

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Estudio de la viabilidad del uso de una mezcla fenol/agua en el ensayo de solubilidad diferencial del poliéster

2012

Tesis presentada para obtener el título de Doctor/Doctora por la *Universitat Politècnica de Catalunya*

Nombre del autor/a: **Milagros Amrein Tranche**
Centro: **l'Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER)**
Directora de la tesis: **Dra. Diana Cayuela Marín**
Programa de doctorado: **Ingeniería Textil y Papelera**
Departamento **de Ingeniería Textil y Papelera, Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials i Aeronàutica de Terrassa**



Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic: 2011 / 2012

Nom i cognoms

M. Milagros Amrein Tranche

DNI / NIE / Passaport

38090526L

Programa de doctorat

Enginyeria Tèxtil i Paperera

Unitat estructural responsable del programa

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada "ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UNA MEZCLA FENOL/AGUA EN EL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DEL POLIÉSTER"

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

APTA/E NO APTA/E

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)			
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

SI NO

(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Presidenta de la Comissió de Doctorat	Secretària de la Comissió de Doctorat

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

Agradecimientos

Son muchas las personas que han hecho posible la realización de esta tesis. Algunas por su ayuda en la realización de su contenido y otras por el importante apoyo moral recibido. Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas y cada una de ellas.

En primer lugar a Diana Cayuela, directora de esta tesis, por su implicación y dedicación a lo largo de todos estos años. *Ha estat un plaer poder treballar amb tu.*

A Carmen Escamilla, por su inestimable ayuda en el laboratorio. Así como a Jaume, Montse, Míriam, Cristina, Mariona, Morgane y Lucila. A todos vosotros, mi más sincero agradecimiento.

A Manel Lis, por sus indicaciones en el estudio de las cinéticas del ensayo de solubilidad diferencial.

Quiero también agradecer a *l'Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica en Teixits de Punt*, actualmente transformada en el *Centre de Recerca i Transferència de Tecnologia Tèxtil (CRTTT - Escola de Teixits)* de la Diputació de Barcelona, al Laboratorio de Parametría Física y especialmente al Laboratorio de Polímeros de l'Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER), permitirme utilizar sus instalaciones para realizar la parte experimental de la tesis.

A Josep Lluís, Laia, y Mireia por su gran apoyo. A mis suegros. A mis padres. Gracias por estar siempre ahí.

Muchas gracias a todos los que de una manera u otra habéis colaborado para que esta tesis sea hoy una realidad.

Índice

1 RESUMEN, OBJETIVO, Y ALCANCE DE LA TESIS	1
1.1 RESUMEN	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 Objetivo general	2
1.2.2 objetivos específicos	3
1.3 ALCANCE DE LA TESIS	3
2 FIBRAS DE POLIESTER	5
2.1 INTRODUCCIÓN	5
2.2 DEFINICIÓN	6
2.3 OBTENCIÓN DEL POLIESTER (PET)	6
2.3.1 Formación del monómero	6
2.3.2 Polimerización	8
2.3.3 Hilatura	10
2.3.4 Estirado	14
2.3.5 Texturación	15
2.4 ESTRUCTURA	20
2.4.1 Configuración de las cadenas poliméricas individuales.....	20
2.4.2 Agrupación de las cadenas en una malla cristalina	21
2.4.3 Integración de la red cristalina en la estructura global de la fibra. Modelo trifásico	23
2.4.4 Microfibrillas	24
2.4.5 Estructura global: cristalinidad y orientación	25
2.5 PROPIEDADES DE LAS FIBRAS DE POLI(ETILENTEREFTALATO) (PET).....	26
2.5.1 Propiedades geométricas	26

2.5.2	Propiedades mecánicas	28
2.5.3	Propiedades térmicas.....	35
2.5.4	Propiedades químicas.....	39
2.6	ANÁLISIS DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES APLICADOS A LOS DIFERENTES TIPOS DE POLIÉSTER UTILIZADOS EN LA TESIS.....	41
2.6.1	Fibras de una misma productora, para distintos usos finales. Fibras presentadas en forma de floca	42
2.6.2	Fibras de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención. Fibras presentadas en forma se hilo	44
2.6.3	Tejidos termofijados a distintas temperaturas.....	44
	Bibliografía capítulo 2	48
3	CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE POLIÉSTER	53
3.1	PARÁMETROS DEL POLÍMERO.....	55
3.2	PARÁMETROS DE LA ESTRUCTURA FINA	58
3.3	PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	63
3.4	PARÁMETROS MECÁNICOS	66
	Bibliografía capítulo 3	68
4	PARTE EXPERIMENTAL	71
4.1	SUSTRATOS	71
4.2	TOMA DE MUESTRA.....	75
4.3	TRATAMIENTOS PREVIOS	76
4.4	TÉCNICAS UTILIZADAS	77
4.4.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	77
4.4.2	Módulo sónico	83
4.4.3	Tinturas	86
4.5	SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DE LAS FIBRAS DE POLIÉSTER	94
4.5.1	Definición	94
4.5.2	Optimización del ensayo	94

4.5.3	Parámetros obtenidos	96
4.5.4	Relación entre la solubilidad diferencial y la estructura fina del poliéster	96
4.5.5	Relación entre la solubilidad diferencial y los procesos a los que ha sido sometida la fibra de poliéster	98
4.5.6	Solubilidad diferencial en otras fibras	98
4.5.7	Método utilizado	99
4.5.8	Productos químicos	101
	Bibliografía capítulo 4	102
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	105
5.1	ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DEL POLIÉSTER EN MEZCLAS FENOL/AGUA	105
5.1.1	Determinación de la concentración de la mezcla fenol/agua y de la temperatura de ensayo	105
5.1.2	Determinación del tiempo del ensayo.....	106
5.1.3	Error del método	107
5.2	ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL EN FENOL/AGUA DE DISTINTOS GRUPOS DE SUSTRATOS	110
5.2.1	Solubilidad diferencial en fenol/agua de sustratos de la misma productora para diversos usos finales.....	110
5.2.2	Solubilidad diferencial en fenol/agua de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final.....	117
5.3	TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD DE LOS SUSTRATOS EN LAS DIFERENTES MEZCLAS ESTUDIADAS	132
5.3.1	Temperatura de media solubilidad de sustratos de la misma productora para diversos usos finales.....	133
5.3.2	Temperatura de media solubilidad diferencial de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final	134

5.3.3	Temperatura de media solubilidad de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas	135
5.4	COMPARACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL Y LA TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD EN Ph/H ₂ O CON LAS OBTENIDAS EN Ph/TCE	138
5.4.1	Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H ₂ O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de la misma productora para diversos usos finales	138
5.4.2	Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H ₂ O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final	143
5.4.3	Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H ₂ O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas	150
5.5	ENSAYOS DE TINTURA PARA DETECTAR DIFERENCIAS DE ESTRUCTURA FINA	153
5.5.1	Tintura competitiva de sustratos de la misma productora para diversos usos finales	153
5.5.2	Tintura competitiva de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final....	154
5.5.3	Tintura competitiva de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas.....	156
5.6	CARACTERIZACIÓN DE LOS DISTINTOS SUSTRATOS MEDIANTE DISTINTAS TÉCNICAS	159
5.6.1	Determinación de la cristalinidad	159
5.6.2	Determinación de la orientacions.....	171
5.6.3	Relación entre cristalinidad y orientación	174
5.7	VARIACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE COLORANTE CON LA MICROESTRUCTURA	177
5.7.1	Sustratos de la misma productora para diversos usos finales	177

5.7.2	Sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos par aun mismo uso final.....	178
5.7.3	Sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas.....	181
5.8	VARIACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL Y/O LA TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL CON LA MICROESTRUCTURA	184
5.8.1	Sustratos de la misma productora para diversos usos finales.....	184
5.8.2	Sustratos de multifilamento de poliéster	186
5.8.3	Sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas.....	193
5.9	SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL EN FENOL/AGUA	199
	Bibliografía capítulo 5	208
	CONCLUSIONES	209
	Conclusiones generales	209
	Conclusiones particulares	209
	BIBLIOGRAFIA GENERAL POR AUTORES	215
	PÁGINAS WEB	222
	ANEXOS	223
	ANEXO 1	223
	ANEXO 2	227

1 RESUMEN, OBJETIVO Y ALCANCE DE LA TESIS

1.1 RESUMEN

En la fabricación de fibra de poliéster primero tiene lugar la síntesis de las moléculas que formarán el polímero, después su polimerización, y posteriormente la hilatura y el estirado. Las condiciones a las que tienen lugar estos procesos, tales como temperatura, velocidad de estirado o tiempo, tienen gran influencia 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.

Es importante detectar estas irregularidades en la estructura lo antes posible, ya que las propiedades afectadas pueden ser diversas: desde una irregular deformabilidad del material, hasta una tintura irregular.

Para conseguir el producto textil final, se tienen que realizar diversos procesos. En cada uno de estos procesos (urdido, tejeduría, blanqueo, tintura, aprestos, acabados,...) tienen lugar consumos tanto energéticos como de agua y productos químicos, que conllevan un coste económico. Cuanto antes se detecten las irregularidades involuntarias, menores serán las pérdidas económicas de la empresa.

