

# Estudio de las propiedades superficiales y del post-suavizado de tejidos de lana y poliamida 6 tratados con plasma

---

Cristina Canal Barnils



Departamento de Tecnología de Tensioactivos  
Instituto de Investigaciones Químicas y  
Ambientales de Barcelona  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Departament d'Enginyeria Textil i Paperera  
Universitat Politècnica de Catalunya



Programa de Doctorat en Enginyeria Tèxtil i Paperera

Memoria presentada por Cristina Canal Barnils, Licenciada en Química, para optar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cataluña, con mención de Doctor Europeo.

Cristina Canal Barnils

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Tecnología de Tensioactivos del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (IIQAB) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) bajo la dirección de los Doctores Pilar Erra Serrabasa y Ricardo Molina Mansilla, que autorizan su presentación:

Dra. Pilar Erra Serrabasa

Dr. Ricardo Molina Mansilla

Barcelona, 30 de Septiembre de 2005



La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el marco del Proyecto MAT2002-02613 “Estudio de tratamientos de lana con plasma a presión atmosférica” y del proyecto PETRI 95-0655 “Estudio comparativo entre dos métodos para conferir a tejidos de lana propiedades de resistencia al encogimiento”.



*A mis padres,*

*A mi abuela*







## Agradecimientos

---

*Ante todo quisiera expresar mi profundo reconocimiento a la Dra. Pilar Erra por haber aceptado dirigir esta Tesis y sobre todo por sus buenos consejos y su trato exquisito en todo momento.*

*Al Dr. Ricardo Molina por haber aceptado co-dirigir esta Tesis e introducirme en el mundo de la tensiometría y del plasma.*

*Quiero agradecer al Dr. Joaquín Gacén el haber aceptado la tutoría de esta Tesis, así como sus valiosas orientaciones a lo largo de estos años.*

*Al Dr. Enric Bertrán por su gran disponibilidad y buenos consejos a la hora de realizar los tratamientos con plasma en la UB, y a todo su equipo, la Dra. Esther Pascual, Albert Pinyol i Jordi García, por facilitarme las "irrupciones" en el reactor de RF.*

*Y evidentemente, agradecer a todo nuestro equipo "Química de Superficies" estos últimos años: a Susana Vilchez y Carmen Domínguez por su simpatía y los buenos ratos pasados en el laboratorio - y en los congresos!, a Isabel Muñoz y María Dolcet por su amabilidad e inestimable ayuda en la parte experimental de este trabajo y a Roshan Paul por su agradable compañía.*

*Je tiens à remercier Dr. André Ricard qui m'a gentiment accueilli dans son équipe de recherche, m'introduisant aux post-décharges et aux techniques de détermination optique.*

*Bien sûr, un grand merci à toute l'opération de recherche «Réactivité dans les plasmas moléculaires»:*

## *Agradecimientos*

*Freddy Gaboriau pour nos discussions scientifiques (et non scientifiques), Benoit Ruffet, Jean P. Sarrette et Jean Luc Bonneval pour sa gentillesse et bon humeur et évidemment Sarah Cousty et Sandrine Villeger (les autres « Ricard's Angels ») pour son bon humeur et les bonnes journées passées ensemble. Et aussi à tous les membres du CPAT qui ont contribué à faire de mon stage à Toulouse le plus agréable.*

*A la Dra. Diana Cayuela su amabilidad, gran disponibilidad y buenas ideas en el análisis térmico.*

*Al Dr. Albert M. Manich por su amable colaboración en todo lo relativo a las propiedades de tacto de los tejidos.*

*Al Dr. Francesc Comelles sus orientaciones en tensiometría.*

*Y por supuesto a todos los miembros del Departamento de Tecnología de Tensioactivos del CSIC y del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPC por su cordialidad, los buenos ratos pasados, y que de un modo u otro han contribuido al desarrollo de esta Tesis.*

*Y mi mayor agradecimiento es, como no, para mi familia:*

*A Jose, por los ratos divertidos entre bromas y risas que son capaces de levantarme la moral en cualquier situación.*

*A Joan, por su compañía, apoyo e infinita paciencia y...por su suministro de materia prima en forma de cabellos para este trabajo.*

*A mis padres, me faltan palabras para agradecer su guía constante, su apoyo y sobre todo su inestimable ejemplo en todos los aspectos de la vida.*

## Índice

---

0.	Résumé.....	1
1.	Introducción.....	33
1.1.	Lana y fibras queratínicas.....	35
1.1.1.	Estructura general de las fibras queratínicas..	35
1.1.1.1.	Cutícula.....	37
1.1.1.2.	Epicutícula.....	38
1.1.1.3.	Cemento intercelular.....	39
1.1.1.4.	Exocutícula.....	39
1.1.1.5.	Endocutícula.....	40
1.1.1.6.	Córtex.....	40
1.1.2.	Propiedades químicas.....	40
1.1.3.	Propiedades físicas.....	43
1.1.3.1.	Propiedades de fricción de las fibras de lana húmedas: fieltro.....	43
1.1.3.2.	Modificación de las propiedades de fricción en húmedo: acabados inencogibles.....	46
	- <i>Tratamientos degradativos (de oxidación).....</i>	46
	- <i>Tratamientos aditivos (con resinas).....</i>	48
	- <i>Quitosano.....</i>	49
1.2.	Poliamida 6.....	51
1.2.1.	Fibras textiles.....	51
1.2.1.1.	Estructura química, cristalinidad y orientación.	51
1.2.1.2.	Estructura y morfología.....	54
1.2.1.3.	Propiedades físicas.....	56
1.2.1.4.	Propiedades químicas.....	57
	- <i>Propiedades tintóreas.....</i>	58

<i>Índice</i>		ii
1.3.	Plasma.....	62
1.3.1	Parámetros destacables en los plasmas.....	65
1.3.2.	Generación de un plasma.....	68
1.3.2.1.	Descarga en corriente continua.....	68
1.3.2.2.	Descargas de radiofrecuencia y de microondas.....	69
1.3.3.	Efectos superficiales del tratamiento con plasma.....	71
1.3.4.	Aplicaciones del plasma en la industria textil...	73
1.4.	Suavizado.....	81
1.4.1.	Clasificación de los suavizantes.....	83
	- <i>Suavizantes catiónicos</i> .....	83
	- <i>Suavizantes anfóteros</i> .....	87
1.4.2.	Evaluación del tacto de los tejidos.....	93
1.5.	Espectroscopia de emisión óptica.....	95
	- <i>Valoración quimioluminiscente</i> .....	95
1.6.	Tensiometría.....	100
1.6.1.	Ángulos de contacto.....	100
1.6.2.	Tensión interfacial sólido-líquido.....	101
1.6.3.	Ecuación de Young.....	102
1.6.4.	Histéresis.....	103
1.6.5.	Método de Hüttinger.....	104
1.6.6.	Método de la placa de Wilhelmy.....	105
1.7.	Microscopía electrónica de barrido.....	108
1.8.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	109
1.9.	Calorimetría diferencial de barrido.....	110
2.	Justificación y objetivos.....	111

