

Relaciones entre la estructura química y las propiedades de las fibras artificiales y sintéticas

Dr. ANDRÉ PARISOT

Director del Laboratorio Químico del Instituto Textil de Francia

VI. — RELACIONES EN LA ESCALA DE LA FIBRILLA.

6.1. — *Generalidades.*

La macromoléculas se organizan en el espacio, en conglomerados más o menos ordenados según su propia estructura. Estos agregados tienen una morfología bastante parecida a la de la fibra, en particular una longitud que sobrepasa, bastante, sus otras dos dimensiones. Son las fibrillas. Según RIBI [Nature, 168, 1082 (1951)] la fibrilla elemental será un elemento de estructura general, a hallar en casi la totalidad de las fibras, cualesquiera que sea su origen, elemento que pueda originarse cuando las macromoléculas lineales, se ordenan en un enrejado.

Si su longitud permanece indefinida e invariable, parece que su sección tengan unas dimensiones bastantes constantes de fibra a fibra, del orden de 70 a 110 μ A de largo.

No se dispone de ningún dato en cuanto a las propiedades intrínsecas de las fibrillas, pues ningún medio ha podido ser puesto en práctica para efectuar medidas directas a tan pequeña escala. Debemos pues proceder «por comparaciones», haciendo variar por ejemplo la estructura interna de las fibrillas y examinando la variación de los parámetros mensurables de la fibra, o recíprocamente sometiendo la fibra a esfuerzos diversos y examinando cómo se modifica la estructura fibrilar.

El estudio de las relaciones en la escala de la fibrilla debe, pues, empezar por una síntesis de nuestros conocimientos en cuanto a la estructura de los conglomerados moleculares que la componen, luego por las modificaciones impartidas a esta estructura por diversos esfuerzos (efectos del calor, de la tracción o de la torsión, etc...) para acabar por la hipótesis sobre la intervención específica de los diversos estados de la estructura en las propiedades de la fibra.

6.2. — *Agregación de las macromoléculas.*

Los diagramas de difracción de los rayos X sobre las fibras textiles, indican, como hemos visto, que los elementos cristalinos puesto de manifiesto tienen un gran eje de la fibra. La falta de nitidez de las manchas de difracción, su asimetría de forma, demuestra que esta orientación no es perfecta. Los diagramas están igualmente caracterizados por un fuerte halo circular que indica que una proporción importante de la materia es amorfa. La relación de intensidad de las manchas y del halo ha permitido definir una cierta relación de proporción entre las cantidades de zonas «cristalinas» y de zonas «amorfas».

A partir de estos datos, se han anticipado varias hipótesis concernientes a las formas de agrupamientos de las macromoléculas susceptibles de corresponder con estos diagramas.

Por lo general el primer hecho admitido, es que no existe discontinuidad entre zonas cristalinas y zonas amorfas. La materia fibrosa no puede estar formada por una infinidad de pequeños y perfectos cristales rodeados de sustancia amorfa.

Sabemos que, como consecuencia de su gran longitud, las macromoléculas individuales participan alternativamente de una zona donde la orientación paralela es muy grandes y en zonas donde el paralelismo es imperfecto o nulo.

Desembocamos así, en dos conceptos fundamentales:

a) — El orden lateral, que define el grado de paralelismo de los ejes moleculares. Este orden lateral es perfecto en las zonas cristalinas y nulo en las zonas amorfas, esto se ha observado por diferentes métodos basados, bien en el dicroísmo infra-rojo (relación de intensidad de las franjas de absorción correspondientes a enlaces covalentes, en dos planos perpendiculares de polarización de la radiación infrarroja incidente, por ejemplo: el enlace C—H de los núcleos glucosa en la celulosa), bien sea en el grado de accesibilidad de la materia a ciertos reactivos (por ejemplo, sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de deuterio, visible en los espectros infra-rojos).

b) — El grado de orientación que define el grado de paralelismo de los grandes ejes de las zonas cristalinas con relación al eje de la fibra. La difracción de los rayos X, la medida de la birrefringencia en luz polarizada son métodos comunmente utilizados para apreciar o simplemente definir el grado de orientación.

Tres esquemas principales de organización de los conglomerados de macromoléculas en las fibrillas han sido propuestos. Están resumidos en la figura 25.

El primer esquema es el más antiguo. Es puramente intuitivo.

El segundo, propuesto por K. HESS, se basa en el examen de fibrillas individuales, especialmente de celulosa nativa, en el microscopio electrónico, después de haber sido tratadas con soluciones de yodo. El reactivo se fijará en las zonas de orden lateral débil. Esta estructura la encontraremos nuevamente, según HESS, en ciertas fibras sintéticas.

