

LA HUMECTACION DINAMICA DEL NYLON 6.6. MEDIANTE SOLUCIONES ACUOSAS DE TENSIOACTIVOS: ANIONICO, NO-IONICO Y SUS MEZCLAS *)

F.J. Carrión *

0.1. Resumen.

El objetivo de este trabajo fue la caracterización de la humectación dinámica de un monofilamento con sección circular de Nylon 6.6., mediante las soluciones acuosas de tensioactivos (aniónico, no-iónico y sus mezclas). Los tensioactivos utilizados fueron: Como aniónico, el dodecilsulfato sódico; como no-iónico, el nonilfenol con 10 m.O.E. y las mezclas respectivas de ambos en las proporciones molares: 0.8:0.2; 0.5:0.5 y 0.2:0.8. Esta humectación se obtuvo en función de varias concentraciones totales de los tensioactivos y mezclas citadas, por debajo de sus concentraciones micelares críticas y a la temperatura de 25°C. Para su evaluación, se aplicó la técnica basada en el principio de la balanza de Wilhelmy y se determinaron los correspondientes ángulos de contacto de avance y retroceso a partir de los ciclos de histéresis de mojado del indicado monofilamento en las soluciones de los tensioactivos citados.

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

0.2. Summary. DYNAMIC WETTING OF NYLON 6.6. USING AQUEOUS SOLUTIONS OF NON-IONIC AND MIXED SURFACTANTS

The aim of this paper is to characterize dynamic wetting of a nylon 6.6. round monofilament using aqueous solutions of the following surfactants: sodium dodecylsulphate (anionic), nonylphenol with 10 M ethylene oxide (nonionic), and mixtures of the two with respective molar ratios of 0.8:0.2, 0.5:0.5, and 0.2:0.8. Wetting ability is obtained as a function of several total concentrations of each surfactant and the mixtures, mainly below their critical micellar concentrations at a temperature of 25°C. Wetting ability is evaluated by means of the technique based on the Wilhelmy balance principle, and the advancing

and receding contact angles are determined from the wetting hysteresis of the monofilament in the surfactant solutions.

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

0.3. Résumé. L'HUMECTAGE DYNAMIQUE DU NYLON 6.6 AU MOYEN DE SOLUTIONS AQUEUSES DE TENSIO-ACTIFS: ANIONIQUE, NON ANIONIQUE ET LEURS MELANGES

L'objectif de ce travail a été la caractérisation de l'humectage dynamique d'un monofilament à section circulaire de Nylon 6.6, au moyen des solutions aqueuses de tensio-actifs (anionique, non anionique et leurs mélanges). Les tensio-actifs utilisés ont été: comme anionique, le dodécylsulfate sodique, comme non anionique, le nonylphénol avec 10 m. O.E. et les mélanges respectifs des deux dans les proportions molaires : 0.8:0.2; 0.5:0.5 et 0.2:0.8. On a obtenu cet humectage en fonction de diverses concentrations totales des tensio-actifs et des mélanges cités, en dessous de leurs concentrations micellaires critiques et à la température de 25°C. Pour leur évaluation, on a appliqué la technique basée sur le principe de la balance de Wilhelmy et on a déterminé les angles de contact d'avancement et de recul correspondants à partir des cycles d'hystéresis de mouillage du monofilament indiqué dans les solutions des tensio-actifs cités.

Mots clé: humectage, nylon 6.6, tensio-actifs anionique, tensioactifs non anionique, hystéresis de mouillage.

1. INTRODUCCION

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 un sólido como es el caso de 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.

Esta humectación es un proceso en que están involucradas las superficies e interfaces. La

*) Trabajo publicado en el Textile Research Journal 66 (1) 49-55 (1994).

* Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité. Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (UPC). Jefe del Laboratorio de "Tensioactivos y Detergencia" del INTEXTER y Editor de este Boletín.

modificación del poder de humectación del agua es una propiedad que presentan en diferente grado los tensioactivos, sin embargo, la extensión del fenómeno varía de unos a otros de estos productos; dada su diferente naturaleza: aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfotéricos. Asimismo, cambios en la humectación de un sólido como pueda ser una fibra o filamento son a menudo indicación de la naturaleza o grado de modificación de su estado superficial química o física. Todo ello es sumamente importante en los procesos de humectación, detergencia y en la manufactura de los textiles y en otros procesos en donde la capilaridad, adhesión, etc. del líquido sobre el sólido sea necesario (flotación de minerales, limpieza de metales o platos, impregnación de textiles, etc.).

