

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

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

### 3.3.2. — *Aplicaciones prácticas.*

Las propiedades de auto-desarrugabilidad de los tejidos, son a menudo confundidas con las del secado rápido bajo el término de «wash-and-wear» porque son dos grupos de cualidades que se intentan comunicar a los tejidos de fibras celulósicas, para permitirles hacer la competencia a los artículos de fibras sintéticas. De hecho, son propiedades cuyas causas son diferentes pero que a menudo se consiguen como consecuencia de la naturaleza de los tratamientos efectuados a los tejidos; en realidad, las propiedades de secado rápido son más bien y en cierto modo, una propina como consecuencia de un tratamiento de auto-desarrugabilidad, por el hecho de que éste disminuye la capacidad de fijación de agua por parte de la materia textil. Se trata de una ventaja suplementaria, ya que suprime la necesidad de esperar durante largo tiempo el secado del artículo una vez lavado, lo que es atributo de los artículos de fibras sintéticas. Ahora bien, la lana —autodesarrugable— no posee esta ventaja, lo que prueba que las dos propiedades pueden ser consideradas separadamente.

Hemos visto que para obtener una buena auto-desarrugabilidad, convenía acercar la estructura del algodón a la de la lana. Pero esta fibra no es la única que goza de esta propiedad, ya que las fibras sintéticas clásicas la poseen en alto grado. Sin embargo, su estructura no puede parecerse a la de la lana, principalmente desde el punto de vista de la organización fibrilar. Esta estructura se parecería más bien a la de la seda, y puede describirse por medio de las *fibrillas festoneadas*. Estas fibrillas pueden dividirse en fascículos más pequeños que pasen de fibrilla en fibrilla y establecen así una especie de retículo o red. Las franjas de las fibrillas están dotadas de una gran deformabilidad reversible y ejercen el mismo papel que los cementos interfibrilares de las células corticales de la lana.

En definitiva, las fibrillas estarían unidas entre sí por medio de puentes elásticos.

Como resulta difícil, sino imposible, modificar la forma y la estructura de las macromoléculas de celulosa aplicada para conferir la auto-desarrugabilidad, se pueden aplicar dos métodos que están basados en los dos principios siguientes:

— el primero consiste en incorporar a la estructura de las fibras una especie de cemento de propiedades preferentemente elastoméricas, y que aporta sus propiedades intrínsecas. Todos los tratamientos con resinas responden a este principio, siendo los más conocidos los que tienen como base el uso de resinas de urea-formol o melamina-formol.

---

\* Cursillo celebrado en la E. T. S. de Ingenieros Industriales de Tarrasa del 1 al 5 de Marzo de 1965.

— el segundo consiste en soldar las macromoléculas entre sí, en ciertos puntos, siendo ideal realizar esta reacción sobre todo entre las macromoléculas que recubren las superficies de las fibrillas, creando, por así decirlo, franjas de fibrillas. En este caso se trata de múltiples reacciones de *pontaje* o reticulación.

### 3.3.2.1. — *Tratamientos con resinas.*

Han sido llevados a cabo trabajos de investigación extremadamente numerosos y variados sobre los procedimientos de aplicación de diferentes resinas en las fibras textiles. Así, entre 1954 y 1961, han aparecido unas 400 referencias en la literatura occidental, lo que es mucho, ya que en 1954 el fenómeno era bien conocido.

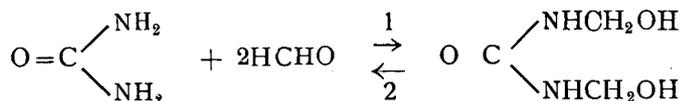
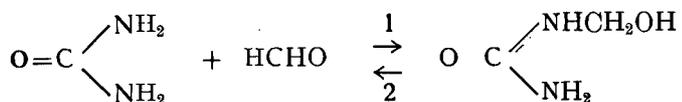
El principio clásico consiste en incorporar soluciones de un pre-polímero entre las fibras de un tejido, cuyo grado de polimerización es lo suficientemente pequeño para que los oligómeros puedan difundirse en los espacios microporosos de las fibras, e incluso entre las macromoléculas de celulosa en las zonas de débil grado de orden lateral (zonas amorfas). A continuación, un tratamiento térmico, activado eventualmente por un catalizador polimeriza *in situ* el prepolímero y después de los tratamientos de acabado apropiados (lavado, exprimido) el tejido debe presentar las cualidades de auto-desarrugabilidad requeridas, que se evalúan midiendo el ángulo de permanencia de un pliegue a 180° impuesto al tejido. Cuanto mayor es el ángulo de permanencia, mayores son las cualidades de autodesarrugabilidad.

