

ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE HIDROLIZADOS PROTEICOS EN LANA TRATADA CON TIOLGLICOLATO AMONICO. PARTE II: INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES FISICAS

N. Gómez*, A. Naik** R. Julià*** y P. Erra****

0.1. Resumen

Los tratamientos de lana reducida con hidrolizados proteicos producen modificaciones en algunas de sus propiedades químicas tal como ya se ha publicado¹⁾, por lo que cabía esperar también modificaciones en sus propiedades fisico-mecánicas.

En este trabajo presentamos los valores de los parámetros fisico-mecánicos obtenidos cuando cinta o tejido de lana reducidos son tratados con hidrolizados proteicos o sus derivados anfifílicos cuaternizados.

Palabras clave: Hidrolizados proteicos, lana, tioglicolato amónico, pilling, resistencia a la tracción, descarga electrostática.

0.2. Summary. STUDY ON THE SORPTION OF PROTEIC HYDROLIZATES IN WOOL TREATED WITH AMMONIUM THIOGLYCOLATE. II PART: INFLUENCE ON THE PHYSICAL PROPERTIES

Treatments of wool reduced with proteic hydrolizates modify some of their chemical properties¹⁾ and, therefore, other modifications in their physico-mechanical properties were to be expected.

This paper presents the values of physicomechanical parameters attained when wool sliver or fabric are treated with proteic hydrolizates or their quaternary amphiphile derivatives.

Key words: Proteic hydrolizates, wool, ammonium thioglycolate, pilling, tensile strength, electrostatic discharge.

0.3. Résumé. ETUDE DE LA SORPTION D'HYDROLISES PROTEIQUES EN LAINE TRAITÉE AVEC DU THIOGLYCOLATE AMMONIQUE. IIème PARTIE : INFLUENCE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES

Les traitements de laine réduite avec des hydrolysés protéiques produisent des modifications sur certaines de ses propriétés chimiques comme il a déjà été publié¹⁾, c'est la raison pour laquelle on s'attendait également à des modifications sur ses propriétés physico-mécaniques.

Dans ce travail, nous présentons les valeurs des paramètres physico-mécaniques obtenus lorsque le ruban ou tissu de laine réduits sont traités avec des hydrolysés protéiques ou leurs dérivés amphiphiles quaternisés.

Mots clés: Hydrolysés protéiques, laine, thioglycolate ammonique, boulochage, résistance à la traction, décharge électrostatique.

1. INTRODUCCION

La reducción del enlace disulfuro de la cistina de las fibras de lana incrementa el porcentaje de fijación o "setting" de las mismas. Debido a esto, diferentes reductores se han empleado para conferir plisado o marcado permanente en los tejidos de lana, así el tioglicolato amónico ha sido el agente reductor empleado en el proceso de setting Si-ro-set²⁾.

En estos procesos de reducción (ampliamente empleados en la industria textil -plisado permanente-, así como en tratamientos de cosmética capilar -rizado o alisado permanente-) se produce una ruptura importante del enlace disulfuro del aminoácido cistina de la lana, que puede posteriormente -mediante una reacción de intercambio tiol/disulfuro- reordenarse, dando lugar a cambios importantes en la estructura de la fibra³⁾. La influencia del porcentaje de reducción en la resistencia de las fibras de lana fue estudiada en primer lugar por Harris⁴⁾. Posteriormente se ha puesto de manifiesto la relación entre la extensión de la reducción y la fuerza necesaria para romper una fibra⁵⁾.

Para evitar o minimizar la pérdida de la resistencia del cabello en este tipo de tratamientos, la cosmética capilar introdujo el uso de hidrolizados

* N. Gómez, Becaria de Investigación (Ministerio de Educación y Ciencia).