STRUCTURE AMORPHE/CRISTALLINE
dans les fibrilles

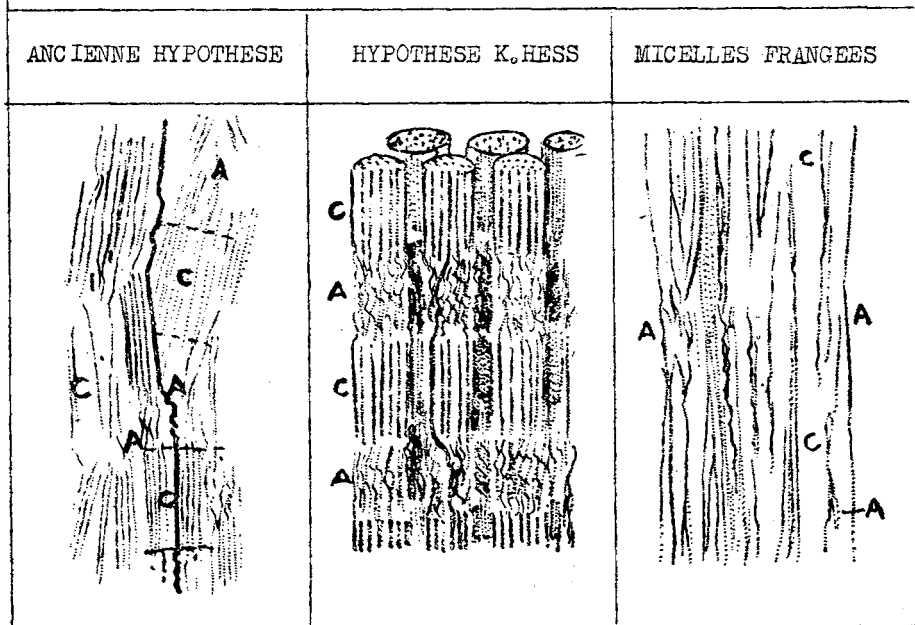


Fig. 25

El tercer esquema, propuesto por HEARLE [J. Polym. Sc. 28 (marzo de 1958) 432], tiende a conciliar las hipótesis anteriores en una hipótesis única, la teoría de las «fibrillas festoneadas» copiada de la antigua hipótesis de las micelas festoneadas de la química coloidal. Puede describirse simplemente comparándolo con el primer esquema en el cual se sustituyen las moléculas individuales por conglomerados de macromoléculas de gran orden lateral*.

Los tres esquemas, de los cuales es aún difícil decir cual prevalecerá, son relativos al estado de la materia fibrosa en las fibras acabadas, dispuestas para ser empleadas.

Pero en el caso de las fibras sintéticas, la que está en curso de elaboración pasa por una serie de fases, después de salir de la hilera hasta la puesta en servicio. Se han llevado a cabo numerosos trabajos para definir el estado de agregación de los polímeros en las sustancias cristalizando libremente sin esfuerzo mecánico direccional, llamado de otra forma, estado de filamento no estirado o de películas delgadas.

Recientemente, MICHIE, SHARPLES y CUMBERBIRCH criticaron con dureza esta hipótesis, en lo que se refiere a las fibras de celulosa regenerada J. Pol. Sc. 42 (1960) 580.

En la mayor parte de estas sustancias, observamos (fácilmente con la ayuda del microscopio) la existencia de organizaciones cristalinas que se presentan bajo la forma de esferulitas dando la conocida «cruz de malta» bajo luz polarizada. Con ciertas precauciones, KELLER pudo poner, asimismo en evidencia verdaderos monocristales de gran talla, especialmente en el polietileno.

6.3. — *Polímeros no estirados - Naturaleza y estructura de las esferulitas.*

Si un polímero cristalizable, en estado fundido bajo forma de filamento o película fina, se enfría lentamente, se observa la aparición de gérmenes de cristalización a partir de los cuales irradian a su alrededor arborescencias. Esta cristalización «en erizo de mar» (llamado así por su parecido a este animal marino) se encuentra en numerosos polímeros: polietileno, poliamidas, etc...

El examen a la luz polarizada de estas esferulitas demuestra una birrefringencia caracterizada por la cruz de Malta, tan bien conocida. Para numerosos polímeros, esta birrefringencia es negativa, el índice de refracción mayor a las partes perpendicularmente orientadas al radio de la esferulita.

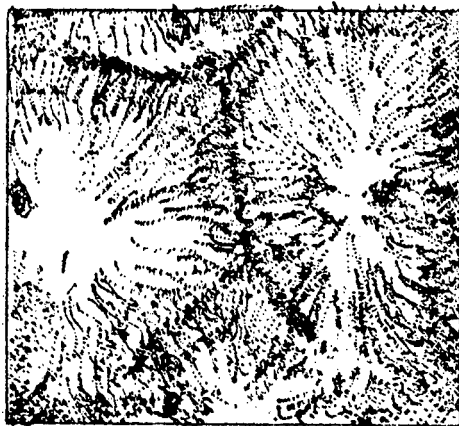


Fig. 26

Mediante un microscopio electrónico, se observa que las arborescencias son completamente idénticas a las fibrillas como lo demuestra la figura 26.

Debiéndose esencialmente los efectos de birrefringencia a la orientación de las moléculas y no al estado cristalino propiamente dicho * es for-

* Ya en el año 1898, AMBRONN notó que la gutapercha estirada se volvía birrefringente negativa en los primeros instantes del estiraje, e interpretó el fenómeno como resultado de un alineamiento de unidades fibrilares, formando esferulitas de gutapercha negativamente birrefringentes, que así fueron conocidas desde entonces.

zoso admitir que en las ramas de las esferulitas los ejes moleculares son perpendiculares a los grandes ejes de los elementos irradiantes, conclusión muy poco contradictoria con la supuesta formación de las fibrillas.

Las características de los polímeros tales como el polietileno, politerftalato de glicol, poliamida 6** eran las esferulitas de birrefringencias, negativas; desde entonces se ha demostrado que provocando el principio de cristalización a una temperatura de 250 a 258°, vamos aparecer en la poliamida N 6 - 6 esferulitas negativas mezcladas con esferulitas positivas. El fenómeno es pues, general.

El estudio rápido de estos fenómenos de crecimiento cristalino demuestra que la adición de las macromoléculas se efectúa en sentido perpendicular a las cadenas macromoleculares, pues no necesita más que el enlace de segmentos moleculares paralelizados al azar en la agitación molecular en estado fluido. C. W. BUNN explica con la siguiente imagen este fenómeno (fig. 27).



Fig. 27

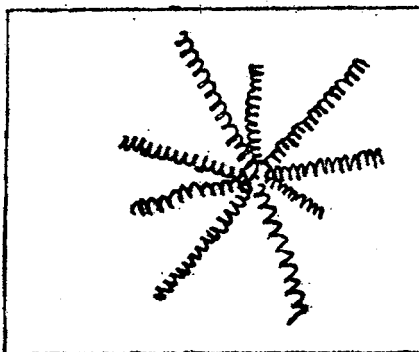


Fig. 28

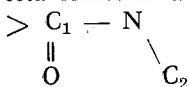
Pero según los trabajos de MORGAN, BOASSON y WOESTENENK y sobre todo KELLER, parecería que pudiésemos considerar las arborescencias fibrilares como formadas por cintas helicoidales de paso más o menos grande siguiendo la temperatura de coagulación (fig. 28).

