traslación) de los grupos amida y migración y/o rotación de los grupos hidrófilos generados por el plasma hacia la superficie.

A partir de tales resultados podemos aseverar que el tratamiento con plasma de agua es el óptimo en cuanto al incremento de hidrofilia y a la capacidad de recuperación de la misma tras el envejecimiento. Por ello dicho gas generador de plasma se ha utilizado en los estudios que se presentan a continuación.

#### *Efecto de la post-aplicación de quitosano*

Se evaluó la influencia de la post-aplicación del biopolímero quitosano (QS) sobre el ángulo de contacto de vara de PA6 (*fig. 4.39*).



*Fig. 4.39. Ángulo de contacto de avance de vara de PA6 no tratada, tratada con plasma y post-tratada con quitosano.*

Se observa la deposición efectiva del quitosano en la superficie de la PA6, reflejado en un incremento en la hidrofobicidad de la misma. La aplicación del quitosano tras el tratamiento con plasma incrementa aún más el ángulo de contacto, lo que indica que se ha depositado mayor cantidad de quitosano por la mejora en la adhesión promovida por el plasma.

Se ha constatado también que la deposición de quitosano no hace variar el perímetro de las muestras, por lo que se puede asumir que se ha formado una película muy fina y que su hinchamiento en agua durante la medida del ángulo de contacto no es relevante.

#### 4.2.1.2. Influencia del plasma en el grado de blanco de tejidos de poliamida 6

Se ha medido el grado de blanco de los tejidos antes y después del tratamiento con plasma de vapor de agua y de oxígeno a distintos tiempos de tratamiento (*tabla 4.16*).

*Tabla 4.16. Grado de blanco CIE de tejidos de microfibra de poliamida 6 antes y después del tratamiento con plasma*

	Grado de blanco CIE Ganz 85	
	PA6 no tratada	PA6 tratada
Plasma H <sub>2</sub> O 10 s	81,4	80,7
Plasma H <sub>2</sub> O 40 s	81,7	80,5
Plasma H <sub>2</sub> O 120 s	81,4	80,6
Plasma H <sub>2</sub> O 300 s	80,2	79,4
Plasma H <sub>2</sub> O 900 s	80,2	79,2
Plasma O <sub>2</sub> 10 s	82,2	80,3
Plasma O <sub>2</sub> 40 s	82,1	81,2
Plasma O <sub>2</sub> 120 s	82,5	82,5
Plasma O <sub>2</sub> 300 s	81,3	81,5
Plasma O <sub>2</sub> 900 s	82,2	78,1

Las diferencias en el grado de blanco de los tejidos a causa del tratamiento con plasma son muy pequeñas, y en ningún caso perceptibles a simple vista, excepto en el caso de las tratadas con plasma de O<sub>2</sub> durante 900 s que se habían “tostado”, sobre todo en los extremos del tejido (*fig. 4.43*). Por ello podemos afirmar que, en condiciones controladas de no degradación de la muestra, plasmas de vapor de agua u oxígeno no alteran el grado de blanco de los tejidos de poliamida 6.

Como se ha detallado en la introducción, hasta el momento distintos autores han estudiado la aplicación de quitosano en

fibras textiles. En fibras de lana no tratadas o tratadas con plasma se ha registrado (Vílchez 2001) un ligero amarilleamiento de la muestra tras la aplicación de quitosano debido al color natural de este biopolímero.

Como se observa en la *tabla 4.17*, la aplicación de quitosano en tejidos de microfibras de PA6 tratados con plasma produce una ligera disminución del grado de blanco.

*Tabla 4.17. Grado de blanco CIE de tejidos de microfibras de PA6 antes y después del tratamiento con plasma, y tras la post-aplicación de quitosano.*

Tratamiento	Grado de blanco CIE Ganz 85	
	PA6 no tratada	PA6 tratada
Plasma H <sub>2</sub> O 10s+ QS	80,9	80,9
Plasma H <sub>2</sub> O 40s+ QS	81,7	78,9
Plasma H <sub>2</sub> O 120s+ QS	82,2	77,6
Plasma H <sub>2</sub> O 300s+ QS	82,5	78,1
Plasma H <sub>2</sub> O 900s+ QS	82,6	77,0
Plasma O <sub>2</sub> 10s+ QS	81,2	74,6
Plasma O <sub>2</sub> 40s+ QS	82,4	77,9
Plasma O <sub>2</sub> 120s+ QS	82,3	75,1
Plasma O <sub>2</sub> 300s+ QS	83,0	70,6
Plasma O <sub>2</sub> 900s+ QS	82,4	62,0

