

DETECCIÓN DE DIFERENCIAS DE ESTRUCTURA FINA EN SUSTRATOS DE POLIÉSTER PARA EL MISMO USO FINAL. SOLUBILIDAD DIFERENCIAL EN FENOL/AGUA (MEZCLA NO CLORADA) Y TINTURAS COMPETITIVAS.

M. Amrein⁽¹⁾, D.Cayueta⁽²⁾, J. Mailló⁽³⁾, M. Le Marec⁽²⁾ y J. Gacén⁽²⁾

(1) Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica en Teixits de Punt,
Pça. Indústria 1, 08360 Canet de Mar

(2) INTEXTER - Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 15, 08222
Terrassa

(3) DETIP - Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 11, 08222 Terrassa

Resumen

En este trabajo se ha realizado el estudio del ensayo físico-químico de la solubilidad diferencial en mezclas disolvente/no disolvente fenol/agua (Ph/H₂O) de fibras de poliéster de una misma productora para el mismo uso final, obtenidas a partir de diferentes procesos.

Se ha estudiado la relación entre el colorante absorbido por la fibra en una tintura competitiva y la solubilidad diferencial en fenol/agua. También se han comparado estos parámetros con su cristalinidad y orientación.

Se ha observado que la absorción de colorante no se relaciona directamente con la cristalinidad ni con la orientación de los sustratos estudiados pero presenta una tendencia a aumentar la absorción del colorante al hacerlo la solubilidad diferencial (estructura menos compacta).

INTRODUCCIÓN

En el proceso de producción de la fibra de poliéster, se realiza la síntesis del monómero, para posteriormente realizar su polimerización, hilatura y estirado. Es en el estirado donde la fibra de poliéster adquiere su estructura cristalina. Las condiciones a las que tienen lugar estos procesos, tales como temperatura, velocidad o tiempo, influyen notablemente en la estructura fina de la fibra resultante (cristalinidad y orientación). Si se producen variaciones, voluntarias o no, de estas condiciones, se pueden producir diferencias en las propiedades de la fibra. Ello se debe a que la estructura fina de la fibra resultante puede presentar también irregularidades, es decir, diferencias de cristalinidad y/o de orientación.

Las propiedades afectadas pueden ser diversas, desde una irregular deformabilidad del material, hasta una tintura irregular. Una detección precoz de irregularidades en la estructura fina de la fibra, puede evitar importantes pérdidas económicas a una empresa.

La solubilidad diferencial es una técnica físico-química, que puede poner de manifiesto diferencias en la estructura fina de la fibra. Da una idea de la compacidad de la fibra. En este ensayo se pone en contacto la fibra con una mezcla de disolvente/ no disolvente, en determinadas condiciones de temperatura y tiempo, y se determina el porcentaje de fibra disuelta. Cuanto más cristalina y/o orientada es la fibra menor resulta su solubilidad diferencial (1).

Se trata de un ensayo relativamente sencillo que no precisa de equipos de elevado coste económico, ni de complicado funcionamiento. Esto hace posible la utilización de esta técnica en cualquier laboratorio de control de calidad de una empresa textil.

Para el caso del poliéster la mezcla disolvente/no disolvente utilizada usualmente es una mezcla en la que el disolvente es el fenol y el no disolvente es el 1,1,2,2-tetracloroetano. El problema aparece por la utilización de un producto clorado ya

que su presencia conlleva problemas medioambientales, aparecen dificultades en el suministro del producto, y un aumento considerable de su precio.

En este trabajo se estudia el uso en el ensayo de la solubilidad diferencial de una mezcla fenol/agua en proporción 90/10 para la caracterización de 5 productos obtenidos por diferentes procesos y que tienen un mismo uso final. Se ha estudiado, además, la relación entre el colorante absorbido por la fibra en una tintura competitiva de los sustratos y la solubilidad diferencial. También se han comparado estos parámetros con la cristalinidad (calorimetría diferencial de barrido) y la orientación (módulo sónico) de los sustratos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materia

En la Tabla 1 se recogen la descripción de los diferentes tipos de fibra utilizados en este estudio.