Una variante de este principio reside en la aplicación de las nuevas reacciones de polimerización por injerto. En este caso, se inicia en la estructura del polímero, antes de la adición del monómero o del prepolímero, o bien en el momento en que se ha hecho esta adición, zonas susceptibles de reaccionar (centros activos), a partir de las cuales tendrá lugar la reacción de polimerización propiamente dicha y se continuará por medio de una reacción en cadena. Como estos procedimientos no son específicamente aplicados para conseguir solamente la auto-desarrugabilidad, los estudiaremos separadamente en el siguiente capítulo.

En los procedimientos clásicos, todas las resinas utilizadas son prácticamente derivadas de la poliadición del formaldehído (o a veces dialdehídos) con cuerpos que poseen funciones aminas: urea, tiourea, melamina, etc. Una excelente puesta a punto de estos procedimientos puede encontrarse en un artículo reciente (ver A. R. SMITH-J. Soc. Dyers and Col. 77. (Septiembre 1961) 416).

#### a) *Con la urea:*

Los productos primarios de la reacción entre una molécula de urea y el formaldehído son la monometilol-urea (I) y la dimetilolurea (II):

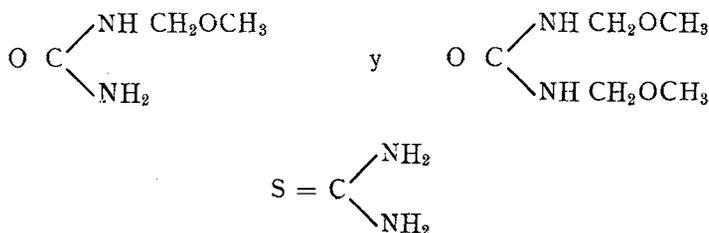


Las dos reacciones son reversibles, y catalizadas en un sentido (2) por los ácidos y en el otro (1) por las bases. La reacción (1) es aproximadamente 3 veces más rápida que la reacción (2), de modo que en la solución final existen simultáneamente todos los componentes.

Cuando las soluciones envejecen se presentan reacciones de poli-condensación, primero lineales y después tridimensionales.

Tal solución, puesta en contacto con la celulosa, da lugar a la formación de un complejo cuya estructura es todavía discutida. Los grupos hidroxilo situados en la superficie de las fibrillas o accesibles de las zonas amorfas serían susceptibles de reaccionar con los grupos metilol terminales del polímero, produciendo de esta forma sustituciones, es decir, puentes. Pero lo esencial parece ser que es la formación final de un polímero bi o tridimensional que llena los espacios microporosos de la estructura de la fibra.

Como los precondensados de urea-formol son inestables en solución acuosa, deben ser estabilizados transformándolos en sus derivados metilados:



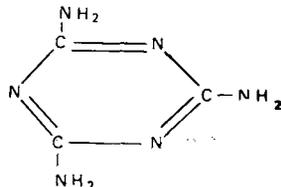
b) *Con la tiourea:*

Los productos de adición con el formol son muy comparables. Se forman por reacción en medio neutro o alcalino. Sirvieron inicialmente para preparar materias de moldeo, después han sido aplicados al Nylon para aumentar la temperatura de fusión y disminuir así la inflamabilidad del material.

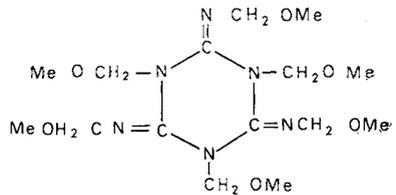
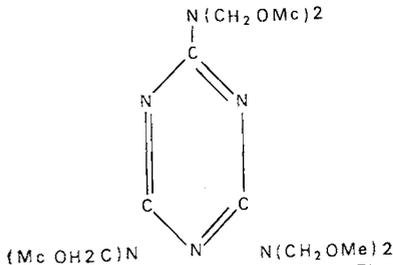
La inestabilidad de las resinas producidas limita su empleo.