<i>Índice</i>		iii
3.	Procedimiento experimental.....	117
3.1.	Materiales.....	119
3.1.1.	Materiales textiles, fibras queratínicas y poliamida 6.....	119
3.1.2.	Productos químicos.....	120
3.2.	Tratamientos.....	124
3.2.1.	Preparación de muestras.....	124
	- <i>Extracción con diclorometano</i> .....	124
	- <i>Lavado con tensioactivo</i> .....	124
3.2.2.	Plasma directo.....	125
3.2.3.	Post-descarga de plasma.....	127
3.2.4.	Tratamientos de apresto y acabado industrial..	128
3.2.5.	Tratamientos con polisiloxanos.....	129
3.2.6.	Tratamientos con cloruros de ácido.....	130
3.2.7.	Aplicación de quitosano.....	130
3.2.8.	Acondicionamiento y almacenamiento de las muestras.....	131
3.3.	Técnicas.....	132
3.3.1.	Ensayo de la gota.....	132
3.3.2.	Tensiometría.....	132
3.3.3.	Colorimetría.....	133
3.3.4.	Determinación de la resistencia al encogimiento.....	134
3.3.5.	Determinación de la solidez al lavado de tejidos teñidos.....	134
3.3.6.	Evaluación sensorial del tacto.....	134
3.3.7.	Microscopía óptica.....	135
3.3.8.	Microscopía electrónica de barrido.....	135
3.3.9.	Espectroscopia de emisión óptica.....	135

<i>Índice</i>		iv
3.3.10.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	136
3.3.11.	Análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido.....	137
3.3.12.	Tintura de poliamida 6.....	138
4.	Resultados y discusión.....	139
4.1.	Estudio de las características conferidas por el plasma a lana.....	141
4.1.1.	Plasma directo.....	141
4.1.1.1.	Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados con plasma.....	141
	- <i>Efecto del tipo de preparación de las fibras queratínicas sobre el ángulo de contacto.....</i>	142
	- <i>Influencia del tiempo de tratamiento con plasma de H<sub>2</sub>O en el ángulo de contacto de fibras con distintos tipos de preparación.....</i>	144
	- <i>Evolución del ángulo de contacto de fibras queratínicas tratadas con plasma.....</i>	146
	- <i>Humectabilidad en tejidos de lana y lambswool.....</i>	148
4.1.1.2.	Encogimiento de tejidos de lana con distinto tipo de preparación.....	151
4.1.1.3.	Propiedades de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma.....	153
	- <i>Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S.....</i>	154
	- <i>Resistencia al encogimiento.....</i>	155
	- <i>Solidez del color al lavado.....</i>	158
	- <i>Variaciones del tacto.....</i>	160

<i>Índice</i>	v
4.1.1.4. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en fibras de lana.....	160
4.1.2. Post-descarga del plasma.....	166
4.1.2.1. Estudio de las especies activas de la post-descarga del plasma.....	166
- <i>Especies presentes en la cámara de post-descarga.....</i>	166
- <i>Temperatura del gas de plasma y de la post-descarga.....</i>	170
- <i>Densidad de especies activas.....</i>	173
4.1.2.2. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados en post-descarga.....	180
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas.....</i>	180
- <i>Humectabilidad en tejidos de lana.....</i>	184
4.1.2.3. Propiedades de tejidos de lana tratados en post-descarga.....	185
- <i>Evaluación del grado de blanco.....</i>	185
- <i>Resistencia al encogimiento.....</i>	186
- <i>Variaciones del tacto.....</i>	194
4.1.2.4. Estudio de la modificación química superficial de las fibras de lana mediante XPS.....	195
4.1.2.5. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en fibras de lana.....	203
4.2. Estudio de las características conferidas por el plasma a poliamida 6.....	206
4.2.1. Plasma directo.....	206
4.2.1.1. Propiedades de mojado de la poliamida 6.....	206
- <i>Efecto del tipo de gas y del tiempo de</i>	206

	<i>tratamiento.....</i>	
	- <i>Evolución del ángulo de contacto de poliamida 6 tratada con plasma.....</i>	211
	- <i>Valoraciones del ángulo de contacto en fibras tratadas con plasma y envejecidas.....</i>	214
	- <i>Posibilidad de recuperación de las propiedades de mojado obtenidas con el tratamiento de plasma.....</i>	218
	- <i>Efecto de la post-aplicación de quitosano.....</i>	221
4.2.1.2.	Influencia del plasma en el grado de blanco de tejidos de poliamida 6.....	223
4.2.1.3.	Alteraciones topográficas producidas por el plasma en poliamida 6.....	225
	- <i>Tejido de microfibra .....</i>	225
	- <i>Vara.....</i>	232
4.2.1.4.	Confirmación del efecto superficial del plasma en la poliamida 6.....	239
	- <i>Tejido de microfibra .....</i>	240
	- <i>Vara.....</i>	242
4.2.1.5.	Estudio de tintura de tejidos de poliamida 6 tratados con plasma.....	244
	- <i>Influencia del tipo de gas y del tiempo de tratamiento con plasma.....</i>	245
	- <i>Envejecimiento y posibilidad de recuperación de las propiedades tintóreas.....</i>	251
	- <i>Efecto de la post-aplicación de quitosano.....</i>	254
4.2.2.	Post-descarga de plasma.....	262
4.2.2.1.	Propiedades de mojado de poliamida 6 tratada en post-descarga de plasma.....	262



<i>Índice</i>	vii
4.2.2.2. Estudio de la modificación química superficial de microfibras de poliamida 6 mediante XPS..	267
4.2.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en poliamida 6.....	273
4.2.2.4. Relación entre las propiedades de mojado de lana y poliamida 6.....	274
4.3. Estudio del suavizado de tejidos de lana tratados con plasma.....	277
4.3.1. Comparación entre un proceso convencional de acabado industrial y un proceso con plasma.....	277
- <i>Humectabilidad</i> .....	278
- <i>Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S</i> .....	280
- <i>Resistencia al encogimiento</i> .....	282
- <i>Solidez al lavado</i> .....	288
- <i>Pildeo</i> .....	290
- <i>Variaciones del tacto</i> .....	291
4.3.2. Post-suavizado con polisiloxanos funcionales.	294
4.3.2.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.....	295
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas</i> .....	295
- <i>Humectabilidad de tejidos de lana</i> .....	298
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6</i> .....	300
4.3.2.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.....	302

