

Variación del color en las fibras de algodón tratadas con ácidos policarboxílicos



María Angeles Bonet-Aracil
Pablo Monllor-Pérez
Jaime Gisbert-Payá
Eva Bou-Belda

Doctor Ingeniero Industrial
Doctor Ingeniero Industrial
Doctor Ingeniero Industrial
Ingeniero Organización Industrial /
Máster en Ing. Textil y Papelera

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA. Grupo de Investigación Gestión Integral en la Industria Textil (GIITEX). Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n - 03801 Alcoy.
Tfno: +34 966 528 470. maboar@txp.upv.es

Recibido: 17/02/2012 • Aceptado: 09/07/2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4677>

COLOR MODIFICATION OF COTTON FIBERS WHEN TREATED WITH POLICARBOXYLIC ACIDS

ABSTRACT

- Cellulosic fibers are well known because of some properties such as confort when used as fibers in cloths. However, some disadvantages can be observed such as lack of dimensional stability and crease resistance. In order to minimise those properties some finishing treatments as crosslinking are used. A crosslinking agent widely used is dimetildihidroxiethylenurea (DMDHEU) but releases formaldehyde which is carcinogenic. Polycarboxylic acids are considered as the ones that can replace DMDHEU. The use of these acids involve treatments at high temperatura (170-200° C) which can imply a change in color of the treated fabrics. Recent studies show that apart from crosslinking agentes they can be used as finishing resins to add some substancies to textiles in order to obtain a Smart textil. An example can be the use of those acids to link microcapsules to fabrics avoiding them to drop off from the fabric because of gravity. In this study we have evaluated different acids knowing which one reduces the yellowing effect. Moreover we could determine which were the conditions that minimise yellowing. It could be observed that the presence of the catalyst increases the crosslinking effect and reduces the color change. Also we concluded that temperatures higher than 180° C are worthless as they do not allow to increase the number of carboxyl groups.
- Keywords:** Textil, cotton, cellulose, color, yellowing, formaldehyde, polycarboxylic acid.

RESUMEN

Las fibras celulósicas se caracterizan, entre otras propiedades, por su poder de absorción de humedad, por ser agradables al tacto y, en general, por ofrecer mayor confort al usuario.

Por otra parte, poseen la desventaja de encogerse, arrugarse y recuperarse con dificultad a la arruga: estas propiedades no son deseables y se intentan paliar con la aplicación de agentes de entrecruzamiento.

Hasta el momento, el producto más extendido es la dimetildihidroxi-etileno urea (DMDHEU), cuyo principal inconveniente radica en la liberación de formaldehído, producto considerado cancerígeno. Actualmente se estudia el desarrollo de productos que permitan obtener las mismas propiedades, pero eliminando el contenido en forlmaldehído.

Los ácidos policarboxílicos podrían ser una posibilidad: sin embargo, debido a las altas temperaturas que requieren en su aplicación (170-200° C), se puede producir ciertos cambios de color en las fibras tratadas. Estos productos pueden ser utilizados no sólo como agentes de entrecruzamiento, sino como agentes de ligado de ciertas sustancias carentes de afinidad por las fibras celulósicas y que permiten transformar un textil convencional en un textil inteligente.

El presente estudio ha permitido determinar cuáles son los ácidos que inducen un menor grado de amarilleamiento y en qué condiciones deben aplicarse para que

éste sea mínimo o incluso imperceptible. Se pudo observar que la presencia de catalizador a parte de favorecer la reticulación permite disminuir el grado de amarilleamiento y que la temperatura óptima de curado son 180° C; aunque se apliquen temperaturas superiores a ésta, no se incrementa el número de grupos carboxilo presentes sobre el tejido.

Palabras clave: textil, algodón, celulosa, color, amarilleamiento, formaldehído, ácidos policarboxílicos.

1. INTRODUCCIÓN

Fibras como el algodón y el lino son de origen vegetal y se caracterizan por su gran contenido en celulosa.