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 el sólido no es plano y se presenta en forma de fibra o monofilamento o cable es más tediosa la obtención de tal ángulo de contacto ya que su forma curvada, sus pequeñas dimensiones, irregularidades posibles y características anisotrópicas de las fibras, etc. hacen necesaria la utilización de otras técnicas tales como ejemplo: Técnica de la fibra inclinada²⁾; la obtención del rayo reflejado³⁾ y otra técnica posterior de medición de parámetros de la fibra y de la gota sobre la misma en posición horizontal debida a B.J. Carrol⁴⁾.

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 humectación⁵⁾ basada en el principio de la balanza de Wilhelmy⁶⁾. Esta técnica fue descrita primeramente por Collins⁷⁾ y su validez matemática fue demostrada por Allan⁸⁾. Su utilización e implicaciones fueron discutidas por otros autores^{9,10,11)}. Bendure¹²⁾ 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 Wilhelmy¹³⁾.

Teniendo presente que en la humectación dinámica el hecho de que el ángulo de contacto de avance θ_a sea distinto del ángulo de contacto de retroceso θ_r , hace que el proceso de humectación y deshumectación sean irreversibles, por lo que aparece un efecto de histéresis de mojado que está en conexión con su rugosidad^{14,15,16)}, heterogeneidad química superficial^{17,18)} y las interacciones del líquido con la superficie del sólido^{19,20)}.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, en este trabajo se tuvo como objetivo la determinación de la humectación dinámica de un polímero textil, tal como el Nylon 6.6. (en forma de monofilamento liso y de

sección circular) mediante soluciones acuosas de tensioactivos: aniónico, no-iónico y sus mezclas. Para ello, se caracterizaron sus ángulos de contacto de avance y retroceso en función de la concentración de los tensioactivos (con valores inferiores a su concentración micelar crítica) y en las proporciones molares de sus mezclas, a partir de ciclos de histéresis de mojado, mediante el método de la balanza de humectación indicado, adaptando un tensiómetro automático. Los tensioactivos que se utilizaron fueron el tensioactivo aniónico: dodecilsulfato sódico y el tensioactivo no-iónico: nonilfenol con 10 moles de O.E., así como las mezclas de los mismos en varias proporciones molares.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizó el polímero textil siguiente: Nylon 6.6. mateado, suministrado por Rhône-Poulenc Fibras S.A. de Blanes (España), en forma de monofilamento, liso y de sección transversal circular con un diámetro de 175 μm , según la determinación por microscopía. 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 éter etílico mediante un shoxlet 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: Como tensioactivo aniónico se utilizó el dodecilsulfato sódico, reactivo puro para análisis suministrado por Merck (Darmstadt, Alemania). Su contenido de materia activa fue verificado mediante análisis y fue superior al 99%²¹⁾.

Como tensioactivo no-iónico fue empleado el nonilfenol con 10 moles de O.E. suministrado por Kao Corporation de Mollet (España). Su índice de oxidrilo fue de 91.5 y el pH al 1% de 8. La homogeneidad de este producto fue comprobada en la gráfica de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración cuya pendiente cambió de forma drástica en su c.m.c. sin ningún mínimo.

El agua usada en la disolución de los tensioactivos fue bidestilada en presencia de permanganato potásico resultando una tensión superficial de 71.98 mN m^{-1} a 25 °C.

2.3. Aparatos

Un tensiómetro automático marca Mersgerafe-Werk Lauda (Alemania) provisto de motor reversible con velocidad variable para conseguir el ascenso y

el descenso del recipiente termostizado de la solución a ensayo. Además de la placa de Wilhelmy de platino se dispuso de una lámina de plata pura de 0.1 mm de espesor y de 232,97 mg de peso (para colgar en el extremo inferior del filamento a humectar).

2.4. Métodos

2.4.1. Determinación de la tensión superficial

La tensión superficial de las soluciones acuosas de tensioactivos fueron medidas por el método de Wilhelmy⁶⁾ usando una placa de platino con un perímetro de 4 cm.

Las soluciones de tensioactivo 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 los ciclos de histéresis de humectación

Aprovechando las prestaciones del tensiómetro automático Lauda, citado anteriormente, se procedió a su calibración con los pesos patrón adecuados de la misma forma operativa como si se fuera a medir una tensión superficial en un líquido, pero teniendo en cuenta que en lugar de una placa de platino de Wilhelmy se tenía que colgar con un gancho adecuado un monofilamento de Nylon 6.6 de unos 10 cm de longitud con un peso de plata pura de 232.97 mg en su extremo inferior, tal como se muestra en el esquema de la Figura 1. Este peso de plata tuvo la forma de una lámina plana de 0.1 mm de espesor con un agujerito central para unirlo al monofilamento y fue previamente preparado con una abrasión superficial (con arcilla de gran finura mojada) para la obtención de su ángulo de contacto cero.

