

HUMECTACION DEL NYLON 6.6 CON TENSIOACTIVO ANIÓNICO CON NO-IÓNICO Y SU MEZCLA

F.J. Carrión*

0.1. Resumen

En la práctica, la humectación está relacionada con el ángulo de contacto en equilibrio del líquido (fase fluida) sobre el sólido (material textil). Cuando esta humectación es dinámica y el sólido se presenta en forma de fibra o monofilamento y, por tanto, con curvatura en la superficie a humectar, la obtención del ángulo de contacto presenta dificultades, dadas sus pequeñas dimensiones y las irregularidades geométricas y de anisotropía.

Teniendo en cuenta lo expuesto, este trabajo tuvo como objetivo la determinación de la humectación dinámica de un polímero textil, tal como el Nylon 6.6, en forma de monofilamento de sección circular. Para ello se utilizaron soluciones acuosas de tensioactivos: aniónico, no-iónico y sus mezclas. Los tensioactivos utilizados fueron del tipo aniónico (DBSS) y como tensioactivo no-iónico un alquil poliglucósido de origen natural y sumamente interesante bajo el punto de vista ecológico. Esta humectación fue caracterizada mediante ángulos de contacto de avance y de retroceso, lo que hizo posible la obtención de la histéresis de mojado, lo cual está en conexión con la rugosidad, heterogeneidad química superficial y las interacciones posibles del líquido con la superficie del sólido.

Palabras clave: humectación, nylon 6.6, tensioactivos, aniónico, no-iónico, ángulo de contacto, histéresis de mojado.

0.2. Summary: WETTING OF NYLON 6.6 WITH ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANT MIXTURES

In practice, wetting is related to the equilibrium contact angle of the liquid (fluid phase) with the solid (textile material). When the wetting is dynamic and the solid is in the form of a fibre or monofilament, and consequently with curvature of the surface to be wetted, obtaining the contact angle involves certain difficulties, given the small dimensions and the geometric and anisotropic irregularities.

Bearing these considerations in mind, the aim of this work was to determine the dynamic wetting of a textile polymer, Nylon 6.6, in the form of a monofilament with a circular cross-section. For this purpose aqueous surfactant solutions were used: anionic, nonionic and mixtures of the two. The anionic surfactant used was DBSS and the nonionic surfactant was an alkyl polyglucoside from natural sources that is particularly attractive from an ecological standpoint. This wetting was characterised in terms of advancing and receding contact angles, allowing us to obtain the wetting hysteresis, which is related to roughness, surface chemical heterogeneity and possible interactions between the liquid and the surface of the solid.

Key words: wetting, nylon 6.6, surfactants, anionic, non-ionic, contact angle, wetting hysteresis.

0.3. Résumé: HUMECTATION DU NYLON 6.6 AVEC UN TENSIOACTIF ANIONIQUE, UN NON-IONIQUE ET UN MÉLANGE DES DEUX

Dans la pratique, l'humectation est liée à l'angle de contact en équilibre du liquide (phase fluide) sur le solide (matière textile). Quand cette humectation est dynamique et que le solide se présente sous forme de fibre ou de mono-filament et, par conséquent, avec une incurvation de la surface à humecter, il est difficile d'obtenir l'angle de contact, compte tenu de ses petites dimensions et des irrégularités géométriques et d'anisotropie.

Cela étant, l'étude se propose de déterminer l'humectation dynamique d'un polymère textile, tel que le nylon 6.6, sous forme de monofilament à section circulaire. Des solutions aqueuses de tensioactifs ont été utilisées à cet effet: anionique, non-ionique et leurs mélanges. Les tensioactifs utilisés ont été du type anionique (DBSS) et comme tensioactif non-ionique un alkyl-polyglucoside d'origine naturelle et extrêmement intéressant du point de vue écologique. Cette humectation a été caractérisée avec des angles de contact d'avance et de recul, ce qui a permis d'obtenir l'hystérèse de mouillage, ce qui est en rapport avec la rugosité, l'hétérogénéité chimique superficielle et les interactions possibles du liquide avec la surface du solide.

Mots clé: humectation, nylon 6.6., tensioactif, anionique, non-ionique, angle de contact, hystérèse de mouillage.

* Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité. Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de "Tensioactivos y Detergencia" del INTEXTER (U.P.C.) y Editor de este Boletín.

1. INTRODUCCIÓN

La humectación es el proceso por el que una fase fluida es separada total o parcialmente del contacto con la superficie de un sólido, por otra fase fluida. En el campo textil se aplica al desplazamiento del aire sobre la superficie de las materias textiles por el agua o una solución acuosa. Este proceso puede igualmente producirse en sentido inverso, o sea de retirada de la fase fluida que avanzó previamente.

La humectación es un proceso en que están involucradas las superficies e interfaces. La modificación del poder de humectación del agua es una propiedad que presentan en diferente grado los tensioactivos. Sin embargo, la extensión del fenómeno varía con su concentración por debajo de la concentración micelar crítica de estos productos, dada su diferente naturaleza: aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros. Asimismo, el cambio de humectación de un sólido, como pueda ser una fibra o filamento, es a menudo indicación de la naturaleza o grado de modificación de su estado superficial, bien sea químico o físico (rugosidad)

En la práctica, la determinación del ángulo de contacto en equilibrio del líquido sobre el sólido es una medida que está relacionada con el mojado del sólido por parte del líquido. La determinación del ángulo de contacto cuando el sólido es plano y pulido, no presenta dificultades¹⁾.

Cuando la humectación es dinámica es necesario, entre otras, la utilización de técnicas que no midan directamente el ángulo de contacto, tal como la técnica de la balanza de humectación²⁾, basada en el principio de la balanza de Wilhelmy³⁾. Esta técnica fue descrita primeramente por Collins⁴⁾ y su validez matemática fue demostrada por Allan⁵⁾. Su utilización e implicaciones fueron discutidas por otros autores^{6,7,8)}. Bendure⁹⁾ la aplicó al estudio de la humectación dinámica de fibras en varias interfaces de aceite y agua. Miller y colab. publicaron el primer estudio de la metodología para la humectación de filamentos basada en dicho principio de la balanza de Wilhelmy¹⁰⁾.

Con anterioridad a este trabajo, F.J.Carrión¹¹⁾ publicó el comportamiento de la humectación de los monofilamentos de Nylon 66 en presencia de dodecilsulfato sódico y nonilfenol con 10 m.O.E. y sus mezclas. Actualmente ganan en importancia la utilización de los alquil poliglucósidos (APG). Estos se describieron por primera vez hace aproximadamente 110 años, por Emil Fischer¹²⁾. Sin embargo, no fue hasta 1934 que se apreció su potencial como sustancias superficialmente activas en una patente a H. Th. Böhme A. G. de Chemintz¹³⁾. La utilización de los APG fue olvidada durante muchos años, probablemente porque eran difíciles de fabricar y porque ya existía una gran oferta de tensioactivos. No fue hasta aproximadamente 1977, que esta vieja variedad de tensioactivos fue recuperada de

nuevo, a causa de las necesidades medioambientales y al aumento de precio de las materias primas durante la primera crisis del petróleo.

Los alquil poliglucósidos pertenecen al grupo de tensioactivos no iónicos, preparados a partir de materiales crudos renovables, el almidón y grasa o derivados de la glucosa y alcoholes grasos. Para ello se utiliza la D-glucosa, probablemente la unidad orgánica natural más común. Estos poseen ciertas características típicas de los tensioactivos no iónicos y además unas propiedades de aplicación excelentes y unos datos de ecotoxicología favorables¹⁴⁾.

Este trabajo tuvo como objeto la determinación dinámica de la humectación dinámica de un polímero textil, tal como el Nylon 6,6 en forma de monofilamento de sección circular. Para lo cual se utilizaron los tensioactivos aniónico dodecilsulfonato sódico y un no-iónico de alquil poliglucósido con 9 y 13 átomos de carbono (promedio) en su parte hidrofóbica y aproximadamente 1,5 grupos glucósido. Estos tensioactivos no-iónicos de origen natural y tal como se indicó, sumamente interesante bajo el punto de vista ecológico. Esta humectación se caracterizó mediante los ángulos de contacto avance y retroceso, por debajo y por encima de concentración micelar crítica de los tensioactivos utilizados, a partir de la cual es posible la obtención de la histéresis de mojado, lo cual está en conexión con la rugosidad superficial del monofilamento y la heterogeneidad química de la superficie y las interacciones del líquido con la superficie de tal sólido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizó el polímero textil siguiente: Nylon 6.6 mateado, suministrado por Rhône-Poulenc de Blanes (España) en forma de monofilamento, liso y de sección transversal circular con un diámetro de 194,5 µm, según la determinación microscópica. Su punto de fusión fue comprobado, correspondiendo a este tipo de polímero.