Es posible que en las proximidades del punto de fusión, la forma natural más estable corresponda a una estructura de tendencia helicoidal de los segmentos moleculares flexibles (análoga a la forma isotáctica). La distorsión del eje molecular correspondería entonces a una disposición helicoidal de macromoléculas paralelas.

Esta hipótesis está basada en ciertos hechos. Actualmente se sabe por el examen detenido de los espectros en el infra-rojo de las amidas, que

** El polistereno, amorfo a los rayos X, muestra un efecto de birrefringencia cuando se estira como consecuencia de una cierta orientación de sus macromoléculas en la dirección de tracción.

el enlace C—N de la función amida está sometido a un tipo de vibración helicoidal, es decir, que el plano



sufre cierto ladeo y el enlace N—C₂ puede girar un ángulo apreciable en relación al plano O=C₁—N. He aquí una de las razones que han conducido a L. PAULING a la hipótesis de las hélices en las keratinas.

Por otra parte, distintos autores modernos consideran que las poliamidas pueden existir bajo diversas formas cristalinas, especialmente las poliamidas «impares». El polimorfismo admite tres formas, α, β y γ, de las macromoléculas que se traducen en un sistema exagonal de la malla cristalina y en un sistema triclinico. En el sistema hexagonal, el eje molecular tiene tendencia a acercarse a una senoide o a una hélice.

Es, pues, plausible que en ciertas condiciones de temperatura, las macromoléculas adopten una forma más o menos replegada en vez de una estructura esferulítica.

6.4. — *Modificación de la estructura de los polímeros mediante estiraje.*

Cuando se somete un filamento sin tensión a un estiraje rectilíneo, pueden manifestarse dos comportamientos distintos según la naturaleza química de la fibra.

El hilo se alarga disminuyendo progresivamente de diámetro, al igual que sucede con un hilo de caucho cuando se alarga. El grado de estiraje no parece ser limitado más que por la resistencia a la rotura de la fibra.

O el hilo se vuelve bruscamente delgado sobre una pequeña longitud, conservando por otra parte, su diámetro inicial. Si la tracción prosigue los salientes que limitan la parte delgada desaparecen progresivamente hasta que todo el hilo ha adquirido su nuevo diámetro, que permanece invariable. Es el fenómeno de contracción.

Uno u otro comportamiento son característica del tipo de polímero. La contracción se produce en los polímeros que se encuentran en estado cristalino desorientado *por encima de su punto de transición* (poliamidas, polietileno, politereftalato de glicol).

Generalmente está en correlación con la presencia de esferulitas en el polímero no estirado. El grado de estiraje es entonces sensiblemente el mismo (400 a 500 %) y constituye el «grado de estiraje natural».

Estos dos comportamientos corresponden a dos procesos distintos de estiraje.

Para los macropolímeros amorfos por encima de su punto de transición, el estiraje provoca el deslizamiento de las macromoléculas, las unas con respecto a las otras. Este deslizamiento está facilitado también por el aumento de la temperatura. Caso éste, por ejemplo, de los polímeros extruidos en solución y solidificados por eliminación del disolvente por evaporación o reprecipitación. Si las macromoléculas contienen numerosos puntos de atracción secundaria el estiraje persiste cuando la tracción

cesa, pero el estado fibrilar es relativamente inestable y puede destruirse por aumento de la temperatura.

Para los macropolímeros cristalinos por encima de su punto de transición, o que pueden transformarse cuando se les mantiene por encima de esta temperatura (TERYLENE y análogos) el fenómeno es mucho más complejo. Siendo la cohesión de las cadenas mucho más fuerte en los campos cristalinos, éstos deben orientarse. Para realizar esta orientación, las regiones cristalinas orientadas al azar deben ser fragmentadas. Si sus ejes son paralelos al eje de tracción, la fragmentación se efectúa por deslizamiento de grandes regiones cristalinas por una especie de hendidura. Si los ejes de cristalitos no son paralelos al eje de tracción, el esfuerzo de tracción es entonces transversal y es ejercido sobre un pequeño número de interacciones secundarias que se rompen. Otras volverán a crearse cuando los fragmentos cristalizados se encuentren de nuevo frente a frente.

El fenómeno de contracción viene acompañado siempre de la destrucción del estado esferulítico y está sujeto a cambios térmicos importantes. El punto de contracción del filamento tiene lugar a temperaturas elevadas (a veces hasta 160°). El origen de este desprendimiento de calor es aun poco claro. Pero si nos referimos a la hipótesis expuesta anteriormente, referente a una estructura helicoidal de las macromoléculas en las arborescencias, puede suponerse que el estiraje alinea las arborescencias al mismo tiempo que provoca su desarrollo (un poco a la manera del paso de la forma α a la forma β en las keratinas). La configuración metaestable de las macromoléculas se vuelve estable, la rotación de los átomos de la cadena alrededor de los ejes de valencia franquean barreras de energía colocándolas a un nivel de energía de rotación más débil. La diferencia de energía así liberada se transformará en calor. Este fenómeno sería entonces autocatalizado por el calor desprendido y a este respecto se ha hablado de un verdadero fenómeno de microfusión localizado en la zona de contracción. Así pues, la cristalización inmediata mantendría las macromoléculas en una forma estable y su acercamiento favorecería el establecimiento de nuevas interacciones laterales.

Un comportamiento tal concordaría con la teoría de las fibrillas en franjas.

6.5. — *El caso de las fibras naturales y de las fibras de celulosa regenerada o transformada.*

La estructura de la fibrilla en el caso de las fibras naturales difiere un poco de la que ha sido descrita precedentemente referente a las fibras sintéticas, especialmente su punto de fusión o de reblandecimiento definido.