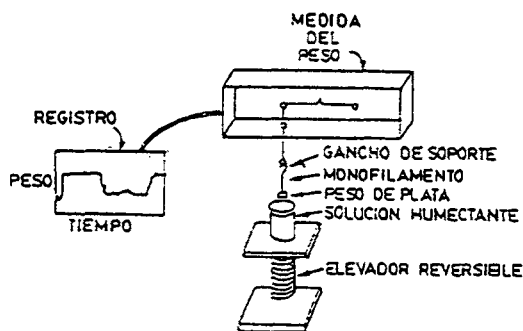


FIGURA 1. Esquema del aparato para medir la humectación de monofilamentos²³⁾.

Mediante el registro de la variación de peso que se produce en el monofilamento colgado, entre el ascenso (avance) y descenso (retroceso) de la solución humectante a velocidad constante (0.309 mm.seg⁻¹), manteniendo el peso de plata de su extremo totalmente sumergido durante todo el proceso, se obtuvo el ciclo de histéresis de humectación de la solución a ensayo. Todos los cálculos de humectación se efectuaron a partir de los datos obtenidos del segundo ciclo de histéresis dada su constancia con el tiempo²³⁾:

A partir del peso producido en el monofilamento por el efecto del ascenso del líquido humectante (m_a) y del peso cuando este líquido desciende (m_r) (peso de plata sumergido en el líquido de ambos procesos), conjuntamente con su tensión superficial (γ) y el perímetro de monofilamento (sección circular) (P), se calcularon los correspondientes cosenos de los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) del líquido sobre el sólido, obteniéndose sus valores angulares. Para ello, se aplicó el principio de la balanza de humectación de Wilhelmy⁶⁾, según el cual la fuerza en el monofilamento al avanzar el líquido a lo largo de su longitud (F_a) viene dada por la expresión:

$$F_a = m_a \cdot g = \gamma \cdot P \cdot \cos \theta_a \quad (1)$$

siendo "g" la aceleración de la gravedad.

Asimismo, la fuerza en el monofilamento al retroceder el líquido a lo largo de su longitud (F_r), depende de la relación

$$F_r = m_r \cdot g = \gamma \cdot P \cdot \cos \theta_r \quad (2)$$

El cálculo de los pesos en el monofilamento cuando ascendió (m_a) o descendió (m_r) el líquido a lo largo del mismo se realizaron de la forma siguiente:

La tensión superficial en el perímetro del monofilamento estando en reposo y el peso de plata sumergido en la solución produce la variación de peso siguiente²⁴⁾:

$$m_\gamma = b_w - \Delta p \quad (3)$$

siendo,

m_γ = Peso debido a la tensión de adhesión a lo largo del perímetro del monofilamento.

b_w = Peso del agua desalojada por el peso de plata colgado en el extremo del monofilamento (se tuvieron en cuenta sus dimensiones o el peso y la densidad de la plata que se consideró de 10.5).

Δp = Diferencia de pesada del monofilamento con su peso de plata en el aire y con este peso inmerso en la solución.

Teniendo en cuenta que durante el ascenso o descenso del líquido a lo largo del monofilamento su tensión decreció o aumentó respectivamente, se procedió al cálculo de m_a y m_r , con las variaciones de peso obtenidas de la forma siguiente:

$$m_a = m_y - n \cdot p_r \quad (4)$$

$$m_r = m_y + n \cdot p_r \quad (5)$$

en donde,

n = número de divisiones en el papel del registrador de peso.

p_r = peso correspondiente a cada división del papel del registrador de peso (0.08896 mg.mm⁻¹).

Todos los ciclos de histéresis de humectación fueron obtenidos a temperatura constante.

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

Los tensioactivos fueron empleados a la temperatura de 25 °C, y se ensayaron en los rangos

de concentración molar siguiente: El dodecilsulfato sódico desde $0.4 \times 10^{-4} M$ a $8 \times 10^{-3} M$; el nonilfenol con 10 m.O.E. desde $5 \times 10^{-6} M$ a $10^{-4} M$. Las mezclas de estos tensioactivos en las relaciones molares de tensioactivo aniónico: no-iónico son sus respectivos rangos de concentración fueron las siguientes: 0.8:0.2 desde $1 \times 10^{-5} M$ a $3 \times 10^{-4} M$; 0.5:0.5 desde $5 \times 10^{-6} M$ a $2 \times 10^{-4} M$ y la de 0.2:0.8 desde $5 \times 10^{-6} M$ a $10^{-4} M$.

