

Transformaciones estructurales de las fibras para conferirles nuevas propiedades *

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

I. — INTRODUCCION.

Durante milenios, el hombre ha dispuesto, para vestirse o para realizar diferentes trabajos, de una gama relativamente limitada de fibras textiles, de las que él hacía hilos y redes.

Según el uso al que estaban destinados, los artículos textiles eran elaborados a partir de un tipo de fibra determinado, reconocido por experiencia como el mejor entre todos los tipos en un lugar determinado. De esta forma se realizó una selección natural cuyo resultados se ha transmitido hasta nosotros.

Por diversas razones, el hombre se ingenió en imitar a la naturaleza y en inventar primeramente procedimientos para hacer hilables ciertas materias naturales en las que él había reconocido una naturaleza química idéntica a la de ciertas fibras. Así nacieron las fibras artificiales, que hicieron realidad a finales del siglo pasado los antiguos sueños de BACON y REAMUR. La validez de estas antiguas previsiones incitó a los investigadores a penetrar en la estructura íntima de las fibras naturales y a elucidar las relaciones que existen entre estructura y sus propiedades específicas.

No se trataba solamente de «poner en forma» de fibra una sustancia natural no fibrosa, sino de inventar nuevas materias, nuevas moléculas, que, puestas en forma de filamentos gozasen de propiedades textiles. Al final del primer cuarto del siglo XX, todos estos esfuerzos condujeron al nacimiento de las fibras sintéticas.

El hombre sabe construir, por síntesis total partiendo de los elementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc., estructuras macromoleculares con propiedades textiles, las cuales se manifiestan cuando la sustancia es estirada en un filamento finísimo.

Durante y después de la última guerra mundial, las fibras sintéticas tuvieron un desarrollo escandaloso. La gama siempre creciente de sustancias sintéticas textiles hubiese sido inquietante si no hubiesen aparecido nuevos imperativos que limitaron el número de materias efectivamente aplicadas. Por otra parte, los imperativos económicos, o simplemente tecnológicos que frenaban las posibilidades de puesta en marcha de sustancias teóricamente utilizables, las propiedades propias de cada una limitan naturalmente el campo de acción, que algunos creyeron que sería infinito. Como en el caso de las fibras naturales, pero en un tiempo considerablemente reducido, ha tenido lugar automáticamente una se-

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

lección, encontrando cada clase nueva de fibra, respecto a su uso, su gama de aplicaciones selectivas en función de sus cualidades... y sobre todo de sus defectos.

A esta revolución causada por las fibras químicas, pronto correspondería, por un reflejo de autodefensa, una evolución de las fibras tradicionales. Hasta este momento, sus defectos se paliaban fácilmente gracias a las enormes cualidades que cada una presentaba en su campo de aplicación propia. La competencia, poco elegante a veces, de las fibras químicas hizo sobresalir por encima de todo sus defectos, a los que convenía encontrar urgentemente un medio. El estudio de las causas de estos defectos, y sobre todo de las razones por las que otras fibras naturales o químicas no presentaban estos defectos, ha permitido idear tratamientos físicos o químicos que tienden a transformar, primeramente la estructura de los artículos, y a continuación la estructura de las mismas fibras, para hacer desaparecer el defecto.

Los progresos impresionantes de la máquina de síntesis han favorecido, pues, la creación de nuevas familias de fibras, derivadas de las fibras naturales de las que conservan la arquitectura, pero cuya estructura está modificada en un punto preciso y en sentido dirigido para conferirle ciertas propiedades nuevas, conservando las propiedades nativas.

Era lógico suponer que tales progresos fuesen trasplantados a las fibras químicas, las cuales, como toda obra humana, son imperfectas e incompletas. Y mejor que procurar siempre inventar otras sustancias con propiedades textiles, de las que sólo el uno por ciento tiene la suerte de suplantar las primeras, parecía preferible perfeccionar, por medio de la química o de la física, aquellas que se habían consolidado con grandes esfuerzos.

A lo largo de estas conferencias, procuraremos definir los medios teóricos que pueden ser ideados para obtener el resultado deseado, tanto en lo que se refiere a las fibras naturales a las que se quiere hacer adquirir las propiedades de las fibras sintéticas, como a lo que hace referencia a las fibras «químicas» tradicionales a las que se quiere comunicar ciertas cualidades de las fibras naturales.

Conviene indicar que no será tratado el problema general de los aprestos de los tejidos que consisten en adicionar a éstos, en los espacios inter-fibras, sustancias que les comuniquen sus cualidades y sus defectos. Tampoco se hablará de ciertos aprestos físicos o mecánicos que no modifican la estructura intrínseca de las fibras. Por ejemplo, puede ser ventajoso conferir a las fibras sintéticas una morfología rizada para facilitar su mezcla con la lana, o dar un aspecto voluminoso a los artículos textiles. El plisado en caliente de las fibras en zig-zag, permite alcanzar cierto resultado en este sentido, pero por razones que veremos, este resultado es mediocre y no nos detendremos en su consideración. Por el contrario, actualmente, existen diferentes medios que permiten transformar la estructura química o macromolecular, es decir, la arquitectura de las fibras, con el fin de acercar sus características estructurales a las de las fibras naturales rizadas (lana) o ensortijadas (algodón). Estos procedimientos caen totalmente dentro del tema de estas conferencias.

II. — PROPIEDADES TEXTILES Y ESTRUCTURA DE LAS FIBRAS.

Las propiedades textiles de los conjuntos de fibras, es decir de las mechas, hilos, tejidos, géneros de punto y en cierto modo, fieltros y tejidos no tejidos, dependen de las propiedades intrínsecas de las fibras, o de los hilos, los cuales son transformados o modificados según su forma de agrupamiento. A partir de un mismo hilo se podrá fabricar un tafetán, una sarga, un satén, un tricot, que, para

un mismo peso por metro cuadrado del artículo, presentarán propiedades textiles diferentes.

Esta diferencia se manifestará tanto en las propiedades objetivas de los artículos, aquellas que se pueden medir, como en las subjetivas, las que dependen del juicio del observador y que sólo son valores estimables. Un tafetán y un satén no sólo difieren en sus resistencias mecánicas medidas con ayuda de un dinamómetro, flexómetro o de un desgarrómetro, sino también en su aspecto visual, en el grano del tejido.

Muchos aprestos tienen otro objeto que el de conferir un aspecto atractivo al comprador. Teniendo en cuenta la diversidad, la complejidad e imbricación de los factores que intervienen, se deduce enseguida la dificultad de establecer las relaciones entre estructura y propiedades.

Tengamos en cuenta que nos referimos solamente al aspecto inmediato de estas propiedades sin preocuparnos de las propiedades al uso, es decir, de la forma que estas propiedades evolucionarán con el tiempo, cuando el artículo en cuestión sea sometido a su uso normal, o anormal... De dos cortinas hechas de las mismas fibras, y elaboradas de manera idéntica, y presentando originalmente los mismos valores de resistencia, el mismo aspecto, el uno se «usará» más rápidamente que el otro porque la estructura superficial de sus fibras evolucionará de forma diferente: por ejemplo, la una se enmugrecerá más deprisa que la otra.

Para procurar no complicar nuestro problema, nos referimos esencialmente a las propiedades para las que intervienen fundamentalmente las cualidades y estructura de las fibras. Por otra parte, debemos limitar este estudio a algunas de las propiedades principales de los artículos textiles.