La solubilidad diferencial es una técnica físico-química, capaz de reflejar diferencias en la estructura fina de la fibra. Da una idea de la compacidad de la fibra en conjunto. 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. Además se puede utilizar cuando la fibra se presenta todavía en floca.

En el ensayo de solubilidad diferencial, se pone en contacto la fibra con una mezcla 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.

Tradicionalmente en este ensayo se ha utilizado una mezcla de fenol/tetracloroetano (Ph/TCE), de composición entre 2,5/97,5 en peso, para fibras no tratadas térmicamente, y de hasta 30/70 para muestras termofijadas a altas temperaturas.

La Unión Europea, con la intención de proteger a la población y al medio ambiente, establece una lista de sustancias y preparados a los que aplica determinadas limitaciones a la comercialización y el uso. El tetracloroetano se encuentra en esta lista, y aunque estas restricciones no se aplican en investigación, esto ha provocado problemas de suministro y un aumento considerable de precio.

En esta tesis se realiza un estudio de la solubilidad diferencial del poliéster, utilizando mezclas no cloradas de disolvente/no disolvente, concretamente fenol/agua (Ph/H₂O), como alternativa a la mezcla de fenol/tetracloroetano (Ph/TCE). Si los resultados son satisfactorios, se podrá continuar utilizando esta técnica de tanta utilidad para la industria textil, con una mezcla disolvente/no disolvente no clorada. La técnica se optimizará y aplicará a tres grupos distintos de fibras de poliéster. En cada uno de estos grupos, las fibras presentan diferencias en su estructura fina.

Se compararán los resultados obtenidos con las disoluciones Ph/H₂O con los valores obtenidos para estas mismas muestras con otros ensayos (explicados ampliamente en el capítulo de caracterización), para determinar la viabilidad técnica de este ensayo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Estudiar la viabilidad del uso de la mezcla no clorada fenol/agua en lugar de la actual mezcla fenol/tetracloroetano utilizada en el ensayo de solubilidad diferencial del poliéster.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar la solubilidad diferencial de 3 grupos de sustratos (flocas, hilos y tejidos) en mezclas de fenol/agua (Ph/H₂O) de diferente concentración y a diferentes temperaturas de ensayo
- Comparar los resultados de las mezclas fenol/agua con los obtenidos en mezclas fenol/tetracloroetano de trabajos ya publicados anteriormente.
- Determinar la cristalinidad (calorimetría diferencial de barrido) y la orientación (módulo sónico), de los diferentes grupos de fibras.
- Estudiar la relación entre la cristalinidad, la orientación y la solubilidad diferencial en fenol/agua para los distintos grupos de fibras.
- Realizar tinturas competitivas de todos los sustratos de cada grupo para ver cómo afectan las diferencias de estructura fina a la tintura (relación absorción de colorante / solubilidad diferencial).

1.3 ALCANCE DE LA TESIS

Se realiza el estudio para tres grupos de fibras de poliéster. Un primer grupo será de fibras en forma de floca (A), un segundo grupo de hilos (B), y un tercer grupo de tejidos termofijados a distintas temperaturas (C).

- A. Fibras de una misma productora, para distintos usos finales. Fibras presentadas en forma de floca

Las referencias utilizadas en esta tesis, sus propiedades y uso final se recogen en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Propiedades y uso final de los sustratos del grupo A

Ref.	Propiedades	Uso final
A1	Alta tenacidad y alto módulo	Mezcla con algodón
A2	Muy elevada tenacidad y bajo alargamiento	Fibra para hilo de coser
A3	Alta tenacidad	Mezcla con lana
A4	Bajo pilling	Mezcla con lana
A5	Muy bajo pilling	Mezcla con lana

- B. Fibras de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención. Fibras presentadas en forma de hilo semi-mate.

Las referencias utilizadas y sus características se recogen en la Tabla 1.2

Tabla 1.2 Título, observaciones y sistema de recogida de los sustratos del grupo B

Ref.	Título (dtex/nº filam)	Observaciones	Recogido
B1	74/24	Proceso Spin Drawn velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B2	50/24	Proceso Spin Drawn velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B3	74/24	Hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser	Bobina
B4	74/24	Hilo LOY procesado convencionalmente	Cop
B5	74/24	Hilo POY estirado convencionalmente	Cop

La recogida en bobinas se realizó bajo tensión constante.

La recogida en cops se realizó bajo tensión variable a lo largo y a lo ancho del cop.

- C. Tejidos termofijados a distintas temperaturas.

El tercer grupo de fibras, se extrae de un tejido de poliéster (muestra C0) preparado por la empresa S.A.S. La urdimbre corresponde a hilo paralelo trilobal brillante y la trama a hilo texturado mate, ambos de poliéster. Es un tejido de 160 g/m², en el que el 67,5% corresponde a la urdimbre y el 32,5% a la trama. El tejido se ha termofijado horizontalmente en una rame industrial (Brückner) de seis campos, sin tensión por trama y con una sobrealimentación del 3% por urdimbre, en las instalaciones de la empresa Tints i Aprestos Valls. El termofijado se realizó a temperaturas nominales de 160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220°C (muestras C1 a C7, respectivamente) durante 90 s. Para la tesis se utilizará únicamente el hilo de trama.

2 FIBRAS DE POLIÉSTER

2.1 INTRODUCCIÓN

Las fibras de poliéster¹, y principalmente el poli(etilentereftalato) o PET, son las fibras sintéticas que se producen en mayor volumen. Son fibras que no son caras, se producen fácilmente de derivados del petróleo y tienen múltiples propiedades. Son fuertes, ligeras, se tiñen fácilmente, son resistentes a las arrugas y tienen propiedades de fácil cuidado. En general, son muy versátiles. Se fabrican tanto en filamento continuo como en fibra cortada, con distintas secciones transversales o como fibras huecas y se utilizan solas o mezcladas con otras fibras.

Este tipo de fibra se utiliza mucho en indumentaria, en ropa de casa y en aplicaciones industriales. Cuando se trata de prendas de vestir, se utilizan como multifilamento y como fibra discontinua sola o mezclada con otras fibras, principalmente algodón, pero también viscosa, lana, lino e incluso seda natural. También se fabrican tejidos ligeros para corbatas, lencería femenina y forrería. En el hogar, se utilizan para cortinas, tapicería, decoración, alfombras y como fibra de relleno en almohadas, sacos de dormir, colchas,... También se encuentran como microfibras en ropa de calle y en prendas deportivas. En el campo industrial tiene aplicaciones en neumáticos, velas de barcos, redes, cuerdas, cables, hilos de coser, en los cinturones de seguridad de vehículos, en filtros, etc.

El poliéster más utilizado es el poli(etilentereftalato) o PET. Aunque en menor volumen, existen otros poliésteres que también se comercializan como fibras. El poli(butilentereftalato) o PBT y el poli(trimetilentereftalato) o PTT se utilizan en alfombras por la superior resiliencia de estas fibras. Los poliésteres biodegradables derivados de ácido láctico, ácido glicólico u otros hidroxiácidos alifáticos tienen

- El dimetiltereftalato procede de la esterificación del ácido tereftálico con metanol (Fig. 2.2). En este caso se puede utilizar ácido tereftálico impuro ya que se purifica por destilación⁵.

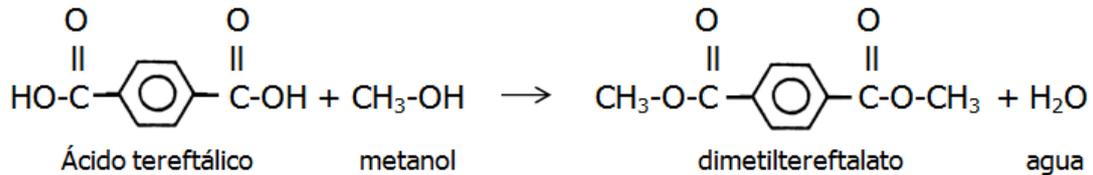


Fig. 2.2 Formación de dimetiltereftalato

- Para obtener etilenglicol, en primer lugar se procede a la oxidación de etileno con aire para obtener óxido de etileno. A continuación la reacción del óxido de etileno con agua conduce a etilenglicol, que se purifica por destilación (Fig. 2.3). El etileno procede del craqueo del petróleo.

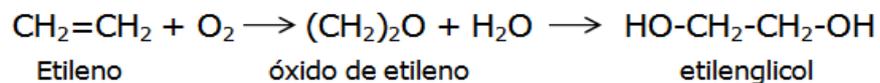


Fig. 2.3 Formación de etilenglicol

Para producir el monómero son posibles 2 procesos: por esterificación directa y por intercambio éster.

