

Envío: 04-04-2012

Aceptación: 26-04-2012

Publicación: 13-08-2012

APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PLASMA POLIMERIZACIÓN EN SISTRATOS TEXTILES PARA USO TÉCNICO

**APPLICATION OF THE PLASMAPOLIMERIZATION
TECHNOLOGY IN TEXTILES SUBSTRATES FOR TECHNICAL
USE.**

Javier Francés Vilaplana¹

Silvia Gisbert Cabanes²

1. Ingeniero Industrial Superior, especialidad Textil.
2. Ingeniera Química. Ingeniera Técnica Industrial especialidad Química Industrial.

RESUMEN

El presente artículo resume el método de aplicación de la tecnología de plasma polimerización sobre diferentes tipos de sustratos textiles (algodón/poliéster, acrílico 100%) para proporcionarles funcionalidades como repelencia al agua y aceite (anti manchas) mediante el uso de distintos tipos de monómeros y distintas condiciones de operación. Después de las validaciones y evaluaciones oportunas, se verificará que tras el tratamiento no se han visto empeoradas las propiedades de confort táctil y térmico ni de color, principal punto de interés de la investigación.

ABSTRACT

This article deals about the application method of the plasmapolimerization technology over different kinds of textile substrates – cotton/polyester, acrylic 100% - to provide functionalities as water and oil repellency (stainless) by the use of different kinds of monomers and in different treatment conditions. After the proper testing and validations, it will be verified that after the treatment, the tactile and thermal comfort and the color will not worsen, one of the most relevant point of the research.

PALABRAS CLAVE

Plasma polimerización, monómeros, fluorocarbono, textiles técnicos, confort.

KEYWORDS

Plasma polimerization, monomers, fluorocarbon, technical textiles, comfort.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de acabado textil, la gran parte de funcionalidades que se aportan a los tejidos provienen del uso de productos químicos de acabado que se aplican en fase acuosa. Los productos de acabado funcionales (con propiedades de repelencia, antibacterianas, ignífugas, de protección UV...) son siempre dispersiones acuosas de resinas base -habitualmente acrílicas o de poliuretano- en las que se encuentran las partículas que aportan funcionalidades diversas. Esta manera de aplicar acabados y dotar de propiedades especiales a los tejidos, en la gran mayoría de ocasiones genera una merma de prestaciones de confort táctil y térmico, por cuanto los tejidos tienden a absorber los productos de acabado y la transpirabilidad del tejido/prenda disminuye.

Por ello, se pretendió iniciar una investigación para dotar a tejidos y a prendas técnicas funcionalidades mediante tratamiento de plasma polimerización, sin emplear los productos ni procesos de acabado convencionales.

La implantación de esta tecnología emergente de deposición de plasma polímeros funcionales llevaría implícita la obtención de tejidos y prendas con elevadas propiedades técnicas y optimizadas propiedades de confort al tacto y confort térmico, pues no incluiría los inconvenientes que el uso de productos de acabado en formato líquido conllevan.

El hecho de poder dotar a materiales textiles de propiedades tales como alta repelencia a líquidos, solamente empleando gases de tratamiento mediante plasma polimerización, en lugar de utilizar productos de acabado líquido que necesitan una etapa de secado/curado para formar una buena solidez sobre fibras, y que causan efluentes líquidos y residuos contaminantes en la industria textil, aporta una serie de innovaciones y ventajas en relación a lo existente en el mercado, tanto desde el punto de vista de fabricación y procesado industrial, como de artículos finales disponibles por los usuarios finales.

Por ello, esta investigación ha necesitado un estudio del proceso de plasma polimerización y la deposición de plasma polímeros (capas finas funcionales o “thin films”) sobre diferentes sustratos de uso textil, ya que el propio proceso puede responder de manera diferente si se está tratando un tejido, un no tejido (nonwoven), o una piel -natural o sintética-.