Tabla 1 Tipos de fibras con las correspondientes propiedades

Ref.	Título	Brillo	Observaciones	Recogido
1	74/24	SM	Proceso Spin Drawn, velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
2	50/24	SM	Proceso Spin Drawn, velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
3	74/24	SM	Hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser	Bobina
4	74/24	SM	Hilo LOY procesado convencionalmente	Cop
5	74/24	SM	Hilo POY estirado convencionalmente	Cop

Bobina: recogido bajo tensión constante

Cop: recogido bajo tensión variable a lo largo y a lo ancho del cop

Caracterización

Los sustratos estudiados se han lavado previamente a su caracterización con un tensioactivo no iónico (Sandozina NIA).

Cristalinidad

La cristalinidad se ha calculado a partir de los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC 7, Perkin Elmer.

Los ensayos se han realizado en las condiciones usuales (2): temperatura inicial de 50°C, temperatura final de 300°C, velocidad de calentamiento de 20°C/min y el gas de purga utilizado es nitrógeno (2 kg/ cm²).

La cristalinidad de los diferentes sustratos se ha calculado a partir de la ecuación:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = (\Delta H_{\text{exp}} / 117,6) \cdot 100$$

donde:

- ΔH_{exp} es el valor de la entalpía de fusión del sustrato en J/kg
- 117,6 J/g es el valor de la entalpía de fusión del poliéster 100% cristalino.

Orientación

Para determinar la orientación de las moléculas a lo largo del eje de la fibra, se determina su módulo sónico (3). Con este método se mide la velocidad con que el sonido traspasa longitudinalmente la fibra, de manera que a mayor velocidad del

sonido mayor orientación. El equipo que se utiliza es un Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co., Inc).

A partir de la velocidad del sonido, calculada a partir de medidas de longitud y tiempo, se determina el módulo sónico según:

$$E=c^2 \cdot 10,2$$

donde:

- E es el módulo sónico, (g/dtex);
- c es la velocidad del sonido, (km/s).

Para cada sustrato se realizan 10 mediciones y se toma su media como resultado final.

Solubilidad diferencial

El ensayo de la solubilidad diferencial se ha determinado en una mezcla fenol/agua (Ph/H₂O) 90/10 manteniéndolo durante 30 minutos a temperaturas de ensayo entre 35 y 55°C. La solubilidad diferencial se expresa por el porcentaje de fibra disuelta después del ensayo (1).

La solubilidad diferencial da una idea de la compacidad de la fibra, es decir, de la cristalinidad y/o orientación en conjunto. Cuanto más cristalina y/o orientada es la fibra menor es su solubilidad diferencial.

Tintura

Las tinturas competitivas se realizan en un equipo Mathis Labomat. Se realizan tinturas competitivas de los 5 sustratos con los colorantes Disperse Blue 56 y Rojo BR Foron E-2BL 200, ambos en la proporción de 2% s.p.f. El baño de tintura contenía 1g/l de dispersante Liocon RDN (Clariant), 1g/l de igualador Sandogeno EDP (Clariant) y el ácido acético necesario para obtener un pH de 5,5 (4).

Las tinturas se efectúan siguiendo la curva representada en la Fig. 1.

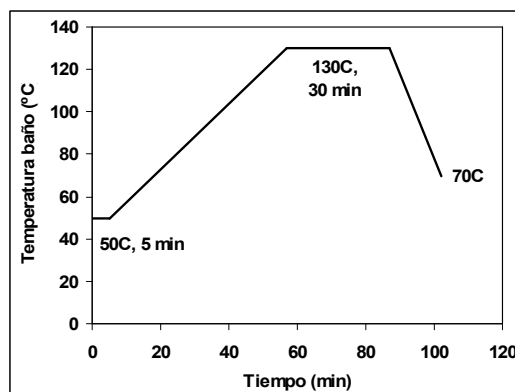


Fig. 1. Curva de tintura de los sustratos estudiados

Tras la tintura los sustratos fueron lavados primero con agua a temperatura ambiente, siguiéndole un tratamiento reductor con 2g/l de hidrosulfito sódico y 2 g/l de hidróxido sódico del 97%, a 70°C durante 15 minutos. A continuación se lava con agua fría, se neutraliza durante 10 minutos con una solución de 1 ml/l de ácido acético glacial y se aclara con abundante agua destilada a temperatura ambiente. La materia se deja secar y se uniformiza.

La extracción del colorante se realiza con una disolución de dimetilformamida/agua (80/20, pH 5,5). Se determina la absorbancia de las disoluciones de cada extracción y, mediante las correspondientes rectas de calibración se obtiene la cantidad de colorante absorbido por cada sustrato en las tinturas competitivas.