c) *Con la melamina:*

La melamina tiene como fórmula



Las tres funciones amina pueden dar derivados metilol con el formol formando el exametilol melamina. Como con la urea, los productos son estabilizados por metilación ulterior. Estos derivados se obtienen en medio fuertemente alcalino, lo que favorece la isomerización de la melamina en esomelamina, pudiendo existir el exderivado en las dos formas isómeras:



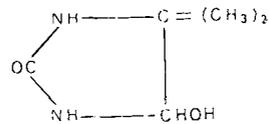
Las resinas melamina-formol son más resistentes a la hidrólisis ácida que las de urea-formol. Son a menudo preferidas. Han sido también aplicadas a la lana, para aumentar la estabilidad dimensional de los tejidos de punto y para disminuir el fieltro. En el caso de la lana, son aplicadas en forma de policondensados por envejecimiento de los pre-polímeros en medio ácido (pH 1,3 a 3,0) en presencia de los ácidos clorhídrico, fórmico, acético, láctico o glicólico («coloides ácidos»). Esta aplicación ha sido también ensayada en forma de coloides ácidos, en los tejidos celulósicos.

d) *Con otros derivados aminados:*

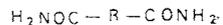
Además de los derivados cíclicos de la urea, existen otras materias que reaccionan con el formol.

Citemos los siguientes:

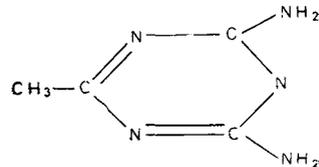
— dimetilhidantoina:



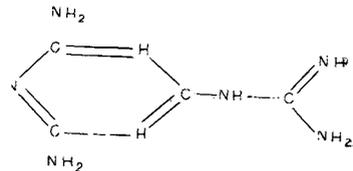
— diamidas de diácidos:



— acetoguanamina:



— guanil melamina:



Han sido efectuados numerosos trabajos de investigación para, por una parte, perfeccionar las formas de aplicación, y por otra, elucidar el mecanismo de la auto-desarrugabilidad. Respecto a esto último, ha existido una controversia para saber si esta propiedad es consecuencia del polímero extraño depositado en los microporos, o al contrario, es el resultado de un puenteo o reticulación in-

termoleculan. En otros términos, se trataba de saber si la resina presente era benéfica o no, o si un simple ponteado sería suficiente por sí sólo, para establecer las propiedades de recuperación elástica retardada. Se han hecho muchos trabajos para intentar *localizar* la resina presente: tintura selectiva de ésta y examen de cortes de fibras al microscopio; autoradiografía de cortes de fibras tratadas con resinas «marcadas» con  $C^{14}$  o con tritium; estudios en el microscopio electrónico.

Estos resultados han proporcionado dos progresos. Primeramente, han determinado los estudios relativos a los procedimientos de ponteado no polimerizante, y no dando lugar a un fenómeno tan molesto como es la fijación de cloro a partir de los baños de blanqueo a base de hipoclorito (retención de claro). A continuación, han permitido establecer la influencia del agua en el mecanismo de retención de la arruga.

En efecto, la auto-desarrugabilidad no se presenta del mismo modo cuando el pliegue está marcado sobre el tejido seco o sobre el tejido mojado. Bastantes tratamientos son eficaces cuando el tejido está seco, es decir, que se puede arrugar el tejido en estas condiciones, desapareciendo los pliegues por sí mismo; pero si se arruga el tejido húmedo, estos pliegues o arrugas no desaparecen por sí mismos cuando el tejido arrugado se seque (mientras que con el Nylon, un tejido arrugado húmedo permanece arrugado una vez seco, pero se desarruga por la simple acción del calor del cuerpo humano y del vapor de agua de la exudación cutánea.)

Desde el punto de vista técnico se han conseguido grandes mejoras en su aplicación práctica.

La estructura textil de los artículos a tratar tiene mucha importancia, principalmente en lo que se refiere a la pérdida de resistencia que a menudo se deriva del tratamiento y que constituye el principal obstáculo de la mayor parte de los tratamientos con resinas. Actualmente se han hecho pruebas para aplicar los tratamientos a los hilos (en lugar de tejido o tricot). La idea es particularmente seductora, ya que se trata de conferir una buena estabilidad dimensional a los artículos tejidos o tricotados, puesto que la variación de forma que acompaña al primer lavado de los tejidos (o tricots) de algodón, lino o viscosa, es consecuencia, fundamentalmente, de las deformaciones permanentes sufridas por las fibras que forman los hilos en los procesos de hilatura y tisaje. Por el momento, no parece que esta aplicación haya tenido mucho éxito.