3. RESULTADOS

3.1. Tensiones superficiales de las soluciones acuosas de los tensioactivos

Los resultados de las tensiones superficiales en función del logaritmo de la concentración de las soluciones acuosas de los tensioactivos: dodecilsulfato sódico y nonilfenol con 10 m.O.E. y sus respectivas mezclas en las proporciones molares indicadas anteriormente se muestran en la Figura 2. Estos resultados se usaron para seleccionar las concentraciones ensayadas en los procesos de humectación y sus valores de tensión superficial para ser empleados en los cálculos correspondientes en tales procesos.

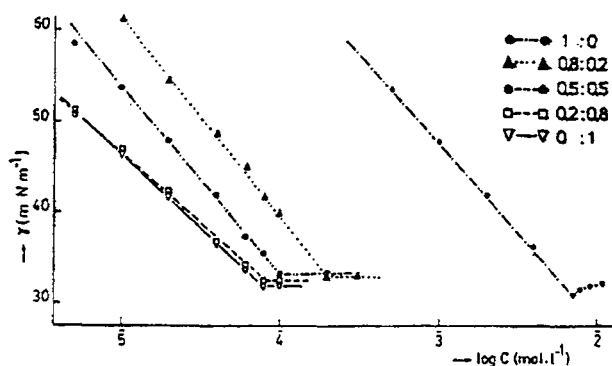


FIGURA 2: Variación de la tensión superficial a la temperatura de 25 °C, en función del logaritmo de la concentración total de los tensioactivos de $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ y $C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_5)_{10}OH$ y con diferentes proporciones molares de sus mezclas.

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 (θ_a) y de retroceso (θ_r) a 25 °C sobre el Nylon 6.6. para diferentes concentraciones

de las soluciones acuosas del dodecilsulfato sódico se indican en la Tabla I, para el nonilfenol con 10 m.O.E. en la Tabla II y para sus mezclas en las relaciones molares respectivas de: 0.8/0.2 en la Tabla III; 0.5/0.5 en la Tabla IV y de 0.2/0.8 en la Tabla V. Asimismo, se incluyen la fuerza de adhesión de avance (F_a) y de retroceso (F_r) de las soluciones de tensioactivos y sus tensiones superficiales.

TABLA I

Angulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) con las tensiones de adhesión de avance (F_a) y retroceso (F_r) de las soluciones acuosas de dodecilsulfato sódico sobre Nylon 6.6. y a la temperatura de 25°C.

Conc. (mM)	γ_L (mN.m ⁻¹)	F_a (mN.m ⁻¹)	F_r (mN.m ⁻¹)	θ_a (°)	θ_r (°)
0.04	64.5	12.7	45.8	78.6	44.7
0.1	63.5	13.1	44.9	78.1	45.0
0.5	53.5	13.5	39.9	75.3	41.7
1	47.8	14.1	39.9	72.8	33.4
2	41.8	16.1	34.7	67.3	33.9
3	39.2	18.6	33.9	61.7	30.1
4	36.1	22.1	32.9	52.2	24.3
8	31.5	21.3	30.9	47.4	11.2

TABLA II

Angulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) con las tensiones de adhesión de avance (F_a) y retroceso (F_r) de las soluciones acuosas de nonilfenol con 10 m.O.E. y a la temperatura de 25°C.

Conc. (mM)	γ_L (mN.m ⁻¹)	F_a (mN.m ⁻¹)	F_r (mN.m ⁻¹)	θ_a (°)	θ_r (°)
0.005	51.0	15.1	36.9	72.7	43.6
0.01	46.2	16.1	34.9	69.6	40.9
0.02	41.5	18.1	34.9	64.1	32.7
0.04	36.5	22.1	32.9	52.7	25.6
0.06	33.8	24.0	31.9	44.7	19.3
0.08	32.0	25.0	31.0	38.6	14.4
0.1	32.0	26.0	31.0	35.6	14.4

TABLA III

Angulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) con las tensiones de adhesión de avance (F_a) y retroceso (F_r) de las soluciones acuosas de la mezcla: C₁₂H₂₅OSO₃Na/C₉H₁₉C₆H₄(OC₂H₅)₁₀ OH=0.8/0.2, sobre Nylon 6.6 y a la temperatura de 25 °C.