** Dr. Ing. A. Naik, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de Parametría Textil, INTEXTER (U.P.C.).

*** R. Julià, Colaboradora Científica. Dpto. Tecnología de Tensioactivos, C.I.D. de Barcelona (C.S.I.C.).

**** P. Erra, Profesora de Investigación Científica. Dpto. Tecnología de Tensioactivos, C.I.D. de Barcelona (C.S.I.C.).

proteicos o de diferentes tipos de derivados durante o después del tratamiento reductor⁶⁾. Dada la similitud tanto química como morfológica de la lana y el cabello humano se pensó que estos productos podrían actuar de forma similar sobre la lana.

Estudios sobre la aplicación de hidrolizados proteicos o de sus derivados en fibras de lana son puntuales y mientras unos autores los consideran como agentes protectores⁷⁾, otros indican que causan efectos adversos⁸⁾.

En este trabajo se estudia la modificación en las propiedades físico-mecánicas de un tratamiento reductor de lana con tioglicolato amónico, tratando posteriormente la lana con hidrolizados proteicos o bien incluyendo éstos en el baño de tratamiento reductor.

2. METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y productos

Lana merino argentina suministrada por la empresa Corcoy, S.A., en forma de cinta, lavada, cardada y peinada según un proceso industrial, siendo su diámetro medio, solubilidad alcalina, solubilidad urea-bisulfito y contenido de cistina de 19.5 µm, 14.8%, 42.6% y 11.8% respectivamente.

Los aceites y parafinas presentes en la cinta de lana, utilizados como ensimaje, se eliminaron mediante lavado acuoso durante 2h, a temperatura ambiente, sin agitación, con 1% de tensioactivo no iónico (Laventin LW de la firma BASF), seguido de un aclarado con agua. Después se dejó secar en una habitación acondicionada a 20°C y 60%HR.

Tioglicolato amónico (TGA), en solución acuosa al 59%, grado reactivo, de la marca MERCK.

Hidrolizados proteicos:

- Hidrolizado de colágeno, (HC): Nutrilan I. Suministrado por la casa PULCRA S.A. en solución acuosa al 35%. Peso molecular medio es de 500 a 2000 daltons.
- Hidrolizado de colágeno cuaternizado, (HCC): Lamequat L. Denominado por CTFA; "lauril-dimetil-hidroxipropil amino péptidos", y suministrado por la casa PULCRA S.A. en solución al 36% en peso. Peso molecular medio es de 750 daltons.
- Hidrolizado de queratina, (HQ): Crotein HKP. Suministrado por CRODA en forma de polvo de color blanco o crema con un contenido en agua del 11.87%. Peso molecular medio es de 500 Daltons.
- Hidrolizado de queratina cuaternizado, (HQC): Croquat WKP. Denominado por CTFA; "Cocodimonium hydrolysed keratin protein" y suministrado

por CRODA en solución acuosa al 32%. Peso molecular medio de 700 daltons.

2.2. Tratamientos

El tratamiento reductor se llevó a cabo en solución acuosa de TGA 2.5% s.p.b. tamponada a pH 7.6 (tampón fosfato 0.125M) en un baño termostático a temperatura ambiente (25°C), sin agitación, durante 1h y con una relación de baño 1/40 para cinta y 1/30 para tejido. Se empleó como humectante Laventine LW (BASF) en una relación de 1g/l. Después del tratamiento las muestras se lavaron con agua varias veces y se dejaron secar en un ambiente acondicionado (20°C, 60%HR).

Los tratamientos de lana con hidrolizados proteicos (HC y HQ) o con sus homólogos cuaternizados (HCC e HQC) se realizaron según las siguientes vías:

1º) La lana se sometió al tratamiento reductor y después al tratamiento con HC, HCC, HQ e HQC.

2º) La lana se sometió al tratamiento reductor en presencia de HCC e HQC.

1º) Muestras de cinta de lana reducida se trataron con los hidrolizados proteicos en las siguientes condiciones: 1% s.p.b. de producto activo, Rb=1/40, pH=7.6 (tampón fosfatos 0.125M), durante 1h siendo la temperatura de 25°C en los hidrolizados de queratina y de 50°C en hidrolizados de colágeno. Los tratamientos se denominan "TGA+HC", "TGA+HCC", "TGA+HQ" y "TGA+HQC".