Esterificación directa

Si la temperatura es suficientemente alta (275°C), la reacción tiene lugar a gran velocidad sin necesidad de añadir un catalizador. Se trata de una reacción de esterificación de un diácido con un diol. Como producto secundario se obtiene agua, que hay que ir eliminando. Se muestra la reacción en la Fig. 2.4

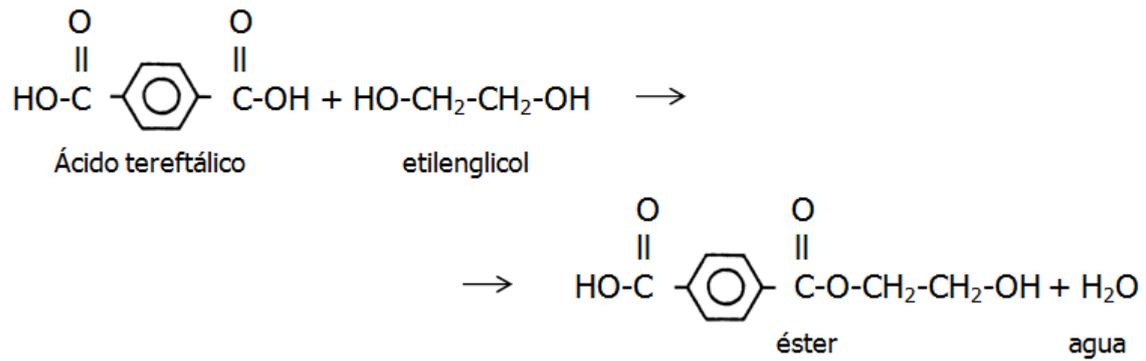


Fig. 2.4 Reacción de esterificación

Intercambio éster

Se produce el intercambio del éster entre el glicol y el dimetiltereftalato (éster del ácido tereftálico). La reacción se muestra en la Fig. 2.5

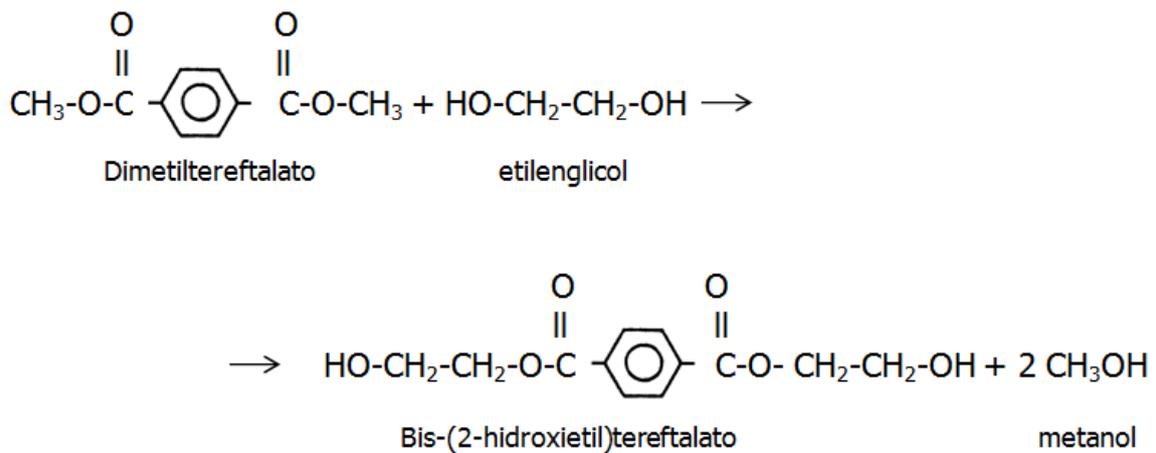


Fig. 2.5 Reacción de intercambio éster

2.3.2 Polimerización

Para que el polímero^{6,7} obtenido se pueda utilizar como fibra textil, debe tener un elevado peso molecular⁸ (10,0-30,0 kg/mol).

Cuando la polimerización se realiza a partir del monómero obtenido mediante esterificación directa, los grupos carboxilo por un lado e hidroxilo por otro del éster pueden seguir reaccionando, por condensación de los monómeros, hasta obtener

largas cadenas de poliéster PET⁹. Como producto secundario se obtiene agua que habrá que ir eliminando. La reacción se muestra en la Fig. 2.6

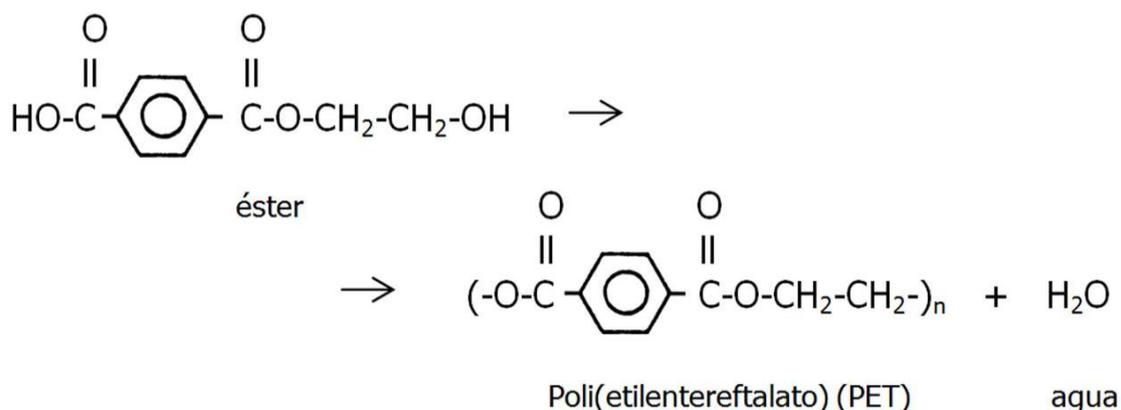


Fig. 2.6 Formación del PET a partir del éster

Si el monómero se obtiene por intercambio éster, la polimerización parte de la reacción de la Fig. 2.5, donde se forma bis-(2-hidroxietil)tereftalato. A continuación el bis-(2-hidroxietil)tereftalato se calienta a 270°C, con lo que reacciona para dar poli(etilentereftalato), obteniéndose etilenglicol como subproducto, tal como se observa en la Fig. 2.7¹⁰

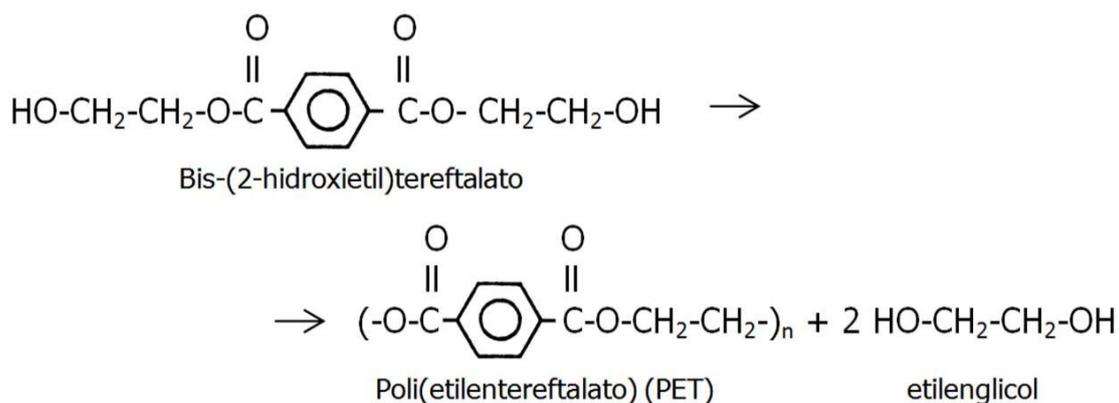


Fig. 2.7 Formación del PET a partir del bis-(2-hidroxietil)tereftalato

En la práctica industrial habitual se producen también polímeros modificados por copolimerización. El objetivo es romper la relativa regularidad estructural de las zonas amorfas, creando un desorden adicional en la estructura fina de la fibra. De este modo disminuye la temperatura de transición vítrea, se facilita la tintura, y se solucionan otros problemas, como la electricidad estática, formación de pilling o el tacto de los tejidos¹¹.

2.3.3 Hilatura

Las fibras comerciales de poliéster se preparan por hilatura por fusión^{12,13} El procedimiento es el siguiente:

- Preparación del polímero fundido
- Extrusión del polímero fundido a través de los orificios de la hilera
- Extensión de los chorros de polímeros que emergen de los orificios
- Enrollado de los filamentos solidificados en una bobina o en un mecanismo de recogida

Una vez obtenido el polímero tal y como se ha explicado en el punto anterior, se puede continuar por hilatura directa, haciendo pasar el polímero fundido por extrusión a través de una hilera para conseguir filamento de poliéster. Es lo que se conoce por proceso continuo.

Otra opción a partir del polímero fundido es enfriarlo y convertirlo en granza, pequeños trocitos de poliéster en estado sólido. De este modo se puede almacenar para utilizarlo cuando sea necesario. En este caso se trata de un proceso discontinuo, ya que la extrusión del polímero, que se tendrá que volver a fundir, no es inmediata.