El sector textil las utiliza como materia prima para obtener artículos destinados a aplicaciones muy diversas (indumentaria, textil hogar e incluso, en algunos casos, textiles de uso técnico). Una de las propiedades que presentan estas fibras es su facilidad de uso y su capacidad de retener la humedad; sin embargo, presentan desventajas como gran capacidad de arrugado y cierto grado de encogimiento frente a los tratamientos en húmedo.

Las fibras celulósicas se pueden tratar mediante operaciones de acabado con el fin de paliar o eliminar estas características que habitualmente no son deseadas por el usuario final. Estos tratamientos se basan en aplicar productos químicos con el fin de crear entrecruzamientos entre las cadenas celulósicas y conferir al tejido tratado propiedades como estabilidad dimensional y recuperación al arrugado. No obstante, estos tratamientos también pueden tener efectos secundarios que en algunos casos no son deseados, como, por ejemplo, modificar la rigidez a la flexión, es decir, el tacto y la caída del tejido.

Acabados del tipo “libre de arrugas”, “resistente al arrugado”, “recuperación del arrugado”, “wash and wear”, “non iron”, etc., se están aplicando desde hace años dentro de la industria textil. Los productos químicos más habituales fueron durante muchos años los derivados n-metilólicos, derivando en la actualidad a productos con bajo contenido en formaldehído debido a la reversibilidad de la reacción con la celulosa y, adicionalmente, por su efecto cancerígeno [1]. El más habitual es la *dimetil dihidroxi etilenurea* (DMDHEU) dentro del grupo de las ureas cíclicas dado que libera poco formaldehído [2].

Como agentes de entrecruzamiento sustitutivos a la DMDHEU se proponen los ácidos policarboxílicos, tales como: ácido succínico, ácido cítrico, ácido maléico,

y ácido 1,2,3,4, *butantetracarboxílico* (BTCA), que son capaces de generar el entrecruzamiento con la celulosa con alta efectividad cuando se usa el catalizador adecuado [3]. La posibilidad de esterificación entre la fibra de celulosa y los ácidos policarboxílicos se ha documentado desde finales de los años 60 [4]. Como consecuencia de una mayor restricción medioambiental y desde el punto de vista de la prevención de riesgos laborales, los estudios para obtener productos alternativos se han incrementado. Dado que los ácidos policarboxílicos se presentan como una alternativa viable, los esfuerzos por controlar el entrecruzamiento de estos ácidos se han visto intensificados con el fin de poder sustituir los productos convencionales con garantías de éxito en el proceso industrial [5,6]. Uno de los agentes de entrecruzamiento más estudiado es el BTCA[3].

De acuerdo con **Yang** y **Quile** [5], para obtener la esterificación entre los grupos hidroxilo de las fibras celulósicas, el proceso debe ejecutarse en dos fases. En primer lugar se forma un anhidro cíclico y en la segunda fase de la reacción se forma un éster a partir de la reacción de los grupos carboxilos del ácido con los grupos hidroxilos de la celulosa tal y como se muestra en la Figura 1.

Esta reacción de esterificación se produce a 170-180°C, lo cual puede dar lugar al amarilleamiento de las fibras celulósicas. Este amarilleamiento es más notable cuando las fibras celulósicas se presentan en crudo o blanqueadas o cuando se presentan teñidas en colores claros más que en colores intensos.

Estas variaciones de color son importantes desde el punto de vista de la confección de artículos textiles, ya que una pequeña variación implica ver un artículo con distinta tonalidad dependiendo de la parte de la prenda observada, lo que supone un rechazo del cliente o una reducción en la calidad del producto final.