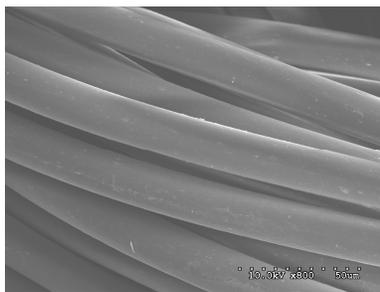
Se observa que, cuanto más largo ha sido el tratamiento con plasma de H<sub>2</sub>O, tras la aplicación de quitosano mayor es la disminución en el grado de blanco. Dicho efecto se acentúa en los tejidos de PA6 tratados con plasma de O<sub>2</sub>, que tras la aplicación de quitosano muestran una reducción importante en el grado de blanco, que es tanto mayor cuanto más largo ha sido el tiempo de tratamiento con plasma.

#### 4.2.1.3. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en poliamida 6

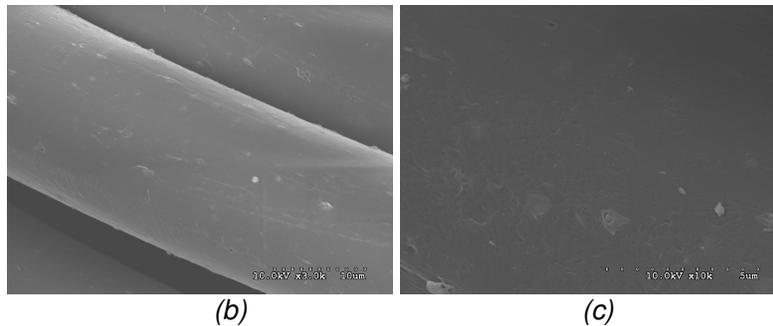
En la medida del ángulo de contacto (4.2.1.1) se utilizó vara de PA6, mientras que en los estudios de grado de blanco (4.2.1.2) y de tintura (4.2.1.4) se utilizó tejido de microfibra de PA6. Por ello se han observado los efectos del plasma en ambos materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

##### Tejido de microfibra

La *figura 4.40* muestra la uniformidad y regularidad superficial de las microfibras de tejido de PA6 no tratado (de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro), observándose en las ampliaciones (b) y (c) que la superficie es lisa y no presenta irregularidades destacables, como corresponde a una fibra química.

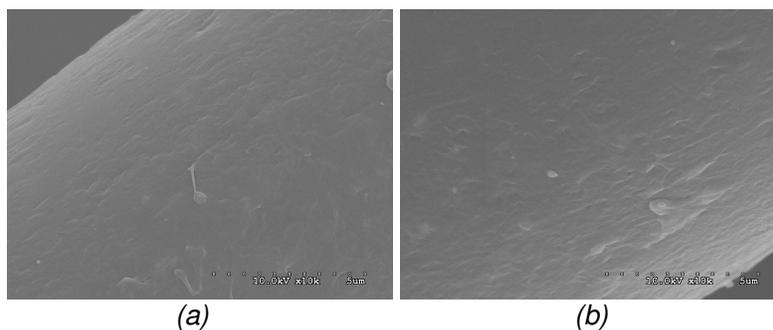


(a)



*Fig. 4.40. Microfotografías de tejido de microfibras de PA6 no tratado (a) conjunto de fibras a 800 aumentos, (b) fibra a 3000 aumentos y (c) superficie de la fibra a 10000 aumentos.*

La observación mediante SEM de los tejidos de microfibras de PA6 tras tratamientos con plasma de vapor de agua durante 10 s o 120 s, a 800 y 3000 aumentos no revela diferencias con respecto a los tejidos no tratados. En cambio, a mayores aumentos (*fig. 4.41 a y b*) se observa un incipiente incremento de la rugosidad superficial.



*Fig. 4.41. Microfotografías de tejido de microfibras de PA6 tratado con plasma de vapor de agua (a) durante 10 s y (b) 120s a 10000 aumentos.*