<i>Índice</i>	viii
- <i>Evaluación del grado de blanco</i> .....	302
- <i>Resistencia al encogimiento</i> .....	303
- <i>Variaciones del tacto</i> .....	306
4.3.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de polisiloxanos en lana tratada con plasma.....	307
4.3.3. Influencia de la longitud de la monocapa lipídica.....	314
4.3.3.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido.....	315
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas</i> .....	315
- <i>Humectabilidad de tejidos de lana</i> .....	318
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6</i> .....	319
4.3.3.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido.	320
- <i>Evaluación del grado de blanco</i> .....	320
- <i>Resistencia al encogimiento</i> .....	321
- <i>Variaciones del tacto</i> .....	323
4.3.3.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de cloruros de ácido en lana tratada con plasma.....	323
5. Conclusiones.....	326
6. Bibliografía.....	336

7.	Publicaciones relacionadas con esta tesis.....	356
7.1.	Publicaciones.....	358
7.2.	Presentaciones en congresos.....	359
7.3.	Capítulos de libro.....	361
7.4.	Premios recibidos.....	362
7.5.	Patentes.....	362
8.	Recomendaciones para futuros trabajos.....	364
9.	Glosario.....	368

**0**  
Résumé

---

## 0 Résumé

---

La laine est une fibre naturelle qui possède des propriétés de confort très appréciées par le consommateur, mais qui présente l'inconvénient de rétrécir pendant le lavage en milieu aqueux. A une époque où la tendance dans le soin des vêtements est l'«easy care» (soin facile), il est impératif que tout produit textile puisse se laver en machine.

C'est pour cette raison que de nombreux procédés pour éviter le rétrécissement des tissus de laine ont été développés. Cependant, la stricte législation environnementale des pays occidentaux impose l'utilisation de technologies plus propres, comme, par exemple, les procédés plasma à basse température.

Divers facteurs ont limité l'implantation à niveau industriel des procédés plasma pour le traitement des textiles, et plus concrètement pour le traitement de la laine, entre autres à cause du coût important de la mise en place de la chaîne de traitement pour des applications textiles. De plus, il a été mis en évidence que le plasma détériore le rendu tactile, la souplesse des tissus de laine, autre inconvénient de cette technique.

Des études préliminaires ont montré que, bien qu'un post-traitement d'assouplissement conventionnel améliorerait le toucher des tissus de laine traitées par plasma, le

rétrécissement restait important. Pour autant, le mécanisme impliqué dans ce phénomène est un point clé à résoudre pour être capables de concevoir des tissus de laine résistants au rétrécissement et souples, en tenant compte des contraintes environnementales.

D'un autre côté, des études préalables ont montré que bien que les traitements en plasma RF (réacteur utilisé dans cet étude) sont à pressions basses, l'enceinte contient de la vapeur d'eau provenant du dégazage des tissus de laine. Pour éviter cette contamination, il est intéressant d'approfondir ce point en étudiant l'effet de traitements par plasma de vapeur d'eau.

Jusqu'à présent, les effets du plasma sur des fibres textiles ont été attribués aux nombreuses espèces présentes dans la décharge, tels les ions, les électrons, les atomes, les radicaux neutres, les molécules excitées et le rayonnement UV. Cependant, une meilleure connaissance des espèces vraiment impliquées dans les modifications de surface peut être la clé pour optimiser de nouveaux procédés (qui peuvent potentiellement réduire les coûts importants de la chaîne de traitement).

L'importance du polyamide 6 dans les fibres synthétiques, le fait que ces fibres sont présentes avec la laine dans de nombreux textiles, et le fait qu'elle partage des liaisons peptidiques communes (amide) stimule l'intérêt de connaître les effets du plasma sur cette fibre chimique.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 0.1. Étude des effets du plasma en laine

#### Décharges directes du plasma

Dans ce travail nous avons étudié les effets du plasma sur différentes propriétés de tissus de laine, comme le rétrécissement ou la mouillabilité (étudiée par la méthode de l'angle de contact dynamique), afin d'élucider les possibles relations existants entre elles.

Pour les mesures de l'angle de contact, nous avons utilisé des fibres kératines (cheveux) comme modèle pour les fibres de laine, en accord avec des études précédentes (Molina 2002b).

L'étude systématique de l'angle de contact sur les fibres kératines et le rétrécissement des tissus de laine non traités, et traités par plasma d'eau, a montré qu'il est nécessaire de préparer les tissus par lavage avec des tensioactifs non ioniques (une méthode plus proche du secteur industriel), méthode préférée à l'extraction à base de solution de dichlorométhane souvent utilisée pour éliminer les huiles de tissage.

Les cycles d'hystérésis effectués sur les fibres kératines non traitées (*fig. 0.1a*) montrent des différences en tension d'adhésion ( $F/p$ ) de retour en fonction de la direction d'échelle (qui est plus haute en direction pointe-racine) à cause de l'hétérogénéité chimique de la surface des fibres (Kamath 1977). Le traitement plasma uniformise chimiquement la surface

des fibres, de façon que  $F/p$  de retour est identique quelle que soit la direction d'échelle.

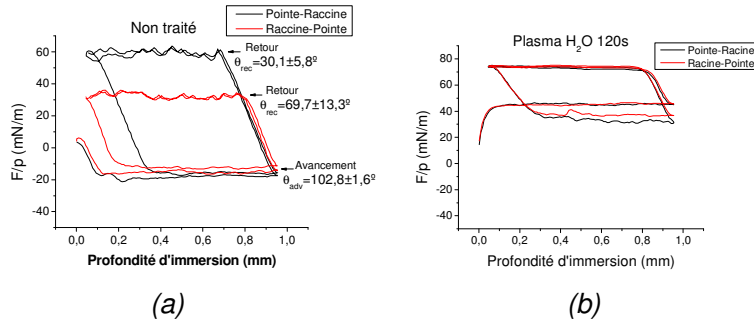


Fig. 0.3. Cycles d'hystérésis de mouillage de fibres kératines non traitées (a) et traitées 120 s par plasma d'eau (b) dans les deux directions d'échelle.

D'un autre coté, le plasma conduit à une importante réduction de l'angle de contact (bilan de 8-10 mesures à 95% de confiance) même a des temps de traitement très courts (*tableau 0.1*), ce qui montre que la surface est devenue hydrophile, probablement à cause de la génération de groupes hydrophiles et la possible réduction/élimination de la monocouche lipidique.

Tableau 0.1. Angles de contact d'avancement au premier et deuxième cycle de mouillage de fibres non traitées et traitées par plasma de vapeur d'eau à des temps différents.

