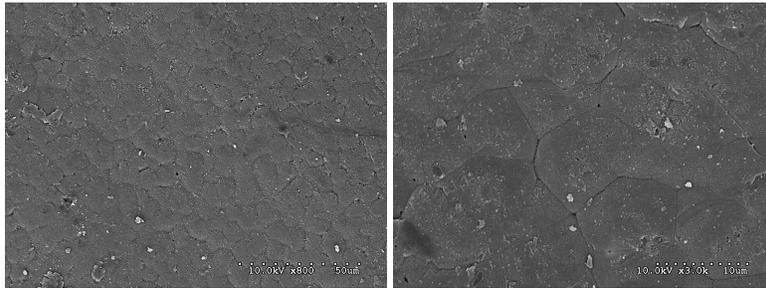




(c)

Fig. 4.52. Vara de PA6 tratada con plasma de nitrógeno durante 40 s a (a) 3000 aumentos, (b) 10000 aumentos y (c) 30000 aumentos.

Tiempos de tratamiento más largos (900 s) (fig. 4.53) no hacen sino intensificar los efectos de la ablación en la superficie, siendo claramente visible ya a 800 aumentos (fig. 4.53 a) y mostrando la posible agresividad del tratamiento a tiempos largos (fig. 4.53 b, c y d).



(a)

(b)

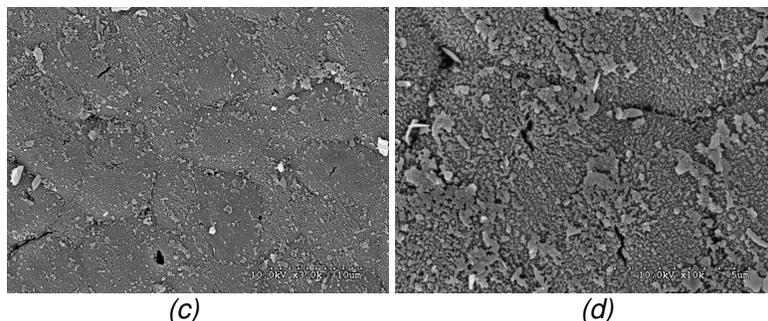


Fig. 4.53. Vara de PA6 tratada con plasma de nitrógeno durante 900 s a (a) 800 aumentos, (b) 3000 aumentos, (c) 3000 aumentos y (d) 10000 aumentos.

Llama la atención el efecto de ablación observado en la vara de PA6 tratada con plasma de N_2 , puesto que se suele considerar que el plasma de N_2 no tiene efectos en este sentido. Quizás se podría atribuir tal efecto bien a la presencia de pequeñas trazas de aire en la cámara de reacción o bien a la presencia de H_2O adsorbida en la superficie de la PA6 (el plasma de H_2O produce eliminación de material – *figs. 4.48 y 4.49*).

4.2.1.4. Confirmación del efecto superficial del plasma en la poliamida 6

En general se considera que el plasma es un tratamiento superficial. Sin embargo, en el presente apartado queremos confirmar tal punto, mediante el estudio de la microestructura del polímero, antes y después del tratamiento con plasma de H_2O .

Para ello se ha llevado a cabo el análisis de las muestras de tejido de microfibras y de vara de PA6 mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Tejido de microfibras

En la *figura 4.54* se muestran los termogramas normalizados del tejido de microfibras de PA6 no tratado y tratado con plasma de H_2O (durante 120 s, 900 s o 1800 s), en que se distinguen dos picos; uno atribuible a la presencia de agua en la fibra y otro correspondiente a la fusión del polímero. La temperatura de ambos procesos es aproximadamente la misma independientemente de que la muestra haya sido sometida o no a tratamiento con plasma (*tabla 4.18*).

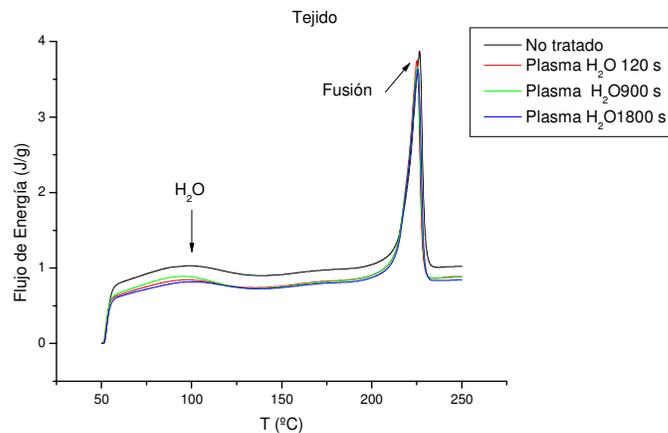


Figura 4.54. Termogramas de tejido de microfibras de PA6 no tratado y tratado con plasma de H_2O a distintos tiempos.

Sin embargo, sí se observan ligeros cambios en la entalpía de los tejidos, lo que está directamente relacionado con la cristalinidad de las muestras.

Tabla 4.18. Temperatura de las distintas transiciones observadas mediante calorimetría diferencial y entalpía de los tejidos no tratados y tratados con plasma de H₂O.

Muestra	T_{pico H₂O} (°C)	T_{fusión} (°C)	ΔH (J/g)
No tratado	97,60	226,38	109,46
Plasma 120 s	94,93	224,87	103,51
Plasma 900 s	93,63	225,16	102,67
Plasma 1800 s	98,20	225,45	106,56

Como es admisible que un tratamiento breve con plasma (120s) puede provocar un incremento localizado de temperatura en la superficie, ello puede inducir que en estas zonas más externas de la fibra, por incremento de la agitación intercadenas de la PA6, se produzca una variación de la relación orden/desorden en la superficie, con posible incremento de zonas amorfas a expensas de zonas de orden intermedio o cristalinas.

Ello podría favorecer la penetración del colorante en los primeros nanómetros de la fibra. El hecho de que las velocidades iniciales medias de tintura aumenten, indicaría que se está potenciando la etapa de adsorción del colorante, precisamente sobre la superficie de la fibra, lo que sería una confirmación de la hipótesis anterior a través de los ensayos de tintura.

Vara

La vara de PA6 (fig. 4.55) presenta un único pico, correspondiente a la fusión del polímero. Como puede apreciarse en la tabla 4.19 la temperatura de fusión de la vara es ligeramente inferior a la del tejido de microfibra. La ausencia de agua en la vara con respecto al tejido es atribuible a que en la microfibra la superficie específica es muchísimo mayor, y que la estructura de la fibra textil obtenida a través del estiraje es la que confiere todas sus propiedades estructurales. La estructura macromolecular de una vara de PA6 no estirada es muy distinta de una microfibra, como puede apreciarse por los resultados obtenidos mediante calorimetría.

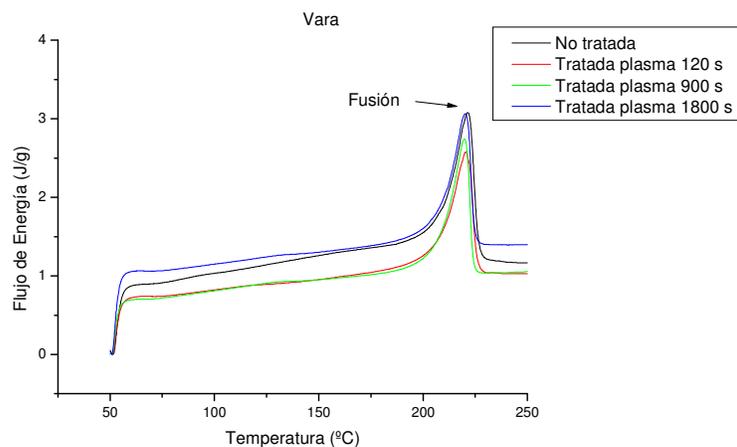


Figura 4.55. Termogramas de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de H_2O .