2º) El tratamiento se llevó a cabo en solución acuosa de TGA 2.5% s.p.b. tamponada a pH 7.6 (tampón fosfato 0.125M) en un baño termostático a 25°C, durante 1h y con una relación de baño 1/40 para cinta y 1/30 para tejido. La concentración de proteína cuaternizada en ambos casos fue 1% s.p.b. Los tratamientos se denominan "TGA/HCC" y "TGA/HQC".

2.2. Determinación de las propiedades físico-mecánicas

La longitud y la barba de las fibras de lana se determinó en un Almeter de acuerdo con la norma BS 3183.

Las medidas de carga-elongación de una fibra individual de lana se realizaron en un dinamómetro Instron. La elongación máxima y la tensión de ruptura se determinaron a partir de dichas curvas de acuerdo con la norma BS 3411.

El diámetro de las fibras se determinó en un lanómetro de acuerdo con la norma IWTO 28/82.

Las curvas correspondientes a la fuerza de elongación de las cintas de lana fueron obtenidas en un dinamómetro Instron y la tribocidad y el alargamiento isocárrico fueron calculados a partir de dichas curvas.

La resistencia a la tracción de los tejidos de punto de lana se determinó en un dinamómetro Instron de acuerdo con la norma ASTM D1682-64.

La rigidez del tejido se determinó en un medidor de rigidez de acuerdo con la norma ASTM D1388-64.

La permeabilidad al aire de los tejidos se determinó con un rotámetro de acuerdo con la norma BS 3217.

La compresibilidad de los tejidos se determinó a partir de los espesores de los mismos a dos presiones diferentes (5 y 50 Kg/cm²) de acuerdo con la norma ASTM D1777-64.

La propensión al pilling de los tejidos se determinó en un Atlas Random Pilling Tester de acuerdo con el método ASTM D3512-82.

El tiempo medio de descarga electroestática se determinó en un Static Voltmeter. En la actualidad este equipo no está en ninguna norma de ensayo textil sin embargo, dada nuestra experiencia en fibras naturales, hemos establecido una escala de interpretación de los resultados, que mostramos a continuación: TDE excelente=0-3 segundos, TDE bueno=4-6 segundos, TDE moderado=7-9 segundos y TDE malo=mayor de 9 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Anteriormente, como una primera parte de este trabajo, se han publicado los resultados de reducción, los valores de adsorción de los diferentes hidrolizados proteicos y la modificación de las propiedades químicas sufridas por la lana debido a estos tratamientos¹⁾. En este trabajo se muestran las modificaciones físico-mecánicas sufridas por la lana debido a estos mismos tratamientos.

La tabla 1 nos muestra que a causa del tratamiento con TGA la longitud de las fibras (H y B) disminuye ligeramente y que, este parámetro empeora tanto con el postratamiento con el medio tamponado de fosfatos (TGA+B(50) y TGA+B(25)) como en el postratamiento con los diferentes hidrolizados proteicos. Sin embargo las fibras sometidas al tratamiento con TGA en presencia de hidrolizado colagénico cuaternizado presenta valores de H y B similares al de lana de partida y se corresponde con un coeficiente de variación incluso menor que el de la lana de partida. Este efecto no se aprecia en el tratamiento con TGA/HQC.

Se determinó también el comportamiento elástico de las fibras de lana sometidas a los diferentes tratamientos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

En el caso de fibras de lana sometidas al pretratamiento reductor (Tabla 2) se observa una disminución de la tenacidad, que puede ser debida a la ruptura de enlaces disulfuro, que fue del 20%, en este tratamiento. La tenacidad de las fibras reducidas aumenta considerablemente en los tratamientos con proteína colagénica superando la

tenacidad de las fibras sin tratar, en cambio en todos los tratamientos con proteína queratínica la tenacidad es menor que la de la lana sin tratar.