Yo tuve la ocasión de exponer en esta Escuela, hace algunos años, lo que sabíamos sobre las relaciones entre la estructura de la materia textil, y las pro-

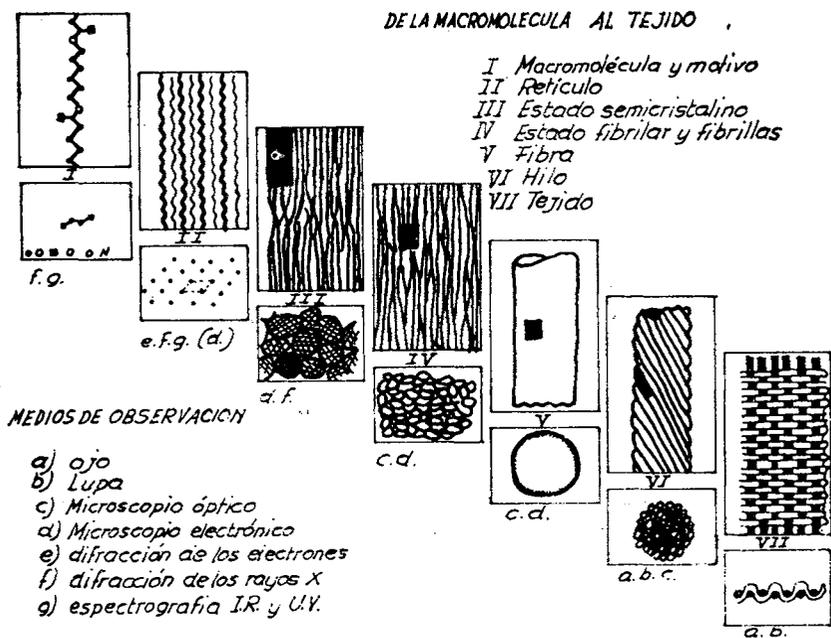


Fig. 1

propiedades al uso de las fibras. Así, pues, no me extenderé en esto y me limitaré a recordar en algún momento, alguno de los principios que expuse entonces.

Una de las nociones que fueron desarrolladas, se refería a aquello que se entiende por estructura. En el caso particular de la materia textil, esta estructura presenta un aspecto diferente según el medio de observación empleado, es decir, del grado de aumento de la imagen.

El ojo o la lupa permiten examinar la estructura general del tejido o del tricót, del hilo o de la mecha, pero sólo permiten diferenciar la morfología de la fibra muy vagamente y menos todavía su estructura superficial.

El microscopio óptico permite la observación directa de esta última, y según la forma del corte, su histología general en elementos tales como células, paredes, membranas, cuya arquitectura fibrilar puede ser entrevista si se ponen en juego grandes aumentos. El empleo de la luz polarizada permite la observación de ciertos fenómenos de orientación de los elementos más pequeños de la estructura relacionados con la disposición relativa de las macromoléculas.

El estado fibrilar puede ser todavía mejor observado con ayuda del microscopio electrónico o protónico. Este instrumento requiere ya una forma de preparación de la muestra a examinar más complicada, sea porque requiere un sombreado, sea porque es preciso cortar la sustancia en capas muy finas mediante microtomos apropiados. De esta forma es posible escudriñar los detalles extremadamente pequeños de la estructura, cuyo último término es la protofibrilla, y dejando entrever el mismo acoplamiento de las mismas macromoléculas.

Para profundizar más, es preciso hacer uso de medios indirectos de observación, tales como la difracción de los electrones o de los rayos X, que permiten localizar los átomos, —la espectrografía infra-roja o ultravioleta, la espectrografía Raman, la resonancia magnética nuclear— que permiten evaluar las fuerzas de cohesión entre macromoléculas, según su dirección y su intensidad, el grado de orientación de los grandes ejes macromoleculares, las zonas de alta o baja cristalinidad. El análisis químico, la cromatografía, la electroforesis, que permiten identificar los elementos o los grupos funcionales de la estructura de las macromoléculas; la viscosimetría, la osmometría, la ultracentrifugación, etc... proporcionan informaciones sobre su longitud, forma general y homogeneidad.

Este conocimiento cada vez más amplio de la estructura de las fibras, si bien es todavía francamente imperfecto, permite explicar mejor las propiedades textiles características. A cada uno de los niveles de la estructura corresponden relaciones, o más bien *correlaciones* entre la estructura y las propiedades, de las que se conoce actualmente un buen número. En general se constata que, en un sentido descendente de la escala, las propiedades de un elemento determinado de la estructura depende de las propiedades intrínsecas del elemento situado inmediatamente después de él en la escala de la estructura, y de su organización en el espacio, de la misma manera que las propiedades del hilo dependen de las propiedades de las fibras y de su forma de organización en el espacio del hilo.

Para hacer aparecer una propiedad determinada en un conjunto de fibras que no la poseen, convendrá modificar la estructura de las fibras al mismo nivel en el que se ha podido comprobar la relación entre esta estructura y la propiedad considerada.

Desgraciadamente, si ello va bien para propiedades raras (como la hidrofugación que puede ser comunicada por la sola modificación de la superficie de las fibras), la mayor parte de las propiedades no son debidas a un solo aspecto de la estructura, de modo que modificando este último, se consigue una mejora de la propiedad en el sentido deseado, pero al mismo tiempo, se modifican otras propiedades en un sentido no favorable.

Consideremos un caso concreto:

Una alta resistencia dinamométrica de las fibras de celulosa depende, manteniendo todas las demás características iguales, de un alto grado de orientación de los ejes macromoleculares paralelamente al eje de la fibra. Se sabe fabricar fibras en las que esta orientación se presenta al máximo (FORTISAN) y que tienen una carga de rotura considerable. Desdichadamente, tal estructura implica un módulo de elasticidad inicial extremadamente elevado, haciendo la fibra poco deformable cuando se la somete a la acción de esfuerzos transversales. De ello resulta un alargamiento a la rotura muy débil, y la fibra no puede ser utilizada en ninguna de las aplicaciones en que haya de someterse a esfuerzos de flexión repetidos, como sucede en los artículos de vestir.

Aquí, como en todas las cosas, lo mejor es enemigo de lo bueno. Ello obliga a pensar que en las fibras naturales, lo que a veces se considera como un defecto no es más que un mal necesario, cuya existencia condiciona la de una propiedad benéfica. Suprimiendo este defecto, es el conjunto de la fibra el que sufre todas las consecuencias. En las fibras sintéticas, a veces sucede que, creando un aparente defecto de la estructura, se consigue una mejora del conjunto de las propiedades.

En resumen, para conferir una propiedad nueva a una fibra determinada, conviene estudiar a fondo el origen o la razón por la que esta propiedad se presenta en las fibras que la poseen en más alto grado, para poder modificar, con conocimiento de causa, la estructura de la fibra en los niveles deseados.

Respecto a esto, son las propiedades mecánicas las mejores conocidas...

III. — RELACIONES QUE EXISTEN ENTRE LA ESTRUCTURA DE LAS FIBRAS Y SUS PROPIEDADES MECANICAS. SU INCIDENCIA SOBRE CIERTAS PROPIEDADES DE LOS TEJIDOS.

3.1. *Curva carga-alargamiento.*

Las propiedades mecánicas de una fibra vienen muy bien caracterizadas por el diagrama que representa la fuerza de tracción que es preciso aplicar entre sus dos extremos para comunicarle un alargamiento determinado. Esto en lo que se conoce con el nombre de «curva carga/alargamiento».