Por todos es conocido que el sector industrial se mueve en un entorno altamente competitivo y que debe satisfacer las exigencias en cuanto a calidad, diseño y prestaciones

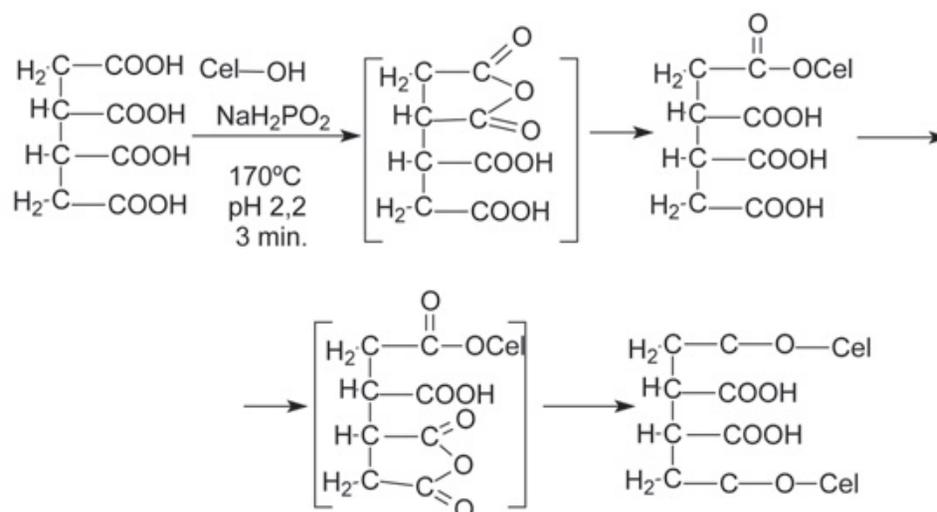


Fig. 1: Reacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa con BTCA. [5]

del cliente final. Es por ello que las empresas de acabados deben asegurar a sus clientes procesos que cumplan con la normativa medioambiental, la prevención de riesgos laborales y, a su vez, evitar o minimizar en la medida de lo posible variaciones en el color de los artículos tratados. Ciertos estudios se centran en caracterizar las variables del proceso para optimizar la formulación y condiciones del mismo obteniendo efectos de inarrugable, medidos mediante el ángulo de recuperación de la arruga [6-8] e incluso la durabilidad del tratamiento al lavado [9], sin embargo el efecto del catalizador en las variaciones del color, utilizando distintos ácidos carboxílicos no ha sido estudiado.

Sin embargo, los agentes de entrecruzamiento se han utilizado recientemente como ligantes de productos adicionados al textil para funcionalizarlos. La incorporación de ciertos productos permite que los textiles se transformen en materiales inteligentes capaces de reaccionar frente a un estímulo. Así pues, se ha estudiado la posibilidad de ligar microcápsulas con BTCA. Evidentemente la aplicación de sustancias o los agentes de ligado no deben modificar el color del artículo a tratar.

El objetivo del presente trabajo se centró en cuantificar de forma objetiva las variaciones de color que derivan de la aplicación de ácidos policarboxílicos como agentes de entrecruzamiento y determinar si el catalizador ejerce alguna influencia en el cambio de color. Se definió un proceso de entrecruzamiento óptimo con un mínimo cambio de color que posteriormente permita su aplicación sobre procesos de funcionalización de textiles.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIALES

Para la realización de los ensayos se utilizó un tejido de algodón 100% con un gramaje de 115 g/m² y con estructura de tafetán. Se usaron los ácidos policarboxílicos: ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico (BTCA) suministrado por Alfa Aesar, ácido cítrico (AC), ácido maléico (AM) y ácido succínico (AS), todos ellos suministrado por de Panreac, y

como catalizador de la reacción se usó NaH₂PO₂ suministrado por Aldrich.

2.2. METODOS

Los tejidos fueron impregnados en un fular horizontal con disoluciones de distintas concentraciones de los ácidos policarboxílicos citados anteriormente. El secado de la muestras se realizó en un secadero tipo túnel, seguido de una reticulación a alta temperatura en una estufa de aire forzado.

