

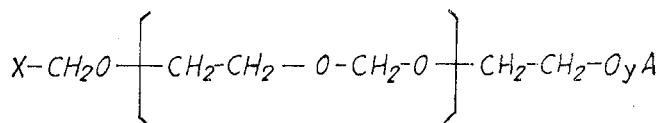
## Transformaciones estructurales de las fibras para conferirles nuevas propiedades\* (Continuación)

Dr. ANDRÉ PARISOT  
 Director del Laboratorio Químico  
 del Instituto Textil de Francia

### b) Acetales o éteres-bisclorometilénicos de glicol.

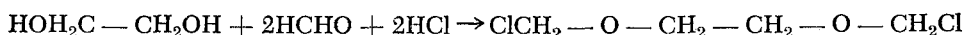
Otro tipo de agente de pondeo no nitrogenado, para la celulosa está basado en el producto de la reacción del formaldehído con un compuesto mono o dialcohol.

Por ejemplo, un producto que tiene buena eficacia como agente de estabilización dimensional es el resultado de la reacción del glicol con el formaldehído. Es un polímero de débil grado de polimerización, de fórmula:

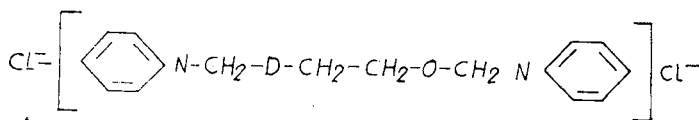


Utilizando un poliol, por ejemplo el pentaeritritol, resultan todavía aumentadas las posibilidades reaccionales de los productos. Pero, en conjunto, parece ser que tales productos no reaccionan verdaderamente con la parte interna de las fibras, estando limitada su acción a su superficie: las propiedades de estabilización dimensional de la estructura de los tejidos o tricots son buenas, pero no sus propiedades de auto-desarrugabilidad.

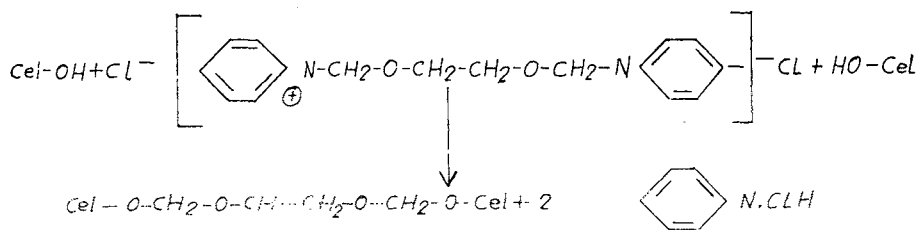
Otro procedimiento de introducir en la estructura enlaces transversales de este tipo está basado en un tipo de reacción que volveremos a ver más adelante en otras clases de aplicaciones. La acción combinada de un glicol, del formaldehído y del ácido clorhídrico conduce a la formación de un éter bis-clorometilénico:



Este producto reacciona con la celulosa pero es posible introducir una función amónica cuaternaria más reactiva, tratando el producto con la piridina. La condensación da lugar a la formación del derivado bis-piridinio:

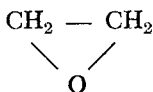


En presencia de funciones alcohol y a alta temperatura, el amonio cuaternario se descompone liberando la piridina y ácido clorhídrico, formándose un éter.

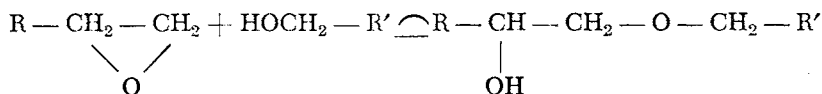


c) *Resinas epoxidos:*

Algunos de estos reactivos son conocidos y bastante utilizados. La reacción con la celulosa está basada en la reactividad de la función epóxido:



Este ciclo de tres átomos es inestable. Toda función química que tiene un hidrógeno móvil (aunque sea poco móvil como en los alcoholes) provoca la apertura del ciclo, dando lugar a una reacción de adición.



Los productos comerciales son, en general, del tipo éter de glicidilo y son poco solubles en agua. Así, pues, se les emplea en forma de emulsión acuosa y en presencia de catalizadores bastante fuertes como el fluoroborato de zinc (ver STEELE, Tex. Research J. 31 (1961) 257).

Su elevado precio de venta, la toxicidad del catalizador y su débil accesibilidad a la estructura íntima de la celulosa limitan su campo de aplicación.

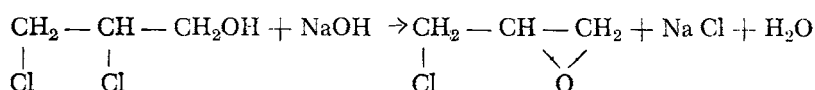
d) *Dicloro propanol:*  $\text{CH}_2 - \text{Cl} - \text{CH} \text{Cl} - \text{CH}_2\text{OH}$ .

Estos cuerpos reaccionan con la celulosa en medio alcalino. Así, pues, los puentes se efectúan sobre las fibras, hinchadas y, debido a ello, se obtiene principalmente una buena auto-desarrugabilidad en húmedo en tanto que las propiedades de recuperación de forma de los tejidos secos son menos buenas. Por otra parte, el desprendimiento inevitable de ácido clorhídrico, aunque se neutralice inmediatamente, puede provocar cierta degradación de la celulosa. De hecho, se ha constatado una pérdida de resistencia bastante sensible.

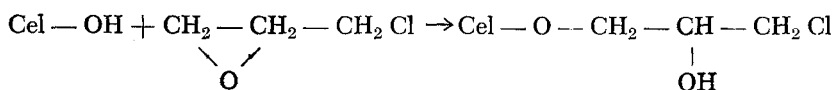
Ya conocido en 1955 (BOUVIER), el tratamiento con dicloropropanol ha sido objeto de perfeccionamientos que han conducido al procedimiento industrial BELFAST (B. P. 855 547, de Deering Milliken Research Corp.).

La acción del dicloropropanol comprende varias etapas.

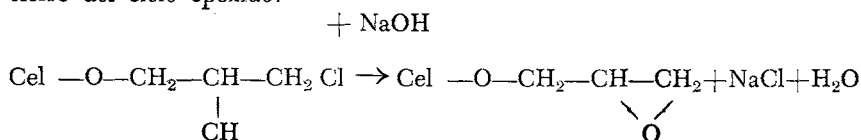
1 — formación de un cloroepóxido:



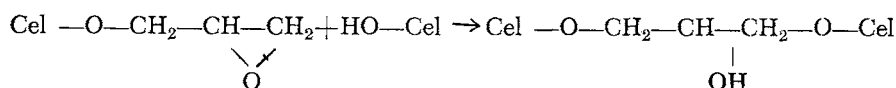
2 — reacción de la adición de la función epoxi con una función alcohol.