Esta curva sólo raras veces es una recta, lo que correspondería a una sustancia puramente elástica. Frecuentemente la forma de una curva corresponde al comportamiento de una sustancia visco-elástica, lo que se traduce en un ciclo de histéresis cuando la tracción no se prolonga hasta la rotura de la fibra. En ciertos casos, este ciclo de histéresis no es cerrado; queda, cuando la tracción ha cesado, una cantidad más o menos grande de deformación permanente a veces recuperable. En estos casos, el comportamiento recibe el nombre de plástico, y se traduce en una fluencia de los elementos de la estructura.

El comportamiento mecánico de tales fibras está influenciado por diferentes factores, aparte de la naturaleza química y macromolecular de la sustancia fibrosa. La temperatura y la cantidad de agua que contiene la fibra, actúan en numerosos casos para modificar su curva carga/alargamiento. Por otra parte, en el caso de todas las sustancias visco-elásticas y principalmente para las que presentan posibilidades de fluencia, la materia de la que se tira sobre la fibra, introduce también elementos de modificación de la forma de la curva. La velocidad de tracción y aceleración eventual de esta velocidad, el tiempo durante el cual es mantenida la tracción juegan un papel muy importante, pero es justamen-

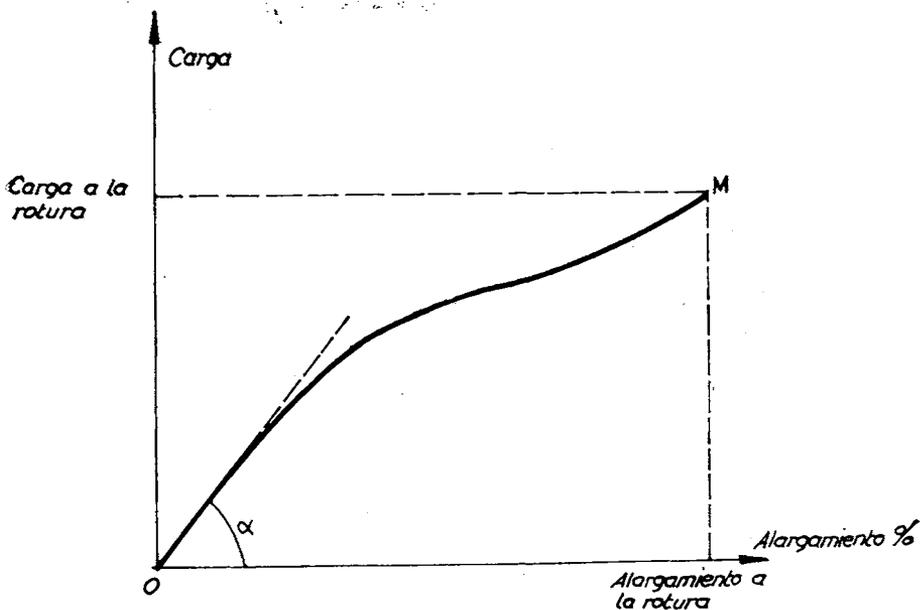


Fig. 2

te el conocimiento de esta influencia lo que aporta elementos muy interesantes para las propiedades al uso de las fibras. Respecto a esto, será necesario quedarnos en el terreno de las generalidades, sobre todo porque no han sido realizados estudios sistemáticos sobre la influencia de tales factores—excepto, posiblemente, en el caso de hilos para neumáticos.

Del mismo modo, sólo disponemos de escasos conocimientos sobre un punto importante del comportamiento mecánico de las fibras: el comportamiento a la *compresión*, si bien, en los fenómenos de flexión transversal principalmente, una parte importante de la fibra trabaja por compresión.

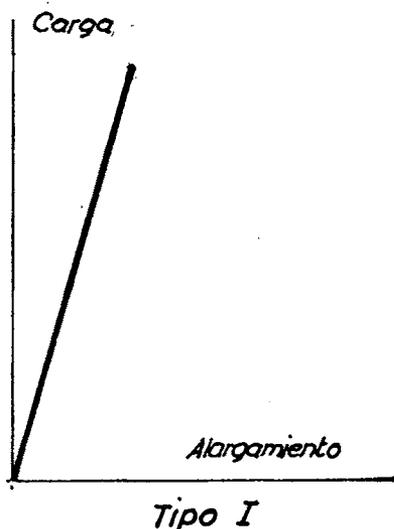


Fig. 3 I

Para evitar complicar esta expresión, admitiremos que las fibras, en su conjunto, se dividen en tres grandes categorías según la forma del ciclo de histéresis de su curva carga/alargamiento.

El tipo I comprende las fibras puramente elásticas. Su curva carga/alargamiento es lineal en toda su extensión y su módulo de elasticidad se puede definir por la tangente del ángulo α . Según la naturaleza del polímero, las fibras se distinguen por el valor de este módulo. El ejemplo casi perfecto de las fibras de alto módulo es la fibra de vidrio; el de las fibras de módulo muy bajo es la fibra de caucho —o spandex— del tipo LYCRA.

El tipo II comprende las fibras visco-elásticas. La característica esencial de la curva es la variación continua del módulo de elasticidad. Sólo se puede hablar de módulo *inicial*. La histéresis se manifiesta por el hecho de que el módulo de la tracción no tiene el mismo valor que el módulo de la relajación.

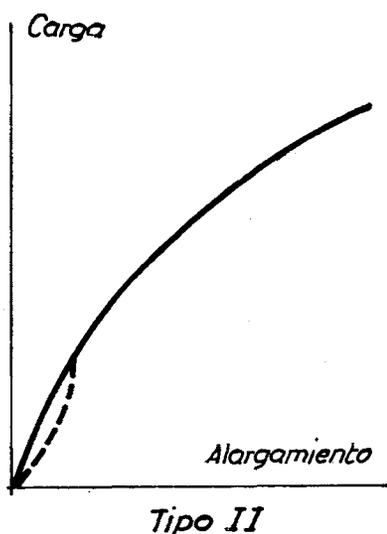


Fig. 3 II

De ello resulta que si se ha impuesto una tracción \overline{OC}_0 a la fibra para alargarla OM_1 , si este esfuerzo se lleva bruscamente al valor OC_1 , la fibra pierde inmediatamente una fracción m_2m_1 del alargamiento experimentado por reprise elástica inmediata, y después, más lentamente, la fracción m_2m_3 , por reprise elástica retardada.

La mayor parte de las fibras presentan este comportamiento con la condición de que este alargamiento no sobrepase cierto valor.

A menudo, la recuperación elástica retardada se manifiesta aunque se haya suprimido totalmente la fuerza, como en la fig. 4, b). Este comportamiento se presenta en la mayor parte de las fibras de síntesis, así como en la lana y seda, dentro de las fibras naturales, por lo que el alargamiento inicial no sobrepasa el límite de elasticidad verdadero.

Es importante indicar que de tal comportamiento se deriva una propiedad muy importante de los tejidos: la auto-desarrugabilidad. Volveremos a hablar de ello.

El tipo III comprende las fibras que presentan cierta plasticidad, es decir, que pueden ser deformadas de manera irreversible. Se han efectuado trabajos

muy importantes para estudiar en qué medida se reparten, para cada fibra, las tres fases de recuperación; elástica inmediata, elástica retardada y deformación permanente.