La Tabla I muestra las condiciones de aplicación de los distintos ácidos con objeto de medir la diferente contribución de cada ácido al amarilleamiento.

2.2.1. Condiciones de aplicación de las ácidos policarboxílicos

La Tabla II muestra las condiciones de medición para evaluar la influencia del catalizador, dichas pruebas se efectuaron sobre baños preparados con BTCA.

	CANTIDADES								
Concentración ácido (g/L) BTCA	80	40	20	80	40	20	80	40	20
Concentración Catalizador (g/L) H ₂ NaPO ₂	40	20	10	40	20	10	40	20	10
Temperatura de curado (° C)	160			180			200		

Tabla II : Variación en la concentración de BTCA y temperaturas

2.2.2. Grado de blanco relativo

Con el objeto de comparar mediciones del grado de blancura de forma objetiva se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión MINOLTA CM-3600d siguiendo especifica-

	CANTIDADES													
Concentración ácido (g/L)	4	8	4	8	4	8	4	8	4	8	4	8	4	8
Concentración Catalizador (g/L)	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Temperatura Secado (° C)	85													
Tiempo de secado (min.)	4													
Temperatura de curado (° C)	140	150	160	170	180	190	200							
Tiempo de curado (min.)	2													
Pick-up (%)	65-70 %													

Tabla I: Cantidades y condiciones empleadas en la comparación entre ácidos por impregnación

ciones establecidas en las normas UNE-EN ISO 105 J01:1997 y UNE-EN ISO 105 J02:1997. La geometría instrumental fue d/8, con exclusión del componente especular. El área de observación era de 25,4 mm de diámetro. La energía UV estaba incluida. Las medidas se realizaron con el observador patrón CIE-Lab 10° y el iluminante estándar D65 para el intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm.

2.2.3. Método azul de metileno para determinar grupos carboxilo libres

La reacción de esterificación de los ácido policarboxílicos con la celulosa no es extensible a la totalidad de grupos hidroxilo de ésta y así mismo tampoco a la totalidad de los grupos carboxílicos. La evaluación de los grupos carboxilo libres se ha realizado utilizando el método azul de metileno descrito por Davidson (1948). Cada grupo carboxilo es capaz de retener una molécula de azul de metileno, basado en un intercambio de iones esquematizado en la siguiente reacción:



Donde Mb es el catión del azul de metileno.

Los tejidos tratados (2g.) se lavan con HCl 0,1 N para neutralizarlos (eliminar el NaH_2PO_2). Se introduce la muestra en la disolución de azul de metileno 0,2 mmol/L con un pH 8 durante 20 horas y entonces se filtra y se seca. El baño restante se analiza mediante espectrofotómetro UV, se obtiene la concentración de azul de metileno que no ha

reaccionado con el tejido. Es a partir de este resultado donde se calcula el número de grupos carboxilo libres siguiendo la Ecuación 1.

$$\text{Grupos carboxilo} = \frac{(c - c') \cdot 0,05 \cdot 100}{p} \quad (1)$$

Donde c es la concentración inicial de azul de metileno y c' después de la reacción, $0,05$ son los litros de solución de azul de metileno añadidos, p peso de la muestra.