3 — cierre del ciclo epóxido:



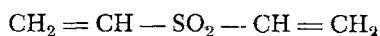
4 — reacción de este segundo ciclo con la celulosa:



Para paliar la pérdida de resistencia del tejido, y al mismo tiempo para conferirle una mejor auto-desarrugabilidad en seco, este tratamiento se combina con un procedimiento clásico a base de derivados de la etilén urea o de las triazonas. El procedimiento más moderno consiste en tratar el tejido con una triazona, después se hincha en sosa, lo que permite hinchar la estructura y se hace reaccionar con el dicloropropanol (procedimiento Golden Arrow).

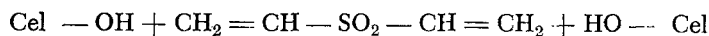
En lo que se refiere a sus resultados, según la información que he recogido, los tejidos así tratados poseen notables propiedades de desarrugabilidad tanto en seco como en húmedo, comparables, sino superiores a las de los tejidos de fibras poliámídicas. Pero como todo tiene sus inconvenientes, parece ser que los tejidos tratados, al cabo de cierto uso, presentan el mismo defecto que ciertos tejidos sintéticos, pues se ensucian mucho más deprisa. No obstante, actualmente se conocen otros tratamientos para luchar contra este defecto. Volveremos a hablar de ello.

e) *Divinilsulfona:*

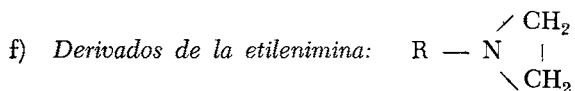


Entre los procedimientos más recientes de reticulación o ponteado, el que corresponde al empleo de la divinilsulfona ha sido objeto de gran interés, debido a las propiedades de autodesarrugabilidad en húmedo que confiere a los tejidos (1961 -USP 2 524 399).

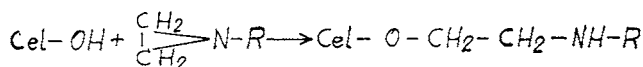
Se aplica también sobre la celulosa hinchada con un álcali.



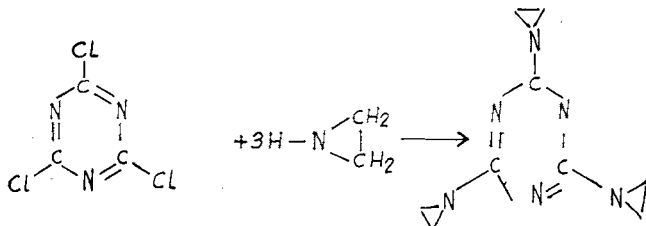
Este procedimiento tiene el inconveniente de la toxicidad del reactivo (similar a la iperita); actualmente se estudian productos menos tóxicos.



La función etilenimina, como la función epóxido, reacciona con las funciones que contienen un hidrógeno móvil, de la misma forma que la función alcohol, por simple adición (en presencia de catalizadores del tipo de las sales ácidas como  $Zn Cl_2$  o  $Zn (B F_4)_2$ ).

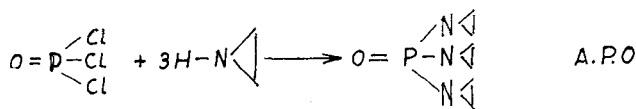


Han sido ensayados bastantes reactivos polifuncionales. Su fabricación está basada en la acción de la etilenimina sobre un cuerpo que posea 2 (o más) átomos de cloro-móviles. El cloruro de cianurilo es uno de ellos. Este reactivo es también la base de los colorantes llamados "reactivos para celulosa", que poseen por sí mismos, al menos los birreactivos, propiedades de anti-arrugabilidad:



tris-aciridimiltriacina

Otro cuerpo utilizado en la reacción con la etilenimina es el oxiclورو de fósforo (que es el subproducto de ciertas reacciones de cloruración en las que se emplea el pentacloruro de fósforo).



Estos dos reactivos confieren interesantes propiedades de auto-desarrugabilidad en húmedo. Por otra parte, el producto A. P. O., a causa de la presencia de fósforo, reduce la facultad de inflamación de la celulosa, así como la propagación de la llama.

g) *Agentes de ponteado varios:*

El número de las moléculas bifuncionales que han sido empleadas para pondear la celulosa, es bastante extenso. Realmente *demasiado*, lo que demuestra que ningún producto carece de defectos.

Por ejemplo, se ha intentado hacer reaccionar directamente los cloruros de ácido de varios di-ácidos sobre la celulosa. Esta reacción no está exenta de peligro en lo que a los tejidos se refiere y es de débil rendimiento. Están en estudio diferentes tipos de catálisis.

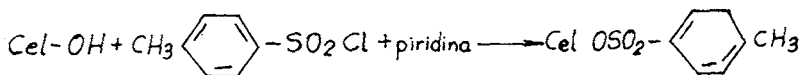
Otro procedimiento reciente (1963) consiste en hacer reaccionar el ácido amino-2-etilsulfúrico:



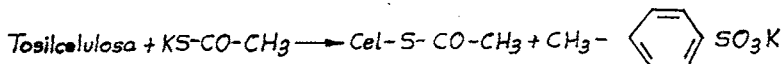
El grupo  $\text{NH}_2$  así fijado (para mejorar las propiedades tintoriales del algodón) puede a continuación reaccionar —más fácilmente que los  $-\text{OH}$  de la celulosa— con los agentes de puenteo tales como el formaldehído o los dialdehídos. O bien, con los dicloruros de los diácidos (cloruro de sebacoilo o de adiopoilo).

La imaginación es fértil en este campo. Lo podemos confirmar con la ayuda de esta última reacción, que es el resultado de un falso razonamiento. La presencia de cistina en la arquitectura de las proteínas de la lana conduce a atribuir a los puentes disulfuro una parte de la causa de las propiedades auto-desarrugables de la lana. De esto, a llegar a la conclusión de que la introducción de tales enlaces en la estructura de la celulosa conduciría a un excelente resultado, el camino es corto. Algunos autores han ideado todo un ciclo de reacciones para comprobar el hecho. R. F. SCHWENKER, L. LIFLAND, *Tex. Res. J.*, 33 (Feb. 1963) 107.