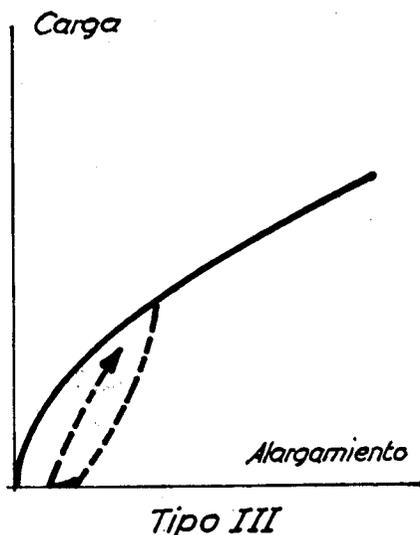


Fig. 3 III

Esta repartición depende de la cantidad inicial de deformación impuesta, del tiempo durante el cual ha sido aplicada la fuerza, y en cierto modo, de la temperatura y de la higroscopicidad. Parece demostrado que *todas* las fibras, incluso la de vidrio, pueden presentar deformación permanente.

A esta última propiedad corresponde, en el caso de los tejidos, la arrugabilidad. Debido a ello es erróneo decir que un tejido es inarrugable, ya que en unas condiciones adecuadas es posible conferir a las fibras suficiente deformación permanente para que un pliegue hecho en el tejido no desaparezca con el tiempo.

Por el contrario, podemos decir con propiedad que un tejido es auto-desarrugable o no, según que el pliegue impuesto desaparezca por sí mismo o bien requiera tratamientos especiales (como el planchado) para eliminarlo. En el segundo caso, no podrán definirse diferentes grados de auto-desarrugabilidad, teniendo en cuenta la velocidad según la cual se manifestará la recuperación elástica retardada. Volveremos a hablar de ello.

Estas diferentes manifestaciones de las propiedades mecánicas de las fibras deducidas de la forma de la curva carga-alargamiento pueden ser transpuestas al estudio de otras propiedades, tales como su comportamiento a la flexión, a la torsión y a la cizalla. En efecto, todas estas deformaciones corresponden más o menos a un alargamiento relativo de ciertas partes de las fibras con relación a otras. (Ver fig. 4).

Es preciso introducir aquí, para la transposición, un factor morfológico de las fibras que es su diámetro, y en cierto modo, la forma de su sección. Vemos aparecer aquí esta influencia correctora de la geometría de los elementos de estructura en el espacio para modificar el comportamiento del conjunto. Por otra parte, esta influencia ha sido aprovechada para idear nuevas materias textiles a base de polímeros conocidos pero con una sección transversal de la fibra no

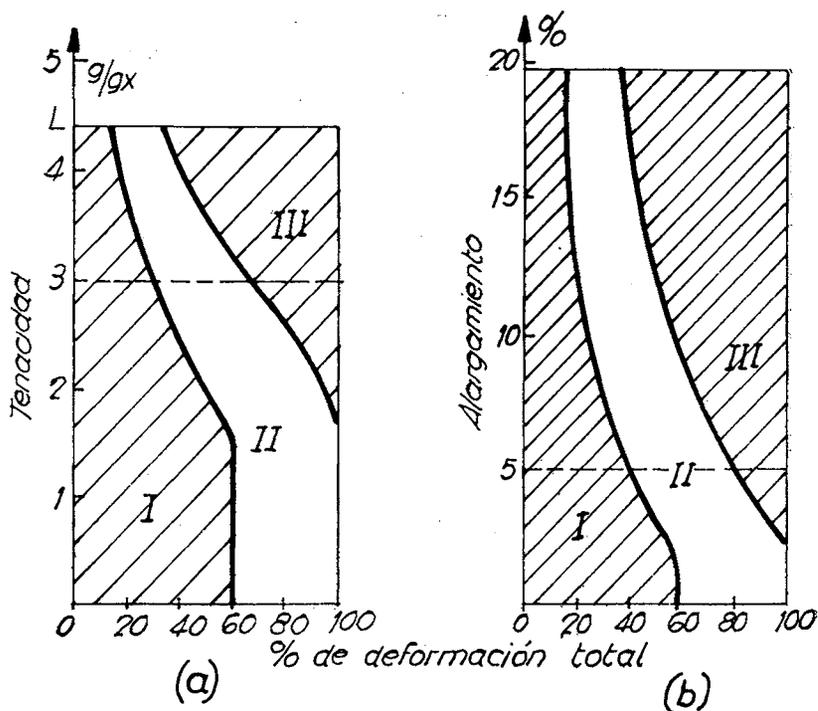


Fig. 4

circular, con el objeto de comunicar a los tejidos, además de propiedades mecánicas modificadas, nuevas propiedades de aspecto. No obstante, ello se desvía del tema de estas conferencias.

En nuestro caso, la cuestión se resume de este modo:

«Es posible modificar el comportamiento mecánico de una fibra, actuando sobre su estructura, de modo que se pueda comportar como otra fibra».

O de otra manera, cómo se puede modificar, mediante tratamientos adecuados, la forma de la curva carga/alargamiento de una fibra, y las partes respectivas de recuperación elástica inmediata y retardada, así como el alargamiento permanente que caracterizan su comportamiento a la tracción.

3.2. — *Modificación de las características generales de la rotura: carga y alargamiento a la rotura.*

3.2.1. — Repasos teóricos.

Conviene tratar también del módulo inicial de elasticidad, que a menudo es función de otras dos características.

En general, estas características están ligadas a tres factores de estructuras:

- la estructura de la macromolécula de base y principalmente su longitud (que tiene una influencia directa sobre la carga de rotura),
- la naturaleza y repartición de las fuerzas de cohesión intermoleculares: dipolos, interacciones H.
- la forma y geometría de los agregados fibrilares.

A igualdad de condiciones, la experiencia demuestra que:

a) la carga de rotura y el alargamiento a la rotura aumentan cuando la longitud media de las macromoléculas aumenta.

En cualquier sustancia, este parámetro químico puede ser disminuído. Lo contrario es mucho más complicado. Se conocen procedimientos teóricos para volver a poner en marcha una polimerización en estado sólido, pero permanecen todavía en el terreno de la utopía, al menos por ahora.

De este modo, por ejemplo, cabría intentar reactivar topoquímicamente las extremidades moleculares de un polimerizado para, a continuación, proceder a la polimerización en presencia de monómeros; ello sería exactamente una reacción por inserción en el final de la cadena. Si bien la reacción es teóricamente posible, todavía no ha sido ensayada, al menos que yo sepa.

Desde este punto de vista, conviene señalar que es preciso no confundir un aumento de la longitud de las macromoléculas, con un aumento de su peso molecular. Cualquier reacción de puenteo bilateral multiplica (al menos por 2) el peso molecular, pero sin influencia, al menos benéfica, sobre el aumento de la carga de rotura.

b) La carga de rotura y el módulo de elasticidad aumenta, mientras que el alargamiento a la rotura tiende a disminuir si la densidad de las fuerzas de cohesión secundarias aumenta. Esto se ha aprovechado en el caso de las fibras celulósicas, favoreciendo la paralelización de los ejes moleculares, un ejemplo de ello es el FORTISAN.

No obstante, el resultado final no es siempre satisfactorio, puesto que, como ya hemos comentado, el aumento del módulo de elasticidad supone una disminución de las buenas propiedades transversales. No obstante cuando este módulo es verdaderamente muy débil, puede ser interesante aumentarlo mediante una mejor paralelización de las cadenas macromoleculares.