Con respecto al alargamiento se produce una disminución apreciable debido al tratamiento reductor que no mejora significativamente por tratamiento posterior con hidrolizados proteicos. El alargamiento mejora, sin embargo, cuando el tratamiento reductor se produce en presencia de los hidrolizados cuaternizados. Lo que significa en estos casos un mejor comportamiento elástico de las fibras.

En el caso concreto del tratamiento con TGA en presencia de hidrolizado colagénico cuaternizado (TGA/HCC), se produce un aumento de la tenacidad y elasticidad de las fibras junto con un mantenimiento de la longitud de las mismas. Debido a esto cabría esperar una mejora global en el comportamiento de estas fibras, respecto a las tratadas solo con TGA, en el proceso de hilado posterior reduciéndose la pérdida de material por ruptura de las fibras.

Se estudió también el comportamiento friccional de cinta de lana sometida a los diferentes tratamientos reductores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3

Cuanto mayor es la tribocidad de una cinta mayor es la energía necesaria para su estiraje. En cuanto al alargamiento isocárrico, se ha determinado experimentalmente que un incremento de su valor provoca un mejor comportamiento en el estiraje.

TABLA 1

Valores de altura (H), coeficiente de variación (CV_H) y barba (B) de fibras de lana tratadas con TGA y postratadas con los diferentes hidrolizados proteicos o tratada con TGA en presencia de los hidrolizados proteicos cuaternizados

Tratamiento	H(mm)	CV _H (%)	B (mm)
NT	51.4	56.1	67.6
B(TGA)	47.2	54.3	66.8
TGA	45.3	67.8	66.1
TGA+B(50)	38.7	71.3	50.3
TGA+HC	27.0	86.3	47.1
TGA+HCC	30.5	83.9	52.0
TGA/HCC	50.3	50.26	67.4
TGA+B(25)	38.7	72.3	60.4
TGA+HQC	39.5	71.9	59.9
TGA/HQC	45.8	65.4	65.7

TABLA 2

Valores de R, A, D y sus correspondientes coeficientes de variación CV y de T e ΔT de lana sin tratar y de lana tratada con TGA y posteriormente con los diferentes hidrolizados proteicos o tratada con TGA en presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados y de las tratadas con el medio de tratamiento.

Tratamiento	R (gf)	CV (%)	A (%)	CV (%)	D (μm)	CV (%)	T (%)	ΔT (%)
NT	4.62	35.2	42.4	25.3	19.5	21.5	11.85	---
B(TGA)	4.58	35.3	41.3	26.0	19.2	20.8	12.05	1.7
TGA	4.32	35.4	28.9	62.5	18.9	19.0	10.48	-11.4
TGA+B(50)	4.28	34.6	29.4	60.3	19.0	19.8	11.57	-2.4
TGA+HC	5.25	34.7	34.6	42.5	19.0	18.1	14.9	19.7
TGA+HCC	5.05	38.6	32.8	50.5	18.7	24.0	14.03	18.4
TGA/HCC	4.54	40.3	48.8	35.8	18.8	16.5	12.61	6.4
TGA+B(25)	4.36	35.8	29.1	61.0	19.1	18.8	11.47	-3.2
TGA+HQ	3.78	37.3	29.9	56.0	18.8	21.4	10.50	-11.4
TGA+HQC	3.68	34.5	32.3	61.0	18.2	20.6	10.82	-8.7
TGA/HQC	4.52	41.6	47.3	36.3	20.0	15.3	11.02	-7.0

TABLA 3

Valores de tribocidad, alargamiento correspondiente a la tribocarga máxima y al alargamiento isocárrico (A.I.) de cinta de lana tratada con TGA y posteriormente con los diferentes hidrolizados proteicos o con TGA en presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados y de las tratadas con el medio tratamiento.

