

Variación de estructura fina de sustratos de polilactida termofijados.

Estudio de la solubilidad diferencial

D. Cayuela⁽¹⁾, C. Morales⁽¹⁾, J. Maillo⁽²⁾ y J. Gacén⁽¹⁾

⁽¹⁾ INTEXTER – Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 15, 08222 Terrassa, Spain

⁽²⁾ DETIP - Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 11, 08222 Terrassa, Spain

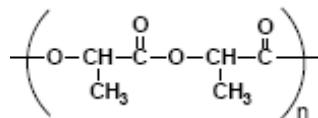
Resumen

Este trabajo tiene como objetivo la puesta a punto de la solubilidad diferencial de las fibras de polilactida y su aplicación al estudio de las diferencias de estructura fina que se presentan en un filamento continuo de polilactida POY texturado mediante el proceso de falsa torsión y termofijado posteriormente con diferentes intensidades (temperatura y/o tiempo).

Los resultados de la solubilidad diferencial se han relacionado con los valores de orientación (birrefringencia) y cristalinidad (calorimetría diferencial de barrido) de los sustratos estudiados.

INTRODUCCIÓN

Según el BOE del 13 de enero de 2007, se define la polilactida como la fibra formada por macromoléculas lineales que presentan en su cadena al menos un 85% (en masa) de ésteres de ácido láctico derivados de azúcares naturales, con una temperatura de fusión de un mínimo de 135 °C (1).



La polilactida (PLA) es un polímero biodegradable cuyo monómero, el ácido láctico, se obtiene actualmente, principalmente, del almidón procedente del maíz, recurso anualmente renovable (2, 3, 4, 5).

Hoy en día, la polilactida está siendo utilizada en el sector de embalajes con el fin de disminuir la gran cantidad de desechos que se generan al final de su vida útil, ya que posee una de las características actualmente más deseada en un material, la biodegradabilidad. También se utiliza en el sector de la medicina, en forma de hilo para suturas, por tratarse de un polímero bioabsorbible, además de biodegradable.

El gran interés que conlleva su introducción en el sector de las fibras textiles se debe a la disminución que provocaría en el consumo de otras fibras procedentes de recursos petroquímicos, lo que se traduciría en un menor consumo de éstos. Su introducción en este sector está siendo difícil, especialmente en Europa, debido a algunos problemas en su procesado como resultado de la facilidad de degradación de la fibra por hidrólisis, lo que provoca cambios no deseados en algunas propiedades necesarias para su uso como fibra textil.

Por otra parte, cuando una fibra termoplástica se somete a tratamientos térmicos propios de su proceso de fabricación y de su procesado en la industria textil, experimenta cambios significativos en su estructura fina o microestructura. Estas modificaciones se manifiestan en variaciones de su cristalinidad o de su orientación, siendo estos parámetros los más importantes de la estructura fina global de las fibras. Las irregularidades de estructura fina en una fibra se traducen en comportamientos mecánicos irregulares o en diferencias de comportamiento tintóreo, por lo que es de gran interés estudiar el efecto de los tratamientos térmicos durante su procesado.

Es por ello, que el desarrollo de técnicas físico-químicas de caracterización de la estructura fina de la polilactida, como la solubilidad diferencial, puede permitir el

estudio de la microestructura de esta fibra de forma mucho más simple y económica que con las técnicas clásicas (difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopia RAMAN, etc). De esta manera, estas técnicas físico-químicas pueden permitir el estudio de los problemas que presentan actualmente estas fibras de manera más rentable económicamente y con una mayor capacidad de diferenciación entre ligeras diferencias de microestructura.

EXPERIMENTAL

Materia

Como materia prima se han utilizado un hilo POY de 167dtex/68 filamentos texturado por falsa torsión suministrado por la empresa Anglés Textil S. A.

Tratamientos

A partir del hilo texturado se ha fabricado tejido de punto para termofijarlo posteriormente en diferentes condiciones.