$t_{\text{plasma}}$ (s)	$\theta_{\text{adv}}$ 1 <sup>er</sup> cycle (°)	$\theta_{\text{adv}}$ 2 <sup>o</sup> cycle (°)
<b>Non traité</b>	$102,8 \pm 1,6$	$100,6 \pm 2,3$
<b>40 s</b>	$53,8 \pm 3,0$	$57,0 \pm 5,6$
<b>120 s</b>	$50,7 \pm 2,7$	$61,5 \pm 3,2$
<b>300 s</b>	$57,9 \pm 9,6$	$60,3 \pm 8,3$

Le stockage à l'air des fibres après le traitement plasma provoque une augmentation de l'angle de contact et met en évidence la perte des propriétés hydrophiles en surface avec le temps (vieillessement). Les fibres traitées pendant des temps



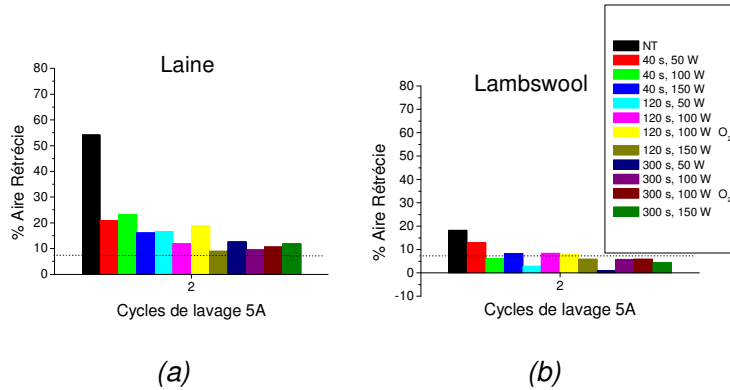
courts (40s) vieillissent plus rapidement que celles traitées à des durées plus longues. Ce phénomène a été confirmé par l'étude du mouillage des tissus.

En ce qui concerne le comportement au lavage, un traitement par plasma d'eau de 2 min conduit à diminuer le rétrécissement des tissus de laine de 69% (tissus non traités) à 13% (au 2<sup>ème</sup> cycle de lavage).

*Tissus de laine et lambswool* : jusqu'à présent il n'y a pas eu d'études systématiques concernant les effets du plasma sur des tissus teints. Nous avons travaillé avec des tissus de laine grenat et de lambswool (mélange laine/polyamide6 60/40) bleu marin. Pour optimiser les conditions de traitement par plasma, nous avons essayé plusieurs temps et puissances de traitement en utilisant la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) ou l'oxygène (O<sub>2</sub>) comme gaz précurseur.

Dans tous les cas, les tissus deviennent hydrophiles après le traitement par plasma. Cependant, pour des temps inférieurs 40 s, la mouillabilité n'est pas uniforme. Le plasma n'altère pas la couleur (K/S) des tissus et tend à améliorer légèrement la tenue des couleurs au lavage. D'un autre côté, nous avons pu observer que la souplesse et le toucher des tissus se détériorait après traitement plasma.

Dans toutes les conditions étudiées, le plasma produit une réduction très importante du rétrécissement des tissus de laine (fig. 0.2 a).



*Fig. 0.2. Rétrécissement des tissus en laine grenat et lambswool bleu marin au 2<sup>e</sup>me cycle de lavage en fonction des conditions de traitement par plasma.*

Les tissus de lambswool non traités montrent déjà un rétrécissement moins important que ceux de laine grâce à la présence du PA6 dans le fil. Toutefois, le traitement par plasma amplifie ce phénomène jusqu'à valeurs proches ou inférieures à 8% (valeur à partir de laquelle un tissu est considéré apte pour le lavage à la machine (Rakowsky 1982)).

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a montré que des traitements plasma courts ne produisent pas d'altérations topographiques sur les fibres de laine, tandis que des traitements de 300 s en plasma d'H<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub> génèrent déjà des microcratères uniformément distribués à la cuticule par l'élimination de matériel en surface (*fig. 0.3*).

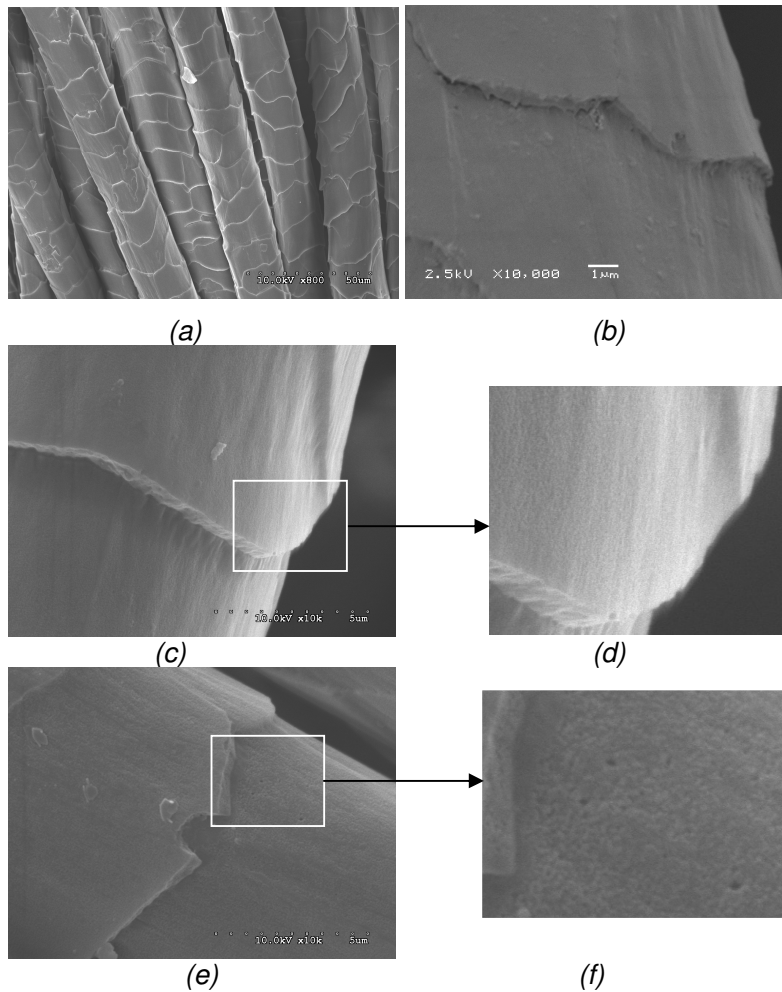


Fig. 0.3. Fibres de laine non traitées à (a) 3000X et (b) 10000X et traitées 300 s par plasma de (c)  $H_2O$  à 10000X, (d) zoom de (c) et par plasma de (e)  $O_2$  à 10000X, (f) zoom de (e).