El citado monofilamento, que carecía de aditivos en su superficie, fue convenientemente purificado con alcohol metílico mediante un soxhlet y se dejó secar posteriormente al aire. Este polímero fue manipulado en este trabajo sin tocarlo con los dedos.

2.2. Productos químicos

Los tensioactivos utilizados fueron los siguientes:

1) Tensioactivo aniónico: El dodecilsulfonato sódico, reactivo puro para análisis suministrado por Sigma con una pureza del 80 %.

2) Alquil Poliglucósido (APG) con 1,4 grupos glucósidos y una longitud de cadena alquílica de C₁₀-C₁₆ suministrado por Cognis-Iberia S.L. bajo el nombre comercial de Glucocon CS UP. La cantidad de materia activa fue de 50-53 %. El peso molecular medio fue de 409.8 g.mol⁻¹

2.3. Aparatos

Se utilizó una electromicrobalanza automática modelo DC 322 con el correspondiente software para la determinación de tensión superficial y ángulos de contacto de avance y retroceso de la Firma Cahn Instruments Inc de Wisconsin USA (Rango de medida de diámetro de 0.001 mm a 75 mm). Este equipo dispone de un motor reversible con velocidad variable para conseguir el ascenso y descenso del recipiente termostatzado con la solución de ensayo, dentro del cual se colocó el monofilamento vertical colgado de la microbalanza. Para la determinación de la tensión superficial se dispuso de una placa de Wilhelmy de platino.

2.4. Métodos

2.4.1. Determinación de la tensión superficial

La tensión superficial de las soluciones acuosas de los tensioactivos fueron medidas por el método de Wilhelmy³⁾ usando una placa de platino con un perímetro de 2 cm.

Las soluciones de tensioactivos se midieron en el equilibrio a partir de las 24 horas de su preparación. Se efectuaron un mínimo de 10 determinaciones cada 4 minutos, y se comprobó la constancia de la tensión superficial con el tiempo en cada disolución que se midió.

Las determinaciones de las tensiones superficiales se realizaron a 25°C.

2.4.2. Determinación de los ángulos de contacto de avance y retroceso

A partir de un disolvente de tensión superficial conocida n-hexano puro fue comprobado el diámetro del monofilamento, resultando como promedio de varias determinaciones un valor de 194.5± 1.6 µm.

La determinación de los ángulos de contacto de avance y retroceso de la solución acuosa de tensioactivos en la superficie del monofilamento de Nylon 6,6 se realizó colgando el mismo de la electromicrobalanza y efectuando el ascenso (avance) y descenso (retroceso) de la solución humectante a velocidad constante. El correspondiente software Win DC 322 de Cahn Instruments Inc proporcionó los correspondientes ángulos de avance y retroceso

2.5. Condiciones de ensayo de las soluciones acuosas de los tensioactivos utilizados

Los tensioactivos utilizados fueron el dodecibencenosulfonato sódico (DBSS) y el alquilpoliglucósido con 1,4 glucósidos (Glucocon 600 CS UP). A partir de los mismos se determinó la mezcla de estos tensioactivos en las relaciones molares de tensioactivo aniónico: no-iónico en las proporciones molares de 0.5:0.5.

3. RESULTADOS

3.1. Tensiones superficiales de las soluciones acuosas de los tensioactivos

A partir de la determinación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de tensioactivos en función del logaritmo de la concentración se determinó la concentración micelar crítica (c.m.c) en el punto de inflexión correspondiente para cada tensioactivo aniónico y no iónico y de la mezcla correspondiente en la proporción molar de 0,5:0,5., tales resultados se indican en la Tabla 1.