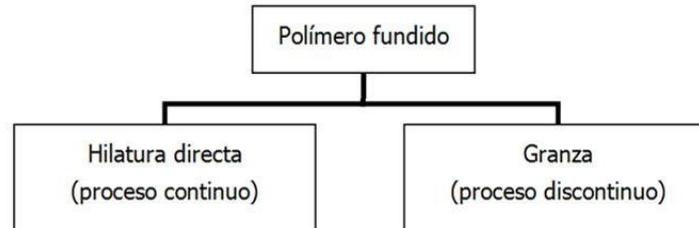


Fig. 2.8 Procesos a partir del polímero fundido

El proceso continuo, con hilatura directa tras la polimerización, permite obtener más fácilmente productos de elevado peso molecular. No es aconsejable interrumpir el proceso para no perder demasiado material. El proceso continuo¹⁴ presenta ventajas de tipo económico y de calidad del producto. En la hilatura directa del polímero, inicialmente el polímero ya está fundido y el proceso se controla de manera que la alimentación sea uniforme¹⁵.

En el proceso discontinuo, el polímero fundido obtenido en la polimerización, se enfría rápidamente rociándolo con agua a medida que sale del autoclave en forma de cinta y se corta en pequeños trozos (granza) para facilitar el transporte y la alimentación a las máquinas de hilatura. En este proceso se necesitan procesos adicionales de secado y

de fusión. El proceso discontinuo se prefiere por sus ventajas económicas cuando se trata de plantas reducidas, o cuando se requiere gran flexibilidad para la fabricación de pequeñas cantidades de poliéster de diferente color, o de distintos tipos.

Se hace llegar la granza a una parrilla de fusión que está diseñada de modo que el polímero fundido pueda pasar a través de la parrilla, pero no la granza. Para minimizar la degradación del polímero, se cierra la tolva que contiene la reserva de granza herméticamente y se mantiene en su interior una atmósfera inerte (nitrógeno exento de oxígeno), y con una presión superior a la atmosférica para impedir la entrada de aire y facilitar el paso del polímero fundido desde el depósito que lo contiene hasta las bombas de medida.

La distribución del polímero desde el polimerizador (proceso continuo) o desde el tornillo de fusión (proceso discontinuo) hasta los cabezales de hilatura se diseña de manera que el tiempo de residencia y las temperaturas sean iguales en todos los cabezales para obtener un producto uniforme. Se pueden incluir inversores de flujo o mezcladores estáticos justo antes de los cabezales de hilatura para mejorar la uniformidad.

El polímero fundido pasa a unas bombas dosificadoras y de éstas a un equipo de filtrado. Después llega a la hilera donde se extrusiona en cantidades de masa constantes. El polímero fundido pasa a través de los orificios de la hilera. En contacto con la atmósfera, el chorro de polímero se solidifica, dando lugar a los filamentos. Para minimizar la deposición de productos degradados alrededor de los orificios de la hilera, se recomienda mantener una estrecha zona de atmósfera inerte inmediatamente debajo de la hilera.

Los filamentos individuales se reúnen, se les aplica el ensimaje y se arrollan en el mecanismo de recogida.

Si se va a producir fibra cortada, no es necesario arrollar los filamentos. En este caso con los hilos procedentes de varias hileras se forma un cable, y se introduce en botes de almacenamiento.

En la Fig. 2.9 se muestra un esquema del proceso de hilatura del poliéster a partir de polímero fundido hasta obtener hilo multifilamento.

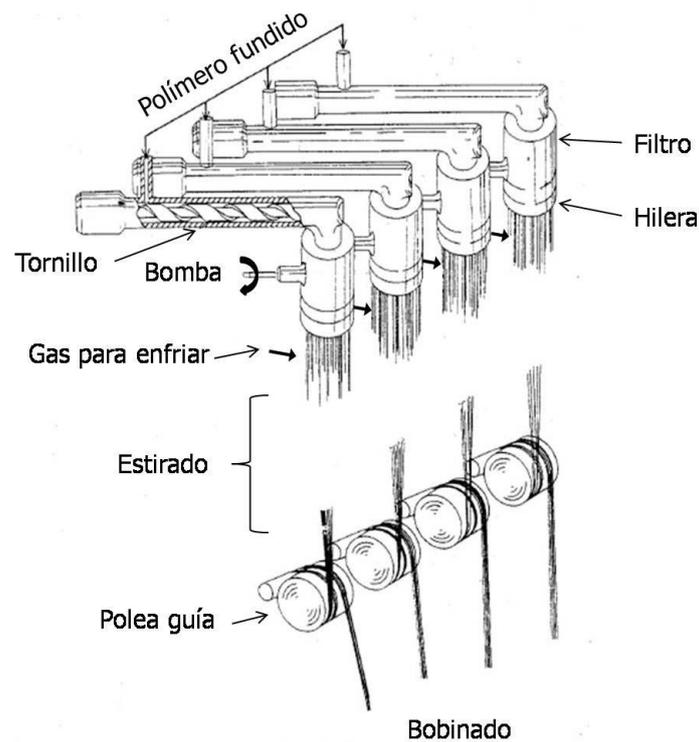


Fig. 2.9 Hilatura por fusión a partir de polímero fundido¹⁶

En el mecanismo de recogida situado a cierta distancia de la hilera, se enrollan los filamentos a una velocidad lineal constante. En la distancia que hay entre la hilera y el mecanismo de recogida se produce:

- Deformación del chorro de polímero
- Enfriamiento y solidificación del fundido
- Formación de la estructura supramolecular de los filamentos

Existen diversas variables en el proceso de hilatura, que determinarán las propiedades y estructura de la fibra obtenida. Es el caso de la temperatura de extrusión, las dimensiones del canal de la hilera, el número de filamentos, la masa de polímero que abastece los orificios de la hilera, la longitud del recorrido de hilatura, la velocidad de arrollado, las condiciones enfriantes, la velocidad de extrusión, ...

A la masa de polímero, por ejemplo, se le puede añadir dióxido de titanio, un agente mateante habitual de las fibras químicas (0,3-1,5%)¹⁷. Con este aditivo se elimina el brillo de la fibra y se consigue que el hilo sea mate.

En el proceso de hilatura, una de las variables más importantes es la velocidad de hilatura. En función del grado de orientación de la fibra tras el proceso de hilatura por

fusión, se ha dado distintos nombres a los hilos resultantes y a los procesos que conducen a ellos:

LOY, low oriented yarn: hilo poco orientado o de baja orientación de las cadenas macromoleculares que presenta una cristalinidad también baja. Es el resultado de procesos de hilatura que operan entre 500 y 1500 m/min (proceso LOY). Posee un alto estirado residual y la capacidad de almacenamiento y transporte de las bobinas es limitada.

MOY, medium oriented yarn: hilo de orientación media, superior a la de los hilos LOY que presentan cristalinidades también algo mayores. Hilados entre 1500 y 2500 m/min (proceso MOY), poseen un estirado residual medio. La máxima relación de estirado no puede ser superior a 3,5. Morfológicamente son menos estables que los hilos POY, pero su fabricación requiere variaciones menos profundas en las plantas de hilatura convencionales. El transporte o la capacidad de almacenamiento de las bobinas continúa siendo limitada.

POY, partially o pre-oriented yarn: hilo parcialmente orientado. Están más orientados que los hilos MOY y su cristalinidad también es mayor, aunque todavía es baja. Se hila entre 2500 y 4000 m/min (proceso POY). Poseen algo de estirado residual. Se utilizan como materia prima en el proceso de estiraje-texturación. Las bobinas de hilo POY se pueden transportar muy bien y pueden almacenarse durante meses.

HOY, highly oriented yarn: hilo altamente orientado. Hilados entre 4000 y 6000 m/min (proceso HOY).

FOY, fully oriented yarn: hilo totalmente orientado. Hilados a más de 6000 m/min. No parece que haya procesos comerciales que operen a estas velocidades de hilatura. No tiene interés ni económica ni tecnológicamente.

La separación entre estos procesos no está bien delimitada. Responde más al grado de orientación o al estirado residual, que a la velocidad de hilatura.

Los hilos LOY o POY son un producto intermedio en los procesos de hilatura-estirado.