Se ha pensado también en combinar el tratamiento previo con una des cristalinización de la celulosa, principalmente aplicando, antes del tratamiento, una mercerización, o al menos una caustificación a los tejidos de algodón e incluso de lino (procedimiento Tootal). Este procedimiento de premercerización ha dado buenos resultados, principalmente en lo que se refiere a la auto-desarrugabilidad en húmedo de los tejidos de rayon viscosa. Se ha intentado también, pero con menor éxito, mercerizar los tejidos después del tratamiento con resinas.

Más adelante veremos que estas técnicas han sido aplicadas con gran éxito a los procedimientos de ponteado.

Han sido conseguidos otros progresos incorporando a los baños de resina diferentes agentes suavizantes o plastificantes; cauchos naturales o sintéticos; polietileno (ya propuesto antes de 1940); resinas aminadas altamente polimerizadas; siliconas; alcohol polivinílicos; acetato de polivinilo. Tales compuestos disminuyen en general la pérdida de resistencia mecánica debida al tratamiento, pero tienen el inconveniente de modificar el tacto de los tejidos en un sentido desfavorable. También tienen el inconveniente de provocar un ensuciamiento más rápido de los tejidos, es decir, que si el tejido se lava más fácilmente, se ensucia también con más facilidad. Uno de los productos más recomendados para

reducir la pérdida de resistencia mecánica de los artículos tratados es una emulsión de polietileno, aplicada antes o después del tratamiento.

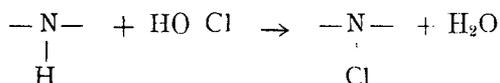
Una exposición de todos estos aditivos ha sido hecha por MARSH (Tex. Manuf. 86, 449, 1960). Los catalizadores de la polimerización tienen también gran importancia, puesto que, en realidad, regulan las propiedades del polímero incluido, y que pueden ser, por sí mismo, causas de degradación química (por hidrólisis ácida) de la celulosa. Los ácidos orgánicos primeramente utilizados provocaban una reversión ulterior de la resina. Fueron sustituidos por las sales amónicas (principalmente el fosfato diamónico). Ultimamente los catalizadores más empleados son las sales metálicas con reacción ácida en el agua; cloruro de magnesio, nitrato de zinc. Para el estudio teórico de la acción de estos catalizadores, véase N. GOTZ, W. RUTTIGER, W. RUMENS, R. ZEIDLER, Teintex, 29 (Marzo 1964) n.º 3, p. 153.

### 3.3.2.2. — Agentes de ponteo nitrogenados.

El estudio teórico de la eficacia de las resinas de apresto ha dirigido la atención al fenómeno de la retención de cloro y al hecho de que el polímero engendrado «in situ» no parece ejercer la mejor misión en la eficacia de los tratamientos.

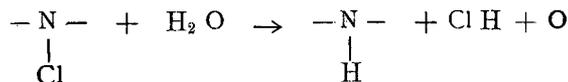
Pronto se reconoció que la causa de la retención de cloro era debida a la presencia en la estructura del polímero de funciones NH residuales, que no habían tomado parte en la polimerización o que aparecían como consecuencia de la reversión parcial del polímero en medio ácido.

Tales funciones reaccionan con las soluciones acuosas de hipoclorito sódico, muy empleado para completar el blanqueo, formando cloraminas:



Esta reacción es reversible. A baja temperatura, por ejemplo, durante el secado al aire libre antes del planchado, el agua actúa sobre las cloraminas formando ácido hipocloroso naciente, susceptible, por una parte, de acelerar la reversión de la resina y, por otra, de degradar la celulosa.

A temperatura más elevadas, en el planchado, la reacción de las cloraminas con el agua es diferente, y más nociva todavía:



formándose ácido clorhídrico y oxígeno nacientes.

En el caso de las resinas urea-formol, el tejido pierde su resistencia; en el de las resinas melamina-formol, se produce un elevado oscurecimiento de la resina, pero no hay desprendimiento de HCl. En todos los casos se presenta un detrimento del artículo tratado.