Conc. (mM)	γ_L (mN.m ⁻¹)	F_a (mN.m ⁻¹)	F_r (mN.m ⁻¹)	θ_a (°)	θ_r (°)
0.01	61.2	12.1	43.9	78.6	44.2
0.02	54.2	13.1	41.9	76.0	39.3
0.04	48.6	14.1	37.9	73.1	38.7
0.06	44.8	15.1	35.9	70.3	36.7
0.08	41.8	16.1	33.0	67.3	37.9
0.1	39.8	18.1	31.9	62.9	36.7
0.2	33.0	22.1	31.0	47.9	20.1
0.3	33.0	22.1	31.0	47.9	20.1

TABLA IV

Angulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) con las tensiones de adhesión de avance (F_a) y retroceso (F_r) de las soluciones acuosas de la mezcla: C₁₂H₂₅OSO₃Na/C₉H₁₉C₆H₄(OC₂H₅)₁₀ OH=0.5/0.5, sobre Nylon 6.6 y a la temperatura de 25 °C.

Conc. (mM)	γ_L (mN.m ⁻¹)	F_a (mN.m ⁻¹)	F_r (mN.m ⁻¹)	θ_a (°)	θ_r (°)
0.005	58.5	12.5	46.0	77.6	38.1
0.01	53.8	13.1	39.9	75.9	42.1
0.02	47.8	14.1	35.9	72.8	41.3
0.04	42.0	15.1	34.9	68.9	33.8
0.06	37.2	15.2	34.0	65.8	23.9
0.08	35.5	16.1	33.0	63.0	21.6
0.1	33.2	20.1	31.9	52.7	16.0
0.2	33.2	20.1	31.9	52.7	16.0

TABLA V

Angulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) con las tensiones de adhesión de avance (F_a) y retroceso (F_r) de las soluciones acuosas de la mezcla: C₁₂H₂₅OSO₃Na/C₉H₁₉C₆H₄(OC₂H₅)₁₀ OH=0.2/0.8, sobre Nylon 6.6 y a la temperatura de 25 °C.

Conc. (mM)	γ_L (mN.m ⁻¹)	F_a (mN.m ⁻¹)	F_r (mN.m ⁻¹)	θ_a (°)	θ_r (°)
0.005	50.7	14.5	35.9	73.3	44.9
0.01	46.8	15.1	34.0	71.1	43.4
0.02	42.3	17.1	31.9	66.1	41.0
0.04	36.8	16.1	31.6	64.0	30.8
0.06	34.2	18.1	31.2	58.0	24.2
0.08	32.5	22.0	31.0	47.4	17.5
0.1	32.5	23.0	30.9	44.9	18.0

4. DISCUSION

Dado que las soluciones acuosas de tensioactivos, a concentraciones por debajo de su c.m.c., no se esparcen por completo sobre el Nylon 6.6., que según la bibliografía tiene un valor de tensión superficial crítica de 41 mN.m⁻¹ ²⁵, por lo que posee una baja energía libre superficial, se caracterizaron sus ángulos de contacto de avance y retroceso obtenidos con tales líquidos sobre el mismo. Estos ángulos de contacto, se midieron de forma indirecta, mediante la técnica de la balanza de humectación, con lo que se obtuvieron unos ángulos de avance ($\theta_a < 80^\circ$), mayores que sus correspondientes ángulos de contacto de retroceso ($\theta_r < 50^\circ$) para cada solución de tensioactivo ensayada. Esto es debido a que el líquido al avanzar sobre una superficie seca de un sustrato sólido y al retroceder sobre el mismo se produce una irreversibilidad entre su humectación (avance) y su

deshumectación (retroceso), constituyendo un efecto de histéresis de mojado^{27,28,29,30,31,32}, atribuible a varias causas posibles mencionadas en el apartado 1: En este caso, se puede indicar como causa principal de dicha histéresis de mojado a la rugosidad del Nylon 6.6., por lo cual la solución humectante penetra en las cavidades de esta rugosidad (superficial) cuando el líquido avanza por su superficie (con un $\theta < 90^\circ$) y al retroceder esta rugosidad entorpece el arrastre del film formado³⁰.

Como consecuencia de la indicada histéresis de mojado las tensiones de adhesión de avance del

líquido (F_a) fueron menores que las tensiones de adhesión de retroceso (F_r).

De forma esquemática en la Figura 3 se indica lo que le sucede a la interfase líquido-sólido-aire, cuando el líquido asciende y desciende con el monofilamento en posición vertical: En (a), ascenso del líquido se manifiesta el ángulo de contacto de avance (θ_a). En (b) la línea interfacial trifásica permanece fija y el líquido inicia su descenso $\theta_r < \theta_a$. En (c) y (d) el ángulo de contacto de retroceso alcanza su valor (θ_r) y permanece constante durante el descenso del líquido a velocidad constante.