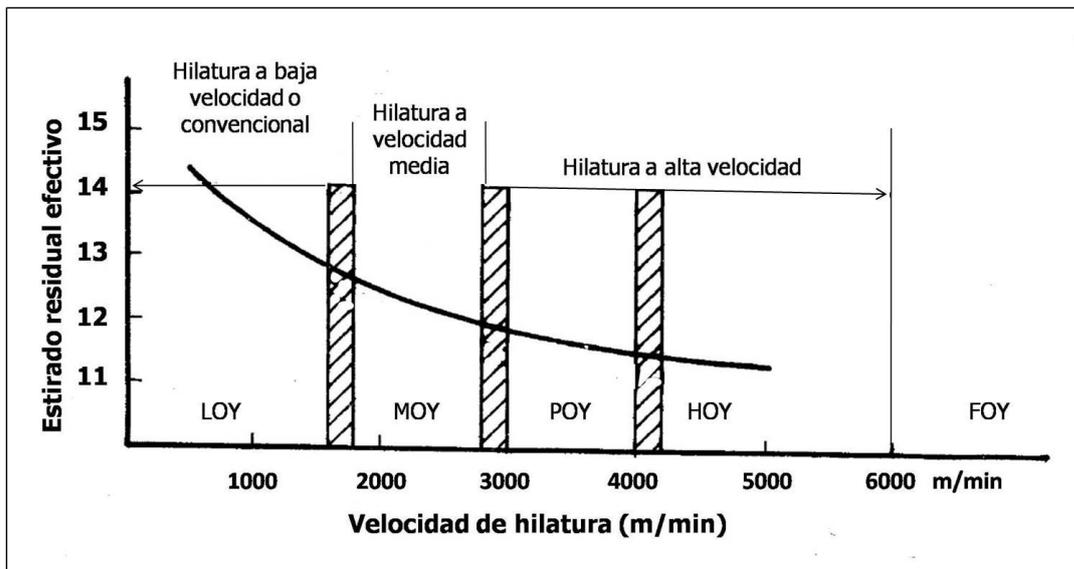


Fig. 2.10 Influencia de la velocidad de hilatura en el estirado residual efectivo

Los hilos obtenidos a alta velocidad presentan encogimientos muy bajos. Al aumentar la velocidad de hilatura se mejora considerablemente la estabilidad dimensional, la resistencia a la fatiga, la resistencia a la abrasión y el esfuerzo a la deformación, mientras que la tenacidad se reduce.

En la producción de fibra cortada, no presenta especial interés la hilatura a alta velocidad.

2.3.4 Estirado

Inicialmente los filamentos de PET obtenidos en la hilera presentan una baja orientación. Mediante un estirado mecánico se consigue la orientación necesaria para que puedan tener utilidad textil.

En un principio, el estirado era una etapa del proceso de fabricación de las fibras de poliéster, posterior a la hilatura e independiente de ésta. La supresión de la etapa de estirado¹⁸ para integrarla con la de hilatura, supuso un importante ahorro energético y económico.

El estirado consiste en hacer pasar el conjunto de filamentos alrededor de rodillos que giran a diferente velocidad periférica. La relación de velocidades entre los rodillos estiradores y alimentadores determina la relación de estirado. La velocidad lineal de salida del hilo de los rodillos estiradores debe ser mayor que la velocidad a la que ha

entrado en los rodillos alimentadores. El proceso se debe realizar a una temperatura bastante superior a la de transición vítrea.

Se obtiene hilo continuo estirado que se arrolla sobre un soporte cilíndrico, con o sin torsión.

Para producir fibra cortada, se parte del cable que ha sido introducido en botes tal como se ha comentado en el apartado anterior. Para realizar el estirado, el cable se hace pasar entre dos series de rodillos que giran a diferente velocidad. También es necesario realizar el proceso a una temperatura superior a la de transición vítrea. Después el cable se riza en una cámara de embutición, se seca si es necesario y se fija térmicamente. Finalmente se embala en forma de cable o se corta a la longitud deseada quedando en forma de floca.

Durante el estirado, se produce un alineamiento molecular que aporta cristalinidad a la fibra. Si se desea obtener una mayor orientación y una alta resistencia, se puede aplicar un segundo estirado al PET.

2.3.5 Texturación

Esta operación sólo se lleva a cabo si se quieren modificar algunas de las propiedades de los hilos obtenidos. En este caso se puede realizar el proceso de texturación y el de estirado de manera simultánea. El objetivo de la texturación⁸ es producir variaciones en propiedades de los hilos como puede ser el volumen aparente, la elasticidad, alargamiento, capacidad de absorción, aislamiento térmico, opacidad, tacto, etc. Los hilos texturados¹⁶ aparentan más volumen que los hilos convencionales de materia y título similares.

El proceso consiste en entremezclar los filamentos individuales, dispuestos paralelamente en el hilo a texturar. Los métodos para conseguirlo pueden ser diversos y utilizan tratamientos físicos, químicos y térmicos combinados. De todos los procedimientos, el de mayor éxito comercial es el de falsa torsión.

En la texturación por falsa torsión (Fig. 2.11) el hilo multifilamento recibe una fuerte torsión, se fija térmicamente y después se destuerce. Los filamentos quedan separados, por lo que el hilo adquiere mayor volumen.