Esto es debido, sin duda, al hecho de que la Naturaleza parece elaborar el estado fibrilar al mismo tiempo que elabora las macromoléculas.

En la lana, se admite desde muy recientemente que las fibrillas, al menos en las células paracorticales, están formadas por haces de moléculas.

las de α -keratina (bien estructuradas) aunadas por una matriz amorfa. Tendríamos, en consecuencia, dos fases especialmente distintas, una con un orden lateral casi perfecto y con un buen grado de orientación, otra amorfa. Las dos fases estarían bien delimitadas, con una marcada zona de transición, pero la fase cristalina estaría dividida en una infinidad de fracciones. Esta estructura se corresponde con las propiedades dinámicas muy particulares de la fibra, estando la curva carga/alargamiento caracterizada por dos zonas muy distintas: una de elasticidad completa y reversible (zona Hookiana), otra de gran plasticidad. La génesis de las fibrillas de celulosa en el algodón ha sido descrita por FREY-WILLING. Este autor admite que el crecimiento de las macromoléculas se efectúa de manera continua por condensación de núcleos glucosa a los extremos de las macromoléculas ya organizadas en redes cristalinas. Las macromoléculas se agruparán por numerosas fuerzas de interacción hidrógeno, y el orden lateral será elevado.

La arquitectura de las macromoléculas de celulosa es como la de una cinta plana. Los segmentos poco deformables (núcleos glucosa) son pequeños, pero muy próximos unos con otros, siendo llevada, la flexibilidad,

por los puentes >CH-O-CH entre núcleos. Esta flexibilidad es

bastante reducida por impedimento estérico debido a los motivos glucosa: la macromolécula en solución está poco agrupada (el exponente α de la fórmula: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ está próximo a 1). Esta flexibilidad sería suficiente, no obstante, para que pudiesen establecerse zonas amorfas según el esquema de la (fig. 29) debido a H. MARK.

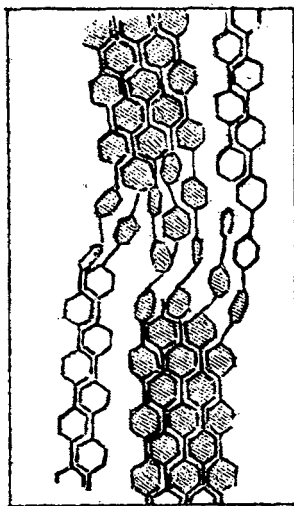


Fig. 29

A alta temperatura y en presencia de agua, la celulosa cristalina se vuelve plástica por disminución de las atracciones laterales y aumento de la flexibilidad de los enlaces éter-óxido de los puentes semi-acetálicos.

Algunos autores, (en Francia, MERING) admiten que el encadenamiento macromolecular es ligeramente helicoidal, siendo el paso muy grande. Esto quizá pueda explicar la forma cilíndrica de las fibrillas (examinadas al microscopio electrónico).

La acción de los reactivos hinchantes (NaOH, amoníaco, aminas grasas) provoca una variación de las dimensiones de la malla (mercerización).

El polimorfismo cristalino de la celulosa bajo la acción de los agentes alcalinos se traduce en una variación de las propiedades mecánicas, en general en el sentido de la disminución del módulo inicial y del aumento del alargamiento a la ruptura.

Esta propiedad es la base de tratamientos industriales de ennoblecimiento de los artículos de algodón («descristalización»). El algodón descristalizado puede considerarse, en este sentido, como un miembro de la clase de *fibras químico-naturales*.

El estudio de las propiedades mecánicas supuestas de las fibrillas de celulosa puede ser aproximado, considerando la influencia del D. P. de las macromoléculas de celulosa sobre las propiedades de la fibra. En las fibras naturales es donde se encuentra que esta influencia da el máximo de información al respecto, porque puede hacerse variar este parámetro sin hacer variar excesivamente la estructura a los niveles superiores (arquitectura fibrilar, macroestructura y morfología de la fibra).

Por regla general, se comprueba que a una disminución del D. P. corresponde una pérdida de resistencia mecánica, traduciéndose por:

- a) — un descenso de resistencia a la rotura;
- b) — un descenso de alargamiento a la rotura;
- c) — un aumento del módulo de elasticidad inicial; (fig. 30).

Además se observa, específicamente para las fibras celulósicas naturales, que el aumento de resistencia de las fibras cuando pasan del estado seco al estado húmedo varía en razón inversa del D. P. medio.

Hay muchas probabilidades de que estas propiedades intrínsecas de las fibras de celulosa nativa sean igualmente propiedades intrínsecas de las fibrillas constitutivas, pues desaparecen cuando se reconstituyen artificialmente fibrillas a partir de celulosa dispersa en estado de gel.

Bajo la forma de geles, las macromoléculas tienden, no obstante, a conservar su forma y el gel tiene propiedades esmécticas, resultado de cierto estado de agregación de las macromoléculas. La reología del flujo de estos geles a través de los capilares (hileras) explica cómo, por reprecipitación, las fibrillas se reconstituyen más o menos bien. Si se mantiene un grado de polimerización bastante elevado (del orden de 450/500) de la celulosa gelificada, y si se estudian unas condiciones de reprecipitación bastante lenta, se pueden encontrar nuevamente en las fibras reprecipitadas un orden lateral bastante elevado y un buen grado de orienta-

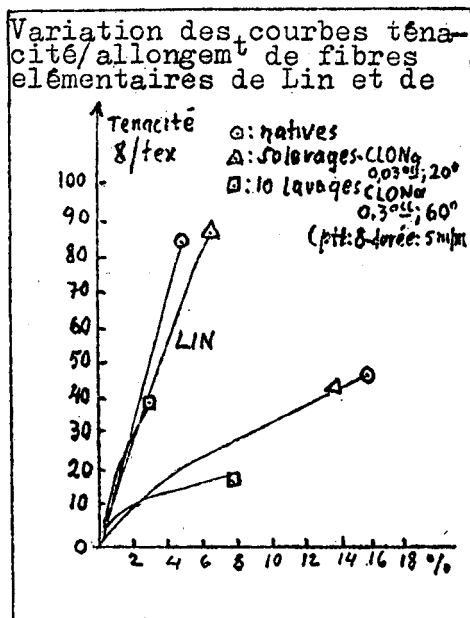


Fig. 30

ción (fibras polinósicas BX y Z 54) que no varían demasiado por la acción de los agentes hinchantes. Pero las propiedades mecánicas de las fibras así reconstituídas difieren notablemente de las fibras naturales especialmente en lo que concierne a la propiedad específica de aumento de resistencia al pasar al estado húmedo.