En este caso tampoco se observan variaciones en la temperatura de fusión, y sin embargo la variación de entalpía

es más acusada, y patente al cabo de solamente 120 s de tratamiento con plasma.

Tabla 4.19. Temperatura de fusión y entalpía de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de H₂O.

Muestra	T_{fusión} (°C)	ΔH (J/g)
No tratado	221,00	126,88
Plasma 120 s	220,33	98,31
Plasma 900 s	219,70	95,72
Plasma 1800 s	220,13	97,91

Como se refleja en la *tabla 4.19*, el tratamiento con plasma en vara de PA6 produce mayores diferencias de entalpía que en el caso del tejido de microfibras (*tabla 4.18*). La acción del plasma y la temperatura generada durante el mismo pueden dar lugar a mayores variaciones estructurales en el caso de materiales con estructura macromolecular carente de orientación preferente, como es el caso de la vara de poliamida 6 en comparación con la microfibras de poliamida.

Estos resultados (*Fig. 4.56*) parecen indicar que la acción del plasma sobre la superficie de la poliamida altera la cristalinidad de la capa superficial a tiempos cortos para mantenerse prácticamente invariable con el incremento del tiempo de tratamiento.

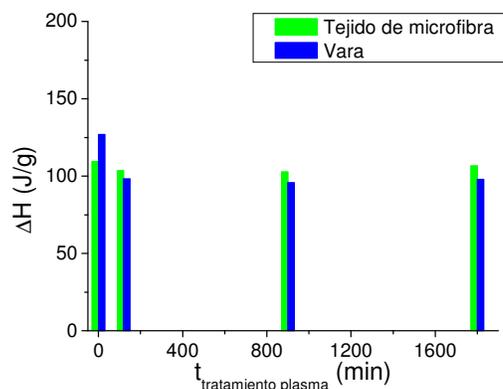


Fig. 4.56. Evolución de la entalpía de muestras de PA6 no tratadas y tratadas con plasma de H_2O .

4.2.1.5. Estudio de tintura de tejidos de poliamida 6 tratados con plasma

Estudios previos (Vílchez 2001) relativos al comportamiento de tintura de tejidos de lana tratados con plasma revelaron que el plasma produce un incremento en la velocidad inicial de tintura (con el colorante Acid Red 27).

Tal como se ha reflejado en la introducción, no abundan los estudios de tintura de poliamida 6 tratada con plasma, y por ello, tomando el mismo colorante ya estudiado en lana, se ha querido analizar si la alta afinidad de los colorantes ácidos por la PA6 puede verse afectada por los cambios superficiales generados por el plasma.

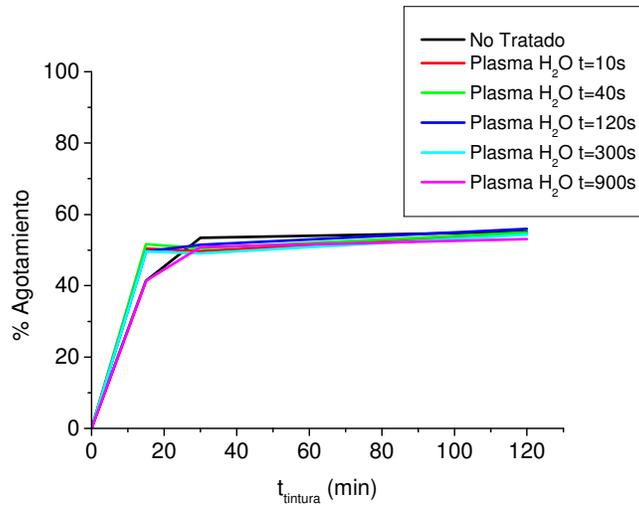
Por otra parte, las dificultades en la tintura de microfibras derivadas del aumento de superficie específica, requiere la

utilización de elevadas concentraciones de colorante para obtener intensidades de tintura medias y altas, (lo que conlleva nuevos problemas de selección de moléculas de colorante con solidez adecuadas, y rediseño de procesos de tintura y acabado para obtener especificaciones finales adecuadas), podrían reducirse con el tratamiento de plasma, lo cual sería de gran interés para la industria y podría abrir una nueva aplicación a las tecnologías del plasma.

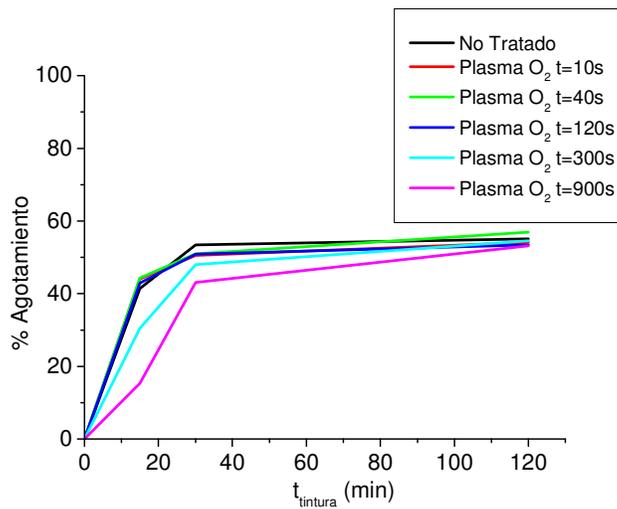
A continuación se presentan las tinturas de tejidos de microfibra de PA6 tratados a distintos tiempos con plasma de vapor de agua o de oxígeno. Posteriormente se presenta el estudio tintórico de los tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma y post-tratados con quitosano.

Influencia del tipo de gas y del tiempo de tratamiento con plasma

En la *figura 4.57* se refleja el porcentaje de agotamiento de los baños de tintura (Acid Red 27 al 1,6% spf) de tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma a distintos tiempos y utilizando como gases generadores del plasma, vapor de agua u oxígeno.



(a)



(b)

Fig. 4.57. Porcentaje de agotamiento del colorante en el baño de tintura de tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma de vapor de agua (a) o de oxígeno (b) en función del tiempo de tintura.* El % de agotamiento obtenido en las muestras tratadas 900s con

plasma de O₂ sólo se puede considerar como orientativo, puesto que no se han teñido correctamente por estar "tostados" (Fig. 4.41).

El porcentaje de agotamiento de los baños al final de la tintura (120 min) es bajo, tanto para el tejido no tratado como para los tejidos tratados con plasma, con valores comprendidos entre 53-57% y prácticamente independiente del gas de plasma o del tiempo de tratamiento.

El agotamiento del baño residual no es proporcional al tiempo de tratamiento con plasma, sino que tiene su máximo a 40 o a 120 s (según tiempo de tintura), siendo de todos modos muy similar para todos los tiempos de tratamiento con plasma de H₂O. Con plasma de oxígeno se observa también que el agotamiento del baño residual no es proporcional al tiempo de tratamiento con plasma, sino que aumenta hasta los 120 s de tratamiento. A partir de este tiempo se produce un descenso del porcentaje de agotamiento quizás a consecuencia de la degradación del tejido por el excesivo tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, que podríamos suponer que produce reticulación de las cadenas poliméricas en la superficie dificultando el paso de colorante al interior de la fibra.