Por otra parte, es posible actuar en sentido contrario e intentar disminuir un módulo de elasticidad demasiado elevado. En este caso se puede llegar al mismo resultado modificando la estructura a la escala fibrilar.

c) Para comprender la influencia de este último factor sobre las propiedades dinamométricas anteriormente citadas, es preciso comparar las curvas carga/alargamiento de dos fibras para las cuales la sustancia textil de base es casi la misma, celulosa, pero que presentan estructuras fibrilares totalmente diferentes, como indica el esquema de la figura 5.

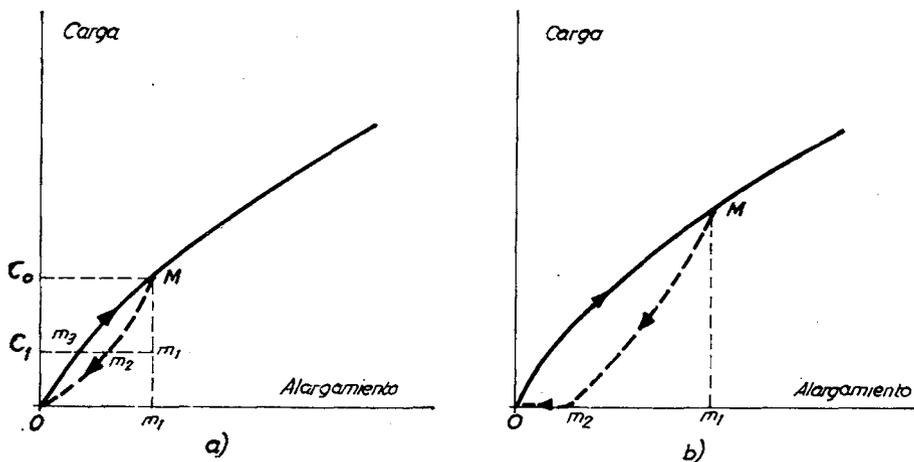


Fig. 5

El grado de orientación de los ejes macromoleculares y fibrilares, con relación al eje de la fibra, es mucho más perfecto en el lino que en el algodón. A ello corresponde una diferencia de las curvas carga/alargamiento, para un DP igual, que se puede ver en la figura 6.

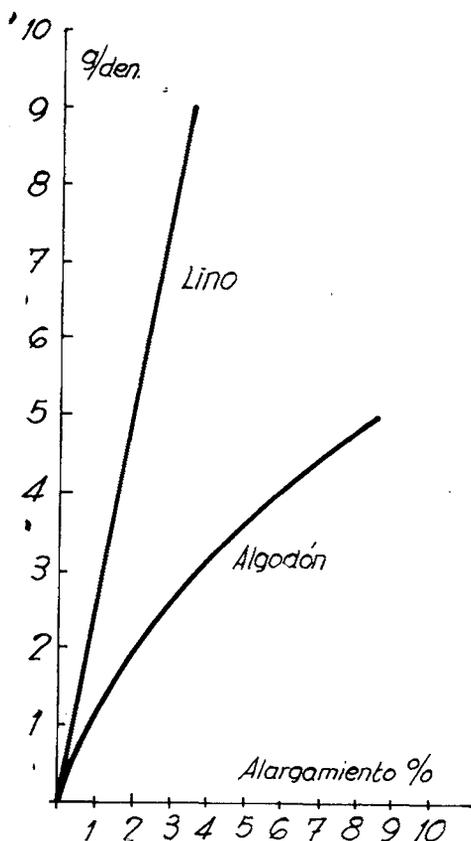


Fig. 6

Por otra parte, los trabajos de la escuela americana (REBENFELD) sobre diferentes especies de algodón, han indicado que las características mecánicas en función del ángulo de inclinación de los ejes de las macromoléculas, resultaban modificadas del siguiente modo:

Si el ángulo aumenta:

- la carga de rotura y el módulo de elasticidad disminuyen.
- el alargamiento a la rotura aumenta.

3.2.2. -- Aplicaciones prácticas.

Cierto número de tratamientos de fibras están basados en las propiedades anteriores. El hombre se ha esforzado en provocar la modificación de la estructura deseada, para hacer evolucionar las propiedades mecánicas.

El procedimiento más antiguo conocido para modificar a la vez la arquitectura fibrilar y el retículo cristalino de las macromoléculas es la mercerización. Surgió como consecuencia de la observación hecha por John MERCER en 1844, quien filtrando una solución de sosa concentrada a través de un tejido de algodón se dió cuenta de que éste se volvía más brillante y que las fibras que lo formaban se habían hinchado y vuelto más cilíndricas.

La mercerización del algodón ha suscitado numerosos trabajos de investigación para estudiar los efectos, sus causas y para extender y perfeccionar los procedimientos a otras fibras, o en otras condiciones operatorias.

El procedimiento comercial consiste en tratar los hilos o los tejidos con una solución de sosa cáustica, Na OH, a 18-20 % de concentración durante $\frac{1}{2}$ a 2 mm, a temperatura ordinaria, ejerciendo una tensión sobre los hilos o tejidos, suficiente para compensar los efectos de contracción debidos al hinchamiento diametral de las fibras. A continuación los artículos son lavados y secados.

Alguna de las propiedades de las fibras (y correlativamente de los artículos) son modificadas, lo que se ha podido relacionar con las modificaciones de la estructura de las fibras.

La acción de la sosa a lo largo de la mercerización provoca las siguientes variaciones en la estructura de la fibra:

1. Modificación del retículo en las regiones cristalinas. Esta modificación viene indicada en la fig. 7 (según K. H. MEYER y H. MARK). (Ver fig. 7).

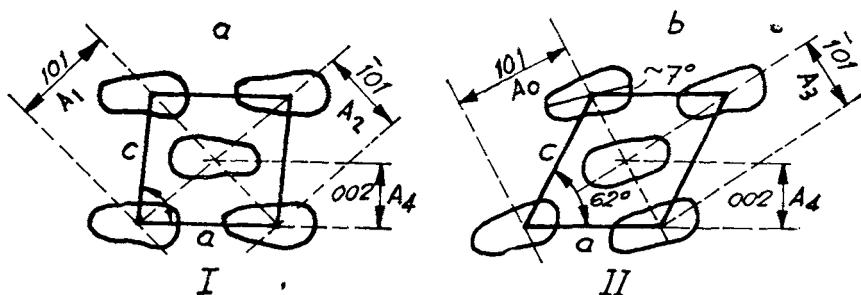


Fig. 7

Las cadenas son ligeramente desplazadas de su posición original y de ello resulta una disminución de la intensidad media de las interacciones hidrógeno como lo indica la espectrografía en el infra-rojo.

2. Ecartamiento general de las cadenas, de lo que se deriva un hinchamiento de las fibrillas y de las zonas cristalinas. La forma del corte transversal va de la fig. a a la fig. b. (Ver fig. 8).

3. El ángulo de inclinación de las fibrillas con relación al eje de la fibra aumenta.

Las propiedades que han experimentado un cambio son las siguientes:

1) La longitud de las fibras disminuye. De ello resulta una fuerte contracción de los hilos y tejidos, que se evita, en parte, trabajando bajo tensión.

2) El brillo de los artículos aumenta considerablemente, acercando así el algodón a la seda.

3) El módulo de elasticidad inicial disminuye.

4) La densidad de la fibra es inferior y su accesibilidad mayor. La fibra se tiñe más fácilmente y más igualmente.