TECNOLOGÍA

El cuarto estado de la materia, o plasma, no es más que un gas ionizado. Y entre los gases existentes puede distinguirse entre gases inorgánicos y gases orgánicos. Cuando el gas ionizado es de naturaleza inorgánica (aire, He, Ar, O₂, N₂...), sobre la superficie del sustrato se provoca una activación superficial y micro arranque de material, con la consecuente mejora de sus propiedades de adhesión, hidrofiliadad/ humectación y biocompatibilidad (pero sin haber deposición de capas finas funcionales). Cuando el gas ionizado es de naturaleza orgánica (HMDSO, TEOS, CH₄...) tiene lugar un proceso de polimerización por plasma y deposición de capas finas “thin films” funcionales, induciendo propiedades barrera, hidrofóbicas o hidrofílicas permanentes.

Los procesos de plasma polimerización suelen llevarse a cabo en sistemas reactores cerrados, mediante tecnología de *plasma baja presión*.

En esta tecnología se trabaja a presiones reducidas y es el método que asegura la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad de los sistemas conocidos para generar plasma en la actualidad. La potencia de generación del plasma en sistemas industriales se encuentra en el rango de 50 a 5000 W, dependiendo del tamaño del reactor. La mayoría de los reactores utilizan generadores de potencia los cuales operan en el rango de frecuencias de audio- radio- o microondas. Los equipos de plasma comerciales, normalmente operan en el rango de bajas frecuencias (50-450 Hz), radiofrecuencias (13,56 o 27,12 MHz), o microondas (915 MHz o 2,45 GHz) [1].

Mediante estas condiciones se consigue la ionización parcial del gas o mezcla de gases con la consiguiente formación de iones, electrones, átomos excitados y demás especies electrónicas cargadas o neutras. Para conseguir ionizar el gas de forma controlada el proceso debe llevarse a cabo bajo condiciones de vacío, mediante la utilización de equipos que cuenten con una bomba capaz de conseguir presiones que se encuentren en el rango de 10⁻² a 10⁻³ mbar. De esta manera, el gas pasa a la cámara de reacción donde se produce el tratamiento de los sustratos y se ioniza con ayuda de la fuente de energía apropiada (que normalmente suele ser un generador de alta frecuencia).

Al introducir gases orgánicos en el plasma se producen productos semejantes a polímeros sobre los sustratos que se encuentran en la cámara de reacción. Este proceso depende directamente del flujo del monómero, de la presión del sistema y de la fuente de energía entre otras variables. Es el denominado proceso de *plasma polimerización*. También influyen la geometría de la cámara, reactividad del monómero, la frecuencia de excitación e incluso la temperatura a la que se encuentra la superficie del sustrato [2].

De esta manera, en la Tabla 1 se definen las funcionalidades más interesantes y viables con las que dotar a tejidos y prendas confeccionadas de prestaciones especiales -sin menoscabo del confort- mediante plasma polimerización.

Gas/monómero	Funcionalidad de la capa depositada
Hexametildisiloxano (HMDSO)	Repelencia a líquidos
Tetraoxisiloxano (TEOS)	Repelencia a líquidos
Tetrametoxisilano (TMOS) + oxígeno (O ₂)	Barrera a gases
Tetrafluoruro de carbono (CF ₄)	Superhidrofobicidad
Metano (CH ₄) + oxígeno (O ₂)	Hidrofilidad
Ácido acrílico + oxígeno (O ₂)	Antiestática
Acilonitrilo	Absorción de agua/colorantes
Polianilina (PANI) + oxígeno (O ₂)	Conductividad eléctrica

Tabla 1. Gases plasmógenos y monómeros funcionales susceptibles de ser empleados en procesos de plasmapolimerización. Fuente: Elaboración propia.

En el proceso de plasma polimerización deposita una fina capa funcional, de espesor inferior a una micra, en la superficie del sustrato a recubrir. El plasma polímero se formará a partir de fragmentos que son resultantes de la fragmentación del monómero bajo la influencia del plasma (gas ionizado).