Tabla 4.20. Valor de K/S_{corr} a tres tiempos de tintura, de tejidos de microfibra de PA6 sometidos a distintos tratamientos con plasma.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 10 s	14,17	15,46	15,46
Plasma H₂O 40 s	14,64	15,41	15,20
Plasma H₂O 120 s	14,40	15,57	15,25
Plasma H₂O 300 s	14,40	15,41	15,25
Plasma H₂O 900 s	14,50	15,46	15,35
Plasma O₂ 10 s	16,02	16,68	16,31
Plasma O₂ 40 s	16,26	16,62	16,37
Plasma O₂ 120 s	15,68	16,93	16,50
Plasma O₂ 300 s	15,96	16,87	16,68
Plasma O₂ 900 s	15,14*	16,08	16,37*

* El K/S_{corr} obtenido en las muestras tratadas 900s con plasma de O₂ sólo se puede considerar como orientativo, puesto que estas muestras estaban "tostadas", por lo que no se ha teñido de forma habitual.

En la *tabla 4.20* se observa que al cabo de 30 minutos de tintura se obtiene la intensidad máxima con este colorante, tanto en PA6 no tratada como tratada con plasma. También cabe remarcar que no se observan diferencias destacables en la cinética de tintura entre los tejidos tratados con plasma a distintos tiempos.

El tipo de gas tiene mayor incidencia que el tiempo de tratamiento con plasma, puesto que el plasma de O₂ produce, en todos los casos, tejidos con K/S más elevado que los de H₂O. Sin embargo, no se observa ningún incremento de la

intensidad de la tintura proporcional al tiempo de tratamiento con plasma.

Durante la etapa cinética de tintura, es decir, a tiempos cortos de 15 min, la sensibilidad para detectar cambios es mayor (fig. 4.58). La intensidad máxima de tintura se alcanza a los 30 minutos, y a los 120 minutos de tintura esta intensidad disminuye, lo que hace pensar que el tratamiento con plasma puede aumentar la velocidad inicial de tintura.

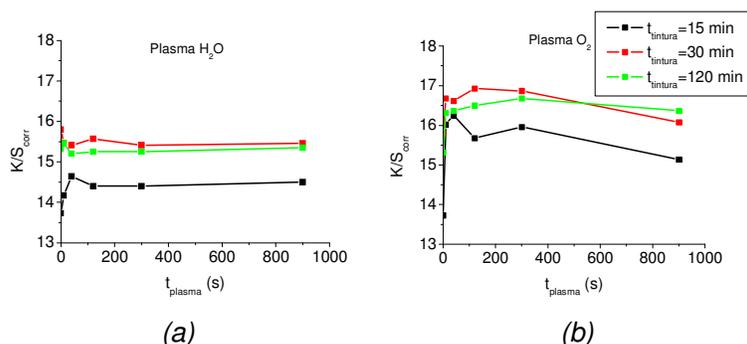


Fig. 4.58. Valores de K/S_{corr} de los tejidos teñidos, a diferentes tiempos de tintura, en función del tiempo de tratamiento con plasma (a) de H_2O y (b) de O_2 .

De la figura 4.58 se deduce que no hay una relación directa entre el tiempo de tratamiento con plasma y la intensidad de tintura del tejido, sino que muestra su máxima intensidad a un tiempo de tratamiento de plasma (con cualquiera de los dos gases estudiados) de 120 s y tras 30 minutos de tintura.

En el inicio de la tintura es donde se aprecian más diferencias entre muestras y, por ello a continuación se presentan las velocidades de agotamiento y de tintura.

En la *tabla 4.21* se puede comprobar que el tratamiento con plasma con cualquiera de los dos gases estudiados (pero de forma más acusada con el O₂) y sin importar el tiempo de tratamiento produce un incremento de la velocidad de tintura con respecto a la poliamida 6 no tratada, como se apuntaba en el apartado 4.2.1.4. en vista de los resultados de DSC.

Tabla 4.21. Velocidad inicial de agotamiento del baño de tintura y de tintura, en función del gas y del tiempo de tratamiento con plasma.

Muestra	V_{agotamiento} (%/min)	V_{inicial tintura} ((K/S)/min)
No tratado	2,76	0,91
Plasma H₂O 10 s	3,36	0,94
Plasma H₂O 40 s	3,44	0,98
Plasma H₂O 120 s	3,31	0,96
Plasma H₂O 300 s	3,31	0,96
Plasma H₂O 900 s	2,76	0,97
Plasma O₂ 10 s	2,94	1,07
Plasma O₂ 40 s	2,94	1,07
Plasma O₂ 120 s	2,86	1,04
Plasma O₂ 300 s	2,02	1,05
Plasma O₂ 900 s	1,02	1,01

En la etapa cinética de la tintura, parece que el plasma de H₂O podría favorecer la adsorción del colorante en la superficie (velocidades de agotamiento más altas), mientras que el de O₂ podría favorecer la difusión del colorante hacia el interior de la fibra (velocidad inicial de tintura más alta).

Envejecimiento y posibilidad de recuperación de las propiedades tintóreas

Mediante el estudio del ángulo de contacto (4.2.1.1) se constató la disminución en la hidrofília (envejecimiento) de los tejidos tratados con plasma con el tiempo transcurrido tras el tratamiento, así como la posibilidad de recuperar las propiedades de mojado, mejoradas por inmersión en agua.

Desde el punto de vista industrial, podría ser interesante tratar tejidos de PA6, poderlos almacenar y por simple inmersión en agua, recuperar las propiedades mejoradas obtenidas con el plasma.

Por ello se estudió la tintura de tejido de microfibra de poliamida 6 tratado 120 s con plasma de H₂O y almacenado durante 79 días y se comparó con la tintura de un tejido envejecido en las mismas condiciones y sumergido en agua durante las 6 h previas a la tintura.

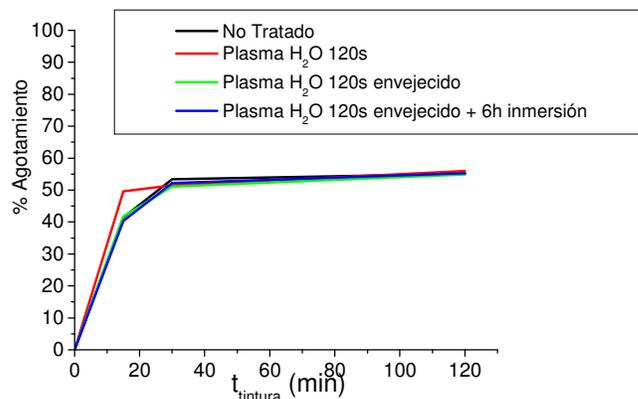


Fig. 4.59. Porcentaje de agotamiento del colorante en el baño de tintura en tejidos de microfibras de PA6: no tratados, tratados con plasma, envejecidos y envejecidos + inmersión en agua.