RESULTADOS

Los valores de la cristalinidad y del módulo sónico para los diferentes sustratos se han recogido en la Tabla 1.

De los resultados obtenidos se deduce que no existe una relación entre la cristalinidad y la orientación. Ello es debido a que en el proceso de fabricación de cada uno de los sustratos concurren diferentes variables y, cada una de ellas, a diferentes niveles.

Tabla 1. Cristalinidad y módulo sónico de los sustratos estudiados

Referencia	Cristalinidad (%)	Módulo sónico (g/dtex)
1	40,1	438
2	44,9	521
3	49,6	345
4	43,6	460
5	36,1	348

Los resultados de los ensayos de solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 a diferentes temperaturas de ensayo se han representado en las Fig. 2 y 3 para el grupo de sustratos del mismo título obtenidos mediante diferentes procesos y el grupo de sustratos de título diferente obtenidos por el mismo proceso, respectivamente.

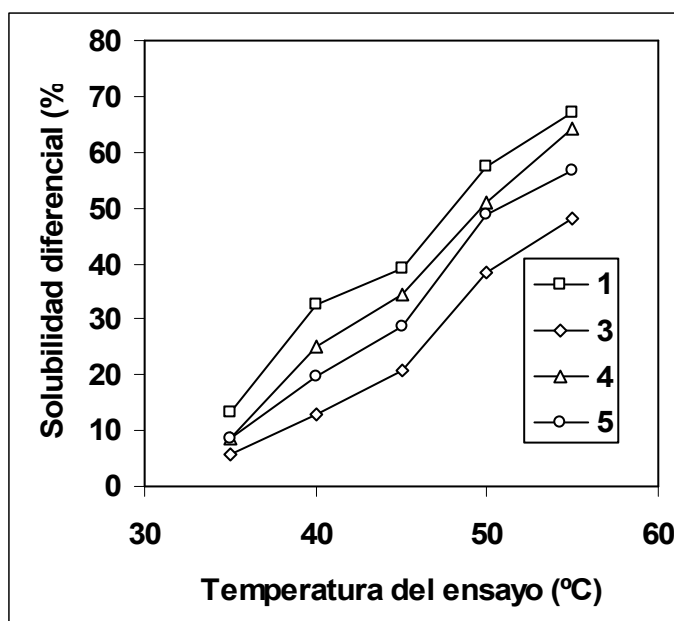


Fig. 2. Evolución de la solubilidad diferencial (Ph/H₂O 90/10) en función de la temperatura de ensayo de los sustratos del mismo título y obtenidos por diferentes procesos.

Se aprecia que la solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 distingue claramente entre las diferentes estructuras finas de los sustratos estudiados. El sustrato obtenido según el proceso spin draw es el que presenta la mayor solubilidad, siguiéndole, por orden de mayor a menor solubilidad, el hilo LOY procesado convencionalmente, el hilo POY estirado convencionalmente y, finalmente, el hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser.

El orden de solubilidad en la mezcla propuesta coincide exactamente con el orden de solubilidad que se encontró para los mismos sustratos en una mezcla fenol/tetracloroetano 5/95 (¡Error! Marcador no definido.).

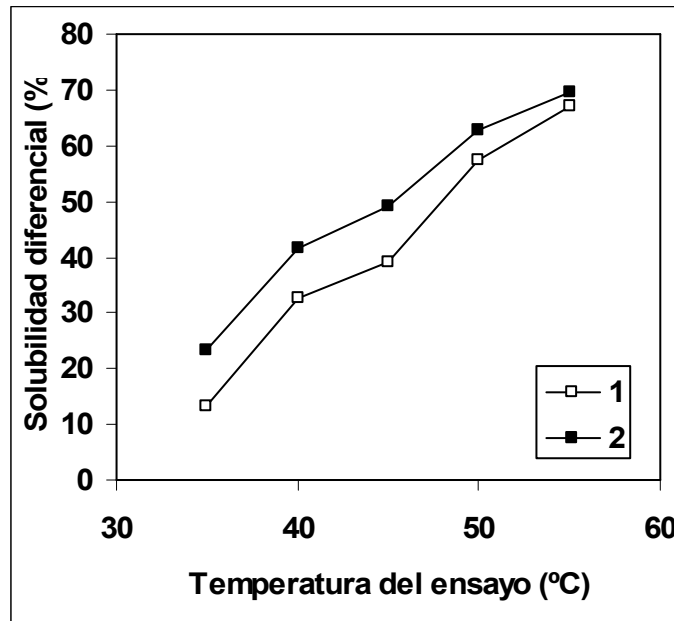


Fig. 3. Evolución de la solubilidad diferencial (Ph/H₂O 90/10) en función de la temperatura de ensayo de los sustratos de diferente título y procesados de la misma manera

La solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 del sustrato de menor título de los dos sustratos obtenidos por el mismo proceso spin draw (50/24) es mayor que la del sustrato de título 74/24.

En las Fig. 4 y 5 se han representado la solubilidad diferencial a 40°C de los distintos sustratos en función de la cristalinidad y del módulo sónico, respectivamente.

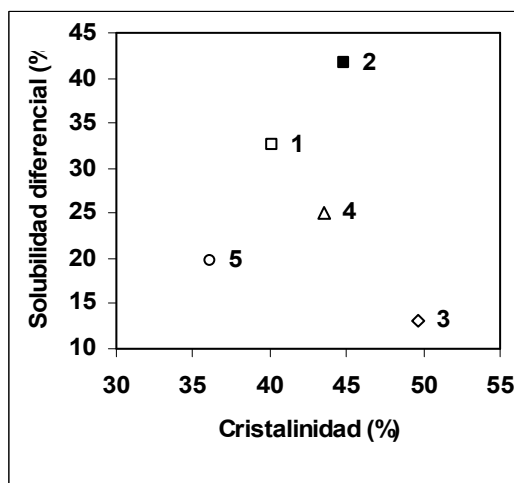


Fig. 4. Relación entre solubilidad diferencial y cristalinidad.

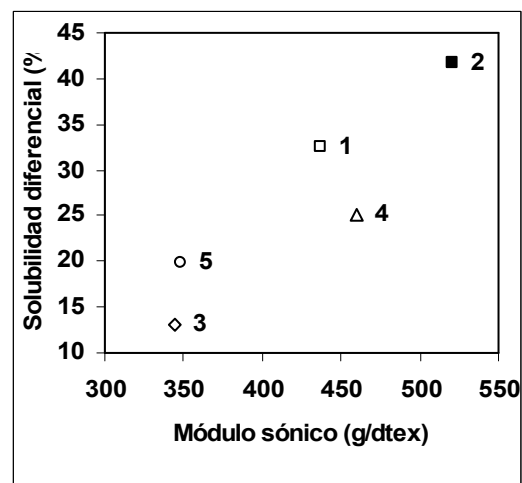


Fig. 5. Relación entre solubilidad diferencial y módulo sónico.

En la Fig. 4 no se observa una relación clara entre la solubilidad diferencial y la cristalinidad. Por otra parte, en la Fig. 5 se observa una tendencia a aumentar la

solubilidad diferencial al aumentar la orientación, aunque la dispersión de los resultados es grande.

Si se concreta el análisis de los sustratos 1 y 2 que son los de título diferente y obtenidos por el mismo proceso se observa un aumento de la solubilidad diferencial al aumentar la cristalinidad y la orientación. Ello debe ser a causa de que la fibra más cristalina y orientada es la de menor título individual y, por tanto, la de mayor superficie específica.

Un análisis cualitativo de los resultados se puede realizar ordenando los sustratos de mayor a menor cristalinidad, módulo sónico y solubilidad diferencial, tal y como se ha recogido en la Tabla 2.

Tabla 2. Sustratos ordenados de mayor a menor cristalinidad, módulo sónico y solubilidad diferencial

Cristalinidad	Módulo sónico	Solubilidad diferencial
3	2	2
2	4	1
4	1	4
1	5	5
5	3	3

Se observa una muy buena relación entre el módulo sónico y la solubilidad diferencial de manera que cuanto mayor orientación tiene la fibra, mayor es su solubilidad diferencial. Más concretamente, los sustratos se pueden dividir en tres niveles de orientación: el sustrato 2 que es el de mayor orientación ($E=521$ g/dtex), los sustratos 1 y 4 con módulos sónicos de 438 y 460 g/dtex, respectivamente, y, por último, los sustratos 3 y 5 con módulos sónicos de 345 y 348 g/dtex. Obsérvese que la solubilidad diferencial disminuye al disminuir la orientación y, entre cada 'grupo', disminuye al aumentar la cristalinidad. Este último aspecto –la disminución de la solubilidad diferencial cuando, manteniéndose prácticamente constante la orientación, aumenta la cristalinidad– es la relación que se había encontrado en los diferentes trabajos realizados sobre sustratos de poliéster (5, 6, 7).