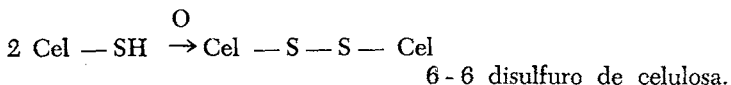
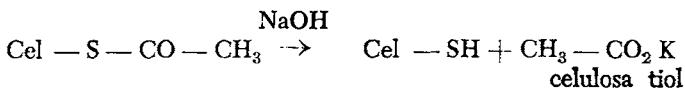
Las reacciones propuestas son las siguientes:



Tosilcelulosa



6 acetiltiocelulosa



Todas las reacciones tienen lugar a partir de la función alcohol primario (carbono n.º 6).

Cuando el grado de puenteo está comprendido entre 0 y 0,3 el ángulo de remanencia (o la resistencia al arrugado) aumenta.

La suposición se cumpliría, si no se supiese que cualquier tipo de puenteo (o enlace transversal) aunque no contenga enlaces disulfuro, implica una mejora del ángulo de remanencia. Falta conocer si la presencia de azufre en la estructura de la celulosa no llevaría consigo otros inconvenientes.

En realidad, y para finalizar este importante capítulo de la auto-desarrugabilidad, hemos de tener en cuenta que si la mayor parte de los procedimientos aplicados, incluso los mejores, presentan una secuela de inconvenientes, de los que el más importante es la pérdida de una parte notable de la resistencia transversal, ninguno realiza verdaderamente la modificación de la estructura deseada.

La incorporación de una resina en los espacios microporosos parecería ser ideal, pero los polímeros así fijados sólo tienen propiedades elastoméricas mediocres.

Los puentes intermoleculares, por su parte, son en general demasiado insidiosos. Ejercen su acción en toda la extensión de la estructura, principalmente en las zonas cristalinas de las fibrillas. Ahora bien, las propiedades de la materia textil se

deben a que sus macromoléculas están libres las unas con relación a las otras y la cohesión intermacromoleculares debe ser el resultado de débiles fuerzas de atracción secundarias y no de fuertes enlaces covalentes.

Hace algunos años, expuse en esta Escuela, que la estructura textil poseía un carácter específico; cada elemento de la estructura, de la macromolécula a los conjuntos fibrilares, supone una sucesión de elementos rígidos y flexibles. Si se admite para la celulosa la estructura macromolecular propuesta por HESS, o más recientemente por DOLMETSCH, se comprueba que una microfibrilla responde a este imperativo de semi-rigidez. Las zonas de débil orden lateral, eminentemente deformables, son indispensables para permitir las flexiones, rotaciones, torsiones que sufren las fibrillas cuando las fibras están sometidas a esfuerzos transversales. Si los reactivos de ponteado comunican, en cierto modo, rigidez a estas zonas flexibles, las fibras no podrán soportar los esfuerzos de flexión sin romperse. De esta rigidez comunicada es consecuencia la pérdida de resistencia de las fibras y de los tejidos.

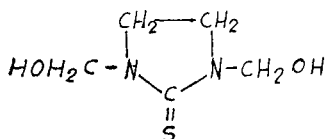
La solución real del problema consiste en copiar la arquitectura de la lana, respetando la integridad de la estructura de las fibras y la juiciosa repartición de las zonas de fuerte y débil orden lateral, pero interponiendo entre las fibrillas elementos que, permitiéndoles cierto juego lateral, las conduzcan a su posición inicial cuando la deformación cesa.

Parece que se pueda vislumbrar, gracias a los desarrollos recientes de las reacciones de polimerización por injertación, la consecución de tales estructuras. En este sentido, se han ejecutado ensayos y los resultados parecen ser muy prometedores.

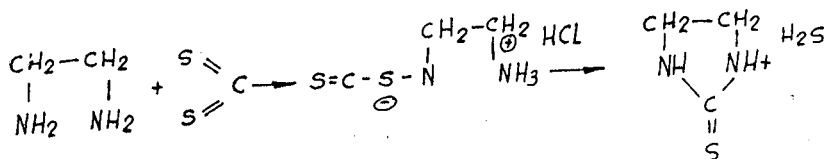
### 3.3.2.4. — Aplicaciones a las fibras no celulósicas.

Los diferentes procedimientos de ponteado descritos anteriormente, pueden ser también aplicados a otras fibras naturales tales como la seda.

Uno de los más recientes procedimientos de ponteado (R. MURASE, H. SHIOZAKI, Bull. Tex. Res. Inst. (Japón) n.º 68 (1964-6) 77) hace uso de un reactivo del que ya hemos hablado en el caso de la celulosa pero que también podría ser aplicado a la seda. Este reactivo es la dimetiloetilentiourea (4)

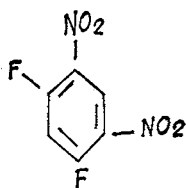


(4) La DMETU se fabrica haciendo reaccionar la etilendiamina con el sulfuro de carbono, en presencia de ácido clorhídrico, y condensado la etilentiourea con formaldehído:



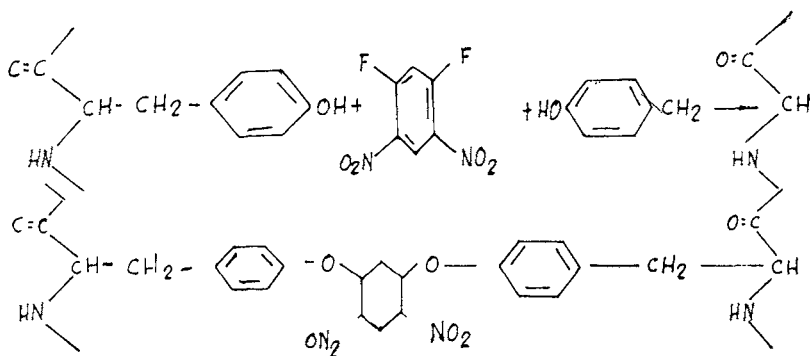
La seda tratada con este reactivo (en presencia de catalizadores clásicos del tipo de las sales metálicas ácidas:  $Mg \cdot Cl_2 \cdot CH_2O$ ;  $Zn Cl_2 \cdot 6H_2O$ , etc.), presenta mejor resistencia a la arrugabilidad. Si posteriormente se trata el tejido con un cloruro de alcoholpiridinio, se aumenta todavía la auto-desarrugabilidad y la resistencia al jabonado. La seda tratada amarillea menos bajo la influencia de las radiaciones actínicas. Sin embargo, ciertos colorantes cambian de matiz por influencia del reactivo.