#### Post-décharge du plasma

*Étude des espèces actives de la post-décharge* : grâce à la Spectroscopie d'Émission Optique nous avons pu identifier les émissions correspondantes au premier système positif du  $N_2$  dans l'enceinte de post-décharge. Nous avons également

estimé la température d'une décharge de  $N_2$  égale à 700 K au gap du plasma et à 320 K dans la post-décharge. Ceci confirme que le traitement par post-décharge est un traitement à température ambiante. Le titrage chimiluminiscent au NO permet une estimation de la densité des espèces présentes dans la post-décharge dans les conditions opératoires des études précédentes (*Tableau 0.2*).

*Tableau 0.2. Densité de N et O atomiques dans des post-décharges de  $N_2$  et  $O_2$  à 60 W, 1 Sl/min et 533 Pa.*

Post-décharge	[N] (atomes.cm <sup>-3</sup> )	[O] (atomes.cm <sup>-3</sup> )
$N_2$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{13}$ (impuretés)
$O_2$	--	$2,4 \cdot 10^{15}$

Les post-décharges de  $N_2$  étudiées contiennent des impuretés d'O. Dans les post-décharges d' $O_2$ , la densité d'O atomique augmente avec la puissance croissante, et devient maximale dans les mélanges Ar-20% $O_2$  (*Tableau 0.3*).

*Tableau 0.3. Densité de O atomique dans des post-décharges de Ar-X% $O_2$  à 1 Sl/min, 533 Pa et différentes puissances.*

Post-décharge	[O]/ $10^{15}$ (atomes.cm <sup>-3</sup> )				
	40 W	60 W	80 W	100 W	120 W
Ar-10% $O_2$	1,77	2,92	3,69	3,58	4,14
Ar-20% $O_2$	--	3,01	--	3,82	--
Ar-30% $O_2$	--	2,70	--	3,40	--
100% $O_2$	--	1,86	--	2,39	--

*Propriétés de mouillage de fibres kératines et tissus de laine traités en post-décharge* : la post-décharge produit une augmentation du caractère hydrophile des fibres kératines (mineur angle de contact) qui varie en fonction du gaz précurseur ainsi que du temps de traitement (*Tableau 0.4*).

Tableau 0.4. Angle de contact d'avancement ( $\theta_{adv}$ ) de fibres kératines traitées en post-décharge de  $N_2$ ,  $N_2$ -23% $O_2$ ,  $O_2$ , Ar ou Ar-10% $O_2$  en fonction du temps de traitement.

Gaz	$t_{\text{post-décharge}}$ (s)	$\theta_{adv}$ 1 <sup>er</sup> cycle (°)	$\theta_{adv}$ 2 <sup>eme</sup> cycle (°)
<b>Non traité</b>	<b>0</b>	102,8 ± 1,6	100,6 ± 2,3
<b><math>N_2</math></b>	<b>120</b>	76,9 ± 5,2	78,6 ± 5,5
	<b>300</b>	67,7 ± 3,4	72,1 ± 4,9
	<b>900</b>	60,7 ± 7,6	63,2 ± 7,2
<b><math>N_2</math>-23%<math>O_2</math></b>	<b>120</b>	74,1 ± 5,1	77,8 ± 5,8
	<b>300</b>	69,6 ± 8,8	71,9 ± 7,2
	<b>120</b>	61,9 ± 3,5	73,6 ± 3,2
<b><math>O_2</math></b>	<b>300</b>	58,2 ± 12,4	66,4 ± 16,5
	<b>900</b>	35,2 ± 7,4	28,3 ± 2,2
	<b>120</b>	76,3 ± 8,1	74,8 ± 9,1
<b>Ar</b>	<b>300</b>	78,7 ± 3,8	78,7 ± 3,2
	<b>120</b>	68,9 ± 4,3	76,5 ± 9,3
<b>Ar-10%<math>O_2</math></b>	<b>300</b>	55,3 ± 6,3	59,4 ± 4,9

Dans des traitements avec  $N_2$ ,  $N_2$ -25% $O_2$  ou  $O_2$  l'angle de contact tend à diminuer avec le pourcentage d' $O_2$  croissant, ce qui est logique si l'on prends en compte que l'O actif peut être le principal responsable à la fois de la création des groupes hydrophiles et de l'élimination de la monocouche lipidique.

Le comportement de mouillage des tissus en laine en fonction des différentes post-décharges confirme les résultats de l'angle de contact.

*Propriétés des tissus de laine traités en post-décharge* : La post-décharge n'altère pas le degré de blancheur des tissus de laine, mais en détériore la souplesse. D'un autre côté, la post-décharge entraîne une diminution exponentielle de l'aire rétrécie en fonction du temps de traitement et du gaz utilisé (Fig. 0.7).

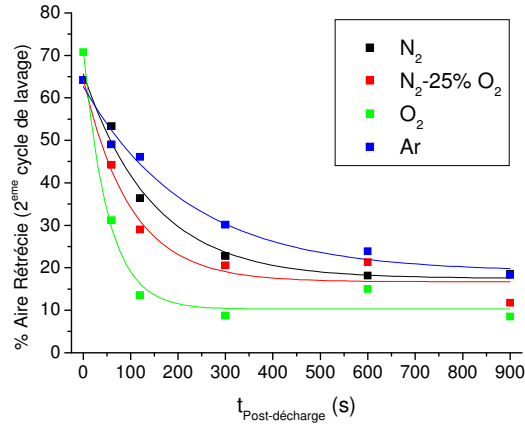


Fig. 0.7. Dépendance de l'aire rétrécie des tissus de laine en fonction du temps de traitement en post-décharge.

La figure 0.8 montre que l'angle de contact sur les fibres et la l'aire rétrécie des tissus tendent à diminuer de façon similaire dans des post-décharges de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-25%O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub>.

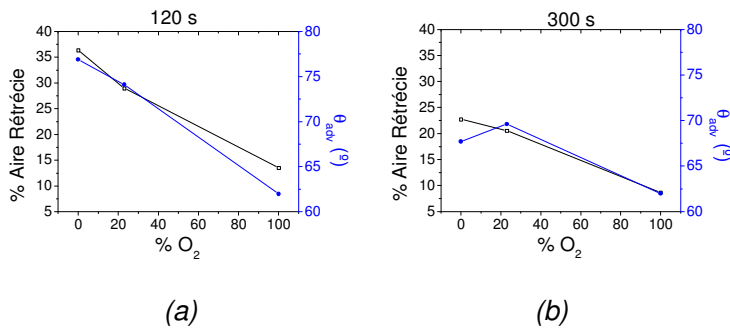


Fig. 0.8. Relation entre l'aire rétrécie et l'angle de contact face au pourcentage de O<sub>2</sub> en post-décharges de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-25%O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> des fibres et tissus traités pendant (a) 120 s et (b) 300 s.