Tratamiento	Tribocidad (Kg _t /ktex)	Alargamiento (Fmas) (%)	A.I. (%)
NT	0.167	27.5	22.9
NT+B(TGA)	0.247	27.5	22.5
TGA	0.314	37.5	26.6
TGA+B(50)	1.234	28.7	22.7
TGA+HC	0.823	31.9	25.7
TGA+HCC	0.945	35.0	24.9
TGA/HCC	0.262	23.7	22.3
TGA+B(25)	0.879	27.6	23.4
TGA+HQ	0.560	26.2	25.1
TGA+HQC	0.556	25.0	24.5
TGA/HQC	0.291	32.5	29.5

El tratamiento con TGA causa a la cinta de lana un incremento de tribocidad que es más considerable en las muestras de cinta postratadas con los hidrolizados proteicos, aunque dichos valores son menores a los obtenidos con las muestras sometidas a los correspondientes tratamientos en blanco. La presencia de hidrolizado proteico cuaternizado durante el tratamiento de la cinta con TGA causa una ligera mejora de la tribocidad en relación al tratamiento con TGA. La tribocidad se ve influida por la temperatura del tratamiento.

De los resultados obtenidos observamos que el tratamiento con TGA en presencia de HQC (TGA/HQC) presenta un valor de tribocidad menor y de alargamiento isocárrico mayor que la tratada solo con TGA, por lo que cabría esperar una mejora de comportamiento en posteriores procesos de estirado. En el caso de la cinta tratada con TGA en presencia de HCC (TGA/HCC) se produce una mejora de la tribocidad pero el alargamiento isocárrico empeora respecto a la muestra tratada con TGA por lo que no podemos predecir su comportamiento en posteriores procesos de estirado.

Sobre tejido de punto se llevaron a cabo solamente los tratamientos con hidrolizados proteicos cuaternizados, pues son, como se ha visto hasta ahora, los que rinden resultados más

positivos. Como método de aplicación se eligió aquel en el que los hidrolizados cuaternizados se añaden al baño de tratamiento del reactivo químico, pues se observan también resultados más positivos que cuando se somete la lana a un tratamiento posterior con los citados hidrolizados.

Se determinaron los parámetros estructurales que reflejan de forma aproximada lo que puede denominarse "calidad" del tejido⁹⁾, si bien este parámetro es muy subjetivo pues depende del uso que se vaya a hacer del tejido.

La determinación de los parámetros que se describen a continuación permiten caracterizar un tejido de forma simple para su utilización general.

En la siguiente tabla se muestran los valores de resistencia del tejido a la tracción en las dos direcciones (columnas y pasadas) así como el correspondiente porcentaje de alargamiento correspondiente a la tracción máxima, que corresponde a la de ruptura y de compresibilidad.

TABLA 4

Valores de resistencia a la tracción (RT) y alargamiento (A) en las dos direcciones del tejido de punto y de compresibilidad (C).

Tratamiento	Columnas		Pasadas		C (%)
	A(%)	RT(Kg _t)	A(%)	RT(Kg _t)	
NT	35.9	23.2	66.2	17.5	47.44
NT+HCC	40.2	25.1	63.6	19.3	48.02
NT+HQC	39.4	26.7	65.4	19.1	47.18
TGA	39.5	24.1	65.4	17.3	46.79
TGA/HCC	41.4	23.9	75.7	20.6	47.07
TGA/HQC	44.2	24.3	71.9	18.8	46.68

Observamos un incremento en el porcentaje de alargamiento de las muestras tratadas con TGA e hidrolizado proteico cuaternizado, en las dos direcciones del tejido, respecto a la lana sin tratar o reducida. Sin embargo no se observan diferencias en la resistencia ni en la compresibilidad del tejido entre las diferentes muestras.

Se determinaron también los parámetros funcionales de las diferentes muestras. Estos parámetros afectan más que a la calidad del tejido a lo que podría denominarse "confort"⁹⁾. Estas propiedades son función de la estructura del tejido, pero se ven muy afectadas por los procesos de acabado a los que es sometido éste.

En la siguiente tabla se muestran los valores de rigidez a la curvatura, permeabilidad al aire, grado de pilling y tiempo de descarga electrostática.

TABLA 5

Valores de rigidez a la curvatura (RC), permeabilidad al aire (PA), grado de pilling (GP) y tiempo de descarga electrostática (TDE) de la muestra de tejido de punto no tratado y de las muestras tratadas.