Los resultados de las tensiones superficiales en función del logaritmo de la concentración de las soluciones acuosas de los tensioactivos dodecibenceno sulfonato sódico y alquilpoliglucosido y la respectiva mezcla en la proporción molar 0.5:0.5 se indican en las Figuras 1 para Glucocon 600 CS UP respectivamente.

TABLA 1

Concentraciones micelares críticas y tensión superficial, ambos a 25°C, de los tensioactivos utilizados

Tensioactivo	Proporción molar Aniónico/ no-iónico	c.m.c.(x10 ⁴) (mol.dm ⁻³)	T _s (mN.m ⁻¹)
DBSS	1:0	11,749	32,20
Glucocon(G) 600 CS UP	0:1	1,6981	26,80
DBSS/ G 600 CS UP	0,5:0,5	4,731	26,60

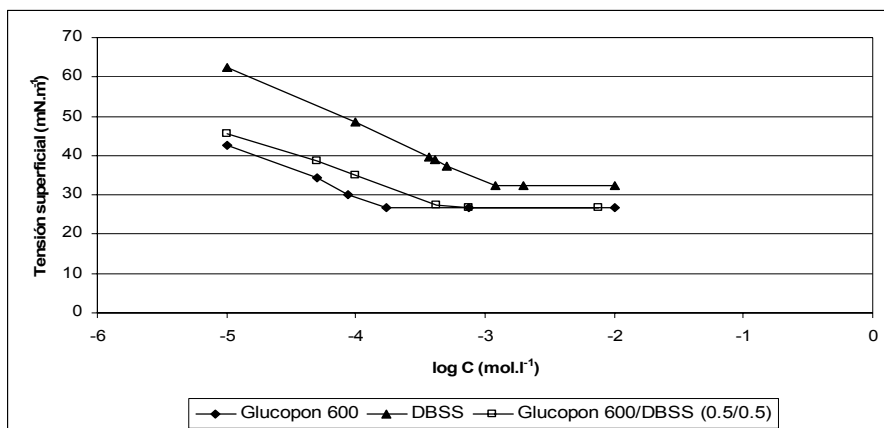


FIGURA 1: Variación de la tensión superficial a la temperatura de 25°C, en función del logaritmo de la concentración de los tensioactivos DBSS y Glucopton 600 CS UP y de su mezcla en la proporción 0.5:0.5.

3.2. Ángulos de contacto de avance y retroceso sobre Nylon 6,6 de las soluciones acuosas de los tensioactivos

Los resultados obtenidos de los ángulos de contacto de avance y de retroceso a 25° C sobre el Nylon 6,6 para diferentes concentraciones de las soluciones de DBSS (aniónico) se indican en la Figura 2, y para el Glucopton 600 CS UP (no iónico) en la Figura 3, y para sus mezclas respectivas en la relación molar aniónico: no iónico: 0,5:0,5 en las Figuras 4.

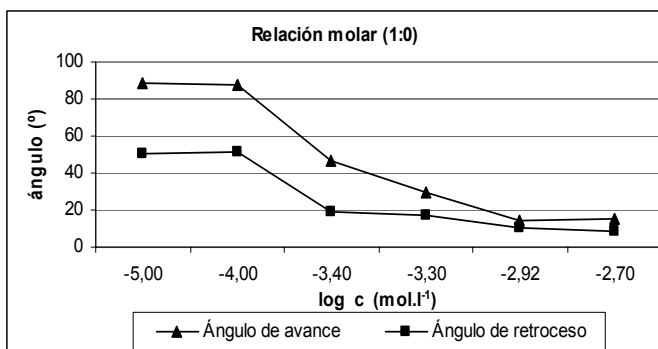


FIGURA 2: Los ángulos de contacto de avance y retroceso para las soluciones acuosas de DBSS a la temperatura de 25°C