Otro tipo de ponteó, que actúa esencialmente en las zonas amorfas ricas en tirosina, y que también conduce a buenos resultados es el dinitrodifluorobenceno (ZAHN H. Melliand Tex. Ber., 33 (1952) 1076)



(NOTA: el derivado monofluorado sirve para "marcar" los aminoácidos que contienen una función amina libre, dando un producto de reacción resistente a la hidrólisis ácida y que puede ser cromatografiado, dando así indicaciones sobre la posición de ciertos aminoácidos en la estructura de las proteínas de la seda).

El difluordinitrobenzénico en solución hidroalcohólica, reacciona a  $40^\circ$ , por ejemplo, con dos moléculas de tirosina pertenecientes a dos cadenas vecinas, con eliminación de HF, que pasa a NaF gracias a un tampón de bicarbonato sódico



La seda tratada tiene mejor resistencia química y su solubilidad en los reactivos clásicos es inferior.

La dinitrofenilación también se puede aplicar a la lana.

### 3.4. — Modificaciones de las características de los tejidos relacionadas con la morfología de las fibras: esponjosidad de los hilos-propiedades de fieltro-propiedades de resiliencia.

#### 3.4.1. — Aspectos teóricos.

Ciertas propiedades mecánicas de los hilos y de los tejidos están relacionadas con la morfología de las fibras constituyentes.

Es preciso entender por morfología, la forma general de la fibra: longitud, diámetro, forma de la sección transversal, ensortijamiento u ondulación. En estado natural, a excepción de las fibras sintéticas extruidas en estado fundido a través de un agujero cilíndrico de una hilera, las fibras raras veces presentan la forma de un cilindro de eje rectilíneo. Se pueden citar, entre las fibras naturales, ciertos pelos animales de gran diámetro generalmente los cabellos, y en el caso de las fibras celulósicas ciertos pelos como la fibra de coco o el Kapok que propiamente no pueden ser considerados como fibras textiles, ya que sus aplicaciones son muy específicas; pelos de efecto, alfombras, etc.

En la mayoría de los casos, las fibras no tienen una sección transversal circular y la forma natural presenta ondulaciones, ensortijamientos, etc.

Si bien la forma de la sección transversal no influye en el comportamiento dinamométrico de la fibra individual, no sucede lo mismo con la forma lateral. Es preciso ejercer cierta fuerza (débil) para rectificar el eje de la fibra, lo que se traduce, en la curva carga/alargamiento, en una forma inicial de la curva que se indica en la fig. 12.

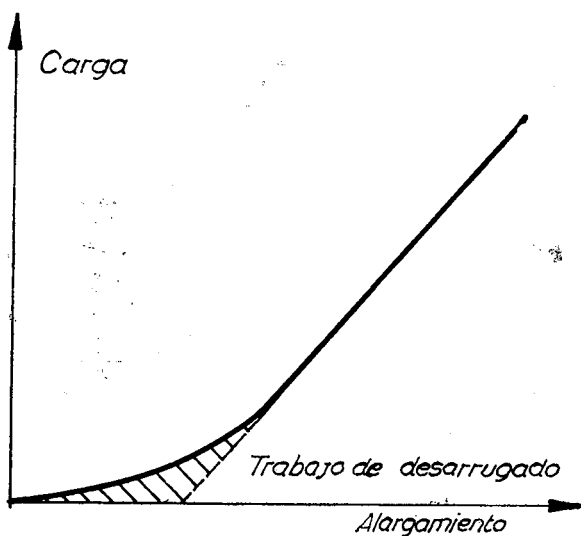


Fig 12

La zona sombreada oDd corresponde al trabajo de despliegue. La curva OD es reversible y la deformación correspondiente es perfectamente elástica.

Resulta ventajoso considerar la forma natural de la fibra como una forma eutrópica, es decir, aquella a la que tiene tendencia a retornar cuando el esfuerzo geométrico que se le ha impuesto ha cesado.

Ciertas propiedades de los hilos y tejidos son consecuencia de este fenómeno. A continuación presentaremos algunos ejemplos que aclaran esta influencia de la morfología.

Consideremos en primer lugar la fibra de vidrio. Esta fibra es el ejemplo típico de sustancia perfectamente elástica así como de fibra cilíndrica. Incluso en un hilo puede tomar, por efecto de la torsión, una forma helicoidal más o menos regular. Esta forma impone cierto esfuerzo latente, ya que la fibra ha sido conducida a una forma geométrica de eje no rectilíneo, de flexión y torsión. La reacción elástica de cada fibra se traduce en el caso de un hilo, en el fenómeno de ensortijamiento: si



se suspende una fracción de hilo por un extremo, el extremo libre describe un sistema de circunvoluciones, todas las fibras quedan paralelizadas. Este fenómeno se mitiga "compensando" la destorsión con el conjunto de dos hilos con sentido de torsión inverso, uno con torsión S y otro con torsión Z. Si estos hilos *simples* forman parte de la estructura de un tejido, con ligamento tafetán, por ejemplo, no puede manifestarse la reacción elástica de cada hilo, lo que supone una rigidificación del tejido, y este presenta un tacto "acartonado" ("carteux").

Para corregir este defecto es preciso suprimir la reacción elástica de las fibras. Esto se consigue sometiendo el tejido a un tratamiento térmico de 600°, conocido con el nombre de *coronización*.

A lo largo de este tratamiento, se suprimen las tensiones internas, que se presentan en el vidrio, gracias a la agitación térmica y, por efecto de la fluencia, la materia de la fibra se deforma hasta alcanzar un nivel de energía mínimo. Después del tratamiento, las fibras han adquirido una forma estable y el tacto del tejido resulta modificado pasando a ser más suave.

Así pues, el resultado de la coronización es la modificación de la morfología de la fibra de vidrio para conferir una nueva propiedad al tejido.

El fundamento de tal modificación estructural se aplica implícitamente en los tratamientos correspondientes a algunos aprestos físicos: decatizado, estabilización dimensional de los tejidos de lino y algodón (sanforizado), post-fijado térmico de los artículos de fibras sintéticas, texturación de los hilos de fibras termoplásticas.