Las fibras de proteína regenerada muestran, en general, un orden lateral y un grado de orientación bastante débil, pues se parte de macromoléculas muy aglomeradas que es necesario desarrollar (desnaturalización) para que el gel reprecipitado tenga una estructura fibrosa. La orientación de las macromoléculas, en este caso, es el resultado de los efectos del estiraje y se mantiene por puentes covalentes (por acción del formaldehído, por ejemplo).

6.6.

6.6. — Propiedades textiles de la estructura de las fibrillas.

6.6.1. — Propiedades mecánicas.

A este nivel de la estructura, empezamos a percibir el fenómeno general del que hemos hablado al principio de estas conferencias:

Las propiedades mecánicas son el resultado de las propiedades intrínsecas del elemento de estructura del nivel inmediatamente inferior y del modo de distribución geométrica de este elemento en relación con sus vecinos.

Se puede admitir que el elemento de estructura es aquí el haz de macromoléculas y el modo de distribución geométrica, la disposición relativa de las zonas de gran cristalinidad y de las zonas de baja cristalinidad.

Las propiedades mecánicas de la fibrilla (no mensurables directamente, recordémoslo) dependerán de tres factores principales:

- El grado de polimerización de las macromoléculas y su «polidispersidad».
- El tamaño relativo de las zonas llamadas cristalinas en relación con las zonas amorfas, por consiguiente, variaciones a corto o largo plazo del orden lateral.
- La orientación relativa de las zonas cristalinas en relación al eje de la fibrilla, y su dispersión alrededor de un valor medio (grado de orientación).

6.6.1.1. — *Influencia del grado de polimerización.*

Anteriormente se ha indicado como el D. P. podía influir en las propiedades mecánicas.

La experiencia demuestra que las propiedades textiles de un polímero sintético empiezan a manifestarse cuando la longitud media de las macromoléculas que lo constituyen se vuelve igual o superior a 1000 Å. Inversamente la resistencia mecánica de las fibras celulósicas desciende cuando el D. P. de la celulosa es inferior a 200, lo que corresponde a una longitud media de las macromoléculas del orden de 1000 Å ($5 \times 200 \text{ Å}$).

Para definir la influencia del D. P. es interesante aplicar el caso de la fibrilla al de un hilo, asimilando las macromoléculas a las fibras que lo constituyen. La resistencia del hilo, a torsión, depende en gran parte, de la longitud media de las fibras que lo constituyen. Cada fibra recibe una parte del esfuerzo mecánico impuesto al hilo y la transmite a sus vecinas por frotamiento; cuanto más largas sean las fibras más grande será la superficie de contacto con las fibras vecinas y más se diluirá el esfuerzo impuesto para cada fibra que participe en la resistencia.

En el conjunto de las macromoléculas, sucede lo mismo. Los esfuerzos impuestos a un grupo de macromoléculas se transmite de una a otra por la cohesión intermolecular en las zonas cristalinas. Esta misma cohesión frena el desplazamiento de cada macromolécula en tanto pertenca a una zona cristalina.

Cuando todo un espacio cristalino esté llamado a desplazarse, este desplazamiento se transmite a las zonas cristalinas próximas por mediación de las macromoléculas pertenecientes, simultáneamente, a este espacio y a las zonas interesadas.

Si las macromoléculas son muy largas (si su D. P. es elevado) podrán pertenecer a numerosas zonas cristalinas y el esfuerzo impuesto a una de ellas será diluído. Si las macromoléculas son cortas, el esfuerzo no se transmitirá y las zonas cristalinas se separarán, provocando la rotura.

Interviene igualmente otro fenómeno, en relación con el D. P. Se trata del efecto de extremidad. La cohesión intermolecular cesa evidentemente en el extremo de cada macromolécula, que constituye a la vez un motivo de desorden del estado cristalino y una causa de rotura en la transmisión de los esfuerzos. El número de extremos de macromoléculas, para una masa dada, es inversamente proporcional al D. P. medio. La resistencia mecánica de la fibrilla debe pues, disminuir cuando el número de extremos aumenta. Es lo que se comprueba en la práctica y en el caso de las fibras celulósicas, se han puesto de manifiesto verdaderas relaciones matemáticas entre los dos parámetros *.

No obstante, se manifiesta otro factor, cuyos efectos se preven pero se conocen poco desde el punto de vista cuantitativo. En un polímero, las macromoléculas constitutivas no tienen una masa molecular —o en otras palabras, un D. P.— homogéneo. La sustancia está formada por una mezcla de macromoléculas que contienen un número más o menos grande de motivos; la distribución de las macromoléculas obedece a las leyes de la estadística y está representada por una curva de frecuencia de distribución, que sólo muy raramente presenta la forma de la clásica curva de GAUSS. Esta «polidispersidad» en longitud o en masa molecular se estima por muchos métodos, desgraciadamente imperfectos, y los trabajos relacionados con la influencia de esta polidispersidad sobre las propiedades de la mezcla, aunque numerosos, son de conclusiones inciertas.

Sabemos solamente que existe la mencionada influencia, pero parece ser de importancia limitada. Se manifiesta especialmente en el caso en que una sustancia polimerizada está destinada a desprenderse con escisión de las macromoléculas, como por ejemplo, en el proceso de blanqueo.