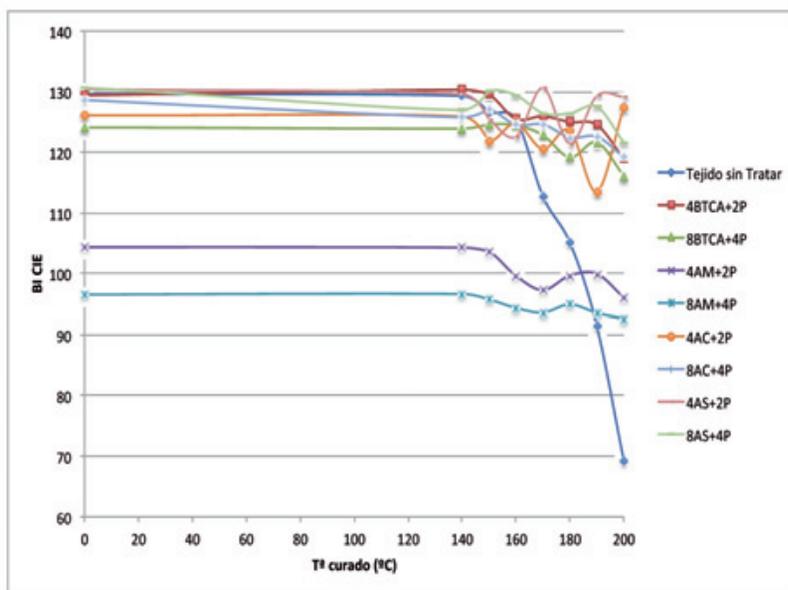


Fig. 3: Influencia de la temperatura de curado en el Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos policarboxílicos

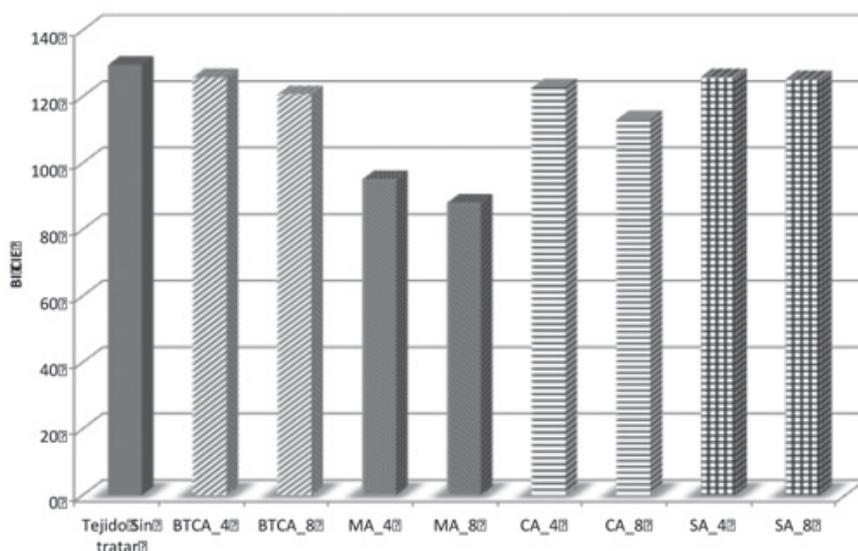


Fig. 2: Índice de blanco de las muestras tratadas

3. RESULTADOS

La evaluación del amarilleamiento originado por el tratamiento con los ácidos policarboxílicos (BTCA, AM, AC y AS) utilizados según las condiciones de la Tabla 1, se realizó utilizando los índices de blanco CIE que se representan en la Figura 2, así como el valor de tejido sin tratar.

De la observación de la Figura 2 se desprende que en general cualquier tratamiento con ácido provoca un descenso en el Índice de blanco de la muestra tratada respecto del mismo tejido sin tratar. Parece que los tejidos tratados con AM son los que mayor variación producen, lo que implica un cambio de aspecto más acusado. Los tejidos tratados con BTCA,