Precisemos este principio:

Consiste en imponer una forma geométrica dada a una fibra, lo que provoca cierta reacción elástica por su parte. Para ello se lleva la fibra a una temperatura tal que la agitación térmica que interviene en los elementos de la estructura rompe las fuerzas de cohesión interna y permita la fluencia de estos elementos. Eventualmente el agua interviene para facilitar la rotura de estas fuerzas de cohesión y favorecer la fluencia. El retorno a las condiciones normales de temperatura y humedad estabiliza la nueva forma de la fibra estableciendo nuevas fuerzas de cohesión entre los elementos de la estructura que han fluido. La fibra adquiere así una reactividad elástica nueva, que modifica las propiedades de los hilos y tejidos.

Consideremos en segundo lugar una fibra natural, de morfología no rectilínea, como el algodón. Su morfología es consecuencia de su estructura fibrilar tal como hemos indicado anteriormente.

En la fabricación del hilo de algodón, cada fibra está obligada a tomar forma rectilínea en el estiraje y después una forma helicoidal artificial por efecto de la torsión. Pero cuando el hilo está ya fabricado, y si la torsión es suficientemente débil, cada fibra dispone de cierto grado de libertad por el hecho de que las zonas de contacto de fibra a fibra son relativamente poco numerosas como consecuencia de la sección transversal (en forma de judía) de las fibras. Las fibras aprovechan esta libertad para ejercer su reacción elástica que tiende a hacerle recuperar su forma inicial ensortijada. La forma sinusoidal impuesta se destruye parcialmente y las fibras no vuelven a ocupar la posición ideal que les correspondería; el diámetro aparente varía: se "hincha". El fenómeno resulta acentuado cuando se moja el hilo, sobre todo con un líquido que provoca un ligero hinchamiento de las fibras, tal es el caso de una solución alcalina. En el caso del algodón, la fibra está inicialmente ensortijada y aunque las operaciones de hilatura tengan tendencia a comunicarle una forma rectilínea, tiende a volver a su forma inicial y tanto más cuanto mayor es su grado de libertad.

El principio del fenómeno es idéntico al anterior y por ello no se puede fijar la forma mediante efectos térmicos. Cuando ello se desea, conviene provocar la modificación de la morfología por otro método tal como el mercerizado, a lo largo del

cual se transforma irreversiblemente la forma de la sección actuando sobre el retículo cristalino una vez se ha conseguido la estructura hinchada. La sección de la fibra pasa a ser cilíndrica y de ello resulta una variación del aspecto visual del tejido, ya que resulta modificada la difusión de la luz como consecuencia de la estructura cilíndrica.

El principio del efecto del ensortijamiento de las fibras sobre la estructura de los hilos, se aplica en los tratamientos de las fibras termoplásticas que consisten en conferirles mecánicamente una morfología en zig-zag. Mediante el paso por rodillos finamente acanalados y calentados se les impone una ondulación regular.

El ejemplo que citaremos en tercer lugar es el de la lana, y más particularmente el de la lana merina. En este caso la forma natural de las fibras también es rizada. Pero en el caso de la lana, la forma de la fibra no es invariable. Como consecuencia misma de su origen, el rizado es susceptible de ser modificado cuando cambian las condiciones ambientales: cambios de humedad y variación del pH de las soluciones en las que la lana está sumergida. La reactividad elástica de cada fibra, cuando se la obliga a tomar una forma rectilínea, es mayor que en el caso del algodón, pero por otra parte, cambia de valor en función del tiempo y de las condiciones del medio. Debido a ello la esponjosidad o voluminosidad de un hilo de lana es mayor que la de un hilo de algodón, en iguales condiciones, pero la variabilidad de la forma entrópica de las fibras da lugar a un fenómeno específico de la lana, el *fieltrado*.

El fieltrado puede ser definido como un entrelazamiento cada vez más íntimo de las fibras que constituyen un artículo textil, ya que disponen de suficiente grado de libertad unas respecto a otras. Esta propiedad presenta sus ventajas e inconvenientes. Como ventajas se pueden citar la formación del apelmazamiento de los tejidos, a lo largo del batanado o del decatizado; o también el tacto particular de los tejidos de lana, el famoso tacto lanoso bien conocido, debido esencialmente a que la resiliencia de las fibras superficiales se ejerce en múltiples direcciones. Las propiedades de confort de los tejidos de lana, como consecuencia del efecto calorífugo de la gran cantidad de aire ocluido en los hilos, están también relacionadas con estas cualidades.

Los inconvenientes son bien conocidos: en primer lugar el fieltrado viene acompañado de una contracción dimensional por poco que resulte demasiado acentuada, de un "endurecimiento" del tacto de los artículos fieltrados. Otro inconveniente, cuya causa inicial es a menudo desconocida es el "pilling", que debe ser considerado como un ligero fieltrado localizado de las fibras superficiales libres de un artículo. El entrelazamiento de algunas fibras extirpadas de los hilos en su superficie acaba por formar pequeñas bolas de fieltro que permanecen adheridas al tejido si las fibras que las ligan a los hilos son suficientemente resistentes al arranque.

La lana es la fibra rizada (y fieltrante) por excelencia, ya que es la única que puede fieltroarse espontáneamente, sin intervención de acciones mecánicas.

También conviene investigar el origen del fenómeno en la misma estructura de la fibra. Los trabajos del INSTITUTO TEXTIL DE FRANCE han aclarado totalmente este asunto.

La capacidad de una fibra de lana de modificar su forma original cuando varían las condiciones ambientales es consecuencia de su asimetría y está en estrecha correlación con su rizado. Se conoce bien, actualmente, el esquema propuesto por mi colega P. KASSENBECK. (Ver fig. 13).

El cortex de la fibra está formado por dos tipos de células de estructura fibrilar diferente, y dispuestas a una y otra parte del mismo plano diametral. Cada tipo de células está dotada de propiedades de hinchamiento diferentes, de manera que el conjunto reacciona como una bilamina cuando el agua o las soluciones acuosas hinchan la fibra. A esta asimetría cortical le corresponde una asimetría de estructu-

ra y de distribución de las células cuticulares que forma la capa escamosa superficial: las células unidas al paracortex —que siempre está situado en el interior de las curvaturas de las ondulaciones de la fibra— son más espesas, más embutidas unas en otras y sus bordes sobresalen más que las células unidas a la parte ortocortical.