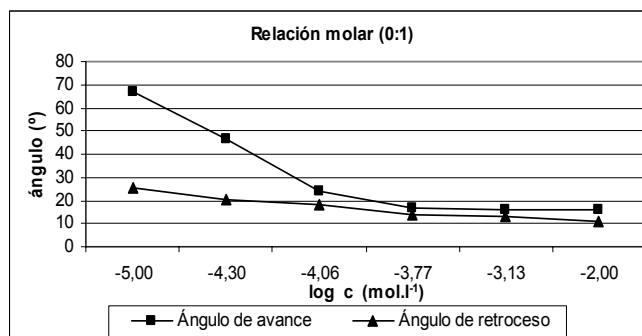


FIGURA 3: Los ángulos de contacto de avance y retroceso para las soluciones acuosas de Glucopton 600 CS UP a la temperatura de 25°C

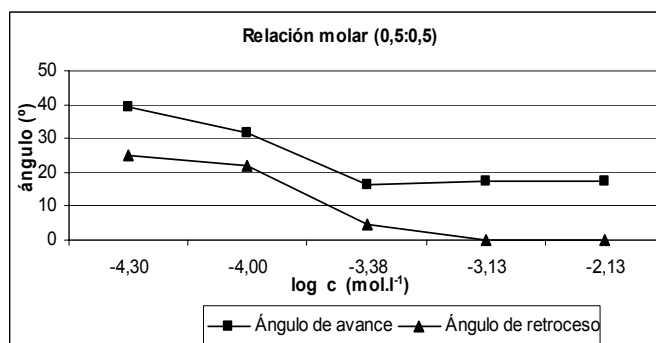


FIGURA 4: Los ángulos de contacto de avance y retroceso para las soluciones acuosas de la mezcla DBSS con Glucopton 600 CS UP en la proporción 0,5:0,5 y a la temperatura de 25°C

4. DISCUSION

4.1. Concentraciones micelares críticas de los tensioactivos utilizados

Tal como se puede apreciar en la Tabla 1 el tensioactivo aniónico (DBSS) presentó un valor de c.m.c. mayor que el tensioactivo no-iónico alquil poliglucósidos Glucocon 600 CS UP dada la fuerte naturaleza repulsiva electrostática de los grupos polares de los tensioactivos aniónicos que es mucho mayor que los puentes de hidrógeno de los grupos glucósidos del tensioactivo no-iónico con el agua. Como consecuencia de estas diferencias existentes, la mezcla ensayada de tensioactivo aniónico DBSS con alquil poliglucósido (no iónico) en la proporción 0,5:0,5 presentó una c.m.c. intermedia entre el tensioactivo aniónico y el correspondiente no iónico.

4.2. Influencia de la concentración de tensioactivo

Tal como se puede apreciar en las anteriores Figuras 2 a 4, en general, tanto los ángulos de contacto de avance del líquido como los de retroceso del mismo, descendieron al aumentar la concentración de los tensioactivos utilizados (DBSS, alquil poliglucósido y su mezcla 0.5:0.5), siendo dichos descensos mas pronunciados en las concentraciones inferiores y mas cercanas a las respectivas concentraciones micelares críticas de los mismos (Tabla 1, deducidas a partir de las Fig. 1) Estos comportamientos son lógicos dado que al aumentar la concentración de tensioactivo por debajo de su c.m.c. se provoca el descenso de la tensión superficial y se aumenta su capacidad humectante sobre la superficie de Nylon 6,6, al mismo tiempo se si produce la adsorción superficial en el avance del tensioactivo sobre el indicado polímero se hace su superficie algo más hidrofílica. Este comportamiento, para una misma concentración de tensioactivo, se presenta mas acusado para los tensioactivos no iónicos que para el tensioactivo aniónico. En el caso del tensioactivo no iónico se presentan enlaces de puentes de hidrógeno de los grupos glucósidos con los grupos amido del Nylon 6.6, apareciendo su superficie más hidrofílica que el DBSS. Por el contrario, el DBSS capaz de unirse a los grupos básicos del Nylon 6,6 hace su superficie más hidrófoba que los tensioactivos no iónicos alquil poliglucosidos ensayados.