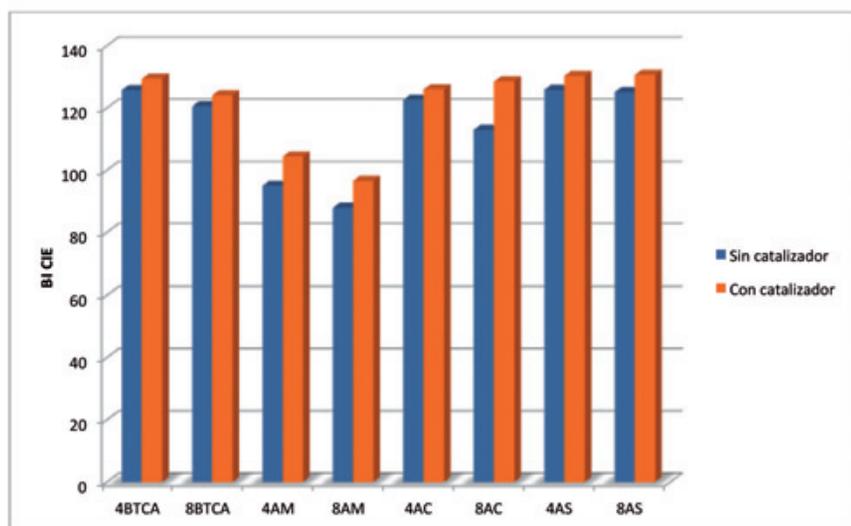


Fig. 4: Influencia del catalizador en la pérdida del grado de blanco de las muestras tratadas. Las referencias 4BTCA, 4AM, 4AC, 4AS contienen 2g/L de catalizador. Las referencias 8BTCA, 8AM, 8AC, 8AS contienen 4g/L de catalizador

AC o AS no presentan variaciones tan evidentes. Además, para un mismo ácido policarboxílico, las diferencias en la concentración de producto utilizadas son mayores cuando se recurre al BTCA.

El efecto de la temperatura se ha representado en la Figura 3 donde se presenta el Índice de blanco los tejidos tratados con los distintos ácidos frente a las variaciones de temperatura de curado.

Se puede observar la representación de líneas decrecientes con el aumento de la temperatura de curado, lo que indica que los tejidos tienen una clara tendencia a disminuir el Índice de blanco. Sorprendentemente la mayor pérdida en el

Índice de blanco se ha dado en la muestra que no ha sido tratada. Para el algodón sin tratar se puede observar que a partir de 170°C la tendencia en el cambio de color se incrementa de forma abrupta de modo que a 200°C muestra el peor resultado. Cuando se centra la atención en la naturaleza del ácido, los resultados coinciden con el comportamiento frente al Índice de blanco de modo individual de modo que los ácidos que menor pérdida presentan son el BTCA y el AS. Es de resaltar que el Índice de blanco es mayor cuando las muestras se han tratado a 4 g/L respecto de las tratadas a 8 g/L.

Para determinar la influencia del catalizador en el Índice de blanco se ha recurrido a representar los valores obtenidos para cada una de las muestras tratadas según las condiciones de la Tabla 1 y se ha comparado con las muestras procedentes de un tratamiento con las

mismas condiciones excepto el catalizador. Los resultados se muestran en la Figura 4.

Al comparar el Índice de blanco de las muestras se puede apreciar la diferencia de color al aumentar la concentración de ácido policarboxílico, disminuyendo el Índice de blancura del tejido. Además los sustratos tratados con ácido maléico (AM) son los que mayor amarilleamiento presentan. Si se comparan las muestras tratadas con ácido policarboxílico con y sin catalizador, las muestras tratadas con catalizador poseen mayor Índice de blancura que las muestras tratadas sin catalizador.

De los resultados anteriores se desprende que tanto el BTCA como el SA son las dos muestras con menor variación de color. Dado que el BTCA ha sido estudiado por la bibliografía hemos considerado apropiado tomar esta muestra para evaluar la cantidad de grupos carboxilo sobre el tejido. La efectividad del BTCA se ha medido según las formulaciones de la tabla II y calculado los resultados según se define la Ecuación (1). Estos resultados se reflejan en la representación de la Figura 5.