Pour obtenir des valeurs équivalentes pour l'angle de contact et le rétrécissement, il faut des temps de traitement en post-décharge plus long que dans les décharges plasma. Ceci

s'explique par le fait qu'en post-décharge, il y a seulement des atomes de N ou O alors qu'en décharge il y a des ions, des UV et des concentrations en espèces atomiques plus importantes.

*Étude de la modification chimique en surface* : par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) nous avons pu analyser la composition chimique de la laine en surface (*Tableau 0.4*). Elle est constituée d'atomes de carbone (C), oxygène (O), azote (N) et soufre (S). Après traitement en post-décharge, la composition en C diminue par fonctionnalisation de la surface ou par élimination de matière de la monocouche lipidique, ce qui est confirmé par la valeur de C/N égale à 3,4 (analyse des aminoacides de l'épicuticule).

*Tableau 0.4. Composition élémentaire de la surface de fibres des tissus de laine non traités et traités en post-décharge de N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>.*

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

Par déconvolution du pic du carbone nous avons pu suivre l'évolution des fonctionnalités qu'y sont associées : C-C ou C-H à 285,00 eV, C-O ou C-N à 286,53 eV, C=O à 288,21 eV, et COO<sup>-</sup> à 289,68 eV . La première diminue après les traitements en post-décharge contrebalancée par une augmentation des autres fonctionnalités azotées ou oxygénées.

L'observation de la surface par MEB montre que la post-décharge de  $N_2$  n'entraîne pas de variations de la topographie de surface, mais que les traitements avec de l' $O_2$  conduisent à une élimination de matière mis en évidence par la présence de petites striations et microcratères à la cuticule de la laine.

## 0.2. Étude des effets du plasma en polyamide 6

### Décharges directes du plasma

Les cycles d'hystérésis obtenus sur des baguettes de polyamide 6 (PA6) montrent sont réduites après un traitement par plasma d'eau (fig. 0.9). Ce paramètre est un indicateur de l'amélioration de l'homogénéité chimique ou d'une meilleure rugosité de surface.

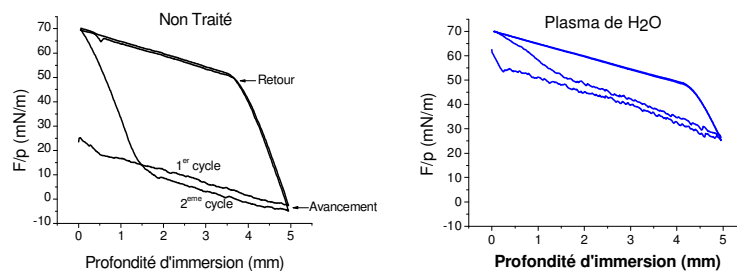


Fig. 0.9. Cycles d'hystérésis de mouillage du PA6 non traité et traité 120 s par plasma d'eau.

Pour tous les gaz étudiés (tableau 0.5), les traitements par plasma produisent une diminution de l'angle de contact, avec cependant une augmentation du caractère hydrophile du PA6, qui dépend légèrement du temps de traitement.



Tableau 0.5. Angles de contact d'avancement ( $\theta_{adv}$ ), retour ( $\theta_{rec}$ ) et hystérésis de l'angle de contact ( $\Delta\theta$ ) du PA6 non traité et traité avec plasma de différents gaz.

Tratamiento	$\theta_{adv}$ (°) *	$\theta_{rec}$ (°) *	$\Delta\theta$ (°)
Non traité	71,4	15,6	55,8
Air 120 s	38,9	7,3	46,2
Air 300 s	36,6	13,9	22,7
N <sub>2</sub> 120 s	49,7	8,4	41,3
N <sub>2</sub> 300 s	45,2	8,4	36,8
H <sub>2</sub> O 120 s	34,7	8,6	26,1
H <sub>2</sub> O 300 s	35,6	7,4	28,2
O <sub>2</sub> 120 s	22,9	7,9	15,0

\* L'étude de 8 échantillons de PA6 non traité a donné un erreur associé à la mesure de l'angle de contact de  $\theta_{adv} \pm 2,2^\circ$  et  $\theta_{rec} \pm 2,4^\circ$  (95% de confiance).

Comme observé pour les fibres kératines, le PA6 traité par plasma vieillit (*fig. 0.10 a*) après le traitement, ce qui peut être attribué à la réorientation des nouveaux groupes hydrophiles vers l'intérieur du polymère (Morra 1993) ainsi qu'aux post-réactions des sites actifs avec l'air ambiant (Nakamatsu 1999, Gengenbach 1999).

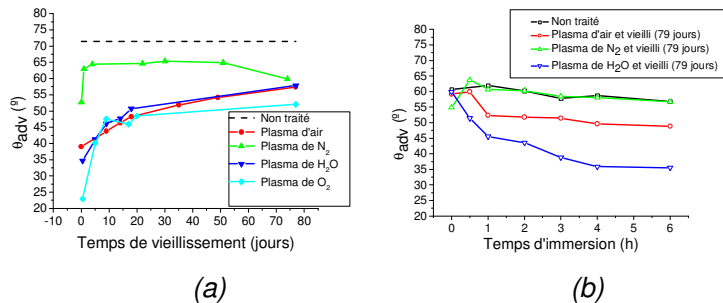
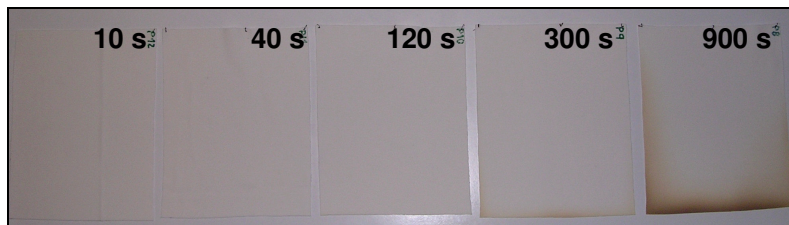


Fig. 0.10. Cinétique de vieillissement de l'angle de contact d'avancement du PA6 traité par plasma (a) et de récupération de l'angle de contact par immersion en eau.

La figure 0.10 b confirme que dans certains cas la réorientation des groupes est la cause principale de du vieillissement du PA6, puisque l'immersion en eau pendant 6 h du PA6 traité plasma et

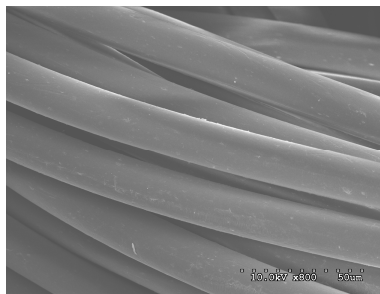
vieilli permet de récupérer du 49% (plasma d'air) jusqu'au 97% (plasma d'eau) de la mouillabilité initiale.