Para paliar estos inconvenientes, se ha propuesto reemplazar los derivados metilol de la urea o de la melamina, por los de la urea sustituida, es decir, por cuerpos tales como:

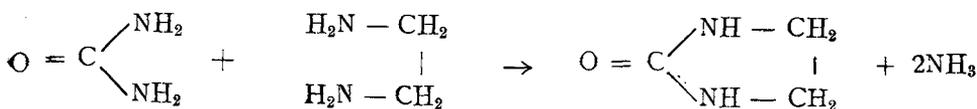


a) *Agentes de puenteo a partir de ureas cíclicas:*

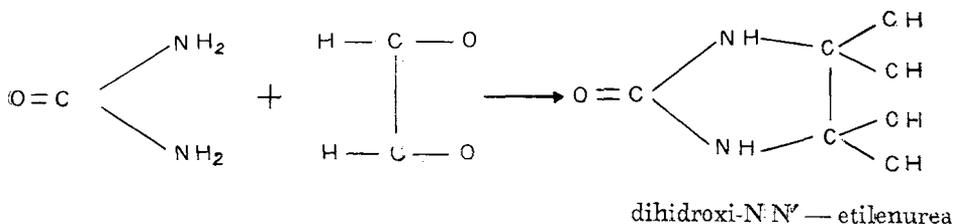
Las mono y dialcoholureas, de la fórmula (1), parece ser que no dan ningún producto de adición con el formaldehído. Todos los derivados estudiados corresponden al tipo (2).

Los productos comerciales más adecuados, y los mejores conocidos, son los derivados metilol de la etilenurea (dimetiloletilenurea, abreviadamente: DMEU) y las triazonas.

**DMEU:** La etilenurea se obtiene haciendo reaccionar la urea con la etilendiamina (1):

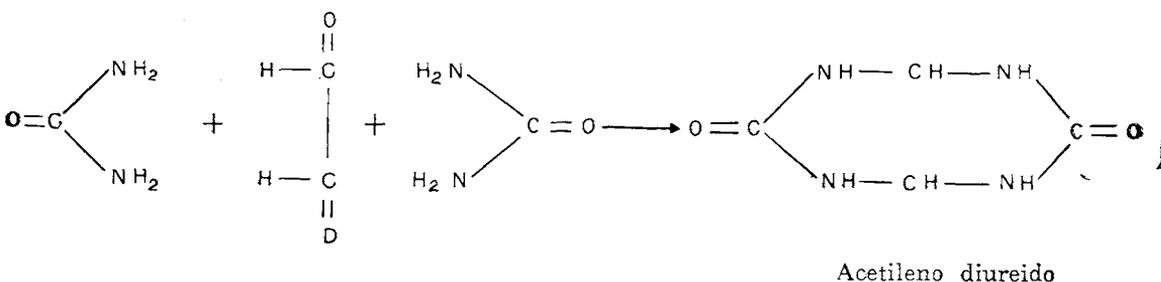


Si se sustituye el glioxal por la etilendiamina, el dialdehído reacciona del mismo modo que el formaldehído, molécula a molécula (2).



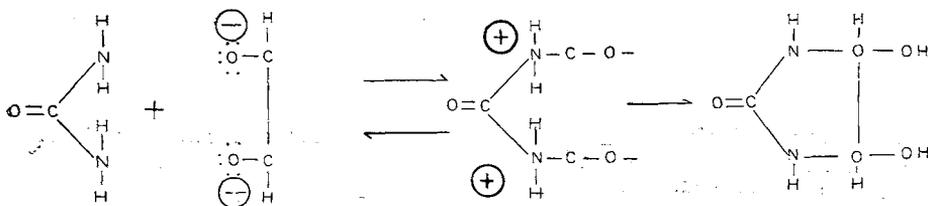
La DMEU y la dihidroxi-DMEU se utilizan corrientemente en el puenteo de la celulosa, en presencia de catalizadores a base de sales metálicas de reacción ácida (Mg Cl<sub>2</sub>; Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; etc.).