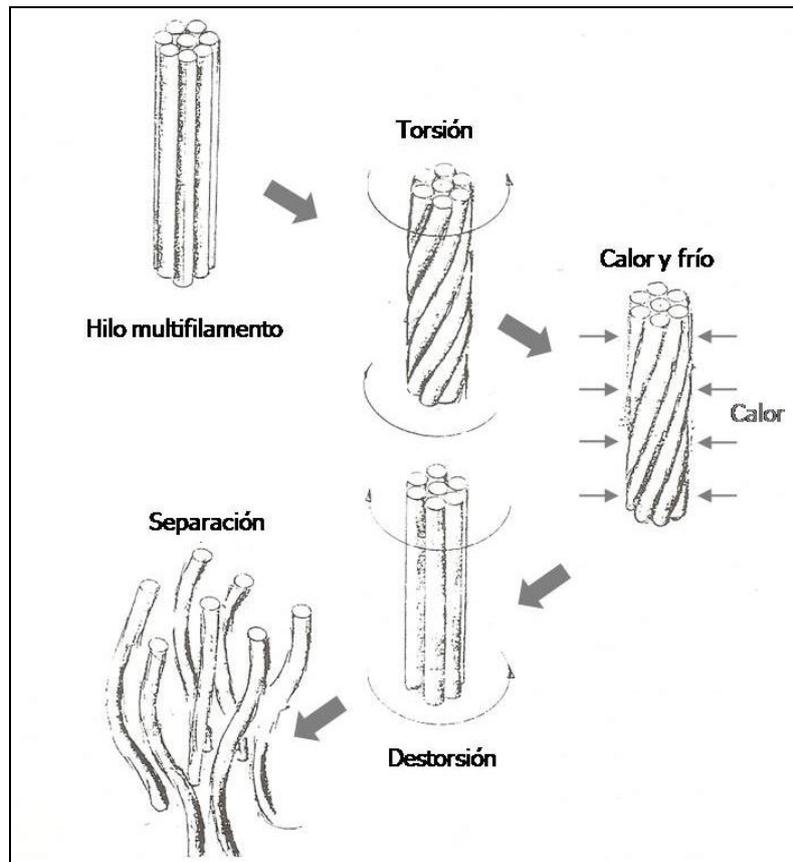


Fig. 2.11 Fases de una texturación por falsa torsión

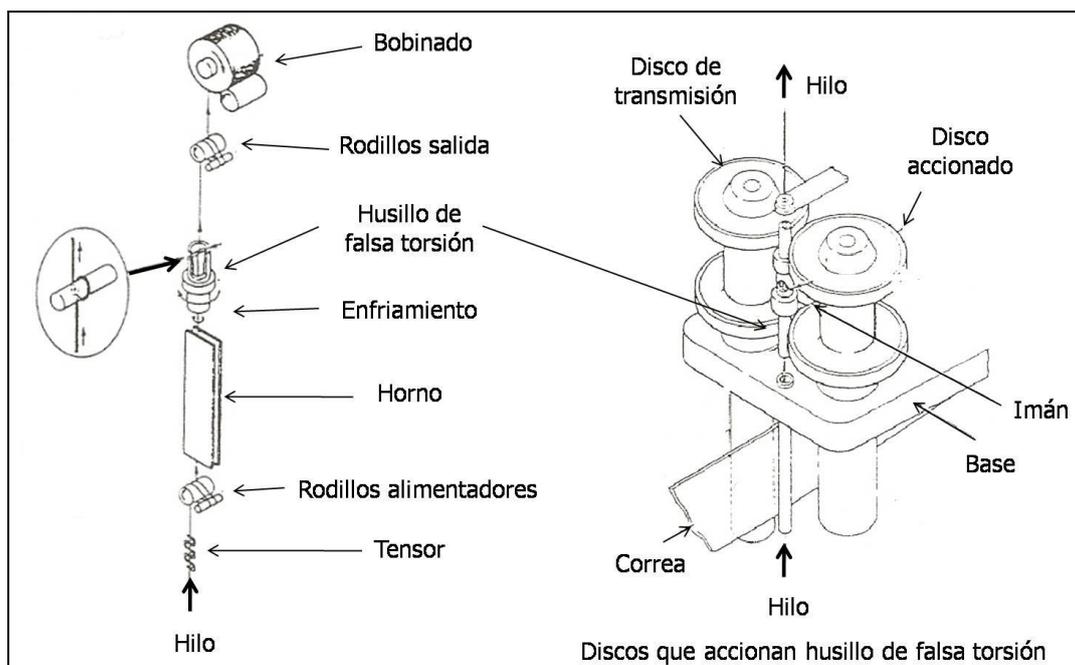


Fig. 2.12 Texturado por falsa torsión con 1 horno

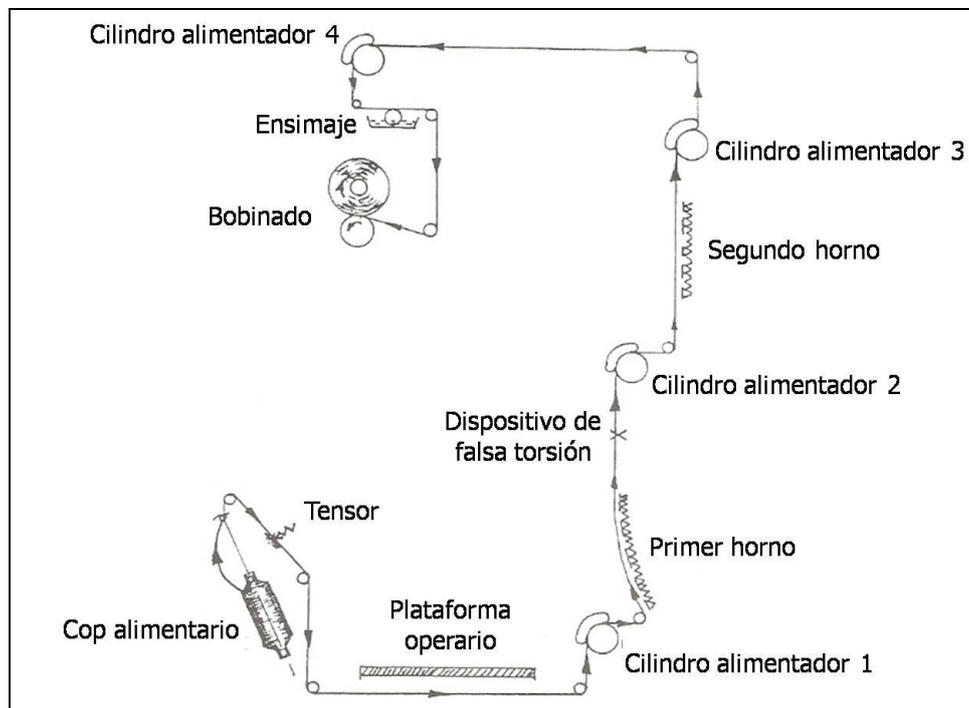


Fig. 2.13 Texturado por falsa torsión con 2 hornos

En el caso del PET, inicialmente la texturación se realizaba por falsa torsión, con 1 horno (Fig. 2.12) o con 2 hornos (Fig. 2.13). Más adelante se añadió una etapa de estirado inmediatamente antes de la texturación (sistema secuencial). Esta etapa de estirado se podía combinar con la torsión del hilo, mejorando la productividad y las propiedades del producto (sistema simultáneo). Finalmente se aumentaron también las velocidades de torsión. De estas dos posibilidades de texturación, se ha impuesto en poliéster el sistema simultáneo. Se usa la terminología sistema simultáneo de estiraje y texturación, cuando el hilo es estirado entre los rodillos de entrada en la zona de texturado por falsa torsión y los rodillos intermedios¹⁶. En la Fig. 2.14 se observan los pasos del proceso estirado-texturación (sistema simultáneo).

El segundo calentador es opcional y produce la relajación del hilo conduciendo a un hilo texturado fijado. Los hilos POY son los más adecuados para este proceso. Resisten mejor el contacto con el calentador que los hilos LOY y MOY, tienen mayor resistencia y se enhebran fácilmente.

Mediante el estirado, las regiones cristalinas y las regiones amorfas se orientan en cierto grado en la dirección del eje de la fibra. De esta manera se aumenta la

compacidad y la cristalinidad. Esto supone una mejora de las propiedades mecánicas de la fibra.

La fibra de PET se comercializa en forma de fibra continua o filamentos y también como fibra cortada. La fibra cortada se puede mezclar con fibras naturales como el algodón. En este caso, el PET aporta a la mezcla propiedades de fácil cuidado. Para llegar a conseguir uno u otro tipo de fibra, se siguen procesos de hilatura distintos. En la Fig. 2.15 se muestran, como resumen, las distintas fases hasta llegar a cada uno de estos tipos de fibra.

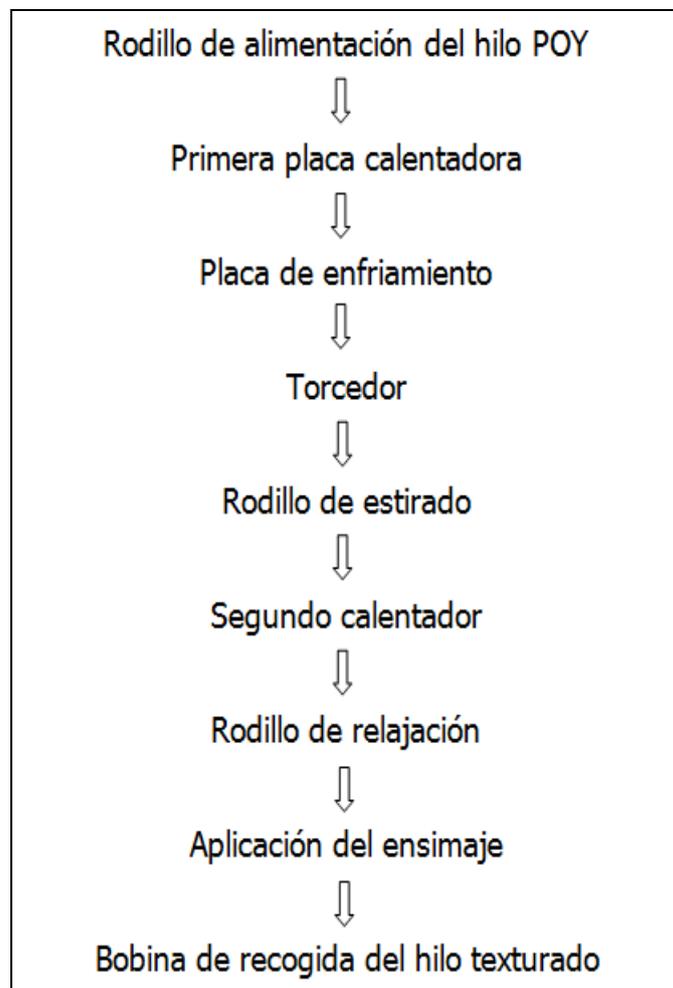
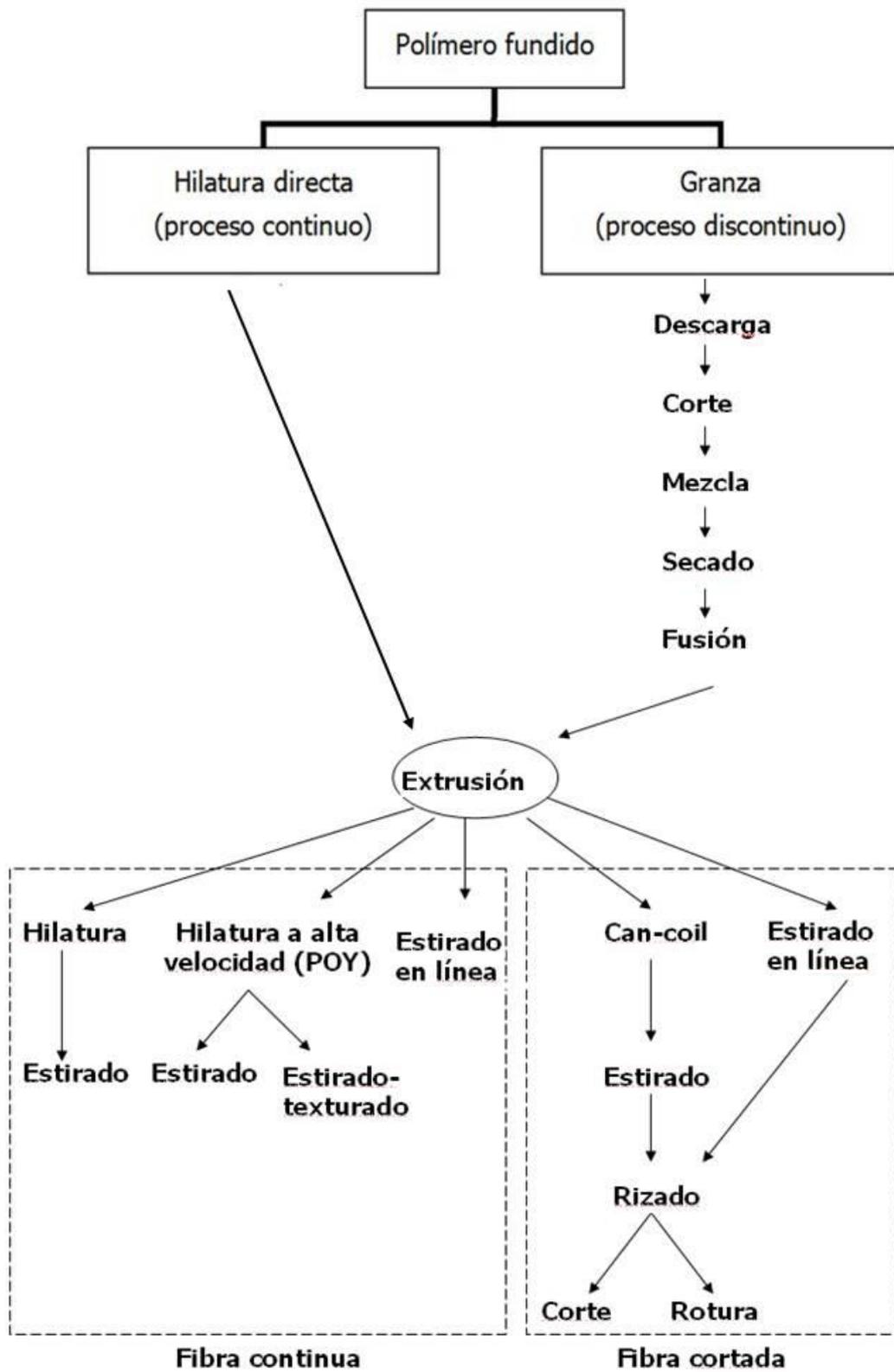


Fig. 2.14 Equipo para el proceso estirado-texturación

Fig. 2.15 Procesos para la obtención de fibras de PET¹⁵

2.4 ESTRUCTURA

En el caso del poliéster PET para usos textiles, el polímero tiene un peso molecular de 15,0-20,0 kg/mol y un grado de polimerización de 85-130 con un máximo de cristalinidad del 60%.