Le plasma n'altère pas le degré de blancheur des tissus de PA6, mais des temps de traitement trop longs peuvent nuire (*fig. 0.11*), produisant des altérations topographiques en surface (*fig. 0.12*), qui suivent des patrons d'élimination concrets, perpendiculaires à l'axis de la fibre et, qu'on peut attribuer à des différences à l'organisation cristalline à la surface de la fibre.



*Fig. 0.11. Photographie des tissus de microfibre PA6 traités par plasma d'O<sub>2</sub>.*

Des traitements par plasma d'H<sub>2</sub>O de 300 s ou moins ne produisent pas d'altérations topographiques, mais des temps de traitement plus longs, de 900 s (*fig. 0.12 c*) augmentent la rugosité de surface par élimination de matière polymérique.



(a)

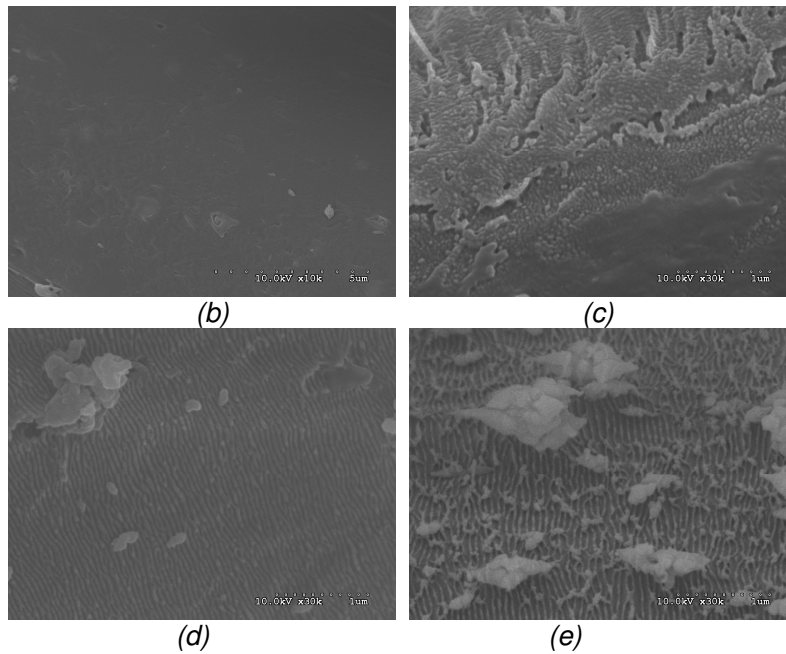


Fig. 0.12. Microfibres de PA6 non traitées a (a) 3000X et (b) 10000X, et traitées par plasma (c) de  $H_2O$  900 s et par plasma d' $O_2$  (d) 120 s et (e) 900 s à 30000X.

Par calorimétrie différentielle à balayage on a pu confirmer que le plasma n'altère pas la microstructure des tissus de PA6.

*Étude de teinture des tissus de PA6 traités par plasma :* La teinture des tissus de microfibre de PA6 traités par plasma avec le colorant Acid Red 27, ne révèle pas de différences significatives quant au K/S (couleur) des échantillons par rapport à ceux des non traités. La *figure 0.13* montre également que le pourcentage d'épuisement du colorant aux bains de teinture ne varie pas trop avec le plasma.

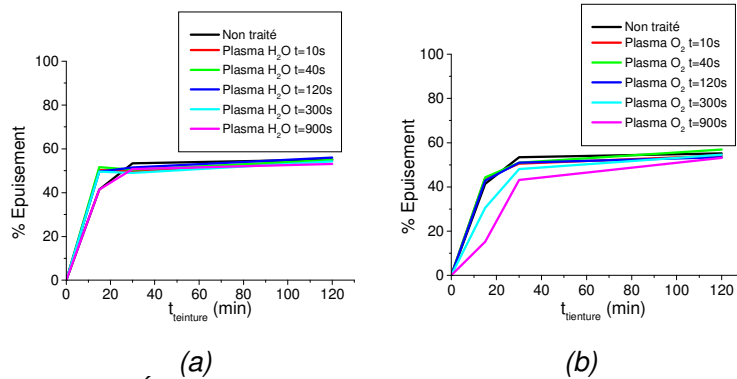
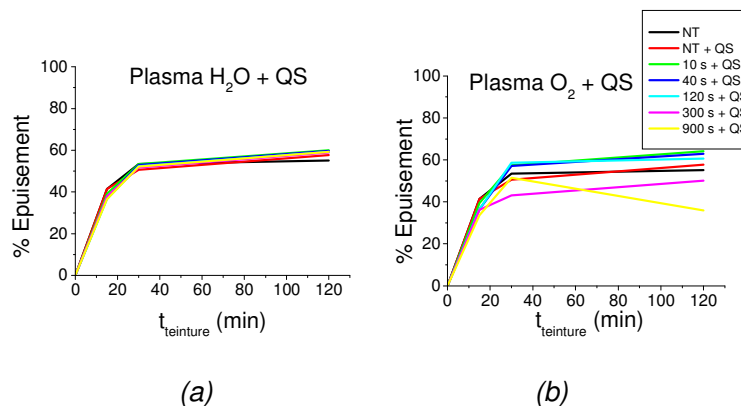


Fig. 0.13. Épuisement du colorant au bain de teinture en fonction du temps de teinture pour des tissus de PA6 non traités et traités par plasma de (a)  $H_2O$  et (b)  $O_2$  à des temps différents.

On remarque, seulement dans certains cas, une augmentation de la vitesse d'épuisement du colorant dans l'étape cinétique (15 min de teinture) en tissus traités par plasma, que nous pouvons attribuer à la présence de nouveaux groupes hydrophiles en surface favorisant l'adsorption superficielle du colorant.

La constatation précédente sur la possibilité de récupérer les propriétés de mouillage du PA6 traité par plasma d' $H_2O$  et vieilli par immersion en  $H_2O$  nous a amené à étudier la possibilité de teindre des tissus de PA6 traités par plasma, emmagasinés 2 mois (et pourtant vieillis) pour simuler des possibles conditions industrielles, et finalement immergés en eau pendant 6 h. Les résultats sont négatifs indiquant que les groupes hydrophiles qui peuvent se réorienter dans des milieux aqueux ne sont pas les responsables de l'affinité colorant-fibre obtenue grâce au traitement plasma.

Des études précédentes (Pascual 2001, Vílchez 2001) ont montré que l'application du biopolymère chitosane (QS) sur la laine augmente la vitesse de teinture. Nous avons donc recherché les possibles effets de ce biopolymère sur la teinture de tissus de PA6 traités par plasma (*fig. 0.14*).