El tejido termofijado se ha lavado sumergiendo la muestra en un baño que contiene una disolución de 1 g/l de Sandozina NIA, ajustada a pH 6 con hidróxido sódico o con ácido acético glacial (6), durante 30 min a 30°C, con una relación de baño 1/100. A continuación se realiza un aclarado con agua destilada durante 10 min a 25°C y tres aclarados más con agua destilada a temperatura ambiente durante 10 min. Una vez lavada y aclarada, la muestra se deja secar a temperatura ambiente.

El termofijado se ha realizado horizontalmente en un rame de laboratorio. Se han estudiado las variables temperatura y tiempo. En el primer caso, las muestras se han termofijado a 110°C durante 0,5, 1, 2, 5 y 10 min. De igual manera se ha termofijado durante 1 min a diferentes temperaturas: 90, 100, 110, 120 y 130°C.

Caracterización

Birrefringencia

La birrefringencia de las fibras se ha medido en un microscopio de luz polarizada Carl Zeiss Jena, modelo Jenalba que lleva incorporado un analizador de Berek.

La birrefringencia de una fibra viene dada por la siguiente ecuación (7):

$$\Delta n = \frac{d \cdot n_o \cdot \left(\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n_o^2}} \right)}{\phi}$$

donde	Δn	es la birrefringencia de la fibra,
	d	es el espesor del cristal del compensador de Berek en metros,
	n_o	es el índice ordinario del cristal del compensador de Berek,
	n_e	es el índice extraordinario del cristal del compensador de Berek,
	α	es el ángulo de incidencia en grados y,
	ϕ	es el diámetro de la fibra.

Calorimetría

Los ensayos se han realizado en un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin-Elmer DSC-7 en las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial: 40°C
- Temperatura final: 200°C
- Velocidad de calentamiento: 20°C/min.
- Gas de purga: Nitrógeno (2 kg/cm²).

Solubilidad diferencial

La solubilidad diferencial (8) se define como el porcentaje de una fibra disuelto en una determinada mezcla disolvente/no disolvente tras permanecer en contacto con ella a una determinada temperatura durante un tiempo fijado.

La temperatura del ensayo, la composición y la concentración de la mezcla disolvente/no-disolvente más conveniente han sido objeto de ensayos previos que han indicado que para los sustratos estudiados en este trabajo, la mezcla fenol/2-propanol en proporción 55/45 en peso es la más adecuada.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se han recogido los valores de la temperatura efectiva de termofijado (PEP), de la entalpía del PEP (ΔH_{PEP}) y de la birrefringencia (Δn) de los sustratos estudiados.

Tabla 1. Temperatura efectiva de termofijado (PEP), entalpía del PEP (ΔH_{PEP}) y birrefringencia (Δn) de los sustratos estudiados

Muestra		PEP (°C)	ΔH_{PEP} (J/g)	Δn
Filamento texturado		-	-	0,0290
Termofijado 1 min	90°C	-	-	0,0293
	100°C	84,2	0,21	0,0307
	110°C	101,1	0,43	0,0285
	120°C	112,1	0,75	0,0293
	130°C	121,6	1,50	0,0330
Termofijado 110°C	30 s	136,1	0,21	0,0317
	1 min	109,1	0,43	0,0285
	2 min	112,1	0,53	0,0313
	5 min	115,1	1,07	0,0289
	10 min	120,1	1,18	0,0289

La birrefringencia se ha expresado como el valor promedio de la medida de birrefringencia de 10 filamentos del sustrato. El coeficiente de variación máximo de este ensayo ha sido del 8%. De los resultados obtenidos se desprende que no existen diferencias en la birrefringencia de los diferentes sustratos termofijados, ya que las diferencias halladas entran dentro del error experimental de las medidas.