4. DISCUSIÓN

Los resultados expuestos anteriormente demuestran que los ácidos policarboxílicos inducen alteraciones de color. Estas variaciones no son constantes y se ven influenciadas por distintas variables. De los resultados obtenidos se puede concluir que las variaciones de color se ven

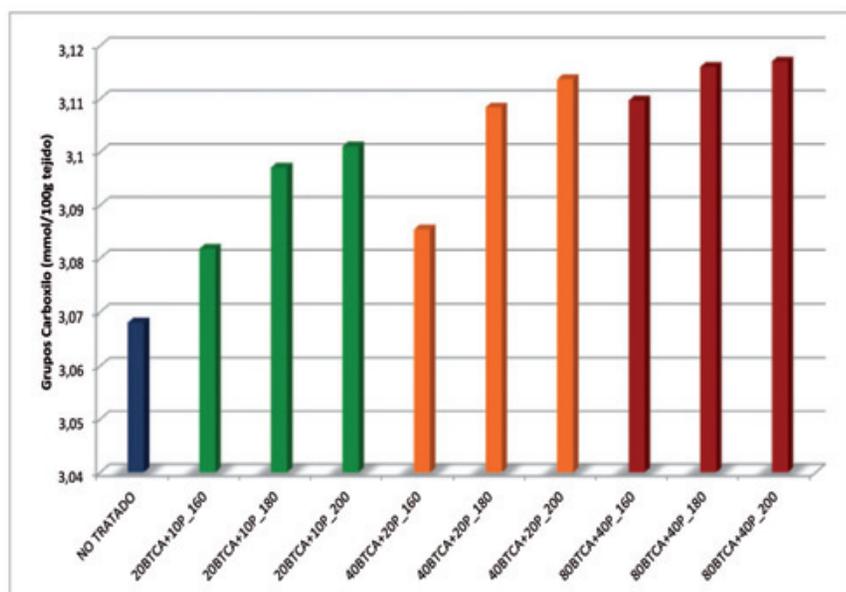


Fig. 5: Grupos carboxilo por cada 100 g de tejido tratado con distintas concentraciones de BTCA (20, 40 y 80) y temperatura de curado (160, 180 y 200°C)

afectadas por la naturaleza química del ácido policarboxílico. Además, para un mismo ácido, influye la temperatura, la concentración y la presencia de catalizador.

Los resultados han evidenciado que, cuando se recurre al BTCA y al AS, las variaciones de color no son tan acusadas como en el resto de ácidos ensayados en el presente estudio, principalmente cuando las temperaturas no exceden los 170° C. Es conocido que la celulosa puede dextrinarse o incluso generar oxixelulosa por cambios de temperatura, por tratamiento con ácidos o cuando entra en contacto con compuestos que contienen grupos hidroxilo o ácidos grasos insaturados debido a los dobles que poseen [10, 11]. En el caso del ácido maleico se trata de un ácido insaturado, es decir, contiene dobles enlaces que facilitarán la oxidación del propio ácido y de la celulosa y que se transformará en amarilleamiento de la fibra. Por otro lado, el ácido cítrico se caracteriza respecto a los otros ácidos estudiados, por contener grupos hidroxilo: lo que justifica que éstos dos compuestos sean los que mayor variación de color hayan inducido sobre el tejido tratado. Por otro lado, el cambio de color puede deberse al hecho de que algunos compuestos presenten coloración intrínseca a la estructura química, este es el caso del ácido maleico. El hecho de que coexistan ambas circunstancias en el ácido maleico justifica su peor comportamiento para los ensayos llevados a cabo.

El uso de ácidos policarboxílicos como agentes de entrecruzamiento en el algodón causa mayor pérdida de blancura cuando se aplica sin catalizador. La presencia del catalizador interviene en la velocidad de la reacción de entrecruzamiento entre la fibra y el ácido policarboxílico. Esta reacción permite que parte de los grupos hidroxilo de la celulosa queden bloqueados y ello explica que se reduzca el amarilleamiento al evitar el acortamiento de cadenas de celulosa.