*Fig. 0.14. Épuisement du colorant au bain de teinture en fonction du temps de teinture pour des tissus de PA6 non traités et traités par plasma de (a) H<sub>2</sub>O et (b) O<sub>2</sub> et post-traités avec chitosan.*

Bien que par angle de contact nous ayons montré que le traitement par plasma d'H<sub>2</sub>O augmente le dépôt de chitosan sur le PA6, la présence de ce biopolymère ne produit pas de variations significatives en teinture. Ce sont les tissus traités par plasma d'O<sub>2</sub> et chitosan qui produisent une légère augmentation de l'épuisement du bain, sauf pour les tissus traités 300 et 900 s qui, à cause de la dégradation de l'échantillon (*fig.0.11*), n'adsorbent pas correctement le colorant.

Post-décharge du plasma

Nous avons étudié les propriétés de mouillage du PA6 traité en post-décharge (*Tableau 0.6*). Comme dans les fibres kératines, le traitement en post-décharge du PA6 est efficace pour l'amélioration de la mouillabilité superficielle. Par contre, dans ce cas, des temps de traitement équivalents par plasma ou post-décharge produisent des valeurs similaires.

*Tableau 0.6. Angles de contact d'avancement ( $\theta_{adv}$ ), retour ( $\theta_{rec}$ ) et hystérésis de l'angle de contact ( $\Delta\theta$ ) du PA6 non traité et traité en post-décharge de différents gaz.*

<b>Tratamiento</b>	<b><math>\theta_{adv}</math> (°) *</b>	<b><math>\theta_{rec}</math> (°) *</b>	<b><math>\Delta\theta</math> (°)</b>
<b>Non traité</b>	71,4	15,6	55,8
<b>N<sub>2</sub>, 120 s</b>	43,3	13,2	30,1
<b>N<sub>2</sub>, 300 s</b>	43,2	11,9	31,3
<b>O<sub>2</sub>, 120 s</b>	45,8	17,4	28,4
<b>O<sub>2</sub>, 300 s</b>	35,5	0,0	35,5
<b>Ar-10%O<sub>2</sub>, 120s</b>	41,8	17,9	23,9
<b>Ar-10%O<sub>2</sub>, 300s</b>	35,8	15,4	20,4
<b>Ar, 120 s</b>	49,9	16,0	33,9
<b>Ar, 300 s</b>	46,2	12,2	34,0

Cette différence entre laine et PA6 traité par plasma ou par post-décharge pourrait être attribuée au fait que en PA6 l'augmentation d'hydrophilie soit surtout due a la fonctionnalisation de la surface, tandis que sur la laine ce soit dû à la combinaison de fonctionnalisation avec l'élimination de la monocouche lipidique. Dans ce cas, le plasma pourrait avoir un effet plus intense de gravure que la post-décharge où les effets de fonctionnalisation de la surface seront prédominants.

Tableau 0.7. Composition élémentaire de la surface des fibres des tissus de PA6 non traités et traités en post-décharge de  $N_2$  ou  $O_2$ .

	Composition atomique relative (%)				
	C	O	N	C/N	O/C
<b>Non traité</b>	78,1	11,1	10,9	7,1	0,14
<b><math>N_2</math> 120 s</b>	67,4	17,3	15,3	4,4	0,26
<b><math>N_2</math> 300 s</b>	65,5	19,2	15,4	4,4	0,29
<b><math>N_2</math> 900 s</b>	64,8	19,0	16,3	4,0	0,29
<b><math>O_2</math> 120 s</b>	65,5	20,4	10,9	6,3	0,30
<b><math>O_2</math> 300 s</b>	64,1	23,3	12,7	5,0	0,36
<b><math>O_2</math> 900 s</b>	63,9	24,2	11,9	5,3	0,38

L'étude de la chimie superficielle (*tableau 0.7*) des tissus de microfibre de PA6 traités en post-décharge a montré que les traitements avec  $N_2$  produisent une fonctionnalisation de la surface avec des groupes azotés, mais le contenu en O augmente également à cause des impuretés du gaz de traitement. Le traitement en post-décharge de  $O_2$  produit surtout une fonctionnalisation de la surface avec des groupes oxygénés, contrairement aux traitements de fibres kératines où la fonctionnalisation de la surface est en compétition avec l'élimination de la monocouche lipidique.

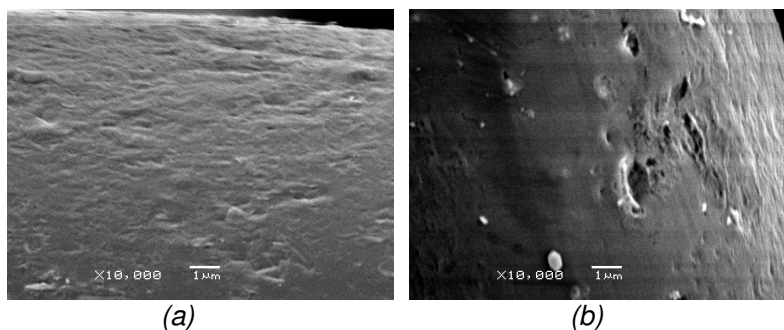


Fig. 0.15. Microfibres de PA6 traitées 900 s en post-décharge de (a)  $N_2$  et (b) d' $O_2$  à 10000X.

Comme pour les décharges plasma, dans les post-décharges, nous observons l'effet d'élimination de matière en surface du PA6, mais avec un degré moindre (*fig. 0.15*).

### **0.3. Étude de l'assouplissement de tissus de laine traités par plasma**

Des conditions optimales pour le traitement de tissus de laine et lambswool ont pu être établies : plasma d'H<sub>2</sub>O à 100 W et 100 Pa.

#### *Étude d'un procès de finissage industriel et sa compatibilité avec les traitements par plasma*

Jusqu'à présent, la plupart des études relatives au plasma ont été faites sur des tissus en cru, et très peu se sont intéressées à l'analyse de ses effets sur des tissus teintés. Afin d'évaluer la possibilité d'intégrer le traitement par plasma sur un procédé industriel de finissage de tissus tricotés, nous avons étudié les effets du plasma sur la mouillabilité, la couleur, le changement de la couleur au lavage (solidité) et le rétrécissement des tissus de laine et lambswool teintés.

De plus, nous avons comparé les effets des post-traitements d'assouplissants (S) courants (avec un adoucissant cationique de sel d'ammonium quaternaire), et/ou l'application du biopolymère chitosan (QS) sur des tissus de laine ou du lambswool teintés et traités par plasma (P), avec les procédés de finissage (assouplissement et résistance au rétrécissement (II)) couramment appliqués dans l'industrie sur les tissus teintés.