Además en el efecto inmediato de debilitamiento de las propiedades mecánicas por multiplicación de los extremos de las moléculas, es probable que las proporciones relativas de moléculas cortas y largas juegue un papel en la distribución en zonas cristalinas y amorfas. Puede admitirse intuitivamente que las moléculas cortas tendrán tendencia a agruparse más fácilmente en zonas de orden lateral elevado pero de grado de orientación débil, e inversamente para las macromoléculas largas.

La cristalinidad depende efectivamente, en gran medida, del grado de polimerización y generalmente disminuye cuando éste aumenta. Por esto, las parafinas de débil masa molecular son cristalinas mientras que los polimetilenos, de elevado grado de polimerización, tienen un contenido amorfo/cristalino del orden del 50%.

* En 1937 STAUDINGER estableció una relación lineal entre las propiedades dinámicas de las fibras de celulosa y la inversa del D. P. que es igual al número de extremos moleculares. La demostración matemática de esta relación experimental ha sido hecha por F. LORY 1945.

6.6.1.2. — *Distribución de las zonas cristalinas en relación con las zonas amorfas (relación cristalina/amorfa).*

Para una misma relación cristalina/amorfa, la distribución relativa de las zonas correspondientes puede ser muy diferente.

Se puede tener, por ejemplo, una división extrema de pequeñísimas zonas cristalinas separadas por pequeñísimas zonas amorfas (a) o, por el contrario, grandes zonas cristalinas aunadas en zonas amorfas de la misma importancia (b).

Además la distribución en el espacio de los dos tipos de zonas puede diferir. Tanto las unas como las otras pueden encontrarse alternadas con cierta periodicidad a lo largo de toda la fibrilla (c) o, por el contrario, diseminadas al azar (a) ó (b) (fig. 31).

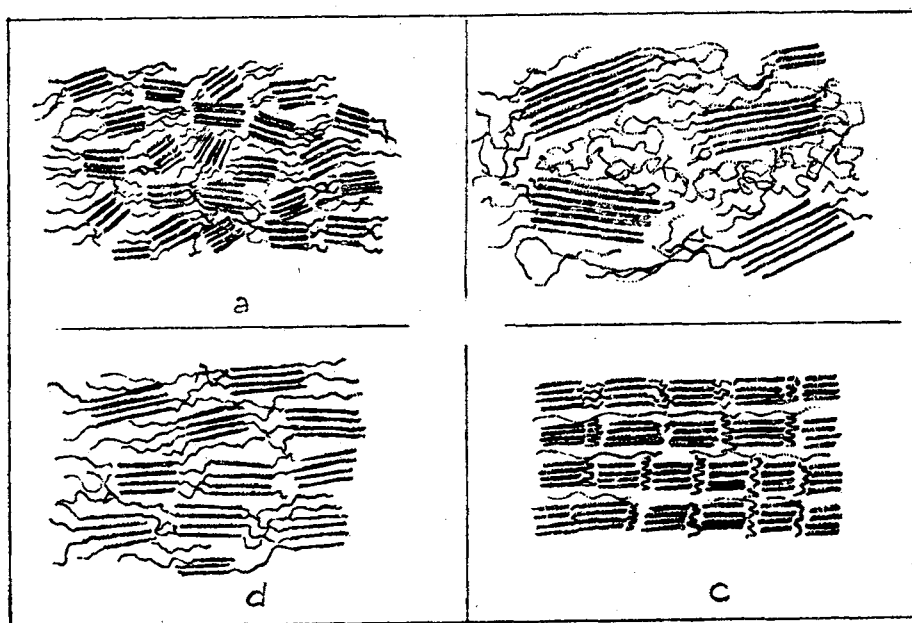


Fig. 31

Evidentemente la deformabilidad de estos dos tipos de sustancias no será igual, aunque la cohesión total sea prácticamente del mismo orden.

Es muy posible, ya que no probable que la curva de «polidispersidad» sea un factor de estoblecimiento de uno u otro tipo de distribución de la cristalinidad. La propia estructura de la macromolécula interviene también por su parte y, en particular, el espesor del motivo de polimerización. La cristalinidad se realiza más cómodamente con los polimetilenos clásicos de motivo corto, que con las poliamidas, las cuales permanecen en estado vítreo, sin marcada cristalinidad, bastante alejadas de su pun-

to de fusión y cuyo motivo está formado por largos segmentos flexibles separados por segmentos de gran rigidez.

El caso de los rayones viscosa de «alta tenacidad» interesa ser estudiado detalladamente. Para obtener esta tenacidad elevada al menos en relación a las de rayones clásicos se intenta afanosamente alcanzar una alta cristalinidad con un orden lateral y un elevado grado de orientación; la celulosa constitutiva debe presentar a este fin, una curva de polidispersidad particular, correspondiente a una dispersión muy débil de las longitudes moleculares alrededor de una media más elevada que la de los rayones clásicos.

En las fibras sintéticas, se trata de lograr una distribución favorable tanto en la magnitud como en la posición de las zonas cristalinas y amorfas mediante los tratamientos de acabado de las fibras que presentan cierta semejanza con la metalurgia de las aleaciones.

El estiraje con contracción es un fenómeno de reordenación de las zonas cristalinas y amorfas. Efectivamente, tiende a orientar los ejes de cristalización, pero, de hecho nos demuestra que la relación cristalina amorfa varía poco antes y después de la contracción; por el contrario, la repartición de las zonas no es comparable del todo. Parece que además del efecto de orientación sobre los ejes de cristalización, la fragmentación de las zonas cristalinas en pequeños elementos tuviera que ser más importante. Esta micro-cristalinidad de la substancia tiene su importancia sobre las propiedades mecánicas análogas a la de la diferencia de estructura cristalina entre el hierro fundido y el acero.

6.6.1.3. — *Influencia del grado de orientación de las zonas cristalinas.*

Esta influencia se manifiesta claramente al comparar las propiedades mecánicas de un filamento sintético antes y después del estiraje, especialmente cuando éste se realiza con contracción.