La tautomería de la dihidroxi-DMEU indica que puede existir un segundo de adición con la urea



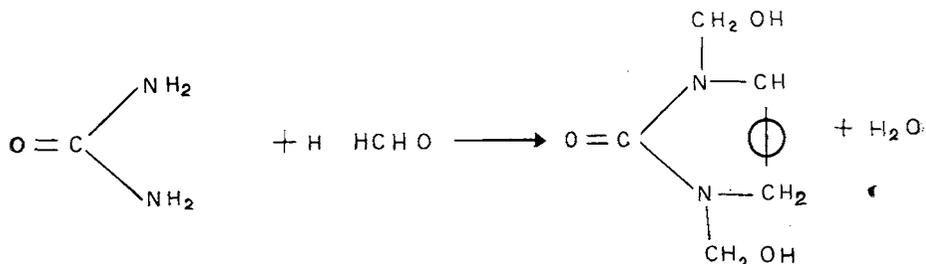
(1) También se puede obtener haciendo reaccionar la urea con el óxido de etileno o el etilenglicol, e incluso el carbonato amónico con estos productos.

(2) En la reacción de adición interviene la forma polar del dialdehído (como en el caso del formaldehído)



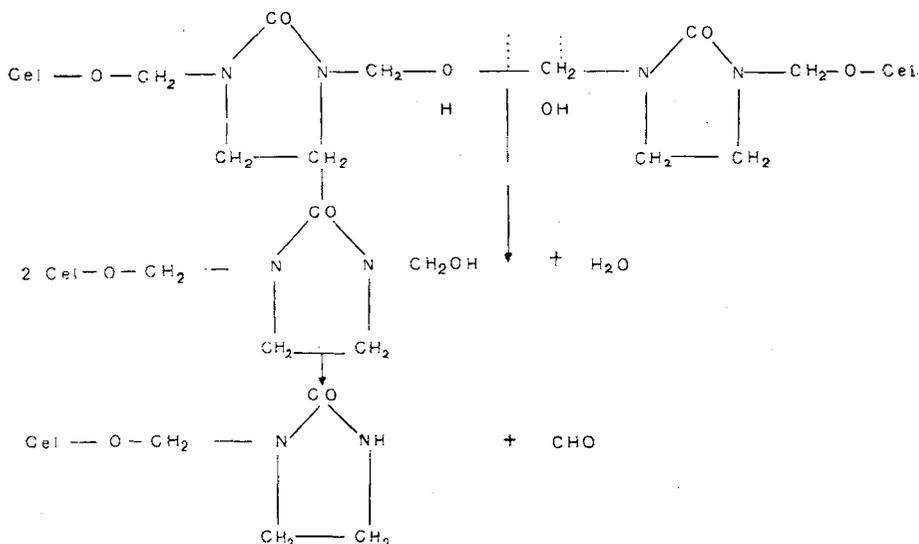
El acetileno diureido forma un derivado tetrametilol por acción del formaldehído, y que por tanto no contiene ningún grupo NH libre, pero desgraciadamente, este tetraderivado es inestable y se descompone parcialmente liberando formol, en los tratamientos de aplicación a los tejidos, en cuyo caso se puede presentar una retención de cloro.

Otro derivado aparente de la DMEU es el tetraderivado metilol de la misma urea, llamado *urona*. De hecho, la existencia de tal derivado ha sido puesta en duda.



Los tratamientos a base de DMEU y dihidroxi-DMEU son conocidos desde hace tiempo (desde 1948) y han suscitado numerosos trabajos. Actualmente se admite como casi seguro que su aplicación a las fibras celulósicas da lugar a puentes intermacromoleculares (y no a simples sustituciones). Su reacción con el alcohol polivinílico provoca la insolubilización de este cuerpo.

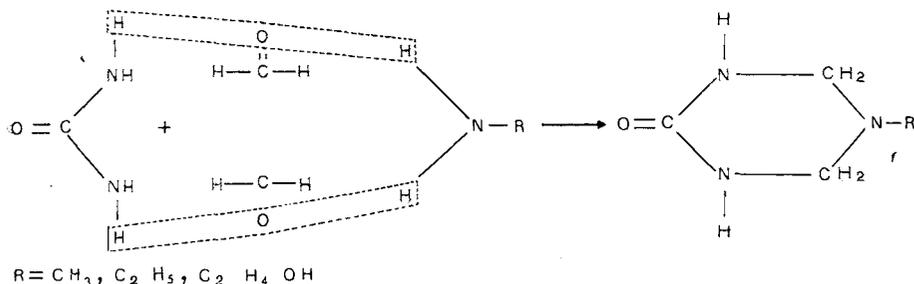
No obstante, los tejidos tratados presentan algunos defectos. Principalmente, a lo largo de un almacenado prolongado, o bajo condiciones de lavado drásticos, puede haber reversión de los puentes con liberación de formaldehído y producción de NH libres:



Para evitar este fenómeno de reversión, se ha recomendado conjugar el procedimiento DMEU con otros procedimientos clásicos como el de la exametilolmelamina, o el de las triazonas.