La absorción de colorante se ha calculado tras la extracción con dimetilformamida/agua 80/20 del colorante absorbido en la tintura competitiva y cálculo de su concentración con las rectas de calibración correspondientes.

El colorante absorbido por cada sustrato en la tintura competitiva con ambos colorantes se ha representado en la Fig. 6.

Se observan diferencias de absorción de colorante entre los sustratos, como consecuencia de diferencias en la estructura fina de los sustratos.

En las Fig. 7 y 8 se han representado los resultados de la absorción de los colorantes azul y rojo, respectivamente, en función de la cristalinidad y de la orientación para los sustratos estudiados.

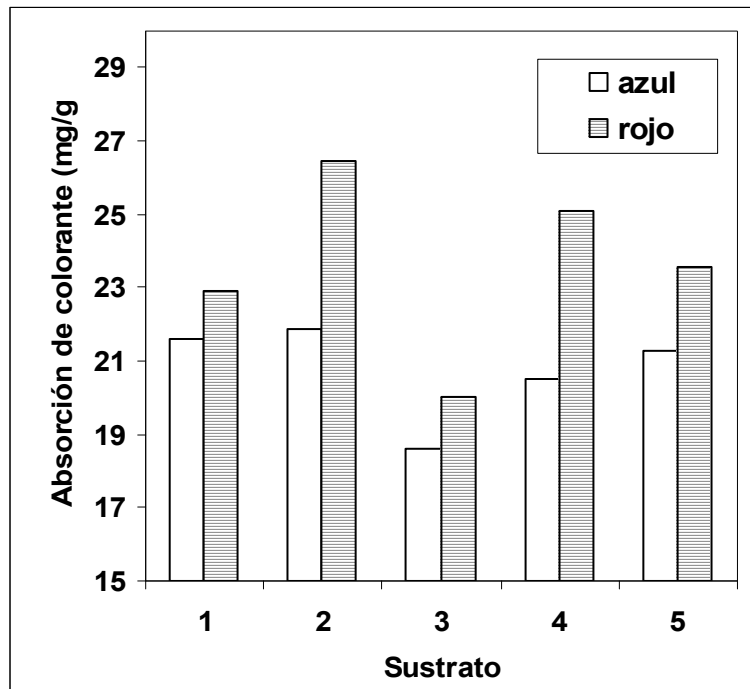


Fig. 6. Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos estudiados.