Para calcular la cristalinidad se ha utilizado el método de sustracción del sustrato original (9). Debido a que las variaciones de cristalinidad de los diferentes sustratos son muy pequeñas, se ha expresado la cristalinidad como la entalpía de fusión del PEP, ΔH_{PEP} . Este valor corresponde a la entalpía de fusión de los pequeños cristallitos que se han formado en el termofijado y, por tanto, están directamente relacionados con el aumento de cristalinidad debido a este proceso. Este cálculo de la cristalinidad se basa en que, tal y como se ha descrito en trabajos anteriores (9,10) para fibras de poliéster, poliamidas 6 y 6.6, la cristalización secundaria que tiene lugar durante el termofijado produce una endoterma previa a la de fusión

principal (PEP), cuya entalpía aumenta con la temperatura y/o tiempo de termofijado, manteniéndose constante la entalpía correspondiente al pico principal (ΔH_{pp}). En las Fig. 1 y 2 se ha representado la relación entre las temperaturas efectiva (PEP) y nominal de termofijado y el tiempo de termofijado, respectivamente.

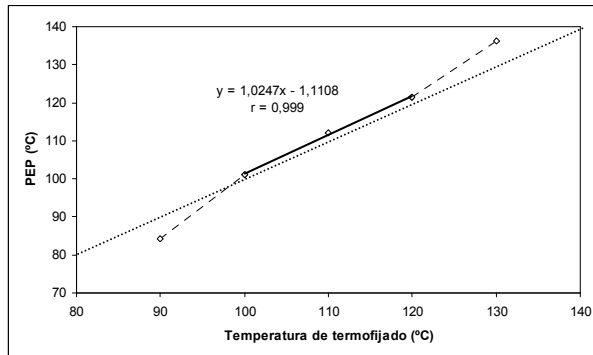


Fig. 1. Variación del PEP en función de la temperatura de termofijado de los sustratos termofijados durante 1 min

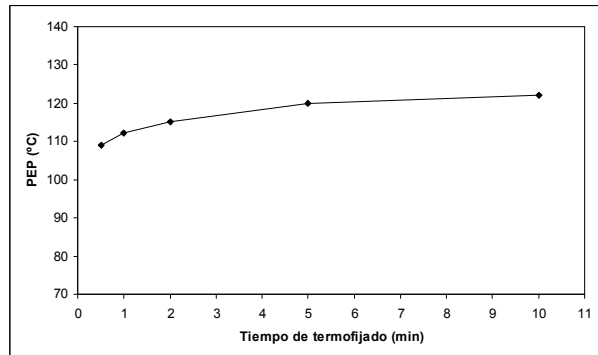


Fig. 2. Variación del PEP en función del tiempo de termofijado de los sustratos termofijados a 110°C

En la Fig. 1 se observa que la temperatura efectiva de termofijado se sitúa por debajo de la temperatura nominal en el caso del sustrato termofijado a 90°C; esto puede ser debido a que el PEP correspondiente a este sustrato era difícil de apreciar debido a que el tratamiento térmico no era suficientemente intenso. En el caso de los sustratos termofijados entre 100 y 120°C, la diferencia entre la temperatura efectiva y la nominal es inferior a 2°C y la evolución entre la temperatura nominal y el PEP es lineal, con un buen coeficiente de correlación ($r=0,999$). Cuando el termofijado se ha realizado a 130°C, el PEP es ligeramente mayor (6°C) que la temperatura nominal de termofijado.

En la Fig. 2 se observa que, al aumentar el tiempo de termofijado, la temperatura efectiva de termofijado también aumenta, siendo el aumento muy importante para tiempos cortos. La temperatura efectiva de termofijado se mantiene prácticamente constante a partir de tiempos de termofijado de 5 minutos o más.