4.3. Influencia de la naturaleza del tensioactivo

Para todos los tensioactivos ensayados los ángulos de avance y retroceso descendieron al aumentar la concentración por debajo de la c.m.c. y se mantuvieron, en general, constantes o con descensos poco significativos por encima de la misma. Tales valores fueron mayores para el

DBSS (Fig. 2) que para el tensioactivo no-iónico Glucocon 600 CS UP (Fig. 3), en consecuencia, este tensioactivo manifestó un mejor poder humectante que el DBSS.

4.4. Influencia de la mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico

Con referencia a la mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico (Fig. 4) cabe indicar, en general, un comportamiento similar a lo anteriormente indicado para concentraciones por debajo de la c.m.c. Siendo su comportamiento en su valor de la c.m.c (Tabla 1) mas similar a la cmc del tensioactivo no iónicos por separado y muy por debajo del DBSS, presentando mejor comportamiento de poder humectante que el tensioactivo aniónico.

5. CONCLUSIONES

Con respecto a la humectación (ángulos de contacto de avance) y deshumectación (ángulos de retroceso) del Nylon 6,6 mediante las soluciones acuosas de los tensioactivos: dodecilbenceno-sulfonato sódico (DBSS) y el tensioactivo no iónico alquil poliglucósidos y su mezcla (aniónico: no-iónico 0,5:0,5), a concentraciones principalmente inferiores a su c.m.c, se puede indicar lo siguiente:

5.1. Los ángulos de contacto de avance y retroceso sobre el Nylon 6.6 fueron obtenidos con la técnica de la balanza de humectación a partir de los ciclos de mojado. Los ángulos de contacto de avance fueron siempre mayores que los ángulos de contacto de retroceso sobre el Nylon 6,6, con los tensioactivos estudiados.

5.2. La concentración micelar crítica del DBSS fue mayor que los tensioactivos no iónicos alquil poliglucósidos y su mezcla presentó valores intermedios.

5.3. Al aumentar la concentración de los tensioactivos utilizados y su mezcla disminuyeron los ángulos de contacto de avance y retroceso sobre el Nylon 6.6, siendo dicha influencia mayor a concentraciones más cercanas pero inferiores a la c.m.c respectivas.

5.4. Los ángulos de contacto de avance y retroceso fueron mayores para el DBSS que para el no-iónico alquil poliglucósidos, en consecuencia, éste último presentó un mejor poder humectante.

6. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Subdirección General de Proyectos de Investigación (Secretaría General de Política Científica y Tecnológica) del Ministerio de Ciencia y Ciencia el soporte financiero del Proyecto MAT2004-04893, en el que se incluye este trabajo y a Rhône Poulenc por el suministro del Nylon 6.6 y a Cognis Iberia S.L. por la donación del alquil poliglucósido. Asimismo a Liliana Morer Pardillo por

la ayuda prestada en la parte experimental de este trabajo.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Neuman A.W. y Good R.J. , en "Surface and Colloid Science" Vol. II eds. Good R.J. y Stromberg R.R. Capítulo II, Plenum Press, New York (1979)
2. Rosano H.L., Gerbacia W., Feinstein M.E. , Swaine J.W. Jr. J. Colloid Interf. Sci., 36, 298-307 (1971)
3. Wilhelmy H.W., Ann. Physik 119, 177 (1863)
4. Collins G.E., J. Textile Inst. 38, T73-T77 (1947)
5. Allan A.J.G., J. Colloid Sci, 13, 273-274 (1958)
6. Johnson R.E. Jr. Y Detree R.H., J. Colloid Sci. 20, 173-176 (1965)
7. Kaelble D.H. , Dynes D.J. y Cirlin E.H., J. Adhesion 6, 23 (1974)
8. Schwartz A.M. y Mirror F.W., J. Colloid Sci. 14, 572 (1959)
9. Bendure R.L. , J. Colloid Interf. Sci. 42, 137, 144 (1973)
10. Miller B y Young R.A. , Tex. Res. J. 45, 359-365 (1975)
11. Carrión F.J. Textile Res. J. 64(1), 49-55 (1994)
12. Fischer E., Chem. Ber. 26, 2400 (1893); Chem Ber. 28, 1145 (1895)
13. US 2, 049,578 inv. Bertsch H. And Rauchalles G. 04, 08. 1936
14. Balzer. D. , Tenside Surf. Det. 286,6, 419-427 (1991)