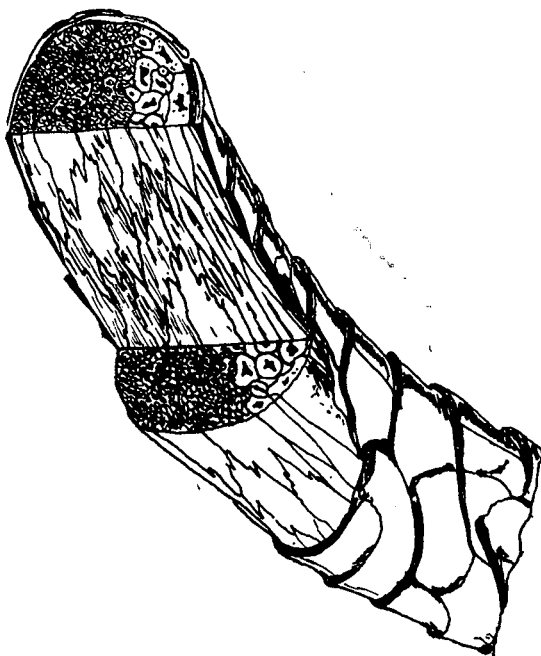


Fig. 13

La génesis de tal estructura ya no es un misterio, y ha sido muy bien explicada por KASSENBECK. Es indudable que el rizado de la lana es consecuencia de esta génesis.

Ahora bien, esta estructura particular engendra dos fenómenos que intervienen en las propiedades de la lana:

- Por una parte, las propiedades de hinchamiento diferentes en los dos tipos de células del cortex provocan variaciones en la curvatura de las partes onduladas, cuando el contenido de agua de la fibra varía (ya sea por fijación directa a partir de la humedad atmosférica, ya sea por hidratación de las proteínas favorecida por su naturaleza de polietectrolito). La diferente disposición de la cistina en la estructura microfibrilar de los dos tipos de células, así como esta misma estructura, mucho más ordenada en el paracortex, juegan un papel importante en este fenómeno de hinchamiento diferencial.
- Por otra parte, el coeficiente de fricción de la superficie de las fibras no tiene el mismo valor en la orto y en la para-cutícula. Además, este coeficiente

de fricción varía también según se considere el sentido de frotamiento raíz-punta o punta-raíz.

La influencia de estos fenómenos de estructura en el fenómeno de fieltado no es del todo conocida, pero sí es cierto que tienen principalísima importancia. Como prueba de ello tenemos la manifestación del fenómeno de fieltado en fibras a las que se les ha comunicado una asimetría de estructura y de propiedades de hinchamiento. El ejemplo más conocido es el fieltado de los pelos de conejo o de liebre después del "secretage" como consecuencia de la modificación de sus propiedades de hinchamiento en medio alcalino: un pelo ("secreté") se tuerce en espiral en una solución de sosa, lo cual no sucedía antes del "secretage".

Resumiendo, los tres ejemplos de la fibra de vidrio, de la fibra de algodón y de la fibra de lana merina permiten definir los tres principios en que se basa la modificación de la morfología de las fibras para conferirles nuevas propiedades.

Muchas aplicaciones prácticas están basadas en estos principios.

### 3.4.2. — *Aplicaciones prácticas.*

#### 3.4.2.1. — *Modificaciones de la estructura por efectos térmicos.*

Hemos citado el procedimiento de coronización de los tejidos de vidrio. Todos los procesos de fijado térmico aplicados en la industria de las fibras sintéticas son semejantes a este procedimiento.

Ciertos procedimientos de texturación de los hilos sintéticos se asemejan bastante al procedimiento de coronización. Por ejemplo los procedimientos de sobretorsión —fijado— destorsión responden a este principio. Es preciso indicar que pueden traducirse igualmente en una modificación de la arquitectura fibrilar que pasa del estado orientado paralelo al eje de la fibra, a una disposición más o menos helicoidal.

Un procedimiento de texturación que tiende solamente a aumentar la voluminosidad o esponjosidad de los hilos para tejidos de punto está basado en un principio semejante al anterior, pero algo diferente ya que interviene la misma entropía macromolecular. Se sabe que la mayor parte de las fibras de polimerización están formadas a partir de una sustancia macromolecular cuyas fuerzas de cohesión lateral son de naturaleza dipolar. Este es el caso del cloruro de polivinilo, del poliacrilonitrilo, etc. En estas sustancias las fuerzas de cohesión se manifiestan gracias a que, por efecto del estiraje, las macromoléculas se despliegan hasta alcanzar una forma que presenta un eje rectilíneo. Esta forma, esencialmente metaestable, se fija por intervención de los dipolos que sueldan punto por punto las macromoléculas mediante fuerzas de atracción suficientemente enérgicas para resistir las fuerzas que tienden a conducir a las macromoléculas a su forma entrópica inicial. Esto sólo se puede conseguir cuando la temperatura es suficientemente baja para anular la agitación térmica (en el caso de las fibras acrílicas, la naturaleza de las macromoléculas favorece una distribución periódica regular de las funciones nitrilo respecto al eje principal con lo que el eje macromolecular es más fácilmente rectilíneo).

Por elevación de la temperatura, la agitación térmica impide el mantenimiento de la cohesión lateral por dipolos: las macromoléculas, liberadas, pueden volver a tomar su forma natural más o menos plegada. De ello resulta una contracción general de la fibra, que se presenta a una temperatura tanto más baja cuanto mayor es la entropía molecular. El cloruro de polivinilo se contrae a 70°C.

Este fenómeno se aprovecha para conseguir ciertos efectos de gofrado en los tejidos (efecto crêpé).

La realización industrial más curiosa en este campo es la que se refiere a hilos formados por una mezcla íntima de fibras que han sufrido ya un tratamiento térmico y de fibras no fijadas térmicamente.

Una vez fabricado el hilo de tricotar, basta con aplicarle un tratamiento térmico a una temperatura adecuada para provocar la contracción de una parte de las fibras, lo que conduce al ensortijamiento de las que ya no se pueden contraer. De esta forma se consigue un esponjamiento o voluminosidad permanente.

Otra aplicación del mismo tipo, aunque sea menos "textil" ha sido conseguida en el campo de las pieles sintéticas. Los mechones de los pelos que constituyen la piel propiamente dicha están formados por fibras análogas a los anteriores, unas precontraídas y otras no. Por efecto térmico, las unas se contraen, e imitan la pelusa de la piel, mientras que las otras que además tienen mayor diámetro, conservan su longitud inicial e imitan el pelo.