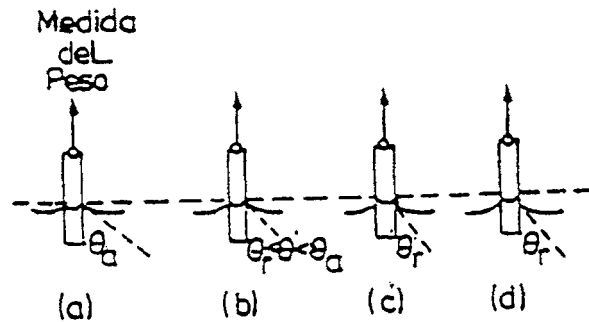


FIGURA 3: Secuencia de los movimientos de la interfase líquido-sólido-aire durante el proceso de humectación del monofilamento de Nylon 6.6: (a) Ascenso del líquido. (b) Inicio del descenso del líquido. (c) y (d) descenso del líquido.

En las Figuras 4 y 5 se muestran las variaciones de los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r), obtenidos a la temperatura de 25°C, en función del logaritmo de la concentración de los tensioactivos: Dodecilsulfato sódico (DSS)

(1:0) y del nonilfenol con 10 m.O.E. (0:1) y de sus respectivas mezclas de 0.8:0.2; 0.5 y 0.5 y 0.2:0.8 al ser humectado y deshumerado el monofilamento de Nylon 6.6. A la vista de estos resultados cabe indicar lo siguiente:

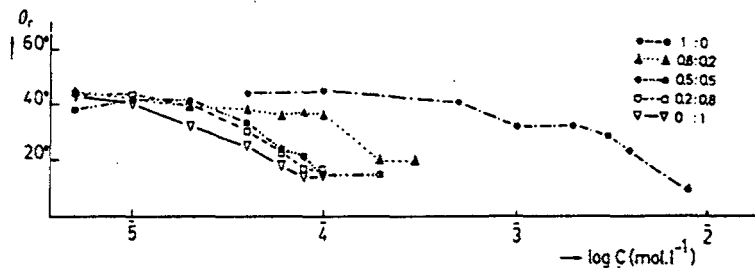


FIGURA 4: La humectación del Nylon 6.6. (ángulos de contacto de avance) por parte de las soluciones acuosas de dodecilsulfato sódico (1:0) y nonilfenol con 10 m.O.E. (0:1) y sus respectivas mezclas: 0.8:0.2; 0.5:0.5 y 0.2:0.8 a varias concentraciones y a la temperatura de 25 °C.

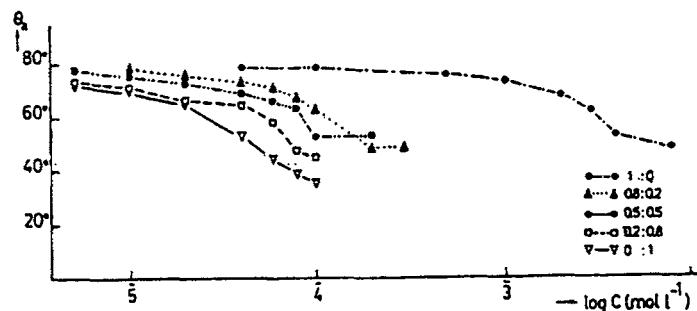


FIGURA 5: La deshumeración del Nylon 6.6. (ángulos de contacto de retroceso) por parte de las soluciones acuosas de dodecilsulfato sódico (1:0) y nonilfenol con 10 m.O.E. (0:1) y sus respectivas mezclas: 0.8:0.2; 0.5:0.5 y 0.2:0.8 a varias concentraciones y a la temperatura de 25 °C.

4.1. Influencia de la concentración de tensioactivo

Tal como se aprecia en las anteriores Figuras, en general tanto los ángulos de contacto de avance del líquido (θ_a) como los de retroceso del mismo (θ_r), descendieron al aumentar la concentración de cada tensioactivo utilizado (DSS, nonilfenol con 10 m.O.E. y sus mezclas), siendo dichos descensos más pronunciados en las concentraciones inferiores y más cercanas a las respectivas concentraciones micelares críticas de los mismos³³⁾ (Fig. 2). Este comportamiento es lógico 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 el Nylon 6.6., al mismo tiempo si se produce adsorción superficial en el avance del tensioactivo sobre este polímero se hace su superficie algo más hidrofílica.