La estructura química del gas monómero utilizado es importante para crear una superficie con propiedades especiales y también la composición elemental con la que se alimenta la reacción. Debido a sus propiedades químicas y a su concentración en el plasma, los fragmentos serán ensamblados en la superficie del sustrato [3].

Monómero	Energía de activación (eV)	Rotura de enlace
Metano	5,3±0,5	C-H
Acetileno	9,0±0,6	C≡C
Etileno	12,0±1,2	C=C, C-H
Piridinborano	12,0±1,5	C-N, C-C, N:B, C-H
HMDSO	12,8±0,7	Si-O, Si-C, C-H
TBBD	15,0±1,5	3x C-N, C-C, C-H
Ácido acrílico	7,7±0,8	C=C (pasa a *C-C*), C-H

Tabla 2. Valores de energía de activación (Ea) para diferentes monómeros y correlación con el posible mecanismo de crecimiento según los radicales libres que generen. Fuente: Elaboración propia.

Así pues, la presencia de un gas orgánico en la cámara de tratamiento con plasma, Imagen 1, permite que este gas orgánico se active y permita el ensamblaje por adición de otros monómeros del gas orgánico para formar oligómeros que se pueden insertar en la superficie del material tratado, dando lugar a la formación de una fina capa superficial. Por otro lado, la funcionalización se puede conseguir empleando monómeros polares o bien ciertas cantidades de gases altamente reactivos como el oxígeno. Durante la formación de las cadenas oligoméricas se insertan especies polares (basadas en el oxígeno) que permiten insertar una cadena oligomérica funcionalizada sobre los puntos de anclaje (radicales libres generados en la superficie).



Imagen 1. Cámara de plasma polimerización. Fuente: Elaboración propia.

EXPERIMENTAL

MATERIALES

Los materiales seleccionados para el estudio fueron:

- Tejidos de algodón/poliéster (CO/PES).
- Género de punto acrílico 100%.

Sustancias químicas

La funcionalidad de repelencia a líquidos se obtuvo empleándose los siguientes monómeros o precursores [1]:

- HMDSO (Hexametildisiloxano). El hexametilsiloxano (HMDSO, $[(CH_3)_3Si]_2O$) es un compuesto derivado del silicio. En condiciones ambientales se encuentra en estado líquido y al someterlo a condiciones de vacío pasa a estado gaseoso, por lo que es susceptible de ser excitado mediante una fuente energética, dando lugar a radicales siliconados y átomos de silicio, hidrógeno, carbono y oxígeno que interaccionan sobre la superficie del material tratado. El HMDSO es una sustancia no tóxica que tiene un punto de ebullición de 101°C y su densidad es de 0,764 g/ml a 20°C.
- Fluorocarbonados (FC). Compuestos de C y F. Serán susceptibles los gases fluorados como el CF_4 , SF_6 , C_2F_4 , C_2F_6 . Se convertirán en polímeros plasmáticos. Son sustancias de baja reactividad y muy estables [4].

Tratamientos

Con ellos, se realizaron los tratamientos indicados en la Tabla 3:

Material	Monómero precursor	Presión de trabajo (mtorr)	Tiempo de tratamiento (min)	Muestra
Tejido CO/PES	HMDSO	30	15	A
			30	B
Acrílico (confeccionado)			15	C
			30	D
Tejido CO/PES	Fluorocarbonado	20	15	E
			30	F
Acrílico (confeccionado)			15	G
			30	H

Tabla 3. Parámetros de tratamiento establecidos. Fuente: Elaboración propia.

En la Imagen 2, se puede observar la distinta morfología de la superficie de las fibras tras el tratamiento aplicado.