#### 3.4.2.2. — *Modificaciones de la morfología por efectos químicos.*

Ya hemos citado el mercerizado, que se aplica sobre todo a las fibras celulósicas y considerado principalmente en la transformación de la forma de la sección de la fibra. Conviene recordar también los procedimientos de *secretado* (*sécra-tage*) de los pelos animales, que están basados en la acción de una solución de nitrato mercúrico sobre el pelo.

Las otras realizaciones están esencialmente basadas en la creación de una morfología no rectilínea mediante la formación de una asimetría cortical, o, en el caso de la lana, en la destrucción de la asimetría de las propiedades físicas de la fibra (tratamientos anti-fieltrantes).

##### a) *Creación de una asimetría cortical.*

Si bien se sale del tema, ya que en realidad no se trata de una modificación de la estructura de las fibras existentes, conviene mencionar la fabricación de fibras de celulosa regenerada con doble estructura fibrilar, es decir, fibras en las que la piel y el corazón están netamente separadas y no concéntricas (fibranas rizadas). Señalemos también las fibras en las que se ha conseguido una doble estructura gracias a hileras con dos agujeros contiguos alimentados con dos polímeros diferentes (por ejemplo el poliacrilonitrilo en el ORLON SAYELLE); los dos filamentos se sueldan en uno solo por medio de una generatriz común.

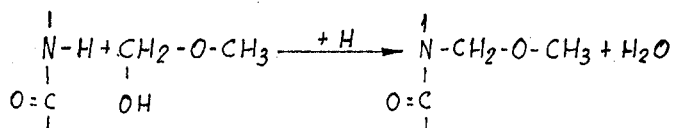
También se ha conseguido la formación de una asimetría cortical por vía química, al menos en su fase de laboratorio. Según la bibliografía consultada, tengo noticia de dos procedimientos.

El primero consiste en favorecer un efecto "carrier" que únicamente provoca una variación de la estructura fibrilar en una parte de la fibra. Si se trata un hilo sobre-torcido de fibras poliamídicas por inmersión rápida (30s) en una solución acuosa de fenol, de manera que el líquido sólo penetre en la parte libre de las fibras superficiales, se produce un efecto de hinchamiento con reversión parcial de las fibrillas al estado esferulítico en las zonas en que ha penetrado el fenol. Después de un lavado y destorsión, las fibras tratadas conservan su forma helicoidal imitando bastante bien el rizado de la lana. Desgraciadamente el efecto es fugaz.

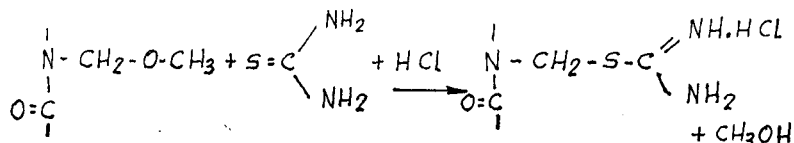
El segundo procedimiento produce efectos permanentes, ya que la modificación de la estructura es irreversible. Consiste en realizar un puente intermolecular he-

terogéneo. A continuación se expone el ciclo de reacciones realizado por BRUCK (BRUCK S. D. — J. Res, Nat Bur. Stand 65 A), n.º 6 (1961) 489).

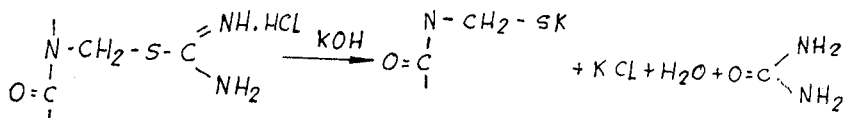
La primera etapa consiste en metoxilar la poliamida:



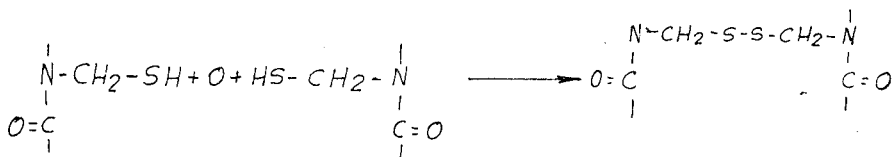
Después se hace reaccionar con una solución clorhídrica de tiourea:



Por acción de la potasa, se forma un derivado tiol:



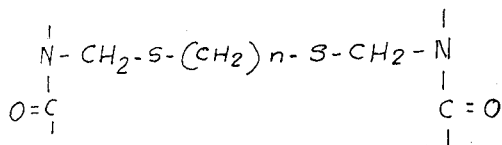
La oxidación en medio ácido provoca el puenteo:



Después de la reacción, se pueden dejar las fibras tal como estén, o bien eliminar por disolución la poliamida que no ha reaccionado. Las fibras resultantes, son rizadas (\*).

Están en su fase de estudio otros procedimientos. Naturalmente son muy onerosos para un resultado que sólo es mediocre. Desde el punto de vista teórico son interesantes, ya que demuestran la validez de los puntos de partida. También aquí, es de suponer que la nueva química de las reacciones de polimerización por injerto que se desarrolla secretamente en los laboratorios conducirá a realizaciones industriales interesantes.

(\*) Además de una oxidación, en el puenteo terminal, se puede hacer reaccionar el derivado tiol con un dialogenuro de alcohol, consiguiendo así puentes más flexibles:



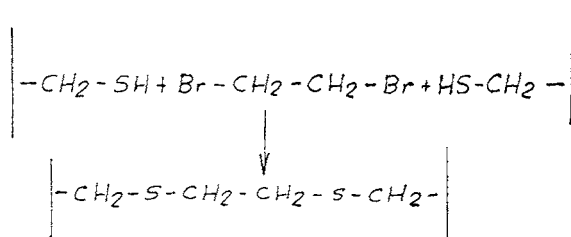
b) *Tratamientos antifieltrantes de la lana.*

Se trata de un problema opuesto al anterior, ya que consiste en conservar la estructura de la fibra en lugar de modificarla. En este caso conviene suprimir la asimetría o, más exactamente, la diferenciación de las propiedades físicas que resultan de esta estructura.

Los procedimientos aplicados tienden a actuar sobre uno de los puntos de la estructura que intervienen en el fieltro o, lo que es preferible, sobre los dos a la vez.

Los agentes químicos más empleados son los oxidantes, éstos actúan de dos formas a la vez: ataque superficial de la cutícula (para igualar el coeficiente de fricción) y acción sobre la cistina para eliminar su efecto de puenteo. Respecto a esta última acción es preciso volver a crear puentes más móviles, con el fin de no modificar demasiado el comportamiento mecánico de la fibra. En efecto, una rotura total de todos los puentes cistínicos conduciría a plastificar la fibra, perdiendo ésta toda su resiliencia.