4.2. Influencia de la naturaleza del tensioactivo

Con concentraciones de nonilfenol con 10 m.O.E. del orden de 100 veces inferiores a las del DSS se tuvieron unos ángulos de contacto de avance o bien de retroceso similares en ambos tensioactivos. Por tanto para un mismo comportamiento de humectación o bien de deshumectación con este tensioactivo no-iónico se precisa, aproximadamente, 100 veces menos concentración que con el DSS.

Sin embargo, en el rango de concentraciones alrededor de la c.m.c. se obtuvieron unos ángulos de contacto de avance (θ_a) algo inferiores con el nonilfenol con 10 m.O.E. respecto al DSS.

Para una misma concentración de ambos tensioactivos, con valor inferior a la c.m.c. del DSS, el nonilfenol con 10 m.O.E. se presenta con mejor comportamiento humectante (menores ángulos de contacto) que el DSS.

Para una misma concentración de ambos tensioactivos estudiados pero con valores inferiores a la c.m.c. del DSS, el nonilfenol con 10 m.O.E. se presentó como mejor humectante (menores ángulos de contacto) que el DSS. Este comportamiento es debido a que mediante puentes de hidrógeno entre los óxidos de etileno del nonilfenol con 10 m.O.E. y los grupos amido del Nylon 6.6. es capaz este tensioactivo de convertir su superficie en más hidrofílica que el DSS. Por el contrario, el DSS capaz de unirse a los grupos básicos del Nylon 6.6 hace su superficie más hidrofóbica que el nonilfenol con 10 m.O.E.

4.3. Influencia de las proporciones de mezcla a los tensioactivos

Tal como se aprecia en las citadas Figuras, para cada concentración total de las mezclas del

tensioactivo DSS con el nonilfenol con 10 m.O.E. se tuvo un comportamiento de humectación intermedio al presentado por los tensioactivos componentes de la misma por separado. Al aumentar la proporción molar del tensioactivo no-iónico en la mezcla disminuyeron los ángulos de contacto de avance (θ_a), con comportamientos de humectación más parecidos al tensioactivo no-iónico que al tensioactivo aniónico. Los ángulos de contacto de retroceso (θ_r) de tales mezclas en las proporciones molares aniónico: no-iónico de: 0.5/0.5 y 0.2/0.8 tuvieron valores casi iguales. Sin embargo, en la mezcla con tales tensioactivos en la proporción 0.8/0.2 se tuvieron ángulos de contacto de retroceso (θ_r) superiores a las anteriores mezclas.

Cabe señalar que con pequeñas proporciones molares de nonilfenol con 10 m.O.E. en la mezcla (en nuestro caso fue del 20% molar) se incrementó notablemente la humectación y deshumectación del Nylon 6.6. por parte del DSS, provocado por el aumento de movilidad de sus moléculas, por lo tanto con una difusión mayor de las mismas en el frente de humectación³⁴⁾ (en las concentraciones ensayadas, principalmente más bajas a la c.m.c. de tal mezcla de los tensioactivos utilizados).

5. CONCLUSIONES

Con respecto a la humectación y deshumectación del Nylon 6.6 mediante las soluciones acuosas de los tensioactivos: dodecilsulfato sódico (DSS), nonilfenol con 10 m.O.E. y sus mezclas, a concentraciones principalmente inferiores a su c.m.c., se puede indicar lo siguiente:

5.1. Los ángulos de contacto de avance y de 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 (θ_a) fueron siempre mayores que los ángulos de contacto de retroceso (θ_r) sobre el Nylon 6.6 con los tensioactivos estudiados.

5.2. Al aumentar la concentración de los tensioactivos utilizados y sus mezclas aumentó la humectación y deshumectación sobre el Nylon 6.6, siendo dicha influencia mayor a concentraciones más cercanas pero inferiores a la c.m.c. respectivas.

5.3. Con el tensioactivo no-iónico: nonilfenol con 10 m.O.E. se precisaron 100 veces menos concentración que con el aniónico: DSS para poder conseguir comportamiento de humectación y deshumectación similares.

5.4. El nonilfenol con 10 m.O.E. presentó un mejor comportamiento humectante que el DSS para una misma concentración. Comportamiento atribuido a que su unión mediante puentes de hidrógeno con los grupos amido del Nylon 6.6 lo hace a éste más hidrofílico, por el contrario, el DSS lo hace más hidrofóbico, al unirse a los grupos químicos básicos de su superficie.