El estudio de la estructura^{19,20} de las fibras de poliéster se debe plantear a tres niveles:

- Configuración de las cadenas poliméricas individuales
- Agrupación de las cadenas en una malla cristalina
- Integración de la red cristalina en la estructura global de la fibra

2.4.1 Configuración de las cadenas poliméricas individuales

Las cadenas poliméricas del PET son flexibles y pueden agruparse fácilmente en una estructura reticular. Poseen unidades repetidas del tipo $-(CH_2)_2-X-$, en donde X es un grupo que une las secuencias metilénicas. La secuencia metilénica tiende a adoptar la configuración zig-zag transplanar totalmente extendida (Fig. 2.16), que es la preferida por corresponder al estado de menor energía potencial.

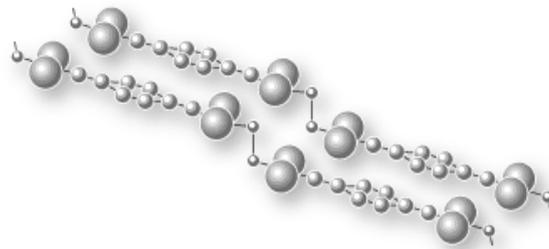


Fig. 2.16 Configuración zig-zag del PET. No se han representado los H

En cada fibra de poliéster PET, la unidad de repetición representada en la Fig. 2.17 se repite n veces.

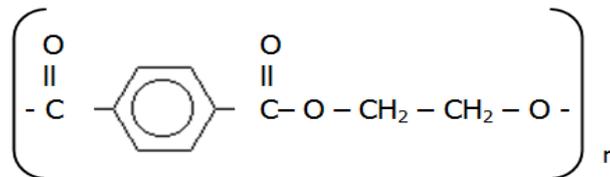


Fig. 2.17 Fórmula química del PET

2.4.2 Agrupación de las cadenas en una malla cristalina

Las cadenas poliméricas tienden a alinearse paralelamente. Se yuxtaponen en un cristal adoptando las configuraciones correspondientes a las formas más estables¹⁸. El agrupamiento de las cadenas es bastante apretado, dejando poco espacio libre.

El poliéster cristaliza con una estructura triclinica²¹. Esta estructura se caracteriza por tener los 3 lados distintos ($a \neq b \neq c$) y los 3 ángulos también distintos ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$) (Fig. 2.18). Las dimensiones y la inclinación de los ejes cristalográficos de la celdilla unitaria del poliéster, unidad de repetición de su estructura cristalina, se obtuvieron por rayos X.

$$a = 4,56 \text{ \AA} \quad b = 5,94 \text{ \AA} \quad c = 10,75 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 98,5^\circ \quad \beta = 118^\circ \quad \gamma = 112^\circ$$

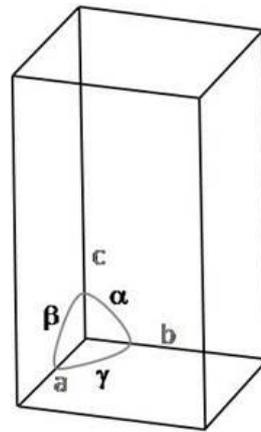


Fig. 2.18 Estructura triclinica

Las cadenas moleculares¹² (Fig. 2.19) se encuentran casi totalmente extendidas a lo largo del eje c , con una longitud de $10,75 \text{ \AA}$. Si estuviesen totalmente extendidas, tendrían una longitud de $10,9 \text{ \AA}$. Se encuentran, además, ligeramente inclinadas respecto al eje de la fibra. Los segmentos alifáticos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) adoptan configuración trans y los anillos aromáticos se disponen sobre planos perpendiculares al eje de la fibra (Fig. 2.20).

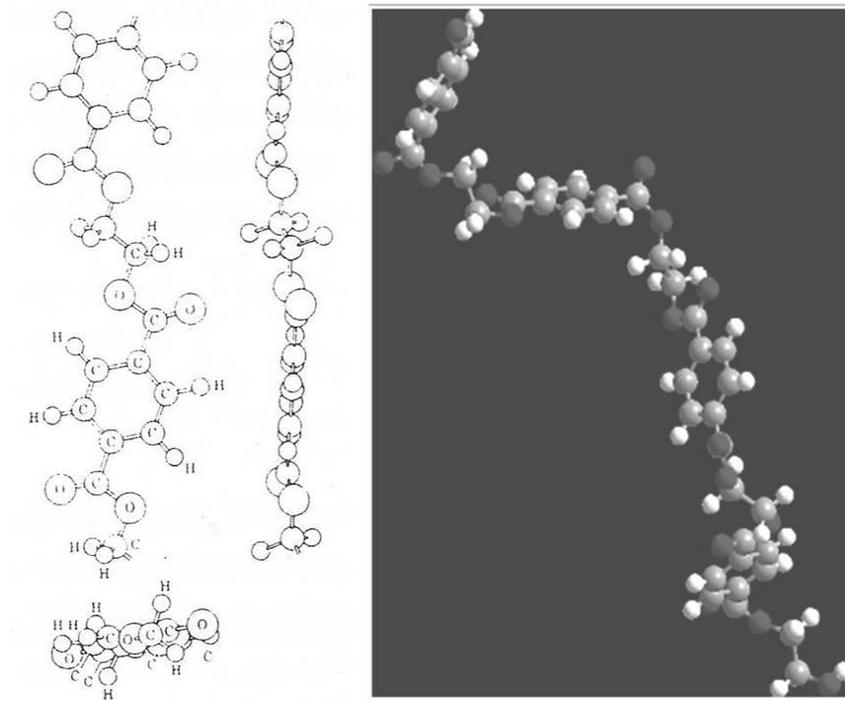


Fig. 2.19 Cadena molecular del PET

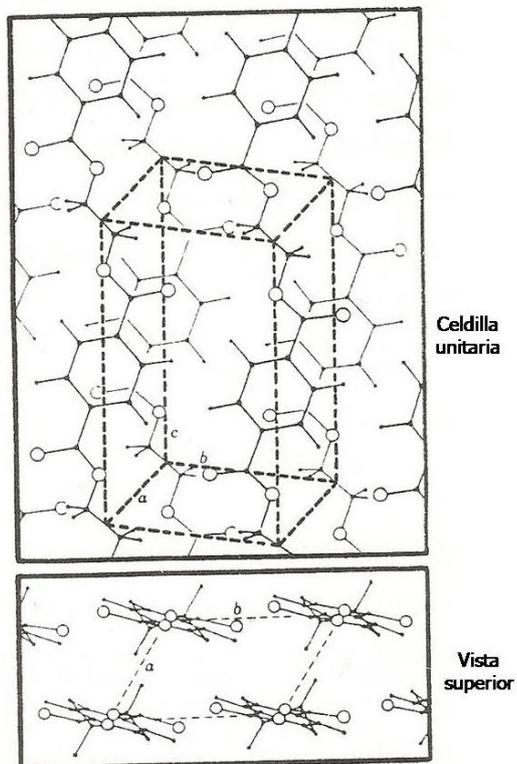


Fig. 2.20 Estructura del PET cristalino

Las distancias entre átomos de moléculas vecinas corresponden a interacciones de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción entre moléculas vecinas no son demasiado elevadas y son muy similares a las de un poliéster alifático semejante (polietilenadipato). La diferencia en las propiedades del poliéster PET se atribuye a la rigidez del anillo aromático unido a los enlaces éster.

A partir de los rayos X se ha deducido la celdilla unitaria y la densidad del componente cristalino, estimada en 1,455 g/cm³. Se puede determinar la fracción de materia cristalina (α), por interpolación entre la del material totalmente amorfo y la del material 100% cristalino. La densidad del polímero amorfo se ha determinado midiendo la de una muestra preparada enfriando muy rápidamente un fundido. El poliéster PET resultante, amorfo y vítreo, tiene una densidad de 1,335 g/cm³. Se calcula el porcentaje de fracción cristalina del sustrato (α) con la ecuación de Daubeny, Bunn y Brown²²:

$$\alpha = \frac{1,455 \cdot (\rho - 1,335)}{0,120\rho}$$

donde α es la fracción cristalina y ρ es la densidad de la muestra.