Un antiguo procedimiento ideado por M. HARRIS antes de la última guerra consistía en reducir los puentes cistínicos en grupos tioles,  $-\text{CH}_2-\text{SH}$ , y en una reacción con un dibromuro de alcohol.



En la época actual, entre los muchos procedimientos existentes, los más aplicados son:

1.º — *Clorado en seco con  $\text{Cl}_2$  o en húmedo con agentes clorantes:*

El cloro en seco (5%  $\text{Cl}_2$  en aire seco) necesita un utillaje bastante complicado, pero se consiguen buenos resultados sin castigar demasiado las fibras. También resultan modificadas las propiedades tintoriales.

Por vía húmeda, el cloro se usa, bien en forma de agua de cloro, bien en forma de hipoclorito sódico en medio ácido o en medio alcalino (diluido), bien en forma de agentes clorantes menos activos como la para-tolueno sulfocloramida (Aktivin), el para-tolueno sulfodicloramida (Peraktivin), la cloroacetamida y también el ácido clorosulfámico.

En presencia de disolventes, el cloruro de sulfurilo,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , actúa en frío y dá resultados sensiblemente idénticos a los que se obtienen con el clorado en seco.

2.º — *Acción del ácido permonosulfúrico o del agua oxigenada:*

El ácido permonosulfúrico es el reactivo en que se basa el procedimiento Dylan (bastante eficaz), mientras que el agua oxigenada en medio alcalino, y en presencia de sulfato de cobre, lo es del procedimiento Lanfix.

### 3.º — *Acción de las enzimas:*

Ciertas enzimas protelíticas (como la papaina) pueden actuar superficialmente sobre la lana, eliminando así el efecto de las escamas. La acción directa tiene lugar en presencia de bisulfito sódico.

Es posible combinar la acción de la enzima con la de un oxidante. El procedimiento "Chlorcym" se basa en un clorado asociado a un tratamiento con papaina, mientras que el procedimiento "Percym" implica un tratamiento con agua oxigenada.

En ciertos tratamientos con enzimas, el tacto de la lana resulta, además más suave. No obstante, la acción de la enzima es bastante irregular.

### 4.º — *Sobre-ponteo con formaldehído:*

La acción del formaldehído, o de los productos susceptibles de desprender formaldehído naciente, provoca la creación de nuevos puentes, como puentes metilénicos entre funciones amino de cadenas vecinas, que pueden desarrollarse preferentemente en las fracciones ortocorticales, que disminuyen su capacidad de hinchamiento y la acercan a la de las fracciones para-corticales. Como en el caso del algodón, las enérgicas condiciones de la reacción hacen inaplicable el procedimiento.

### 5.º — *Acción del permanganato:*

El procedimiento "Sanforlan" combina la acción del hipoclorito sódico y del permanganato potásico.

### 6.º — *Efluvación:*

Este último procedimiento, muy reciente, es debido a mi colega P. KASSEMBECK y es el resultado directo de sus investigaciones básicas sobre la estructura de la fibra.

El procedimiento consiste en tratar superficialmente las fibras con los effluvios que se forman cuando dos placas de un condensador están sometidas a una tensión suficiente en una atmósfera enrarecida. El effluvio consiste en un flujo de moléculas gaseosas ionizadas, que chocan con la superficie de las fibras intercaladas entre las armaduras del condensador. Este bombardeo provoca una modificación de la superficie acompañado de fenómenos de oxidación debidos a la acción del ozono naciente que existe cuando la atmósfera ambiente es el aire. Para favorecer la formación del effluvio, conviene disminuir la presión parcial del aire, lo que requiere un utillaje más complicado (cuya fabricación en escala industrial está en curso).

La lana effluviada goza de nuevas propiedades: pasa a ser infiltrable sin perder sus propiedades mecánicas. Sus propiedades tintoriales resultan modificadas (en la cutícula se forma una cantidad importante de ácido cisteico) y, como la modificación sólo se presenta en los lugares en los que el flujo ionizado alcanza las fibras, es posible crear un efecto de reserva muy interesante en la estampación de los artículos.

La capacidad fieltante no queda totalmente anulada, ya que se conserva el hinchamiento diferencial. Por otra parte, es posible combinar el procedimiento haciendo actuar un agente de desponteo-reponteo de la cistina, lo que completará la acción del effluvio.



c) *Tratamiento de plisado permanente:*

Los tratamientos de plisado permanente se parecen a los anteriores, ya que consisten en una modificación de las fibras situadas en la zona de pliegue.

Esto es evidentemente fácil en el caso de las fibras termoplásticas ya que basta con formar el pliegue y elevar suficientemente la temperatura para fijar la nueva forma impuesta a cada fibra.

En este caso, el planchado actúa del mismo modo en el caso de los tejidos de algodón, lino y celulosa regenerada por el hecho de que la celulosa es termoplástica en presencia de vapor de agua. Para curvar una caña, se calienta ésta en el humo de un fuego de madera, imponiéndole poco a poco la curvatura.

El problema parece más difícil en el caso de un tejido de lana, como consecuencia de la misma estructura de la fibra y de sus propiedades de recuperación elástica retardada. Un pliegue formado por planchado, incluso húmedo, desaparece al cabo de un tiempo más o menos largo, si no se fijan las fibras en su nueva forma.

Así, pues, se podría hacer uso de medios semejantes a los de los procedimientos de autofieltrado, procurando actuar solamente sobre los hilos situados en la zona del pliegue. Por otra parte, se debe procurar que la modificación local así realizada no perjudique el aspecto futuro del tejido. Debido a ello se investigan procesos más simples que consisten en el uso de un agente que escinde la cistina —elemento estabilizante de la forma de las fibras—, en formar el pliegue y después en el empleo de otro agente de repunteo. Los procedimientos SI-RO-SET y SI-RO-FIX están basados en esta técnica: acción de un reductor tal como el trioglicolato o el sulfoxilato sódico, y después del oxígeno del aire en medio amoniacal. El procedimiento más moderno, denominado en Francia "Pli permanent", realiza las dos operaciones en una sola etapa: se humidifica el tejido en el futuro emplazamiento del pliegue por pulverización —con una bomba aerosol— de una solución de bisulfito de etanolamina (+). A continuación se forma el pliegue y se procede a un simple planchado.

*(Continuará)*