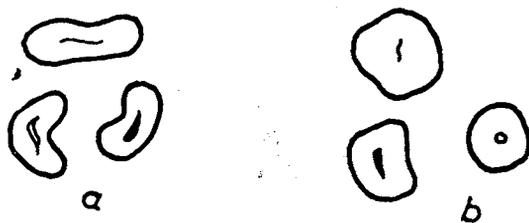


Fig. 8

5) El alargamiento a la rotura y la carga de rotura de las *fibras* parece ser que tendría que disminuir, pero existen pocas informaciones a este respecto. En lo que se refiere a tejidos mercerizados bajo tensión, se ha comprobado que la carga de rotura permanece inalterable, pero que el alargamiento a la rotura disminuye ligeramente (*).

La mercerización ha sido aplicada a otras fibras como el lino, el ramio, con más o menos éxito.

Pero los progresos recientes que han sido integrados en este campo se refieren al uso de otras bases: amoníaco, aminas grasas, y han conducido a una realización industrial conocida con el nombre de «algodón descristalinizado».

La *descristalinización* del algodón se efectúa tratándolo con aminas, principalmente etilamina. Las modificaciones de la estructura de las fibras son las mismas, pero de intensidad diferentes. Con etilamina, el tratamiento se efectúa con reactivo anhidro, al abrigo de la luz, a 0° C., durante 4 h. No solamente no se aplica tensión al artículo tratado, sino que los resultados son tanto mejores cuanto más abierta es la estructura textil del mismo. El diagrama cristalino se modifica más (paso a la forma cristalina «celulosa III») pero menos uniformemente que en el caso de la sosa (sin tensión). La morfología de la fibra se altera menos. Según algunos autores (H. M. ZIIFLE, F. V. EGGERTON, L. SEGAL, T. R. J. 29 (1959) 13), los artículos tratados presentan propiedades elásticas las cuales se deben más bien a la modificación de la morfología de las fibras (ensortijamiento más acentuado) que a la del retículo cristalino. Ello sería en suma, una texturación de los hilos análoga a la de los artículos de fibras sintéticas. La aplicación práctica del procedimiento es la de obtención de gases con apósitos elásticos.

El empleo de aminas de mayor peso molecular, —ensayos intentados hasta la heptilamina— provoca modificaciones mayores del retículo cristalino, con disminución del orden lateral de los ejes moleculares. Los resultados son inferiores, porque las fibras se vuelven demasiado plásticas (deformación permanente acentuada). No obstante, ciertos artículos de lino de los que he oído hablar, y que presentan una disminución bastante sensible de su rigidez, podrían haber sufrido tales tratamientos de descristalinización con las aminas.

Aparte de las fibras naturales celulósicas, se puede considerar que ciertos tratamientos de acabado de las fibras sintéticas provocan modificaciones de la estructura fibrosa implicando variaciones de las propiedades del mismo orden.

(*) Las opiniones permanecen divididas en lo que se refiere a la modificación de la estructura que introduce la variación de la propiedad, principalmente en el caso de las propiedades mecánicas. La modificación del retículo (de celulosa I a celulosa II) tendría un papel accesorio, mientras que la modificación de la arquitectura fibrilar parecería más determinante. También es bastante posible que los dos efectos jueguen un papel contradictorio, puesto que ello se deduce de las variaciones simultáneas de la *intensidad* de las fuerzas de cohesión intermoleculares y de la geometría de la repartición de estas fuerzas.

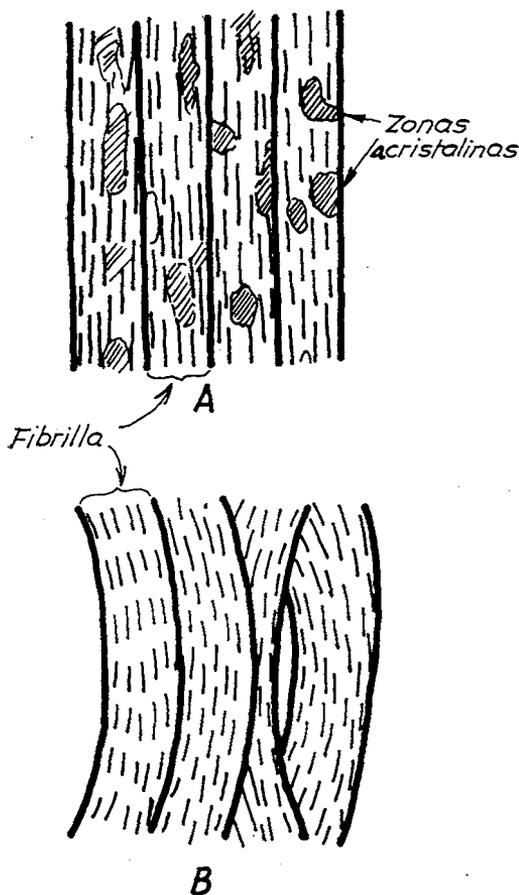


Fig. 9

El fijado térmico, principalmente cuando va acompañado de texturación (tratamiento de «falsa torsión fijada» o f. t. f.) modifica de forma visible, y medible, la proporción relativa de las regiones amorfas y cristalinas, y su geometría.

Hemos comparado dos lotes de hilos de poliamida que han sufrido un tratamiento térmico con vapor de agua «seco» (es decir, sobrecalentado), o sea una texturación con efecto térmico. Los hilos han sido examinados por espectrografía en el infra-rojo, sobre una sola fibra con luz polarizada para evitar la isotropía de repartición de las fuerzas de cohesión intermolecular, o sobre polvo de fibras por inclusión en K Br para estudiar la repartición de las zonas «cristalinas» y «amorfas» (a las que corresponden bandas de absorción de los rayos infra-rojos de frecuencia específica en cada tipo de zonas) o bien después de deuteración para medir el grado de accesibilidad del agua pesada.

Ha quedado claramente establecido que los tratamientos térmicos transforman la estructura de las fibras, dando lugar, en cierto modo, a fibras nuevas: la «cristalinidad» general resulta aumentada, mientras que la energía media de las fuerzas de atracción secundarias (interacciones H) permanece inalterada, y la accesibilidad al agua pesada es mayor, lo que indica «desorientación», y tanto más cuanto mayor es la temperatura del tratamiento.

Puede parecer paradójico que, en la misma fibra, una mayor cristalinidad venga acompañada de una desorientación de las interacciones hidrógeno, ya que en general las nociones de «cristalinidad» y «accesibilidad» (o desorientación) son contradictorias(1). De hecho, estos fenómenos se pueden atribuir a modificaciones de la estructura fibrilar y en particular de la morfología de las fibrillas. Este fenómeno, con el que nos volveremos a encontrar en el capítulo siguiente, puede ser considerado como una manifestación de la entropía molecular.

Cada macromolécula tiene una forma «nativa», la que posee en su estado de disolución, por ejemplo, cuando no existen interacciones que la ligan a sus vecinas. En general, esta forma no es rectilínea. Como consecuencia del estiraje de hilatura, las fibrillas y, por tanto, las macromoléculas que las constituyen pasan a tomar una forma rectilínea y deben soportar ciertos deslizamientos. La orientación general de la estructura con relación al eje de la fibra es buena, cuando la cristalinidad y la intensidad de las fuerzas secundarias tienen un valor determinado. A lo largo del tratamiento térmico, estas fuerzas secundarias de cohesión se rompen, quedando las macromoléculas con un grado de libertad que aprovechan para volver a adoptar su forma inicial y organizarse con un mínimo de acumulación estérica y con un máximo de cohesión intermolecular.

En estas condiciones, las macromoléculas no tienen un eje rectilíneo y ello conduce a que las fibrillas se curven más o menos. La estructura general se desorienta, pero la cohesión intermolecular aumenta (2).