Tratamiento	RC (mg*cm)	PA (cm/s)	GP	TDE (s)
NT	7.1	4.5	1.5	20
NT+HCC	8.1	4.3	2	12
NT+HQC	8.0	4,5	2	10
TGA	6.5	3.6	4.5	9
TGA/HCC	6.7	3.6	5	3
TGA/HQC	6.0	3.5	5	3

Se observa una disminución en la rigidez a la curvatura de la muestra tratada con TGA que no se modifica por la presencia de los hidrolizados proteicos en los baños de tratamiento. Esto mismo ocurre con la permeabilidad al aire que también disminuye.

El pilling o formación de bolitas, es un fenómeno físico que se caracteriza por la formación de bolitas en la superficie de los tejidos. El proceso general de formación de bolitas o pills consiste en la aparición de fibras sueltas en la superficie del tejido, seguido por enrollamiento de las mismas. Por ello, tanto las características físicas de la fibra como las del hilo y del tejido influyen de forma importante en este fenómeno¹⁰⁾.

Observamos que los tratamientos con TGA tanto en ausencia como en presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados presentan una mejora muy importante en el grado de pilling, llegándose en las muestras tratadas con TGA en presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados a un comportamiento óptimo.

En cuanto al tiempo de descarga electrostática sufre una modificación importante alcanzando valores muy buenos para las muestras reducidas en presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados. Este efecto puede ser atribuido al aumento de las cargas iónicas en la superficie del tejido. Por otra parte el comportamiento de descarga electrostática influye de forma decisiva en la propensión al pilling de las diferentes muestras.

La mejora del grado de pilling y del tiempo de descarga electrostática de estos tejidos contribuyen a una mejora del aspecto estético de los mismos en el artículo final.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados descritos anteriormente podríamos concluir que:

4.1. El postratamiento de lana reducida con hidrolizados proteicos no modifica favorablemente sus propiedades físico-mecánicas.

4.2. La presencia de hidrolizados proteicos cuaternizados en el baño de tratamiento provoca la mejora de algunas de estas propiedades. Mientras la mejora de las propiedades de las fibras es importante en el caso del HCC para la cinta la mejora es más importante para el HQC. Cuando los tratamientos se llevan a cabo sobre tejido la mejora es importante en ambos casos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Sra. D.Filgueira, a la Srta.M.Escusa y a la Srta. I.Muñoz su colaboración en el trabajo experimental y a la DGICYT por la financiación al Proyecto PB93/0026.

6. BIBLIOGRAFIA

1. N. Gómez, A.Naik, M.R.Juliá and P.Erra; Boletín INTEXTER, 107, 49, (1995).

2. J.A.Maclaren and B.Milligan; "The Chemical Reactivity of Wool Fibre" ; Wool Science, 32 (1981).
3. W.G.Crewther y A.E.Brown; J.Soc.Dyers and Col., 81, 156, (1965).
4. M.Harris y A.E.Brown; "Symposium on fibrous protein", Soc. Dyers and Colourist, Bradford, 203, (1946).
5. M.Harris, L.R.Mizell y L.Fourt; Ind.Eng.Chem., 34, 833, (1942).
6. K.Meinicke; Fette Seifen Anstrichmittel, 62, 107, (1960).
7. W.Tiedemann; Text.J.Aust., 56, 6, (1981).
8. R.Jerke, E.Finnimore, J.Kopecky,J.M.Dittrich y H.Höker; 31 Arbeitstatung des Deutsches Wollforschungs-institut, Schriftenreihe, 201, 49, (1987).
9. F.López-Amo, A.Naik, J.Pons y R.Esteban; "Caracterización decimal de la calidad de los tejidos" (publicación INTEXTER).
10. F.Leclercq; "Le boulochage des articles textiles", Cap.II, pg.23, CENTEXBEL, (1976).

Trabajo recibido en: 1996.04.01.

Aceptado en: 1996.05.10.