El filamento no estirado, en el que se encuentran un gran número de esferulitas, muestra bajo el efecto de una tracción de débil amplitud un comportamiento puramente elástico, prácticamente sin histéresis. No obstante, el límite elástico se alcanza con bastante rapidez y el hilo se deforma plásticamente.

El alargamiento elástico provoca una deformación de la textura de las esferulitas que tiende a transformarse en elipsoides, como lo demuestra el examen a la luz polarizada. Cuando la contracción se produce, estas elipsoides se transforman en romboedro, para desaparecer a continuación.

Esta deformación es revertible antes de la contracción y permanente cuando ésta se ha efectuado. La elasticidad parece, pues, corresponder (antes de la contracción) a la deformación revertible de las esferulitas.

El espectro de rayos X de los dos estados es, asimismo, distinto. Antes de la contracción, se traduce por un anillo homogéneo de difracción que corresponde a un diagrama de polvo cristalino. Después de la contrac-

ción, se presenta bajo la forma de manchas meridianas, lo que demuestra una orientación de las zonas cristalinas en la dirección de tracción.

Paralelamente, las propiedades dinamométricas del hilo estirado se modifican. Tienden a las de una sustancia viscoelástica.

Es posible aumentar el grado de orientación del hilo manteniéndolo tenso a una temperatura elevada, o practicando el estiraje sin contracción. Basta para ello estirar muy lentamente el hilo a alta temperatura, comportándose entonces como los polímeros vítreos.

El aumento del grado de orientación de las zonas cristalinas corresponde a un aumento de rigidez, de resistencia a la tracción, de dureza y de densidad. El módulo inicial aumenta también, pero el alargamiento a la rotura disminuye. Por el contrario, las propiedades de resistencia a los esfuerzos transversales son inferiores.

La resistencia a los efectos instantáneos (impacto o resistencia a los shocks) no se beneficia por un mejor grado de orientación. Esta propiedad no parece influenciada más que por el valor del D. P.

Todos estos fenómenos se aprovechan en los tratamientos de elaboración de los hilos sintéticos. Las condiciones de estos tratamientos dependen evidentemente de la naturaleza del polímero y deben ser estudiadas como casos especiales.

En el caso de las fibras artificiales, observamos fenómenos del mismo orden. La alta tenacidad de un filamento regenerado corresponde a un grado de orientación superior, pero se obtiene a expensas del alargamiento a la rotura y de la resistencia a los esfuerzos transversales.

El FORTISAN, que presenta un alto grado de orientación, se obtiene a partir de los filamentos de acetato de celulosa estirados y desacetilados. El estiraje ha provocado el alineamiento de las moléculas de acetato de celulosa, correspondiente a un valor elevado del grado de orientación. La desacetilización regenera las cadenas celulósicas que conservan su orientación mediante la creación de numerosas interacciones H. La espectrografía infra-roja con luz polarizada indica una intensidad muy fuerte de estas interacciones en las direcciones ortogonales al eje de las cadenas y una elevada relación dicroica de la banda de absorción correspondiente al enlace C—H.

Pero las propiedades dinamométricas de la fibra no permiten ser utilizadas más que en artículos que tengan que soportar solamente esfuerzos de tracción. Su resistencia al arrugado es débil.

6.6.2. — *Influencia del calor y del agua.*

a) — El calor y el agua actúan paralelamente para modificar las propiedades mecánicas relacionadas con la estructura de las fibrillas.

La agitación térmica rompe ciertas interacciones macromoleculares en las zonas amorfas. La entropía (que corresponde al desorden) aumenta y las macromoléculas tienden a adquirir de nuevo su forma más o menos plegada.

Esto corresponde, en primer lugar, a una contracción de las fibras estiradas que varía según la estructura de la causa, especialmente del tamaño y de la calidad de los segmentos flexibles. Esta contracción puede ser considerable cuando la forma rectilínea de la molécula le ha sido conferida artificialmente por el estiraje, de lo que resulta el estado cristalino.

Este es el caso del cloruro de polivinilo o de sus copolímeros. Los otros polímeros, como las poliamidas, los poliésteres, sufren una contracción menor, resultado de la gran proporción de regiones cristalinas «naturales».

El agua actúa en un mismo sentido de igual manera que los reactivos hinchantes (los fenoles, por ejemplo, en el caso de las poliamidas). La razón es la misma: rotura de las interacciones H en las zonas amorfas artificialmente orientadas por el estiraje. Esto está demostrado por el hecho de que la relación cristalina/amorfa (medida por difracción de los rayos X) varía muy poco después de la contracción.