Por otra parte, cuando se comunica a la fibra una deformación, como sucede en ciertos procesos de texturación térmica, pueden derivarse modificaciones de la morfología de la misma fibra. Volveremos a hablar de ello.

Para terminar este capítulo, conviene señalar que es posible aplicar a las fibras sintéticas, procedimientos químicos de «descristalinización» copiados de los aplicados a las fibras celulósicas y que se traducen en modificaciones de la malla cristalina. Que yo sepa, estos procedimientos no han sido todavía industrializados, pero no son nada excéntricos y pueden salir de su fase de laboratorio en cualquier momento. Se conoce el efecto de los transportadores en las fibras de poliéster. En el caso de las fibras poliamídicas, al menos en los casos de las poliamidas 6-6 y 6, ciertos reactivos ejercen una influencia análoga. De este modo, el complejo I_3K aplicado en solución acuosa, y eliminado a continuación, provoca en las fibras modificaciones de ciertas propiedades: la fibra sufre cierta contracción; su carga de rotura y su módulo de elasticidad disminuyen, mientras que su alargamiento a la rotura aumenta. Por otra parte, como en el caso del algodón mercerizado, se presentan nuevas propiedades tintoriales ya que la fibra, que inicialmente era incapaz de fijar los colorantes reactivos para celulosa, fija después del tratamiento cantidades considerables de este tipo de colorantes. Así, pues, parece indudable que estas propiedades nuevas resultan de un cambio del retículo cristalino de la poliamida, de la forma α o β a una forma γ hexagonal menos densa, al mismo tiempo que las macromoléculas sufren ligeras distorsiones periódicas. Aquí también, parece ser que estas variaciones de la arquitectura macromolecular puedan provocar una variación de la morfología de las fibrillas que tenderían a volver a tomar en parte la estructura esferulítica que tenían antes del estiraje.

(1) La fig. 9 nos muestra cómo se puede explicar esta paradoja: en A, la estructura de las fibrillas está perfectamente orientada, pero las macromoléculas forman en las fibrillas zonas cristalinas en aquellas partes que están bien orientadas, pero con lagunas. Las fibrillas son pues, menos cristalinas que en B, en la que la organización de las fibrillas está desorientada, pero en la que la cristalinidad de cada una es mayor.

(2) Se puede admitir que el número de interacciones H, que dependen del número de funciones asociadas, permanece constante, si bien la intensidad de las fuerzas VAN DER WAALS aumenta ya que puede entrar en acción un mayor número de fragmentos polimetilénicos.

3.3. — *Modificaciones de las características mecánicas relacionadas con la recuperación de la forma: recuperaciones elásticas inmediata y retardada; deformación permanente.*

3.3.1. — *Origen de estos fenómenos.* — Su consecuencia: la autodesarrugabilidad.

Las modificaciones de la estructura estudiadas en el capítulo anterior se referían a las características mecánicas de la rotura y de la forma de la curva carga/alargamiento, principalmente el módulo inicial.

Sin embargo, las propiedades al uso de los artículos están más directamente relacionadas con lo que sucede en las fibras antes de su rotura, es decir, las tres fases de la recuperación de la forma de la materia que ha sufrido un esfuerzo.

La impresión de «tacto» de un tejido, es decir, la sensación, agradable o no, que subjetivamente se siente arrugando una parte de este tejido con la mano, depende, entre otros factores, del módulo de elasticidad de las fibras y del porcentaje de recuperación elástica inmediata. Pero la auto-desarrugabilidad, que corresponde, como hemos visto, a la corrección automática, por parte del mismo tejido, sin intervención exterior de las deformaciones que le han sido impuestas después de haber cesado el esfuerzo, pone en juego *esencialmente* la recuperación elástica retardada.

Para comprender mejor el mecanismo, es adecuado examinar comparativamente dos fibras de comportamiento totalmente diferente, respecto a esta propiedad: el algodón y la lana.

Si se estira una fibra de algodón al 105 % de su longitud inicial (es decir un alargamiento del 5 %), conserva, después de haber cesado la tracción, un alargamiento permanente del 1 %. En las mismas condiciones, una fibra de lana recupera íntegramente su longitud inicial; pero si se le impone un alargamiento más grande, por ejemplo el 15 %, y se mantiene éste durante cierto tiempo, la fibra de lana no recupera inmediatamente su longitud.

Ella guardará cierta proporción de alargamiento, que disminuye progresivamente si se la deja en reposo.

Esto corresponde, en el caso de un tejido, al fenómeno del pliegue. Es bien conocido que cuando se comunica un pliegue o arruga a un tejido de lana, el pliegue se marca, pero si se deja el tejido en posición horizontal o vertical, el pliegue se borra poco a poco. Si el tejido es de algodón, el pliegue queda marcado y no desaparece hasta que el tejido ha sido tratado bajo ciertas condiciones de calor y humedad (planchado).

Este comportamiento particular de las fibras se puede explicar haciendo uso de modelos mecánicos formados por conjuntos más o menos complicados de resortes y pistones que se desplazan en cilindros que contienen líquidos viscosos (*). El resorte simboliza los elementos de la estructura de propiedades elásticas, el pistón en el cilindro, los elementos de la estructura con propiedades de fluencia viscosa. La figura 10 permite explicar muy simplemente el mecanismo de los fenómenos constatados, e incluso hacer intervenir la duración de los esfuerzos. (Ver fig. 10).

(*) Estos mecanismos se completan a veces por medio de sistemas electrostáticos, por ej.: los platos de un condensador entre los que existe un campo eléctrico de valor fijo.

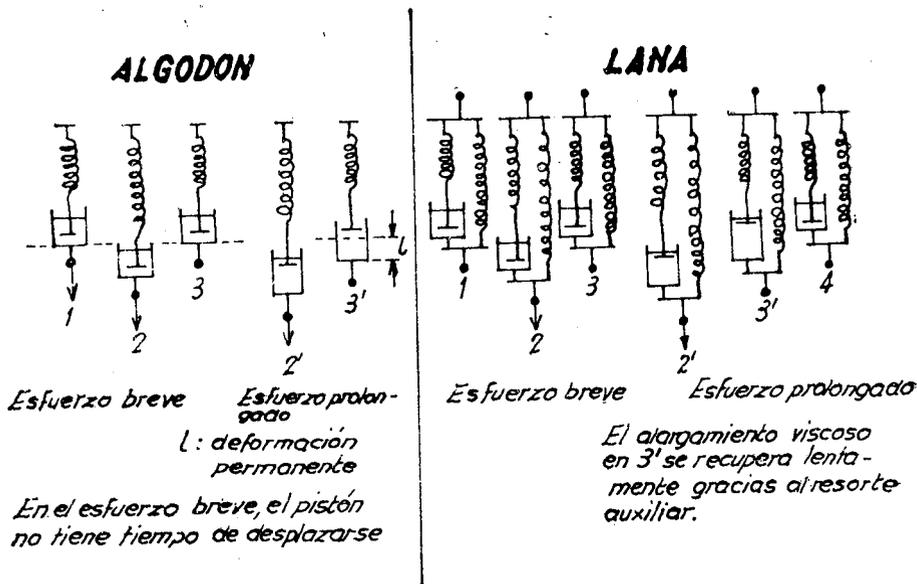


Fig. 10

Caso de la lana:

En una extensión/relajación muy rápida, los elementos elásticos constituidos por los dos resortes en paralelo son los responsables del alargamiento a la tracción. Como consecuencia de la viscosidad del medio, el pistón no tiene tiempo de desplazarse. Cuando la relajación del esfuerzo tiene lugar, los elementos elásticos recuperan su longitud inicial. La deformación tiene pues un carácter puramente elástico.