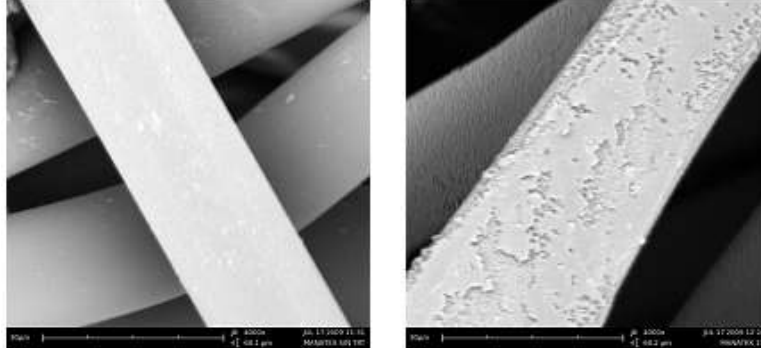


Imagen 2. Efecto de una deposición de plasma polímero sobre fibras: izquierda - sin plasma polimerizar; derecha - capa de plasma polímero recubriendo la fibra. Imágenes SEM a 4000 aumentos. Fuente: Elaboración propia.

ENSAYOS Y CARACTERIZACIONES

MEDIDA DE ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍAS SUPERFICIALES

La capacidad de absorción de un material está directamente relacionada con el valor del ángulo de contacto, ya que si este tiene un valor bajo significa que el líquido se expande sobre la superficie y es absorbido por el sólido. Por el contrario, cuando el valor del ángulo de contacto es elevado el grado de absorción del líquido por parte del material sólido es bajo. El ángulo de contacto se obtiene del Equipo Control Theta Lite mostrado en la Imagen 3.

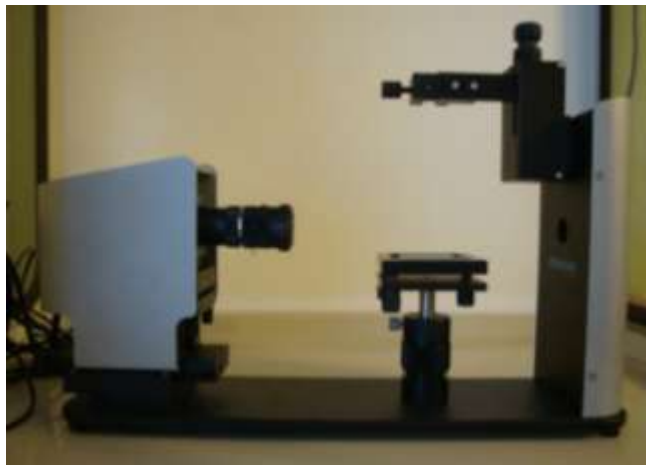


Imagen 3. Equipo Control Theta Lite para la medida de ángulos de contacto. Fuente: Elaboración propia.

Es posible estimar los valores de la energía superficial de sólidos con la medición de los ángulos de contacto mediante el empleo de diferentes líquidos de prueba sobre las componentes polares y no polares empleando ecuaciones y modelos matemáticos. El método más empleado para la realización del cálculo de las energías superficiales es el de Owens-Wendt. La medida de ángulos de contacto es la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material, tal como se muestra en la Figura 1.

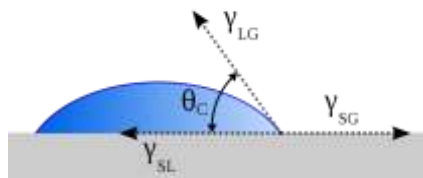


Figura 1. Medida del ángulo de contacto. Fuente: Elaboración propia.

Para los sustratos plasmapolimerizados, se obtienen los valores de ángulo de contacto y energía superficial, mostrados en la Tabla 4, siendo las energías superficiales de los tejidos originales sin tratamiento > 64 mJ/m².

Muestra	Líquido de medida	Ángulo medido θ_c	Energía superficial (mJ/m ²)
A	Glicerol	105,5°	26,7
	Diiodometano	81,8°	
	Formamida	96,0°	
	Dimetilsulfóxido	66,7°	
B	Glicerol	112,1°	22,0
	Diiodometano	83,2°	
	Formamida	97,4°	
	Dimetilsulfóxido	74,7°	
C	Glicerol	99,9°	27,6
	Diiodometano	77,4°	
	Formamida	81,2°	
	Dimetilsulfóxido	58,3°	
D	Glicerol	115,1°	18,6
	Diiodometano	85,8°	
	Formamida	94,7°	
	Dimetilsulfóxido	77,7°	
E	Glicerol	121,9°	15,8
	Diiodometano	94,2°	
	Formamida	88,3°	
	Dimetilsulfóxido	79,4°	
F	Glicerol	123,3°	11,7
	Diiodometano	96,4°	
	Formamida	91,2°	
	Dimetilsulfóxido	83,0°	
G	Glicerol	111,7°	18,0
	Diiodometano	84,6°	
	Formamida	86,9°	
	Dimetilsulfóxido	74,5°	
H	Glicerol	135,3°	9,2
	Diiodometano	102,0°	