## Triazonas y triacinas.

Las triazonas son similares a la DMEU ya que su formación resulta de la reacción de la urea y del formol en presencia de una amina primaria (PAQUIN - 1949):

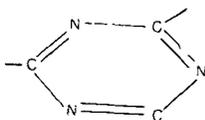


Las «triazonas» o más exactamente las triacinas, se usan corrientemente en el tratamiento de tejidos de algodón o de fibras celulósicas regeneradas. Se forma como siempre el derivado dimetilol, el cual puede reaccionar con la celulosa para realizar verdaderos puentes.

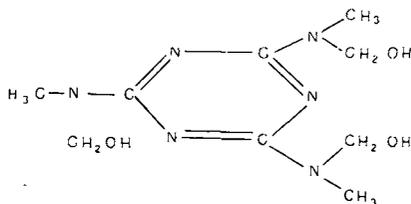
Tales puentes son teóricamente resistentes a los hipocloritos. Por otra parte, si bien una reacción incompleta ha podido dejar libres algunas funciones NH y presentarse cierta retención de cloro, la presencia de numerosos grupos de amina terciaria impide que el ácido clorhídrico formado en el planchado, según un esquema ya visto, ejerza efectos nocivos ya que este ácido queda fijado en forma de sal amónica.

Sin embargo, el éxito de las triazonas ha sido solamente moderado ya que también en el almacenado puede presentarse cierta reversión; la urea y el formaldehído reconstituídos pueden actuar nuevamente para dar ureas-formol con todos los entorpecimientos que ello implica. La amina regenerada puede engendrar olores desagradables.

Se puede indicar que hay una semejanza bastante grande entre las triazonas y las melaminas, ya que en las dos aparece el ciclo triacina:



Volveremos a encontrar este ciclo en otros productos reactivos respecto a la celulosa (principalmente los colorantes). Uno de los últimos productos de este tipo propuesto como agentes de puenteo, es la trimetil-*NN'N''*-melamina cuyo derivado trimetilol presenta un gran interés:



### 3.3.2.3. — Agentes de puenteo no nitrogenados.

De cualquier manera que se opere llega un momento en que un puenteo con una molécula que contiene nitrógeno se rompe y libera funciones NH libres, con todas las complicaciones que ello supone.

También, una vez reconocido que no era necesario que el agente de puenteo se polimerizase «in situ» se han orientado las investigaciones hacia moléculas bifuncionales susceptibles de reaccionar con las funciones alcohol de la celulosa, con la esperanza de que las dos funciones de la molécula reaccionarían con las funciones alcohol de la celulosa, con la esperanza de que las dos funciones de la molécula reaccionarían con las funciones alcohol de *cadena diferentes*.

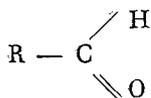
En ello estriba precisamente la definición de puenteo.

#### a) Aldehidos:

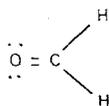
Una función química birreactiva se presenta, por así decirlo, en el doble enlace



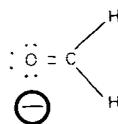
Este doble enlace existe también entre el carbono y el oxígeno de los aldehidos,



El formaldehido es el cuerpo más simple que posee esta función. La birreactividad de la molécula se presenta por el hecho de que puede existir bajo dos formas mesómeras, la una inactiva:



, que es la catónica y la otra activa

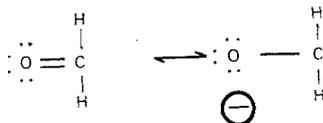


, la aldólica.

En estado natural, el formaldehido se presenta en diversos estados de polimerización o de hidratos que corresponden a la desactivación de la molécula por saturación de los dobletes electrónicos libres.

La molécula monómera aparece en ciertas condiciones. Es un gas incoloro que se condensa a 19°C.

Su fórmula química, CH<sub>2</sub>O, no dice nada de las enormes posibilidades reaccionales de este cuerpo. Para comprenderlas, es preciso tener en cuenta la existencia simultánea de dos estados mesómeros de distribución electrónica tales como I y II.