En la figura 4.59 se aprecia que el tiempo de almacenamiento elimina las propiedades que confiere el tratamiento con plasma al tejido, ya que el tejido envejecido 79 días muestra una velocidad inicial de tintura (tabla 4.23) inferior al tejido recién tratado con plasma. Esta velocidad es muy similar a la del tejido que no ha sido tratado.

Contrariamente a lo esperado, el tejido tratado con plasma, envejecido y sumergido 6 h en agua destilada, presenta cinética de tintura paralela a la del tejido no tratado. Ello indica que el incremento en la velocidad de tintura producido por el plasma no se debe únicamente a los grupos hidrófilos generados en la superficie y capaces de reorientarse por inmersión en agua.

Tabla 4.22. Valores de K/S_{corr} a tres tiempos de tintura, de tejidos de PA6 no tratados, tratados con plasma, envejecidos y envejecidos + inmersión en agua.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 120 s	14,40	15,57	15,25
Plasma H₂O 120 s envejecida	14,74	15,25	15,40
Plasma H₂O 120 s envejecida + 6h inmersión	14,49	15,57	15,35

El análisis de la intensidad de tintura de las muestras (tabla 4.22) no revela diferencias significativas entre los distintos tratamientos. El tejido tratado con plasma de H₂O no presentaba demasiadas diferencias con respecto a la no tratada, por lo que es lógico que no haya diferencias respecto a la envejecida y a la envejecida + inmersión.

Aun así, todas las muestras tratadas con plasma, aunque estén envejecidas, presentan velocidad de tintura algo más elevada que la no tratada (tabla 4.23). Sin embargo, la velocidad de agotamiento es baja para todas las muestras excepto para la recién tratada con plasma.

Tabla 4.23. Velocidad de tintura de los tejidos de PA6 no tratados, tratados con plasma, envejecidos y tratados por inmersión en agua.

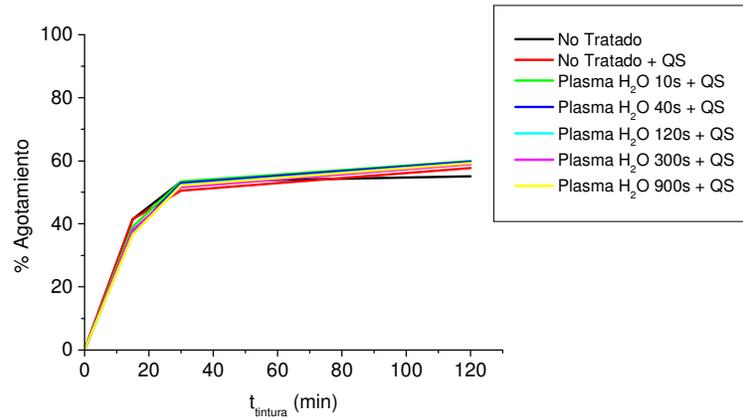
Muestra	V _{agotamiento} (%/min)	V _{inicial tintura} ((K/S)/min)
No tratado	2,76	0,91
Plasma H ₂ O 120 s	3,31	0,96
Plasma H ₂ O 120 s envejecida	2,78	0,98
Plasma H ₂ O 120 s envejecida + 6h inmersión	2,69	0,97

Efecto de la post-aplicación de quitosano

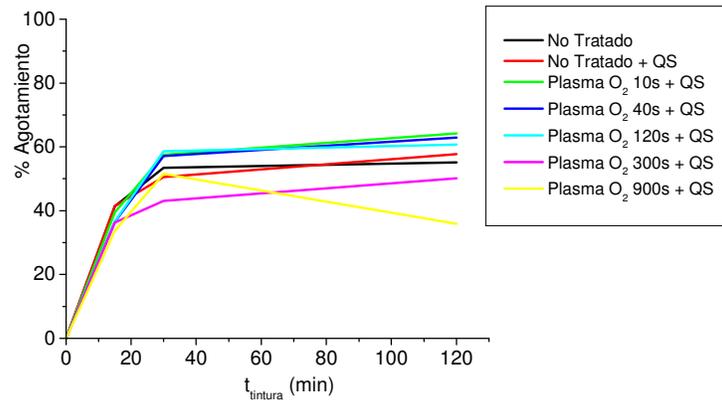
Estudios previos (Pascual 2001, Vílchez 2001) de tintura de lana tratada con quitosano mostraron que la concentración de quitosano produce un efecto positivo en la velocidad de tintura.

A continuación se estudian los efectos de la post-aplicación de quitosano en tejidos de poliamida 6 no tratada y tratada con plasma, en su posterior tintura como un posible método de evaluación de las interacciones que se establecen entre la fibra y el biopolímero.

Como se ha comprobado mediante ángulo de contacto (apartado 4.2.1.1) el tratamiento con plasma incrementa la deposición de quitosano en la superficie de la poliamida.



(a)



(b)

Fig. 4.60. Porcentaje de agotamiento del baño de tintura de los tejidos tratados a distintos tiempos con plasma de H₂O (a) o de O₂ (b) y post-tratados con quitosano (1,25 g/l), en función del tiempo de tintura.

La *figura 4.60 a* refleja que la post-aplicación de quitosano en muestras tratadas con plasma de H_2O tiende a uniformizar su comportamiento tintóreo. La aplicación del quitosano en los tejidos tratados con plasma de H_2O produce únicamente un muy ligero incremento del agotamiento con respecto a los tejidos no tratados.

En cambio (*fig. 4.60 b*) los tejidos tratados con plasma de O_2 y post-tratados con quitosano revelan algunas diferencias de comportamiento. Las muestras tratadas entre 10 y 120 s con plasma de O_2 producen un incremento en el agotamiento del baño con respecto a las muestras no tratadas o tratadas únicamente con quitosano. Por otra parte, los tejidos tratados 300 y 900 s con plasma de O_2 producen agotamientos más bajos, lo que se puede atribuir a la degradación de las muestras (discutida en apartados precedentes) por acción del plasma que impediría la absorción de colorante.

Tabla 4.24. Valores de K/S_{corr} de los tejidos de microfibras de PA6 sometidos a los distintos tratamientos con plasma y post-tratados con quitosano (1,25 g/l), en función del tiempo de tintura.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 10 s + QS	13,22	15,04	14,99
Plasma H₂O 40 s + QS	14,74	15,85	16,31
Plasma H₂O 120s + QS	14,45	16,14	16,68
Plasma H₂O 300s + QS	15,14	16,25	16,37
Plasma H₂O 900s + QS	15,20	16,50	16,93
Plasma O₂ 10 s + QS	14,49	15,74	16,02
Plasma O₂ 40 s + QS	14,40	15,85	16,81
Plasma O₂ 120 s + QS	13,30	14,35	15,14
Plasma O₂ 300s + QS	13,14	14,03	14,31
Plasma O₂ 900s + QS	13,38	12,83	14,64

El estudio de la intensidad de color de los tejidos (tabla 4.24) tratados con plasma en distintas condiciones y post-tratados con quitosano no revela grandes diferencias entre sí ni con los tratados únicamente con plasma y ya discutidos previamente (tabla 4.21).

A diferencia de los tejidos tratados únicamente con plasma, la post-aplicación de quitosano muestra mayor dependencia del tiempo de tratamiento con plasma, puesto que los tejidos presentan valores máximos de K/S a tiempos cortos (a 120 s en plasma de H₂O y a 40 s en plasma de O₂ a todos los tiempos de tintura) (fig. 4.61).