	Formamida	122,4º	
	Dimetilsulfóxido	96,1º	

Tabla 4. Valores de ángulo de contacto y energía superficial calculada, para las muestras investigadas. Fuente: Elaboración propia.

CAPACIDAD DE REPELENCIA AL AGUA Y AL ACEITE

Los tratamientos de plasma polimerización aplicados tienen como objeto la repelencia máxima de líquidos, para evitar el mojado de los tejidos. En las Imágenes 4 y 5 se puede observar visualmente el resultado de repelencia del tratamiento.



Imagen 4. Género de punto acrílico 100% sin funcionalización mediante plasma polimerización, no repelente a líquidos. Fuente: Elaboración propia.



Imagen 5. Género de punto acrílico 100% funcionalizado mediante plasma polimerización, con repelencia a líquidos. Fuente: Elaboración propia.

Esta capacidad de repelencia se evaluó también mediante ensayos específicos basados en el método 3M Test II (repelencia al agua; escala 0-10 donde 0 es el mínimo y 10 el máximo de valoración) y la norma AATCC118 (repelencia al aceite; escala 0-8 donde 0 es el mínimo y 8 el máximo de valoración). Ello da también una idea del carácter anti manchas del tejido investigado.

El método 3M Test II opera con líquidos estándar que contienen agua e isopropanol en diferentes proporciones, siendo asignado un valor de repelencia al agua para cada composición. Así, un valor 0 corresponde al líquido 100% agua mientras que un valor 10 corresponde a 100% isopropanol, siendo el valor 5 aquel que cuenta con una proporción de agua/isopropanol de 50/50. El método AATCC118 trabaja también con líquidos estándar que, en este caso, son de diferente naturaleza. Para los sustratos plasmapolimerizados se obtienen los valores de hidropelencia y oleo repelencia en la Tabla 5, siendo dichos valores de los tejidos originales sin tratamiento 0.

Muestra	Valor repelencia al agua	Valor repelencia al aceite
A	4	2
B	6	2
C	4	1
D	6	2
E	5	2
F	7	3
G	5	2
H	8	4

Tabla 5. Valores de hidropelencia (método 3M Test II; 0-mínimo / 10-máximo) y oleorepelencia (AATCC118; 0-mínimo / 8-máximo) obtenidos para las muestras investigadas. Fuente: Elaboración propia.

1. CONFORT TÉRMICO (RESISTENCIA AL VAPOR DE AGUA).

Por el formato de los materiales textiles investigados, esta caracterización se realizó únicamente sobre los tejidos de CO/PES.

La resistencia al vapor de agua se simboliza como Ret. Un tejido con bajo Ret significa que el tejido no opone resistencia a la difusión de vapor de agua (sudor), lo cual se traduce en que la transpirabilidad es elevada. Por tanto, si aumentamos el grosor de un tejido o tapamos sus poros con algún tipo de recubrimiento o acabado, presentará una mayor resistencia al vapor de agua (menor transpirabilidad). Esta propiedad térmica de los tejidos se evaluó con equipo conocido como Skin Model. El fundamento teórico del Skin Model no es otro que simular las condiciones de temperatura del cuerpo humano cuando se ve expuesto a un clima desfavorable en cuanto a bajas temperaturas se refiere.

Para los sustratos plasmapolimerizados de CO/PES se obtuvieron los valores de resistencia al vapor de agua (Ret) mostrados en la Tabla 6, siendo para el tejido original sin tratamiento de 5,63 m²·Pa/W.