Por el contrario, si se mantiene la extensión durante un tiempo suficiente, el pistón, solicitado por el resorte que le es solidario, tiene tiempo para desplazarse, más o menos rápidamente según la viscosidad del líquido del cilindro. Cuando se interrumpe la fuerza de tracción, los dos resortes tienden a conducir el sistema a su longitud inicial, pero como el pistón no puede desplazarse muy rápidamente, el conjunto vuelve instantáneamente a un alargamiento intermedio, que corresponde a la reacción elástica del resorte solidario al pistón; a continuación, por efecto del segundo resorte recuperador, el pistón recupera muy lentamente su posición inicial. Esta segunda fase corresponde a la recuperación elástica retardada (*).

Ha de teneerse en cuenta que la reversibilidad total del mecanismo exige que no se le imponga un alargamiento que sobrepase el límite de elasticidad del segundo resorte, porque entonces subsistirá una parte más o menos grande del alargamiento permanente debido a la deformación permanente del segundo resorte. La fibra de lana estirada más allá de un 30 % ya no recupera la totalidad de su deformación.

(*) Para explicar la histéresis de la curva en el caso de fibras completamente elásticas basta tener en cuenta que la viscosidad del líquido del pistón es muy débil. En este caso, el pistón sigue el desplazamiento de ida y vuelta, con un simple efecto retardador, que corresponde a la histéresis.

Caso del algodón

Aquí, el mecanismo no implica resorte recuperador. Para los esfuerzos rápidos de tracción-relajación, el sistema se comporta todavía como si fuese totalmente elástico (el pistón no tiene tiempo de desplazarse).

Cuando la deformación se mantiene durante un tiempo suficiente, el pistón se desplaza y cuando la tracción cesa, no puede recuperar por sí mismo su posición inicial y su desplazamiento irreversible corresponde a la deformación permanente.

En conclusión, un tejido auto-desarrugable estará formado por fibras en cuya estructura existe un elemento estructural que hace el papel del segundo resorte recuperador.

Es pues el estudio de la estructura íntima de las fibras de lana y algodón, la que nos permitirá descubrir en cada una lo que es susceptible de jugar este papel recuperador.

Está admitido que la misión elástica del primer resorte (recuperación elástica inmediata) es ejercida en las materias textiles, por las mismas macromoléculas, y en particular por la apertura y recuperación de los ángulos de valencia de los sucesivos átomos de las cadenas macromoleculares. De esta forma se explican las propiedades de las sustancias elastómeras(*).

A este respecto, existe ya una diferencia esencial entre la lana y el algodón. La macromolécula de celulosa es mucho más rígida que la de las proteínas de la lana. La poli-B-anhidroglucopiranososa (que se admite que es el constituyente de las cadenas celulósicas), puede ser representada por una cinta plana con pequeños elementos articulados por bisagras poco móviles.

En las zonas cristalinas, la cohesión intermolecular es mantenida por la intervención de fuerzas de interacción (interacciones H) relativamente débiles, y las macromoléculas pueden deslizar, eventualmente, las unas con relación a las otras cuando el total de las fuerzas aplicadas sobrepasa cierto valor relativamente débil.

En la lana, las macromoléculas tienen, al menos en las microfibrillas que forman las regiones cristalinas de las células, una estructura en hélice, hoy bien conocida. Estas macromoléculas están enrolladas unas alrededor de las otras, a razón de 3, 5 ó 9 elementos, de forma algo semejante a la que se enrollan los hilos en los retorcidos, siendo el eje del retorcido paralelo al eje de la fibra. Además, según las concepciones de mi colega P. KASSENBECK, las macromoléculas del retorcido estarían unidas entre sí por puentes de cistina dispuestos periódicamente a lo largo del retorcido.

Tal estructura permite una extensibilidad de las cadenas macromoleculares por rotación alrededor de los carbonos asimétricos $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{B} \end{matrix}$, pero la disposición geométrica de las macromoléculas y de los puentes cistínicos anula cualquier deslizamiento relativo de las macromoléculas en la macrofibrilla.

En consecuencia, la misma sustancia que constituye las microfibrillas de la celulosa y de la lana difiere en su estructura, por lo que su comportamiento mecánico será diferente.

La diferencia es todavía más sensible si se considera el agrupamiento de las microfibrillas en las fibrillas y la organización fibrilar de los elementos de la supraestructura.

(*) En este caso, entra en juego la forma eutrópica de cada macromolécula y puede diferenciar los diversos elastómeros en cuanto a su módulo de elasticidad. Las fuerzas de cohesión del tipo VAN DER WAALS juegan también un papel muy importante.

En la celulosa natural (y con mayor razón en la celulosa regenerada) las fibrillas que forman las capas sucesivas de celulosa no tienen prácticamente ningún enlace entre ellos. En el lino, únicamente se presentarían interacciones H entre la superficie de las microfibrillas, con la posibilidad de que algunas zonas de las macromoléculas pasen de una microfibrilla a otras; por otra parte, las zonas microfibrilares tendrían su eje muy paralelo al eje de la célula.

En el algodón, sucedería lo mismo en lo que se refiere a los enlaces interfibrilares, pero la disposición de las fibrillas según una hélice de gran paso, lo que supone una inclinación de los paquetes de las fibrillas con relación al eje de la fibra, aumentaría la cohesión geométrica del conjunto, de forma similar a la que la torsión ejerce sobre el comportamiento mecánico de un hilo.

Bajo el efecto de un esfuerzo ejercido paralelamente al eje de la fibra entre sus dos extremos, las fibrillas pueden deslizarse entre sí bastante fácilmente y tanto más cuanto mayor es el paso de la hélice. Se admite que este deslizamiento, que entonces es una verdadera fluencia, constituye la fase viscosa del fenómeno de viscoelasticidad. Ello se presenta con un carácter todavía más acentuado en el caso de las fibras de celulosa regenerada. Ello corresponde, en nuestro modelo mecánico, al desplazamiento del pistón en el líquido viscoso (la llamada viscosidad es, en este caso, asimilable al frenado que resulta de la multiplicidad de interacciones hidrógeno).

En la lana, al contrario, y más particularmente en las células paracorticales que constituyen la parte más «textil» de la fibra, algunos autores suponen, o demuestran como mi colega KASSEMBECK, que las microfibrillas están dispuestas al trespelillo con simetría hexagonal, embutida en un «cemento» interfibrilar rico en cistina. Este cemento tendría una estructura apelotonada, semejante a la de las globulinas, y estaría ligado a las fibrillas por medio de puentes cistínicos.

Bajo el efecto de un esfuerzo rectilíneo ejercido según el eje de la célula cortical —o, lo que quiere decir lo mismo, según el eje de la fibra— las fibrillas que son estiradas pueden eventualmente deslizarlas unas con relación a las otras, pero son conducidas lentamente a su posición original como consecuencia de la relajación libre, debido a la elasticidad de los elementos interfibrilares (de naturaleza elastomérica) y de los enlaces cistínicos. Este comportamiento puede ser asimilado al del segundo resorte recuperador.

Para conferir a fibras como el algodón, lino o fibras de celulosa regenerada un comportamiento viscoelástico comparable al de la lana, es preciso modificar su estructura para aproximarla a la de la lana. Esta es la misión de los tratamientos «inarrugables» o «non-iron».

(Continuará)