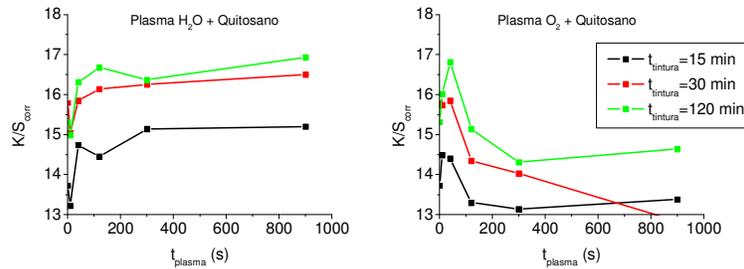


Fig. 4.61. Valores de K/S_{corr} de los tejidos tratados con plasma (a) de H_2O y (b) de O_2 y post-tratados con quitosano (1,25 g/l) en función del tiempo de tratamiento con plasma.

Ello se explica teniendo en cuenta que a tiempos más largos se observa (mediante SEM) un incremento de la rugosidad, y por tanto, de la superficie específica de los tejidos. Por tanto, es razonable suponer que a igual concentración de colorante, la intensidad de tintura tiende a reducirse, de forma paralela a lo que se observa habitualmente en la tintura de microfibras con respecto a la tintura de fibras de mayor diámetro.

En la *tabla 4.25* se puede comprobar que el tratamiento con plasma y la post-aplicación de quitosano prácticamente no produce variaciones en la velocidad de tintura con respecto a la poliamida 6 no tratada, excepto en muestras tratadas a tiempos largos con plasma de O_2 en que disminuye ligeramente la velocidad, posiblemente debido a la degradación del tejido.

Tabla 4.25. Velocidad inicial de agotamiento del baño de tintura y de tintura en tejidos post-tratados con quitosano en función del gas y del tiempo de tratamiento con plasma.

Muestra	V _{agotamiento} (%/min)	V _{ini tintura}
No Tratado	2,7	0,91
Plasma H ₂ O 10s + QS	2,6	0,87
Plasma H ₂ O 40s + QS	2,5	0,97
Plasma H ₂ O 120 s + QS	2,5	0,95
Plasma H ₂ O 300 s + QS	2,5	1,01
Plasma H ₂ O 900 s + QS	2,3	1,01
Plasma O ₂ 10 s + QS	2,7	0,97
Plasma O ₂ 40 s + QS	2,6	0,96
Plasma O ₂ 120 s + QS	2,4	0,89
Plasma O ₂ 300 s + QS	2,4	0,88
Plasma O ₂ 900 s + QS	2,4*	0,88*

* Este valor solo se puede tomar como aproximado puesto que parte de la muestra estaba quemada por el excesivo tiempo de tratamiento de plasma y en estas partes, el tejido no se ha teñido.

En el presente apartado se ha comprobado que los tratamientos con plasma de distintos gases aumentan la hidrofília de la superficie de la PA6, siendo máximo este incremento en tratamientos con plasma de O₂.

Tras los tratamientos con plasma, las muestras de PA6 envejecen, mostrando cinéticas de incremento del ángulo de contacto diferentes en función del gas de plasma. El estudio de los grupos ácidos/básicos generados por el plasma en la superficie ha mostrado que en función del gas de plasma se genera más grupos de un carácter u otro, y que la

concentración de grupos básicos tiende a disminuir con el envejecimiento, mientras que los grupos ácidos se mantienen estables en la superficie.

Se investigó la posible recuperación de las propiedades de mojado obtenidas inicialmente mediante el plasma, por inmersión de las muestras en H₂O durante 6h, consiguiéndose una recuperación del 97% en PA6 tratada con plasma de H₂O. Sin embargo, ello no se vio reflejado en las propiedades tintóreas, de forma que el almacenamiento de un tejido tras el plasma, reduce la velocidad de tintura mejorada por el plasma, que no se recuperan por inmersión en H₂O.

El plasma no modifica el grado de blanco de los tejidos de microfibra de PA6, en ninguna de las condiciones estudiadas.

Aunque se ha mostrado que el tratamiento con plasma de H₂O incrementa la deposición de quitosano en la superficie de la PA6, la presencia del biopolímero en la superficie de la fibra no produce variaciones de consideración en la tintura de los tejidos.

Por otra parte, determinadas condiciones de plasma pueden llegar a producir microcráteres en la superficie de la PA6, siguiendo patrones de ablación determinados que se pueden atribuir a zonas de distinta estructura cristalina/amorfa.

El análisis térmico ha permitido confirmar los efectos esencialmente superficiales del plasma, aunque se han

registrado ligeras variaciones en la entalpía de las muestras de PA6 que atribuimos a redistribución de zonas amorfas/cristalinas en la superficie. Como se ha comprobado por tintura, dichas variaciones favorecen la adsorción del colorante en la superficie de la fibra, aumentando ligeramente la velocidad de agotamiento.

4.2.2. Post-descarga de plasma

Dado que las condiciones experimentales en que se han realizado los tratamientos de PA6 mediante post-descarga de plasma son análogas a las descritas para lana (4.1.1.2.), las características de la post-descarga (especies y densidad de las mismas) se pueden considerar igualmente válidas para la discusión que sigue.

4.2.2.1. Propiedades de mojado de poliamida 6 tratada en post-descarga de plasma

Se han estudiado los efectos de la post-descarga de distintos gases (N_2 , O_2 , Ar-10% O_2 y Ar) sobre las propiedades de mojado de vara de PA6. En la *tabla 4.26* se relacionan los ángulos de contacto en el primer ciclo de histéresis de mojado en función del tiempo de tratamiento y del gas empleado para generar la descarga.

Tabla 4.26. Ángulos de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) e histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta$) de PA6 no tratada y tratada con post-descarga de distintos gases.

Tratamiento	θ_{adv} (°)*	θ_{rec} (°)*	$\Delta\theta$ (°)
No tratada	71,4	15,6	55,8
N₂, 120 s	43,3	13,2	30,1
N₂, 300 s	43,2	11,9	31,3
O₂, 120 s	45,8	17,4	28,4
O₂, 300 s	35,5	0,0	35,5
Ar-10%O₂, 120s	41,8	17,9	23,9
Ar-10%O₂, 300s	35,8	15,4	20,4
Ar, 120 s	49,9	16,0	33,9
Ar, 300 s	46,2	12,2	34,0

* 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%.

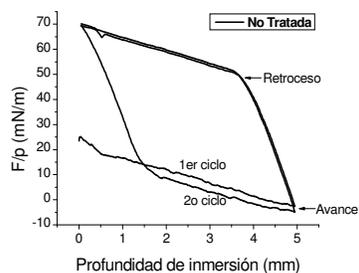
Todos los tratamientos de PA6 en post-descarga producen una disminución de al menos 22° en el ángulo de avance del primer ciclo, lo que es un indicativo claro de la efectividad del tratamiento.

Dos minutos de tratamiento en post-descarga, tanto de N_2 , O_2 o $Ar-10\%O_2$ producen un incremento similar de la hidrofilia, mientras que el tratamiento con Ar es el que menos incrementa la hidrofilia.