5.5. Las mezclas de tensioactivos tuvieron un comportamiento de humectación intermedio a sus

componentes por separado pero más cercano al que presentó el tensioactivo no-iónico cuando aumentó su proporción en la mezcla. En la deshumectación, el comportamiento fue el mismo en las proporciones molares de aniónico: no-iónico de 0.5:0.5 y 0.2:0.8. Sin embargo, la mezcla 0.8:0.2 tuvo un comportamiento de deshumectación peor que las anteriores mezclas.

5.6. Con poca proporción de tensioactivo no-iónico (nonilfenol con 10 m.O.E.) en la mezcla aumentó notoriamente la humectación del tensioactivo aniónico (DSS), dado el aumento de su movilidad en la solución, por tanto con una difusión mayor en el frente de humectación.

6. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a M. Serra Gasol la ayuda prestada en la parte experimental de este trabajo. Asimismo, a KAO Corporation (España) por la donación del Nonilfenol con 10 m.O.E. y a Rhône Poulenc fibras S.A. por el suministro del Nylon 6.6.

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. Grindstaff T.H., Textile Res. J. **39**, 958-962 (1969).
3. Jones W.C. y Porter M.C., J. Coll. Interf. Sci. **24**, 1-3 (1967).
4. Carroll B.J., J. Coll. Interf. Sci. **57**, 488 (1976).
5. Rosano H.L., Gerbacia W. Feinstein M.E., Swaine J.W. Jr., J. Colloid Interf. Sci., **36**, 298-307 (1971).
6. Wilhelmy J.W., Ann. Physik **119**, 177 (1963).
7. Collins G.E., J. Textile Inst. **38**, T73-T77 (1947).
8. Allan A.J.G., J. Collid Sci. **13**, 273-274 (1958).
9. Johnson R.E. Jr. y Dettre R.H., J. Colloid Sci., **20**, 173-176, (1965).
10. Kaelble D.H., Dynes D.J. y Cirlin E.H., J. Adhesion **6**, 23 (1974).
11. Schwartz A.M. y Minor F.W., J. Colloid Sci. **14**, 572 (1959).
12. Bendure R.L., J. Colloid Interf. Sci. **42**, 137, 144 (1973).
13. Miller B. y Young R.A., Tex. Res. J. **45**, 359-365 (1975).
14. Wenzel R., Ing. Eng. Chem., **28**, 988 (1936).
15. Johnson R.E. y Dettre R.H., Advan. Chem. Sci., **43**, 112 (1964).
16. Fick J.D. Good R.J. y Neuman A.W., J. Colloid Interf. Sci., **53**, 235 (1975).
17. Johnson R.E. y Dettre R.H., J. Phys. Chem., **68**, 1744 (1964).
18. Neuman A.W. y Good R.H., J. Colloid Interf. Sci., **38**, 341 (1972).
19. Edser E., "Fourth Report on Colloid Chemistry", p. 263, British Association for the Advancement of Science (1922).
20. Langmuir I, Science, **87**, 493 (1938).
21. International Standard (ISO), 2271-72.
22. Padday, J.F., The Measurements of Surface Tension. Surface and Colloid Science. Vol I. Editado por Matijevic E., Wiley Inters., New York (1969).
23. Miller B. y Penn L.S., J. Colloid Interf. Sci, **77**, 2, 574-576 (1980).
24. Miller B. "Surface Characteristics of fibres and Textiles". Part II. Cap. 1. Editado por M.J. Schick, Marcel Dekker, Inc. New York (1977).
25. Fox H.W. y Zisman W.A., J. Colloid Sci, **7**, 109 (1952).
26. Zisman W.A., Advan. Chem. **43**, 1, (1964).
27. Johnson R.E., Jr., Dettre R.H. y Brandreth D.A., J. Colloid Interf. Sci., **62**, 205 (1977).
28. Oliver J.F., Huh C. y Mason S.G., Colloids and Surfaces **1**, 79-104 (1980).
29. Penn L.S. y Miller B., J. Colloid Interf. Sci. **77**, 574 (1980).
30. Penn L.S. y Miller B., J. Colloid Interf. Sci. **78**, 238 (1980).
31. Yasuda H. y Sharma A.K., J. Poly. Sci.: Polym. Phys. Ed., **19** (1981) 1285-1291.
32. Birdi K.S., J. Colloid Interf. Sci., **88**, 290 (1982).
33. Carrión F.J., Tenside Detergents **22**, 5, 225-229 (1985). Comunicaciones XV Jornadas del CED, 379-399 (1984).
34. Biswas, A.K. y Mukherji B.K., J. Appl. Chem. **10**, 73 (1960).

Trabajo recibido en: 1994.09.01.

Aceptado en: 1994.10.28.