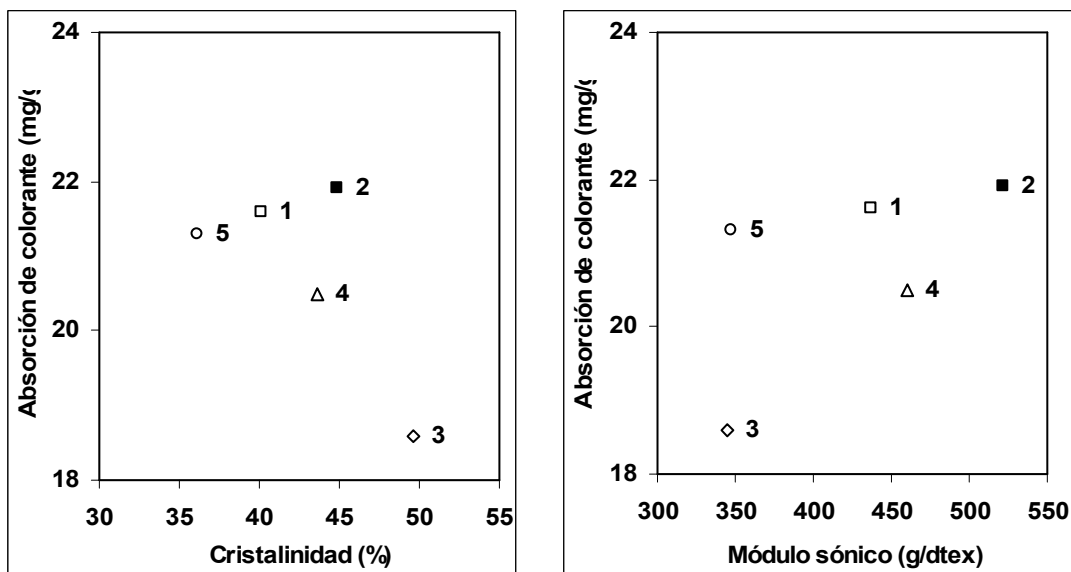


Fig. 7. Colorante Disperse Blue 56 absorbido por los sustratos estudiados en función de la cristalinidad y de la orientación.

No se observa una relación clara entre la absorción de colorante (azul o rojo) de los sustratos y la cristalinidad, aunque parece existir una tendencia a disminuir la absorción de colorante al aumentar la cristalinidad, debido a una mayor compacidad de la fibra.

En cuanto a la absorción de los dos colorantes en la tintura competitiva de los sustratos estudiados en función de la orientación, tampoco se observa una relación clara aunque, sobre todo en el caso del colorante rojo, parece que exista una tendencia a aumentar la absorción al hacerlo la orientación.

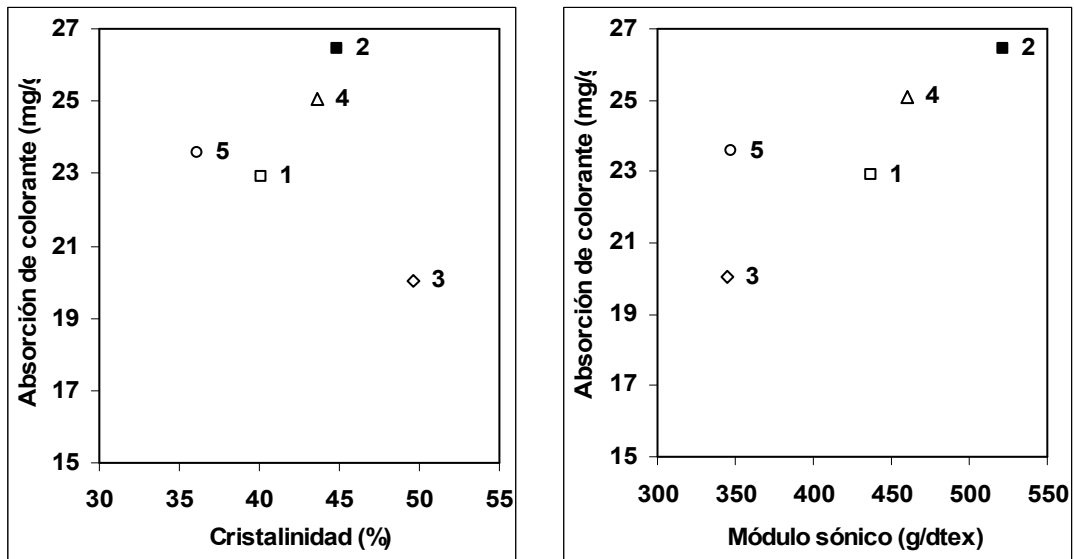


Fig. 8 Colorante Rojo BR FORON E-2BL absorbido por los sustratos estudiados en función de la cristalinidad y de la orientación.

En la Figura 9 se ha representado los resultados de la absorción de ambos colorantes en las respectivas tinturas competitivas en función de la solubilidad diferencial en Ph/H₂O (90/10) a a 40 °C de los sustratos estudiados. Aunque no existe una relación matemática que los relacione, sí que parece que exista una tendencia a aumentar la absorción de colorante al aumentar la solubilidad diferencial.