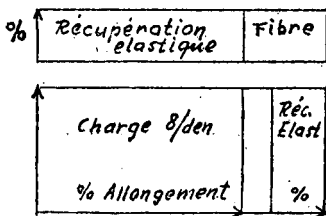
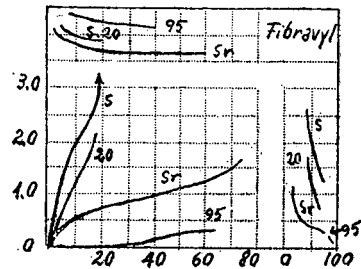
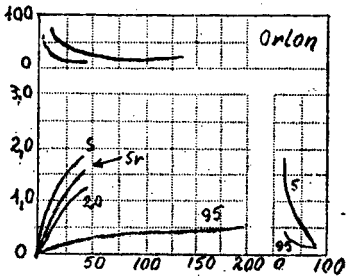
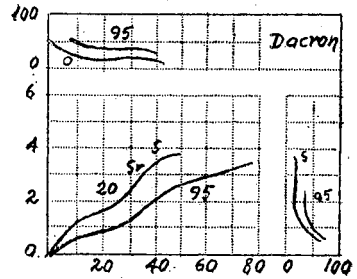
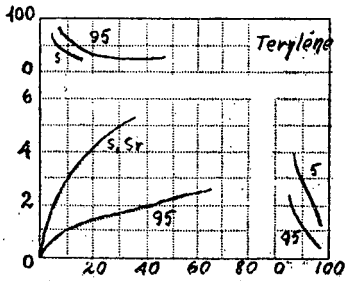
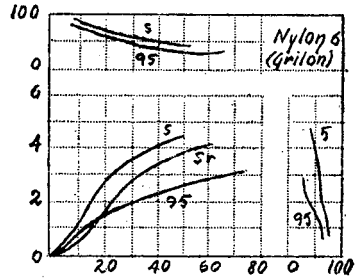
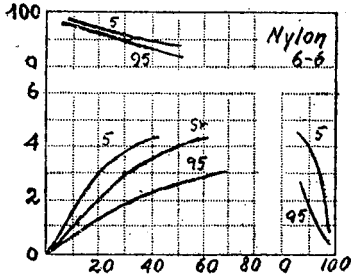
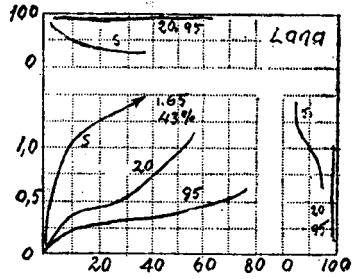
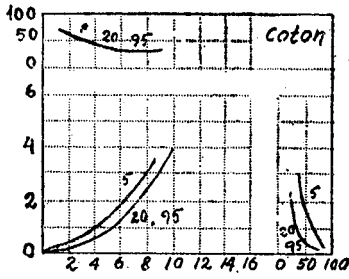
Un estudio muy completo fué realizado por B. FARROW (J. Textile Inst. 47, n.º 2 (Febr. 1956) sobre las influencias respectivas del calor y del agua sobre las curvas carga/alargamiento y sobre la recuperación elástica de sesenta muestras de fibras naturales, artificiales o sintéticas pertenecientes a quince familias químicas distintas. Las muestras estaban compuestas de fibras cortadas, de monofilamentos y de hilos formados por un conjunto de filamentos continuos de debil torsión.

Las medidas fueron efectuadas sobre las muestra condicionada a 20°C. y 65 % H. R. o sobre la muestra colocada en el agua a 20°, o bien sobre la muestra colocada a 95°C. o, en último caso, sobre la muestra colocada 1 minuto en el agua a 95°C. y secada al aire a la temperatura de la habitación condicionada.

Es difícil comparar con valores absolutos las curvas correspondientes a las distintas muestras, por ejemplo, fibras de NYLON 6-6 ó de NYLON 6. Pero en lo concerniente a este capítulo, pueden comprobarse las curvas para cada muestra en las condiciones descritas anteriormente. Véanse (fig. 32), extractos de este trabajo, las que corresponden al algodón, a la lana, a una fibra de Nylon 6-6 de 3 deniers, a una fibra de Nylon 6 (GRILON) de 3'75 deniers, a una fibra de TERYLENE de 2 deniers y de DRACON (3 deniers), a una fibra de FIBRAVYL (3'2 DENIERS) y a una fibra de ORLON tipo 41 (3 deniers). Las escalas de carga y de alargamiento no pueden ser las mismas debido a las grandes diferencias de comportamiento mecánico de cada clase de fibras.

Se observa que el agua fría ejerce solamente su acción sobre las fibras accesibles y no sobre las que no se dejen penetrar. La influencia sobre el módulo inicial es grande.

El agua y el calor combinados tienen un efecto parecido, pero el calor actúa más sobre las fibras sintéticas para las cuales se observa una disminución del módulo inicial y de la carga de rotura y un aumento del alargamiento a la rotura, lo que supone una deformabilidad mayor de la materia para esfuerzos idénticos.



S: Conditionné 20°/65% HR
 20: eau à 20°
 95: eau à 95°
 S_r: 1 minute eau à 95°, séché puis conditionné.

Fig 32

b) — No obstante, si aplicamos los tratamientos con calor o los efectos hinchantes sobre fibras mantenidas bajo tensión, se presenta un fenómeno distinto. En el primer estado, tiene lugar la rotura de las interacciones H en las zonas amorfas y las macromoléculas son liberadas. Pero bajo el efecto de la tensión, no pueden replegarse y toman la forma más compatible con el grado de libertad que les es ofrecido. Entonces se restablecen nuevas interacciones H, para conservar el nuevo edificio, que no será ya sometido a los esfuerzos de tensión interna que se manifiestan precedentemente. Esto corresponde en general, a una cierta variación de la rigidez y del módulo inicial y a un reblandecimiento de la fibra. Ciertos tratamientos especiales de acabado se basan en este principio.

6.6.3. — *Otras propiedades mecánicas.*

Todas las propiedades en relación con la accesibilidad del agua y de los reactivos gaseosos o líquidos están influenciados por la estructura de la fibrilla y por el empaquetado de las macromoléculas.

La fuerte cohesión de las zonas cristalinas se opone en cierta medida a la penetración de las moléculas extrañas, desde el momento en que su tamaño sobrepasa cierto límite. Una medida del grado de cristalinidad se basa en esta propiedad.

La naturaleza topoquímica de los reactivos no tiene otro origen. La degradación química de las fibras empieza en primer lugar, en las regiones menos ordenadas, y progreso de fuera a dentro de las zonas cristalinas. Esto explica que la degradación química vaya acompañada frecuentemente de cierto aumento del grado de cristalinidad.

Inversamente, el establecimiento de la cristalinidad puede verse muy obstaculizada por la presencia de moléculas de pequeño tamaño. La demostración se realizó fácilmente. Si teñimos aparte un filamento no estirado de poliamida 6-6- por ejemplo, con ayuda de colorantes que se fijen sobre los grupos amida (colorantes ácidos) e intentamos estirar el filamento tratado, éste se rompe. La cohesión intermolecular no puede realizarse y el material se vuelve frágil. Las propiedades mecánicas del filamento depende, por otra parte, de la cantidad de colorante fijado (VICKERSTAFF).