Muestra	R al vapor de agua Ret (m ² ·Pa/W)
A	5,59
B	5,68
C	5,44
D	5,49

Tabla 6. Valores de resistencia al vapor de agua (Ret) obtenidos para las muestras investigadas. Fuente: Elaboración propia.

2. SOLIDEZ DE COLORES.

Por último, se investigó acerca de los cambios superficiales de los tejidos, en cuanto a influencia del tratamiento de plasma polimerización sobre el aspecto y cambio de color de los textiles objeto de la investigación. Hay que tener en cuenta que los tratamientos de plasma vienen dados por la generación de múltiples especies reactivas gracias a la aplicación de un campo eléctrico, que es el responsable del paso a estado plasma de los gases y monómeros involucrados en el tratamiento. Estas especies reactivas pueden

degradar y “oxidar” las cadenas poliméricas que conforman las fibras textiles, causando amarilleamiento de las mismas y reduciendo así las prestaciones estéticas de los tejidos.

Para estudiar esta solidez de colores se recurrió a la evaluación mediante escala de grises ISO 105 (valor máximo en la escala: 5), antes y después del tratamiento aplicado.

Para los sustratos plasma polimerizados se obtienen los valores de solidez de colores según la siguiente Tabla 7.

Muestra	Valor de solidez	Muestra	Valor de solidez
A	5	E	5
B	4/5	F	5
C	5	G	5
D	5	H	4/5

Tabla 7. Valores de solidez de colores obtenidos para las muestras investigadas. Fuente: Elaboración propia.

Tras estudiar todos los valores obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas a los tejidos plasma polimerizados, se concluye que la metodología de funcionalización de tejidos propuesta mediante esta tecnología permite incrementar las prestaciones funcionales (en este caso repelencia/barrera a líquidos) sin reducir o menoscabar las propiedades de confort o estéticas de los tejidos base tratados.

CONCLUSIONES

La influencia del tipo de gas monómero/precursor sobre las propiedades funcionales de repelencia a líquidos es notable, por cuanto el gas siliconado HMDSO aporta un grado de repelencia a líquidos menor que el precursor/monómero fluorocarbonado. La energía superficial obtenida con fluorocarbonos es más baja –por tanto, mayor carácter repelente- que empleando hexametildisiloxano.

También el tiempo de tratamiento influye en las prestaciones finales obtenidas. Puesto que debe generarse un film nanométrico de plasmapolímero funcional que recubra la superficie de las fibras textiles, los tiempos largos (30 min.) son más favorables para tal fin que los tiempos cortos (15 min.).

La propia naturaleza de los plasmapolímeros generados y de los tratamientos de plasma en sí, funcionalizan los tejidos expuestos a ellos pero sin menoscabo ni reducción de otras prestaciones tales como la transpirabilidad o el aspecto (cambio de color). Esto es una ventaja frente a los métodos tradicionales de funcionalización y acabado textil (fulardado/recubrimiento), ya que la aplicación de acabados en húmedo siempre reduce los niveles de confort térmico y algunas veces modifica las tonalidades de color percibidas.

REFERENCIAS

- [1] **BENGI K., AYSUN CIRELI A., MEHMET M.** (2009) *“Surface modification and characterization of cotton and polyamide fabrics by plasma polymerization of hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane”* International Journal of Clothing Science and Technology.
- [2] **ROSA S. OSCAR C. DAVID G. RAFAEL B.** (2007) *“Characterization of surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film”*. Polymer Testing.
- [3] **TERLINGEN, J.G.A.** (2004), *“Introduction of functional groups at polymer surfaces by Glow discharge techniques”*, Chapter 2.
- [4] **MASAAKI O., MITSURU T., YASUSSHI A., TOMOYUKI K., TOSHITOMO H.** (2010). *“Preparation of PTFE film with adhesive surface treated by atmospheric pressure nonthermal plasma graft polymerization”*. IEEE transactions on industry applications.