Además, se observa que 300 s de tratamiento con O_2 o $Ar-10\%O_2$ producen igual incremento de hidrofilia con respecto a la PA6 no tratada, lo cual se explica fácilmente teniendo en cuenta que la densidad de átomos de oxígeno en ambas post-descargas es prácticamente igual (descrito en el apartado 4.1.2.1 siendo $[O]_{O_2}=2,39 \cdot 10^{15}$ átomos. cm^{-3} y $[O]_{Ar-10\%O_2}=2,92 \cdot 10^{15}$ átomos. cm^{-3}). El valor de 35° registrado en PA6 con tales tratamientos es muy similar al obtenido en fibras queratínicas sometidas a un tratamiento más largo, de 900 s en post-descarga de O_2 (apartado 4.1.2.2). El hecho de que se requieran tiempos más largos para obtener valores similares de ángulo de contacto en fibras queratínicas puede venir justificado por el hecho de que es necesario eliminar completamente la monocapa lipídica de las fibras queratínicas antes de poder funcionalizar la superficie proteica.

El incremento del tiempo de tratamiento en post-descarga de N_2 no produce variaciones en el ángulo de contacto, lo que contrasta con los resultados de fibras queratínicas. En cambio, la post-descarga de O_2 o $Ar-10\%O_2$ produce un aumento de la hidrofilia a medida que el tiempo de tratamiento aumenta, lo que indica el posible incremento de nuevos grupos funcionales en la superficie.

En la *tabla 4.26* se aprecia también una disminución de la histéresis del ángulo de contacto en todos los tratamientos en post-descarga con respecto a la PA6 no tratada. Ello puede ser indicativo de un incremento de la homogeneidad química de la superficie del polímero en cuestión por efecto de la post-descarga. Por otra parte, dentro de muestras tratadas en post-descarga de un mismo gas el incremento de la histéresis con el tiempo de tratamiento (como en el caso de O_2) puede ser indicativo de un incremento de la rugosidad superficial, como han indicado otros autores (Lee 2004).



(a)

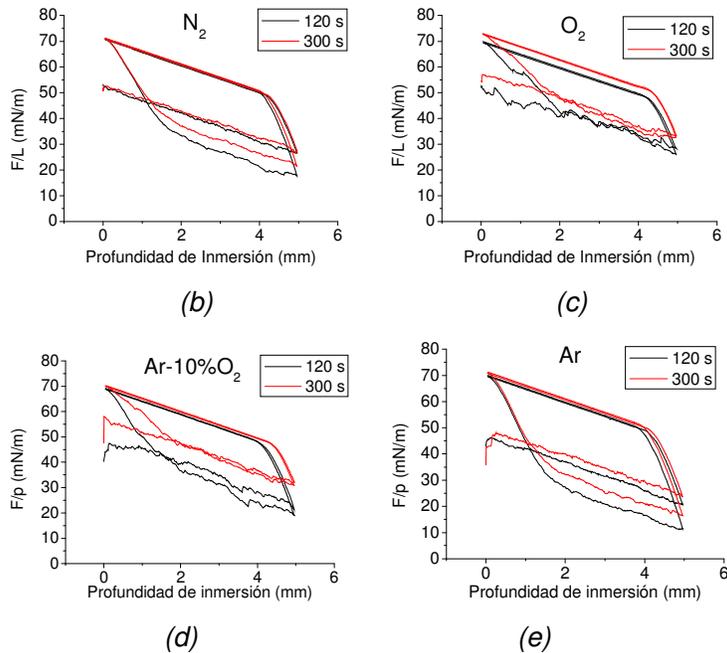


Figura 4.62. Ciclos de histéresis de tensión de adhesión (F/p) de PA6 no tratada (a) y tratada durante 120 o 300 s en post-descarga de nitrógeno (b), oxígeno (c), mezcla de argón con 10% de oxígeno (d) y argón puro (e).

La disminución en la tensión de adhesión entre el primer y segundo ciclo de mojado de la PA6 tratada con post-descarga de N₂ y Ar (fig. 4.62) indica la posible disolución de material hidrófilo débilmente unido a la superficie, en el líquido de mojado (agua) de modo análogo a lo que ocurría con la PA6 tratada con plasma de N₂ (descrito en 4.2.1.1). Por otra parte, prácticamente no se observan diferencias entre el primer y segundo ciclo de PA6 tratada en PD de O₂ y Ar-10%O₂, lo que puede indicar que los grupos hidrófilos formados en la

superficie de la PA6 por acción de los átomos de O se encuentran enlazados covalentemente a la superficie.

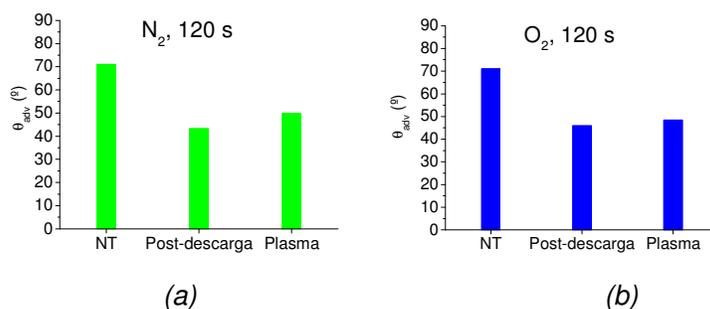
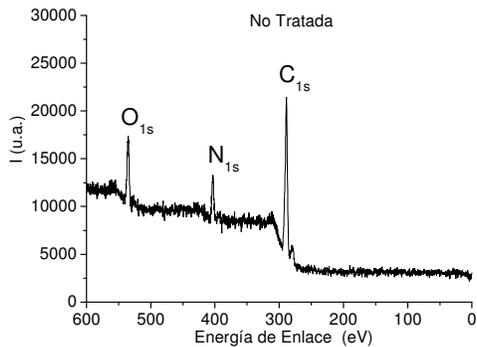


Figura 4.63. Comparación de la eficacia de los tratamientos de plasma (100W, 1mbar) o post-descarga (60W, 1l, 4Torr) de N_2 o O_2 durante 120 s en la modificación del ángulo de contacto.

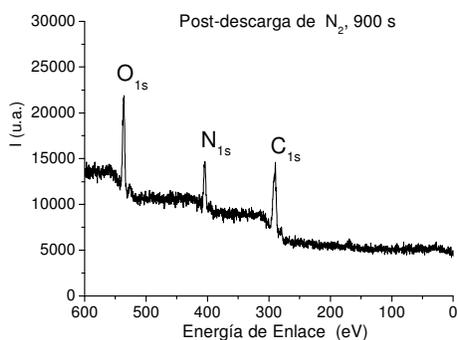
La figura 4.63 refleja la similar eficacia de los tratamientos con plasma directo o en post-descarga de plasma tanto de nitrógeno como de oxígeno en el incremento de la hidrofília de superficies de PA6. Es curioso, que tiempos de tratamiento iguales en plasma y en post-descarga produzcan superficies de hidrofília similar, mientras que en tejidos de lana habíamos comprobado que era necesario más tiempo en post-descarga para conseguir efectos similares. Quizás podríamos atribuir esta diferencia al hecho de que en PA6 el incremento de hidrofília se deba principalmente a la incorporación de grupos hidrófilos en la superficie, mientras que en lana se combine la funcionalización con la eliminación de la monocapa lipídica. El plasma tendría un efecto más intenso de eliminación (ablación) de material de la superficie mientras que en la post-descarga predominarían los efectos de funcionalización de la misma.