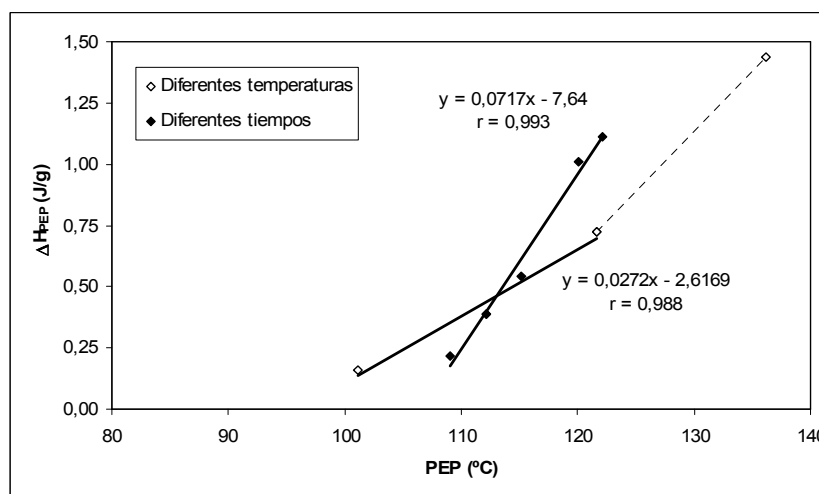


Fig. 3. Entalpía del PEP de los sustratos termofijados en función de la temperatura efectiva de termofijado

En la Fig. 3 se ha representado la relación entre la entalpía del PEP y la temperatura efectiva de termofijado para las dos series de sustratos. En ambos casos se observa

un aumento de la cristalinidad al aumentar la temperatura efectiva de termofijado (PEP). Para los sustratos termofijados a diferentes temperaturas, la entalpía debida al termofijado aumenta a medida que aumenta el PEP siguiendo una relación lineal ($r=0,988$) lo que significa un aumento de la cristalinidad en la operación de termofijado. Cuando el termofijado se realiza a 130°C se presenta una discontinuidad. A esta temperatura se puede haber producido un cambio brusco en la microestructura de la polilactida. Para los sustratos termofijados a 110°C durante diferentes tiempos, se observa que la evolución también es lineal, con un coeficiente de correlación de $r=0,993$.

Solubilidad diferencial

La solubilidad diferencial de los sustratos estudiados se ha representado en las Fig. 4 y 5 para los sustratos termofijados a diferentes temperaturas y tiempos, respectivamente. Los ensayos se realizaron por duplicado, siendo el coeficiente de variación de los resultados del 4,7%.

La solubilidad diferencial de los sustratos estudiados aumenta con la temperatura de ensayo. Este fenómeno se atribuye a que al aumentar la temperatura del ensayo se produce una mayor penetración de la mezcla disolvente/no disolvente en regiones globalmente más apretadas o compactas, a las que sería menos accesible la mezcla disolvente/no disolvente a temperaturas de ensayo inferiores.

La disminución de la solubilidad diferencial que se presenta a medida que aumenta la intensidad del termofijado (temperatura o tiempo de termofijado) parece consecuencia de que, globalmente, la estructura fina se hace más compacta, cerrada o apretada (mayor cristalinidad), lo que conduce a una disminución de la capacidad de penetración de la mezcla disolvente/no disolvente a una temperatura determinada (11). A ello puede contribuir también no sólo el aumento de la cristalinidad, sino también el mayor tamaño y perfección de los cristalitas de polilactida formados a mayores temperaturas.

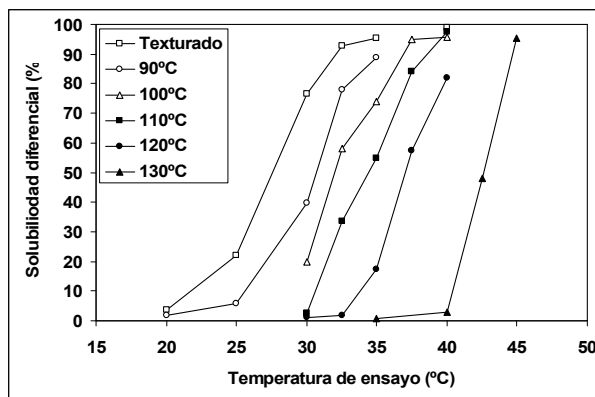


Fig. 4. Solubilidad diferencial (%) a diferentes temperaturas de los sustratos texturados y termofijados a diferentes temperaturas durante 1 min