Evidentemente, al ser los ácidos policarboxílicos los que introducen los grupos carboxilo, se observa que existe una relación directa entre la concentración del ácido y la cantidad de grupos carboxilo presentes en el sustrato textil, evaluando la eficacia del BTCA como agente de entrecruzamiento, a la vez que verificando que el proceso de aplicación sea correcto. En cambio la temperatura de curado es óptima a 180°C, ya que a temperaturas más elevadas no se consigue incrementar el número de grupos carboxilo sin generar amarilleamientos elevados.

El BTCA Y el AS son los agentes de entrecruzamiento o de ligado que mejores resultados han ofrecido, cuando no superan los 180° C: eso asegura la mayor presencia de grupos carboxilo sobre la superficie de la fibra, los cuales serán susceptibles de reaccionar en procesos posteriores fijando las sustancias aditivadas. Como acciones futuras se propone estudiar la eficiencia de estos grupos carboxilo en la fijación de las microcápsulas al textil.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación recibida por parte del *Ministerio de Ciencia e Innovación* dentro de los proyectos del "Plan Nacional 2008–2011" referencia Mat 2009-14210-C02-01.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lam YL, Kan CW, Yuen CWM. "Wrinkle resistant finishing of cotton fabric with BTCA- The effect of co-catalyst". *Textile Research Journal*. 2010. Vol 81-5. p.482-493
<http://dx.doi.org/10.1177/0040517510380777>
- [2] Reinhardt RM, Harper, RJ. "A Comparison of Aftertreatments to Lower Formaldehyde Release from Cottons Crosslinked with Various Finishing Agents". *Textile Research Journal* 1984.13-4. p.216-227
<http://dx.doi.org/10.1177/152808378401300404>
- [3] Superl O, Stana-Kleinscheck K. "Differences between cotton and viscose fibres crosslinked with BTCA". *Textile Research Journal*. 2010. Vol 80-4. p.383-392
<http://dx.doi.org/10.1177/0040517509343818>
- [4] Rowland SP, Brannan AF, "Mobile ester cross links for thermal creasing of wrinkle resistant cotton fabrics" *Textile Research journal*. 1968. Vol 38-6 p.634-642.
<http://dx.doi.org/10.1177/004051756803800611>
- [5] Yang CQ. "FT-IR Formation of cyclic Anhydride Intermediates and esterification of cotton cellulose by Multifunctional carboxyl acids: An IR study". *Textile Research Journal*. 1996.66-9. p.595-603.
doi: <http://dx.doi.org/10.1177/004051759606600908>
- [6] Andrews A. "Nonformaldehyde DP finishing of cotton with citric acid as crosslinking agent for cotton" *Textile Chemical Color*. 1990. 22-9. P.63-70.
<http://dx.doi.org/10.1177/004051759806800611>
- [7] Weilin Xu, Yi Li. Crosslinking analysis of polycarboxylic Acid durable press finishing of cotton fabrics and strength retention improvement. *Textile Research Journal*, 2000. 70-6. P.588-592
<http://dx.doi.org/10.1177/004051750007000705>
- [8] Charles Q. Yang, Lang Xu, Shiqi Li, Yanqiu Jiang. Nonformaldehyde durable Press Finishing of cotton fabrics by combining citric acid with polymers of maleic acid. *Textile Research Journal*, 1998.68-5, p.457-464.
<http://dx.doi.org/10.1177/004051759806800611>
- [9] Wenqui Huang, Yanju Xing, Yunyi Yu, Songmin Shang, Jinjin Dai. Enhanced washing durability of hydrophobic coating on cellulose fabric using polycarboxylic acids. *Applied Surface Science*, 2011. 257. p.4443-4448.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.087>
- [10] Gacén J., Maillo J. Algodón y celulosa: estructura y propiedades. Universidad Politécnica de Cataluña 1987.
- [11] Lu Y., Yang C.Q., fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton. *Textile Research Journal* 1999.69-9. p 685-690.