4.2.2.2. Estudio de la modificación química superficial de microfibras de PA6 mediante XPS

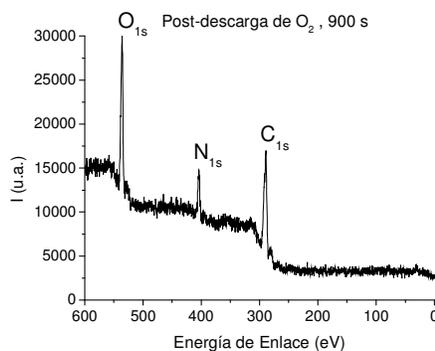
En la *figura 4.64* se presenta el espectro general de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de varios tejidos de microfibra de PA6. A destacar el incremento relativo de intensidad del pico del oxígeno, sobre todo tras el tratamiento en post-descarga de O_2 (*fig. 4.64 c*).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.64. Espectros generales de XPS de tejidos de microfibras de PA6 (a) no tratados y tratados en post-descargas de (b) N_2 y (c) O_2 durante 900 s.

La composición elemental de la superficie de tejidos de microfibras de PA6 no tratados (tabla 4.27) está de acuerdo con la estructura química de la PA6, aunque se encuentra una pequeña diferencia en la relación atómica O/C (0,14) es menor a la esperada en base a la estructura química de la PA6 (0,17). Upadhyay y col. (Upadhyay 2004) encontraron resultados similares, atribuyendo dicha diferencia entre el valor calculado y el experimental a una posible contaminación de la superficie por hidrocarburos.

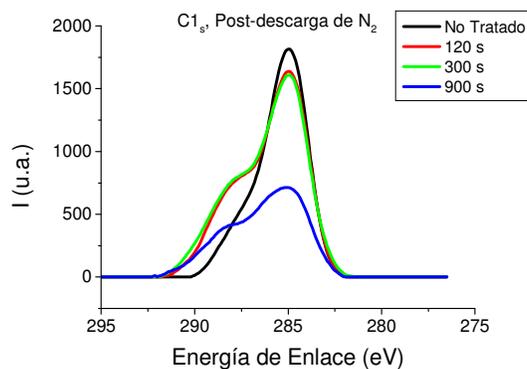
A destacar que el tratamiento en post-descarga de N_2 produce una reducción en la relación C/N (e incremento en el % de N) indicativo del incremento en la funcionalización de la superficie mediante grupos nitrogenados, y también un aumento en la relación O/C atribuible a las impurezas de O presentes en la post-descarga y ya discutidas previamente.

Por otra parte, el tratamiento en post-descarga de O₂ produce un incremento progresivo del % de O manteniendo prácticamente constante el de N.

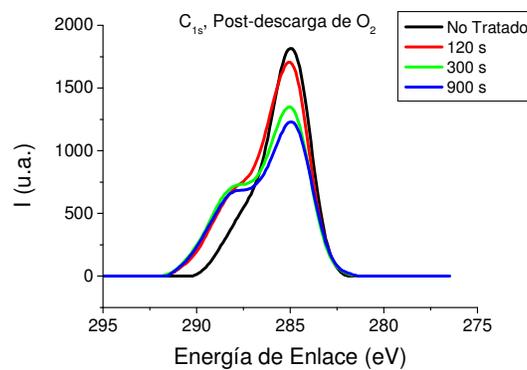
Tabla 4.27. Composición elemental de la superficie de tejidos de PA6 no tratados y tratados en post-descarga de N₂ y O₂ durante 120, 300 y 900 s.

Tratamiento	Composición atómica relativa (%)				
	C	O	N	C/N	O/C
No tratada	78,1	11,1	10,9	7,1	0,14
PD N₂, 120 s	67,4	17,3	15,3	4,4	0,26
PD N₂, 300 s	65,5	19,2	15,4	4,4	0,29
PD N₂, 900 s	64,8	19,0	16,3	4,0	0,29
PD O₂, 120 s	65,5	20,4	10,9	6,3	0,30
PD O₂, 300 s	64,1	23,3	12,7	5,0	0,36
PD O₂, 900 s	63,9	24,2	11,9	5,3	0,38

Como se puede observar en la *figura 4.65*, y al igual que ocurría en los tratamientos en post-descarga de tejidos de lana, los tratamientos en post-descarga de ambos gases producen cambios en la forma del pico correspondiente al C_{1s}, que se analizan en detalle, por deconvolución de los picos (ejemplo en *fig. 4.66*) en la *tabla 4.28*.



(a)



(b)

Fig. 4.65. Evolución del pico C_{1s} en función del tiempo de tratamiento en tejidos de microfibras de PA6 tratados en post-descarga de (a) N_2 y (b) O_2 .

En todos los casos, el tratamiento en post-descarga provoca una reducción de los grupos C-C o C-H y un incremento de los grupos C-O o C-N, C=O y COO^- , siendo especialmente significativo el incremento de los grupos carboxílicos, que quizás podríamos atribuir, además de a la funcionalización de la

superficie, a la rotura de enlaces amida en la superficie de la poliamida.

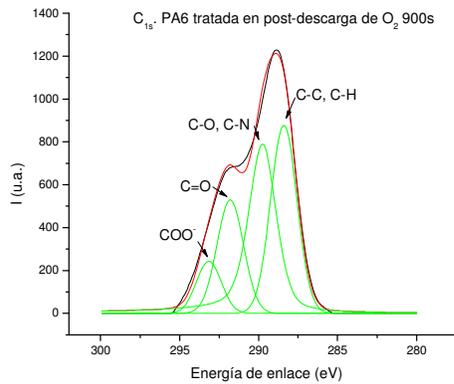


Fig. 4.66. Ejemplo de deconvolución del C_{1s} de PA6 tratada en post-descarga de O_2 durante 900 s.

Tabla 4.28. Intensidad relativa obtenida a partir de la deconvolución del C_{1s} de la PA6 tratada en post-descarga de N_2 y O_2 durante 120, 300 y 900 s.

	Composición química relativa (%)			
	285,00 eV	286,53 eV	288,21 eV	289,68 eV
	C-C, C-H	C-O, C-N	C=O	COO ⁻
No tratada	59,65	27,66	11,16	1,53
PD N_2, 120 s	38,05	33,75	18,15	10,06
PD N_2, 300 s	38,52	31,48	17,87	12,13
PD N_2, 900 s	39,25	27,66	22,22	10,87
PD O_2, 120 s	45,55	27,71	19,78	6,95
PD O_2, 300 s	33,13	30,57	24,70	11,59
PD O_2, 900 s	33,43	37,67	20,28	8,63

Comparando los efectos de la post-descarga en lana y PA6 (fig. 4.67) se observa que, curiosamente, los tratamientos con N_2 como gas generador de la descarga producen efectos paralelos (variación de los cocientes O/C y C/N) tanto en lana

como en poliamida 6, por lo que se podría pensar en la PA6 como modelo de la lana.

Sin embargo, cuando se trata de post-descargas de O_2 se acentúan las diferencias entre ambos materiales descartando tal hipótesis. Tales diferencias podrían ser debidas al hecho de que con la post-descarga de O_2 se vaya eliminando progresivamente la monocapa lipídica de la lana, cosa que no se da, evidentemente, en PA6.