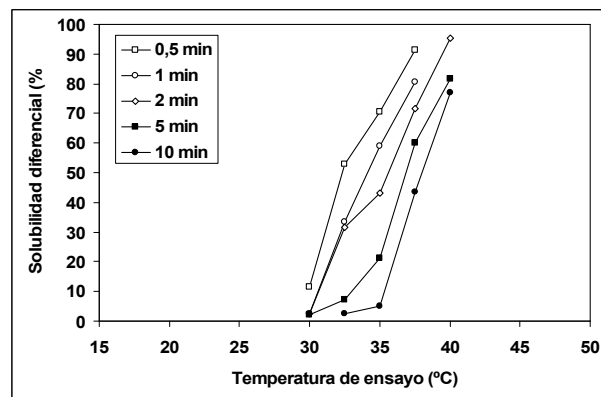


Fig. 5. Solubilidad diferencial (%) a diferentes temperaturas de los sustratos termofijados a diferentes tiempos a 110°C

Además, al igual que ocurre en el poliéster, la curva de solubilidad se desplaza hacia la derecha (mayores temperaturas de ensayo) al aumentar la temperatura y/o tiempo de termofijado. Para apreciar mejor el fenómeno, en la Fig. 6 se ha representado la solubilidad diferencial a 35°C en función de la temperatura efectiva de termofijado de todos los sustratos termofijados (excepto el sustrato termofijado a 130°C, ya que no se disuelve a esta temperatura). Se observa que la solubilidad diferencial disminuye

con la temperatura efectiva del tratamiento térmico de manera que su variación evoluciona según dos tramos lineales de diferente pendiente. En el primero de ellos, la solubilidad diferencial disminuye más lentamente al aumentar la temperatura de termofijado; esto ocurre para los sustratos que se han termofijado en las condiciones más suaves. En el segundo tramo, una pequeña variación de la temperatura efectiva de termofijado causa una disminución muy importante de la solubilidad diferencial de la polilactida.

Los resultados obtenidos indican que esta técnica puede ser sensible para detectar irregularidades producidas en el proceso de fabricación debido a variaciones (controladas o no) en la temperatura y/o tiempo de termofijado.

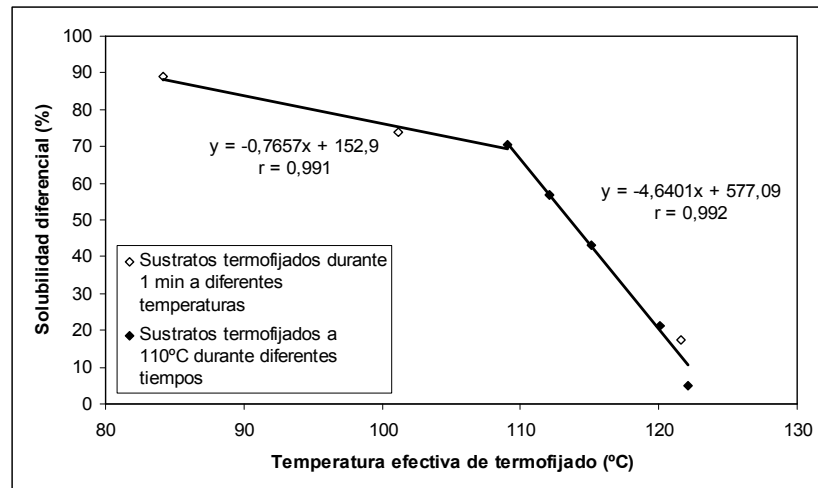


Fig. 6. Solubilidad diferencial (%) a 35°C de todos sustratos termofijados en función de la temperatura efectiva de termofijado (°C)

Un parámetro global del proceso de disolución de la fibra en las condiciones del ensayo y que puede ser de gran utilidad para comparar sustratos con líneas de solubilidad muy desplazadas entre sí y que no poseen una temperatura de ensayo común que los permita comparar, es la temperatura de media solubilidad ($T_{S/2}$), que corresponde a aquella a la cual se disolvería teóricamente el 50% del sustrato ensayado (12).