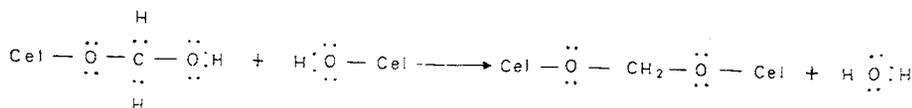
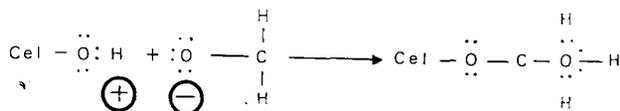


La proporción relativa de cada estructura varía según las condiciones de activación. La forma II es una forma polar, que corresponde a un estado excitado de la molécula por aportación de energía de activación (fotones, calor).

El formaldehído activado contiene una mayor proporción de la estructura II. Esta, como consecuencia de su estructura electrónica, puede actuar de diferentes formas:

- aceptora de protón, por el doblete electrónico libre del átomo de oxígeno. De esta forma, el formaldehído es fácilmente absorbido por los cuerpos que tienen un hidrógeno móvil. Este es el caso de la celulosa.
- ión anfótero, por el momento dipolar formado por la carga negativa del átomo de oxígeno y la carga positiva del átomo de carbono.

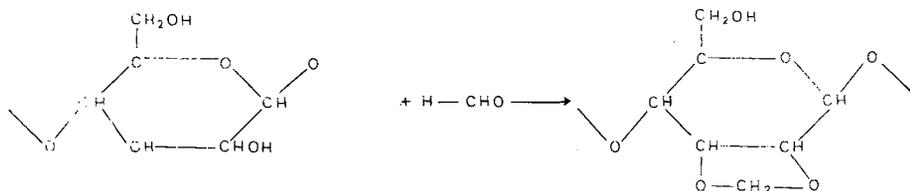
Debido a ello, el formaldehído ha sido el primer agente de puenteo experimental. Fué utilizado para el «sthénosage» de los rayones viscosa.



Las condiciones de reacción son muy enérgicas y, por ello, el tejido pierde una parte bastante importante de su resistencia. No obstante, se hace uso de esta reacción en campos diferentes al de las fibras celulósicas. Así en la fabricación de las fibras sintéticas de alcohol polivinílico (fabricadas a partir de fibras de acetato de polivinilo desacetiladas) se hace uso del formol y otros dialdehídos para conseguir su insolubilización.

Sin embargo, en este caso, es más exacto pensar que no se forman, o se forman muy pocos, puentes intermoleculares, sino que el aldehído reacciona más bien con las funciones -OH, vecinas de una misma cadena.

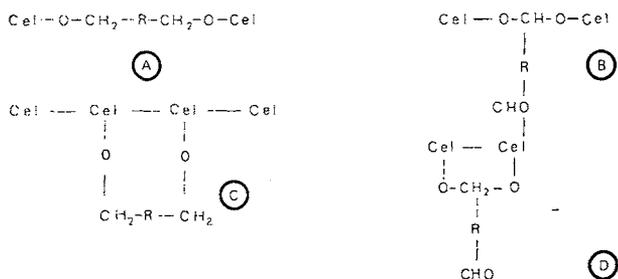
Por ello, en el caso de la celulosa, es de temer que no suceda así, y que la reacción de «sthénosage» no sea en definitiva más que una reacción de hidrofugación —o de insolubilización— (\*):



(\*) Sin embargo, se debe señalar que la aplicación del formaldehído a la celulosa en estado hinchado por mercerización, ha conducido a resultados bastante interesantes desde el punto de vista de la auto-desarrugabilidad.

El empleo de glioxal es también bastante antiguo, así como el de los dialdehidos que contienen una cadena metilénica más o menos larga. Se han conseguido ciertos resultados interesantes. Desgraciadamente, la bi-reactividad de las moléculas puede manifestarse de diferentes maneras y los resultados obtenidos son variables.

De hecho, en el caso de los dialdehidos se presentan moléculas tetrareactivas y se puede suponer, por ejemplo que, según las condiciones experimentales, un dialdehido tal como  $\text{OHC}-\text{R}-\text{CHO}$  podrá reaccionar según A, B, C, D:



Estos inconvenientes han conducido también a reemplazar los aldehidos por cuerpos semejantes.

(Continuará)