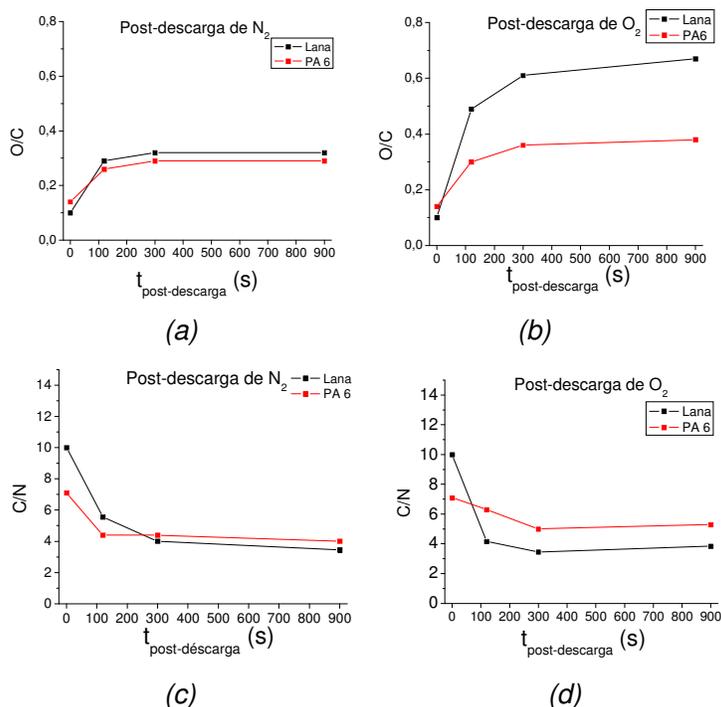


Fig. 4.67. Comparación lana – poliamida 6 tratadas en post-descarga en función del tiempo de tratamiento. Relación O/C (a y b) y C/N (c y d).

4.2.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en PA6

La observación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de tejidos de microfibra de PA6 (*fig. 4.68*) tratados en post-descarga durante 900 s revela, como ya hemos constatado en tratamientos con plasma directo una mayor agresividad del tratamiento con oxígeno como gas generador del plasma.

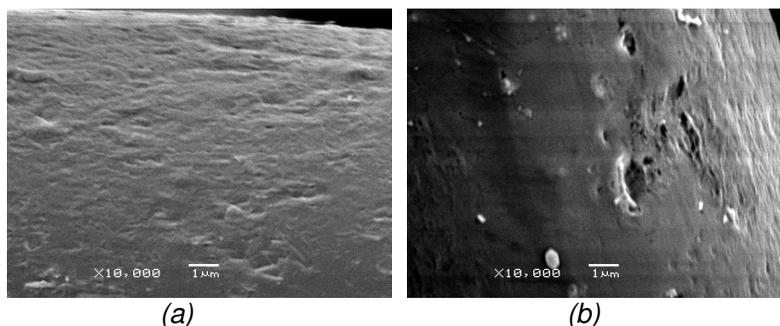


Fig. 4.68. Microfotografías de tejido de microfibra de PA6 tratado en post-descarga de (a) N₂ y (b) O₂ durante 900 s, a 10000 aumentos.

El tratamiento en post-descarga de N₂ (*fig. 4.68 a*) produce un ligero incremento de la rugosidad superficial, comparable al observado en algunas zonas (*fig. 4.42 e*) del tejido tratado con plasma de H₂O durante también 900 s.

Por otra parte, el tratamiento en post-descarga de O₂ tiene mayor efecto en la eliminación de material de la superficie, generando incluso microcráteres en la superficie de la fibra (*fig*

4.68 b) (aunque evidentemente, es mucho más suave que su homólogo de plasma directo).

4.2.2.4. Relación entre las propiedades de mojado de lana y poliamida 6

Dada la mayor simplicidad de análisis de un material sintético como la PA6, se contempló la posibilidad de utilizar vara de PA6 como modelo de las fibras de lana en las medidas del ángulo de contacto por sus enlaces amida en común.

Por ello, de los tratamientos con descargas de plasma directo o con post-descargas, estudiados en los apartados 4.1 y 4.2, se calculó el porcentaje de variación en el ángulo de contacto producido por un mismo tratamiento en PA6 y en fibras queratínicas.

En la *figura 4.69*, cada punto representa la variación del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas en función de la variación del ángulo de contacto de avance de PA6 para un mismo tratamiento.

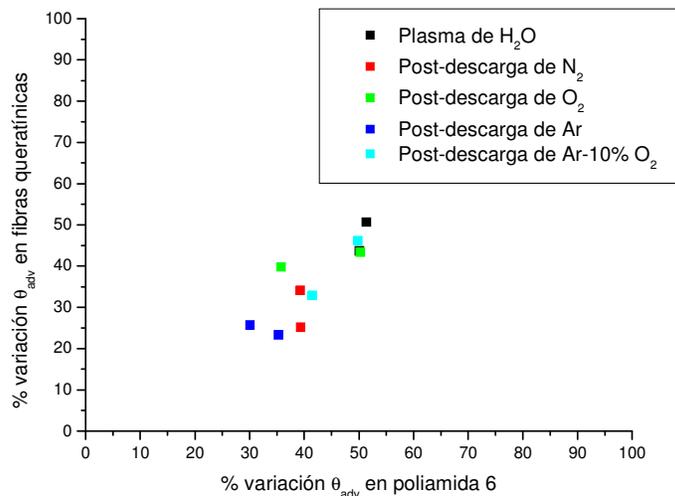


Fig. 4.69. Porcentaje de variación del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas con respecto al porcentaje de variación del ángulo de contacto de avance de PA6 en función de los distintos tratamientos de plasma recibidos.

Aunque los valores de la figura 4.69 no presentan una buena correlación lineal, sin embargo, se observa una cierta tendencia, y lo que es indicativo de que puede existir una cierta correlación entre la variación en el ángulo de contacto experimentada por fibras queratínicas y poliamida 6 a igualdad de tratamientos.

Parece razonable que no se dé una correlación directa, puesto que hay que tener en cuenta la influencia de la monocapa lipídica de las fibras queratínicas. Los resultados podrían ser más directamente comparables si se utilizaran fibras queratínicas en que ya se hubiera eliminado la monocapa

lipídica, como ya indicábamos a partir de los resultados de XPS (apartado 4.2.2.2.).

En el presente apartado se ha mostrado que, al igual que en fibras queratínicas, el tratamiento en post-descarga de PA6 es efectivo en mejorar la hidrofília de la superficie, con eficiencia similar a los tratamientos en descargas de plasma directo.

El estudio de la química superficial de los tejidos de microfibra de PA6 tratados en post-descarga reveló que los tratamientos con N₂ producían funcionalización de la superficie con grupos nitrogenados, aunque el contenido en O de la superficie también creció por efecto de la contaminación del gas. El tratamiento en post-descarga de O₂ produce principalmente funcionalización de la superficie de la PA6 con grupos oxigenados, a diferencia de los tratamientos de fibras queratínicas en que competía la funcionalización de la superficie con la eliminación de la monocapa lipídica.

Como en las descargas directas de plasma, en las post-descargas se observa el efecto de eliminación de material en la superficie de la PA6. Sin embargo, en la post-descarga estos efectos son mucho menores, y no llegan a observarse los patrones de ablación observados para descargas directas, lo que induce a pensar que las principales especies responsables de este efecto no se encuentran presentes en la post-descarga y pensamos que podrían ser iones del plasma, aunque harían falta otros estudios para comprobarlo.