En la Fig. 7 se ha representado la evolución de la $T_{S/2}$ de los sustratos termofijados en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP). Se observa que la temperatura de media solubilidad aumenta con la temperatura efectiva de termofijado según dos tramos lineales. En el primero, correspondiente a los sustratos termofijados en las condiciones más suaves, la temperatura de media solubilidad aumenta ligeramente al aumentar la temperatura efectiva de termofijado. En el segundo tramo, correspondiente a los sustratos termofijados en las condiciones más intensas, la temperatura de media solubilidad aumenta de forma más acusada con la temperatura efectiva de termofijado.

Este comportamiento es parecido, aunque con pendiente de signo contrario, a la evolución de la solubilidad diferencial a 35°C en función de la temperatura efectiva de termofijado, con el valor añadido de que se incluye el valor de la temperatura de media solubilidad del sustrato termofijado a 130°C. Este sustrato no se había podido incluir en la figura anterior al no ser nada soluble a 35°C. De esta manera, la temperatura de media solubilidad, como parámetro global de la estructura fina de la polilactida, ha permitido comparar sustratos con solubilidades muy diferentes entre ellos.

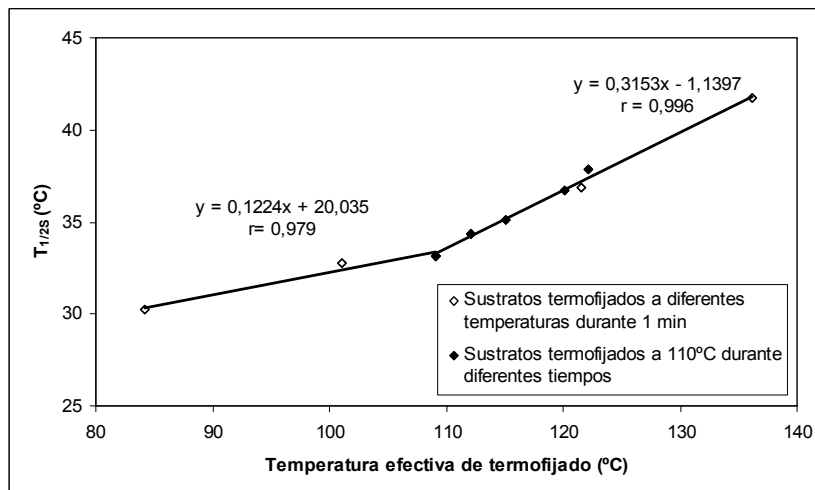


Fig.7. $T_{S/2}$ de todos los sustratos termofijados en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP)

Finalmente, para conocer la relación entre la estructura fina de los sustratos de polilactida y su respuesta al ensayo de solubilidad diferencial, se ha representado en las Fig. 8 y 9 la solubilidad diferencial a 35°C de los sustratos termofijados a diferentes temperaturas y tiempos, respectivamente, en función de la cristalinidad aportada por el termofijado (ΔH_{PEP}).