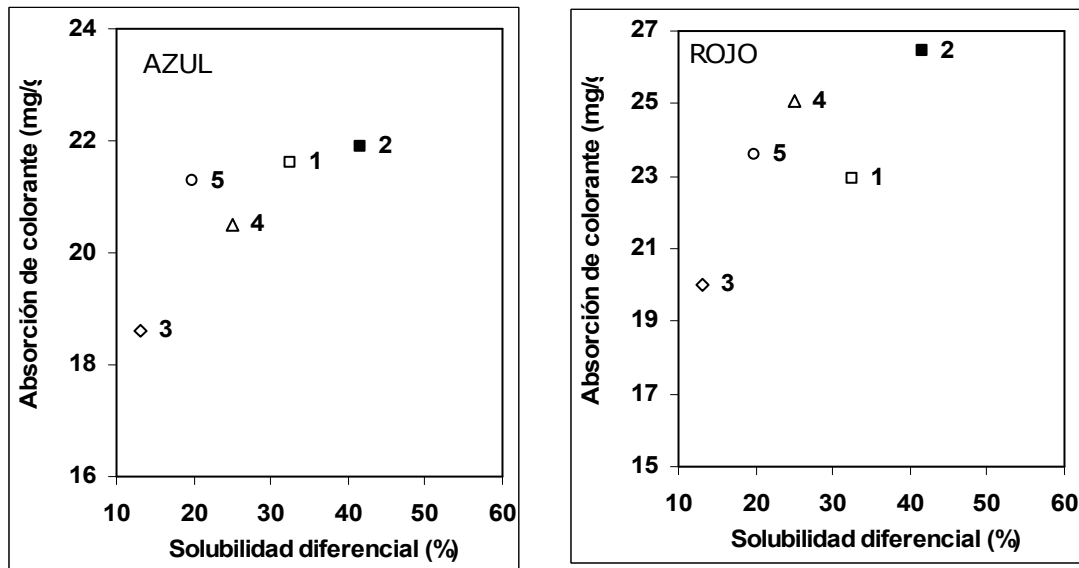


Fig. 9. Absorción de colorante en función de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 a 40°C

Que la absorción de colorante no se relacione con la cristalinidad ni con la orientación, pero sí con la solubilidad diferencial se puede explicar si consideramos que la solubilidad diferencial es un parámetro global que mide la compacidad de la estructura fina de la fibra que comprende la cristalinidad y la orientación. A un aumento de la solubilidad le corresponde un menor compacidad de la fibra y por tanto un aumento de la absorción de colorante en la estructura de la fibra.

Se concluye que la absorción de colorante por los sustratos en la tintura competitiva no se relaciona ni con la orientación ni con la cristalinidad pero sí con la solubilidad diferencial que es un parámetro global de la estructura fina de los sustratos estudiados.

CONCLUSIONES

En las condiciones propias de este estudio se han llegado a las siguientes conclusiones:

1. La mezcla Ph/H₂O (90/10) permite detectar diferencias de estructura fina entre sustratos de una misma productora obtenidos por diferentes procesos y para un mismo uso final.
2. Existe una tendencia a disminuir la solubilidad diferencial al aumentar la cristalinidad, por la mayor compacidad de la fibra. Pero esto sólo ocurre en el caso de fibras de orientación similar.
3. Existe una tendencia a aumentar la solubilidad diferencial al aumentar la orientación. Esto podría explicarse debido a que una mayor orientación de las zonas amorfas podría producir huecos facilitando la disolución de las fibras y eso explicaría el aumento de la solubilidad diferencial al aumentar la orientación.
4. La absorción de colorante no se relaciona directamente con la cristalinidad ni con la orientación de los sustratos estudiados pero sí que parece existir una tendencia a relacionarse con la solubilidad diferencial de manera que cuanto mayor es la solubilidad diferencial (estructura menos compacta) mayor es la absorción del colorante.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Sra. Carmen Escamilla su colaboración en la parte experimental de este estudio.

Referencias

- 1 Gacén, J. y Maillo, J., Journal of the Textile Institute, Vol. 44, N°86, 1995, p. 527.
- 2 Cayuela, D. y Gacén, J. Journal of Thermal Analysis, Vol. 41, 1994, p. 1599.
- 3 Manual del equipo Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co., Inc.).
- 4 Gacén, I. Tesis Doctoral, Terrassa 2004, Universitat Politècnica de Catalunya.
- 5 Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. y Gacén, I., Journal of the Textile Institute, Vol. 93 Part 1, N°1, 2002, p. 22.
- 6 Gacén, J. y Maillo, J., "Fine structure variations in polyester fibres heat treated", EUROTEX-COMET, Minho, Portugal, 1995, p. 1.
- 7 Gacén, D. Cayuela, J. Maillo, M.T. Rodríguez, Tintoria, Vol. 3, 1994, p. 39.