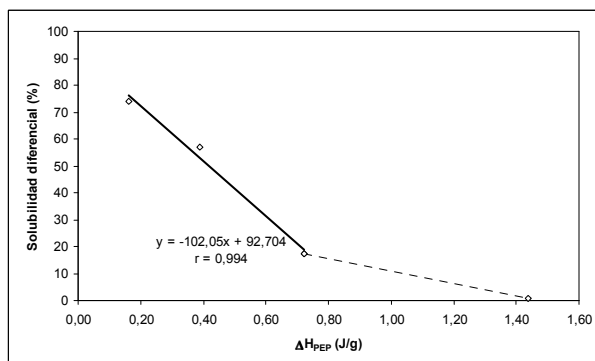


Fig. 8. Solubilidad diferencial (%) de los sustratos termofijados a diferentes temperaturas durante 1 min en función de ΔH_{PEP}

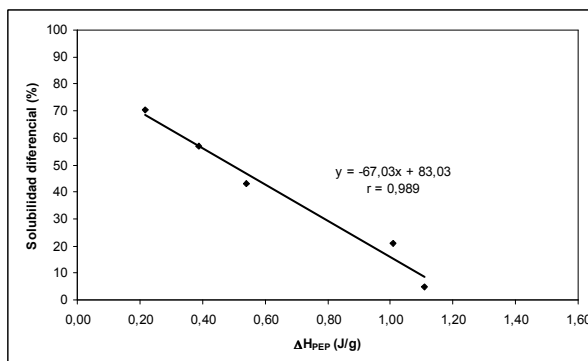


Fig. 9. Solubilidad diferencial (%) de los sustratos termofijados a 110°C durante diferentes tiempos en función de la ΔH_{PEP}

En la Fig. 8 se observa que la solubilidad diferencial a 35°C de los sustratos termofijados a 100, 110 y 120°C presenta una disminución lineal ($r=0,994$) al aumentar la cristalinidad y que se produce un cambio en la microestructura de la fibra cuando el termofijado se realiza por encima de 120°C.

La evolución de los sustratos termofijados a 110°C a diferentes tiempos en función de ΔH_{PEP} , Fig. 9, resulta ser lineal ($r=0,989$).

En la Fig. 10 se ha representado la temperatura de media solubilidad en función de la cristalinidad producida en el termofijado. En ella se puede observar que, en ambos grupos de sustratos (diferentes temperaturas y diferentes tiempos de termofijado) la $T_{1/2S}$ aumenta linealmente con el aumento de cristalinidad debido a un tratamiento de termofijado más intenso, ya sea por una mayor temperatura o por un tiempo de exposición del sustrato más elevado. El aumento es lineal, siendo los coeficientes de

correlación de 0,999 para los sustratos termofijados a diferentes temperaturas y de 0,988 para los sustratos termofijados a diferentes tiempos.

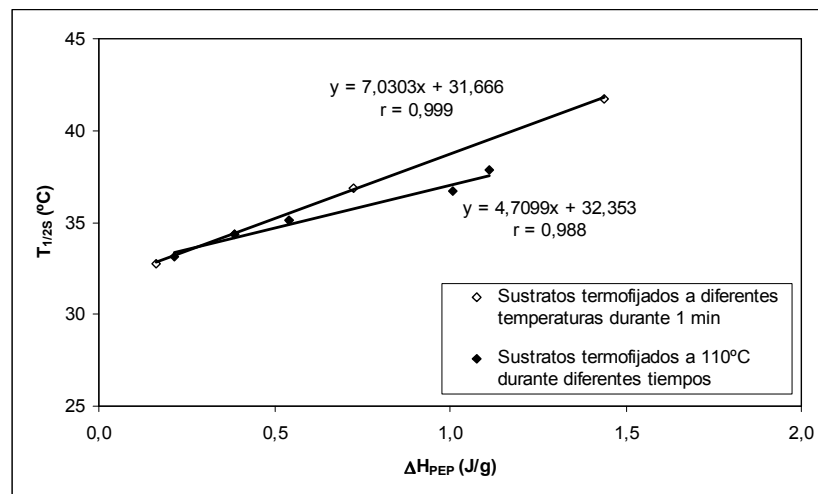


Fig. 10. Temperatura de media solubilidad ($T_{1/2S}$) en función de la cristalinidad aportada por el termofijado (ΔH_{PEP}) de los sustratos termofijados

CONCLUSIONES

En las condiciones experimentales propias de este estudio puede concluirse que:

1. No se observan diferencias significativas en la birrefringencia de los sustratos termofijados en diferentes condiciones de temperatura y de tiempo.
2. La entalpía (cristalinidad) aumenta linealmente con la temperatura de termofijado hasta 120°C, produciéndose a esta temperatura un aumento brusco de la cristalinidad.
3. La entalpía aumenta linealmente con el tiempo de termofijado hasta los 5 min. siendo el aumento posterior mucho menor.
4. Se ha puesto a punto el ensayo de solubilidad diferencial para la fibra de polilactida obteniéndose que la mezcla Ph/2POH 55/45 en peso es adecuada para diferenciar la estructura fina de los diferentes sustratos objeto de estudio.
5. La solubilidad diferencial disminuye al aumentar la temperatura y/o el tiempo de termofijado para una temperatura de ensayo dada.
6. La solubilidad diferencial a 35°C de todos los sustratos estudiados (excepto el termofijado a 130°C) disminuye con la temperatura y el tiempo de termofijado, de manera que su variación con la temperatura efectiva de termofijado evoluciona según dos tramos lineales. En el primero de ellos, la solubilidad diferencial disminuye ligeramente al aumentar la temperatura efectiva de termofijado; esto ocurre para los sustratos que se han termofijado en las condiciones más suaves. En el segundo tramo, una pequeña variación de la temperatura efectiva de termofijado causa una variación muy importante de la solubilidad diferencial de la polilactida.
7. Se ha calculado la temperatura de media solubilidad y se ha determinado que aumenta con la temperatura de termofijado siendo la variación más importante a partir de 120°C. También aumenta al hacerlo el tiempo de termofijado, siendo el aumento mucho más importante para tiempos de tratamiento bajos.
8. La solubilidad diferencial disminuye al aumentar la cristalinidad de los sustratos termofijados a diferentes temperaturas o tiempos, de manera que permite diferenciar entre sustratos que han sido termofijados con diferente intensidad,

en condiciones controladas o no, y que puede comportarse de manera irregular en el procesado posterior.

Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto MAT2007-66569-C02-01 financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia en su programa de Materiales.

Los autores agradecen a la Sra. Carmen Escamilla su ayuda en la parte experimental. También desean agradecer a la empresa Anglés Textil, S.A. la aportación del sustrato de PLA utilizado en este trabajo.

Bibliografía

- 1 BOE núm. 12, 13 de enero del 2007, p. 1812.
- 2 Benninga, H., "A History of Lactic Acid Making", Kluwer Academic Publishing, 1990.
- 3 Van Ness, J. H., Encyclopaedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley and Sons, 1981, vol. 13, p. 80.
- 4 Datta, R., Tsai, S., Bonsignore, P., Moon, S., Frank, J., FEMS Microbiology Reviews, 1995, vol. 16, p. 221.
- 5 Garlotta, D., Journal of Polymers and the Environment, abril 2001, vol. 9, p. 62.
- 6 Ingeo fiber, Technical Bulletin 150904 (www.ingeofibers.com), 14 septiembre 2007.
- 7 Aldaba, M., Antó, J., Cayuela, D. y Morales, C., Boletín INTEXTER, N°130, 2006, pp. 5-11.
- 8 Gacén, J., Maillo, J., "Tratamientos térmicos y estructura fina de las fibras de poliéster", Ed. UPC, 1994.
- 9 Cayuela, D., Gacén J. y Tzvetkova, M., 9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Book of Abstracts. Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków, 2006, p. 132-132.
- 10 Cayuela, D. y Gacén J., Journal of Thermal Analysis, Vol. 41, 1994, pp. 1599-1605.
- 11 Gacén, J., Maillo, J., Fine structure variations in poliéster fibres heat treated, COMET: EUROTEx, Minho, Portugal, 1995.
- 12 Gacén, J., Maillo, J y Baixauli, Melliand Textilberichte, 1980, p. 187.