La cristalización de polímeros por enfriamiento de fundido (hilatura por fusión) implica un amplio proceso de movimientos y alineamientos de las cadenas de modo que las macromoléculas pasan del estado desordenado y enmarañado al estado propio de una malla cristalina concreta. En el caso del poliéster, un enfriamiento rápido no dura el tiempo suficiente para completar este proceso y el PET utilizado en fibras textiles se encuentra en un estado vítreo/amorfo, es decir, con regiones cristalinas y con regiones amorfas. La proporción de unas y otras regiones varía en función de la historia térmica y mecánica de la muestra. Tras un estiraje, estas estructuras pasan a formar láminas, que se superponen presentando diferentes formas cristalinas en función de su historial.

2.4.3 Integración de la red cristalina en la estructura global de la fibra. Modelo trifásico

Durante el enfriamiento del polímero fundido de PET tiene lugar una cristalización, aunque se mantiene una fracción importante de la estructura desordenada característica del estado líquido, conocida por materia desordenada o amorfa. Esto provoca que la masa solidificada pueda experimentar una transición vítrea.

Según el modelo trifásico¹¹ de la Fig. 2.21, las fibras hiladas por fusión y después estiradas constan al menos de tres fases diferentes²³:

- Regiones amorfas de las microfibrillas
- Regiones cristalinas de las microfibrillas
- Materia interfibrilar

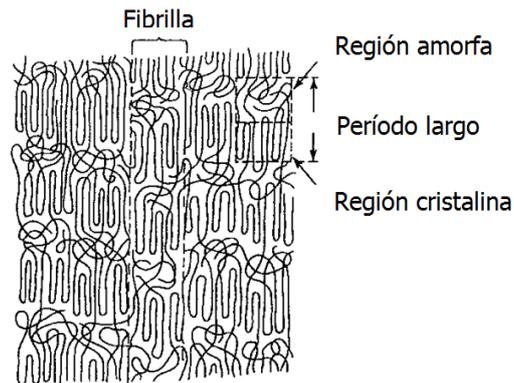


Fig. 2.21 Modelo trifásico

2.4.4 Microfibrillas

Las microfibrillas¹⁸ se presentan como entidades o elementos estructurales bien definidos. Se pueden considerar como componentes diferenciados de la estructura de las fibras.

Las microfibrillas de las fibras de poliéster consisten en una secuencia de regiones amorfas (cadena extendida) y cristalinas (cadenas plegadas), cuyas dimensiones a lo largo del eje de la fibra son lo suficientemente regulares como para poderlas considerar como una microrred. Se pueden estudiar sus características por difusión de rayos X de pequeño ángulo.

El período largo es una característica importante de la microfibrilla. Es el espacio entre dos cristalitos adyacentes de la microfibrilla. En este período largo, la longitud del cristalito según el eje de la microfibrilla es del orden de unos $2/3$ de la longitud total.

2.4.5 Estructura global: cristalinidad y orientación

El polímero fundido al enfriarse cristaliza dando lugar a zonas de elevado orden (zonas cristalinas), de bajo orden (zonas amorfas) y zonas intermedias.

El grado de cristalinidad de una fibra, representado por la letra griega α , es la fracción másica del componente cristalino en la fibra.

Cuando hablamos de fibras, la orientación es la determinación de la posición de las macromoléculas que forman la fibra en relación al eje longitudinal de ésta. Cuanto más paralelas sean las macromoléculas al eje longitudinal de la fibra, mayor se considera su orientación.

Las fibras están formadas por macromoléculas irreversiblemente orientadas. La orientación y cristalinidad de las fibras influye mucho en sus propiedades. Concretamente en aspectos como la cinética y equilibrio de sorción de los disolventes y en la tintabilidad de las fibras. De ahí la importancia de detectar su modificación.

En el proceso de estiraje, la cristalinidad se modifica, aumenta. Las fibras no estiradas son amorfas, pero cristalizan durante el estiraje. También se produce un aumento de la cristalinidad de las fibras durante los tratamientos térmicos. Por tanto, las condiciones del proceso de hilatura influyen en la cristalinidad y en la orientación de las fibras.

En la Fig. 2.22 se observa la clasificación de los hilos recogidos a distintas velocidades, lo que implica diferencias de morfología en los hilos.

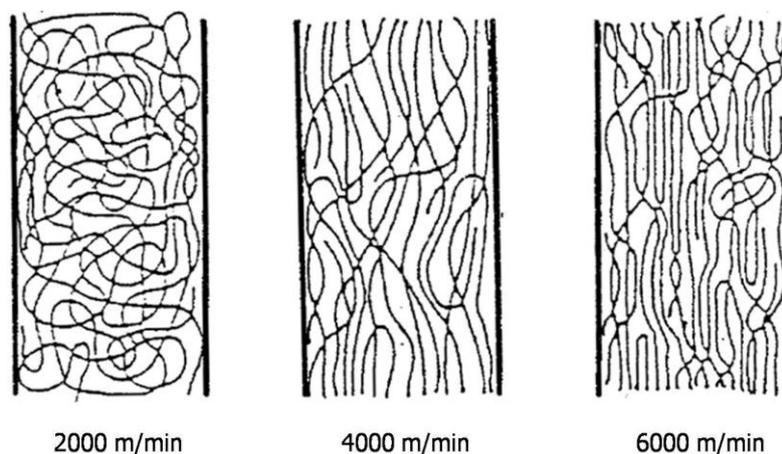


Fig. 2.22 Agrupamientos moleculares en función de la velocidad de hilatura¹²

En las fibras químicas la orientación suele ser paralela al eje de la fibra como consecuencia de la extrusión y el estiraje. El hecho que un polímero esté orientado o no, depende en gran medida de los tipos de enlace presentes en la estructura. Los enlaces que articulan la cadena polimérica son covalentes (fuertes) y los enlaces intercatenarios son secundarios (puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones heteropolares). Por ello, la orientación y la cristalinidad tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas de los polímeros. Las zonas cristalinas son más rígidas que las zonas amorfas.

2.5 PROPIEDADES DE LAS FIBRAS DE POLI(ETILENTEREFTALATO) (PET)

El amplio rango de las propiedades de las fibras de poliéster están basadas en su estructura fina y en su geometría. Dependen de su peso molecular, de su composición química, de su cristalinidad y orientación que derivan de las condiciones de estirado y estabilización térmica. El mismo tipo de fibras fabricadas por diferentes productores puede tener muy distinta estructura fina.

2.5.1 Propiedades geométricas

La forma y dimensiones de la fibra están relacionadas con características de los productos textiles finales tales como flexibilidad, suavidad, tacto, cayente, brillo, volumen.

Longitud

Al tratarse de una fibra fabricada por el ser humano, puede obtenerse como filamento continuo de longitud ilimitada, pero también se puede cortar a la longitud deseada en función de la fibra con la que se desee mezclar. La longitud de corte determina el proceso de hilatura posterior. El poliéster algodónero se corta a longitudes entre 38mm y 60mm, el lanero entre 60mm y 150mm.

Finura

La finura de las fibras naturales se expresa como diámetro aparente y su unidad es la micra (μm). En fibras químicas la finura se expresa en función del título y su unidad es

el tex (peso en gramos de 1000 m de hilo). Según el uso final se utilizan fibras de poliéster de distinta finura. Las fibras gruesas dan rigidez y resistencia al arrugado. Las fibras finas comunican suavidad y flexibilidad. El poliéster algodónero posee títulos entre 1,3 y 3 dtex. El poliéster lanero tiene títulos entre 3,3 y 6,7 dtex. El poliéster que se utiliza para relleno suele ser de entre 6,7 y 12 dtex y de 60 mm de longitud. Los hilos de multifilamento de poliéster pueden estar entre 33 y 275 dtex, con títulos individuales entre 1,7 y 5,5 dtex, aunque los más frecuentes oscilan entre 50/18 y 167/30.

Se consideran microfibras las fibras con un título inferior o próximo a 1 dtex.

Sección transversal y superficie lateral

La forma de la sección transversal del poliéster depende de la forma que tiene la hilera. La sección transversal utilizada para el poliéster convencional es la circular, aunque también se utilizan bastante las secciones trilobal y pentalobal. Se pueden conseguir además otras secciones utilizando hileras con orificios de formas especiales. Con secciones transversales no circulares se consiguen tejidos que desarrollan menos pilling. Esto se debe a que las fibras se rompen con mayor facilidad. Por otro lado, al aumentar la superficie específica de las fibra, se facilita la tintura. Determinadas formas de la sección transversal dificultan la deposición de suciedad.

También se fabrican fibras de poliéster huecas, utilizadas principalmente como relleno para almohadas, edredones, prendas aislantes. En este caso las secciones transversales también pueden ser diversas: con forma de corona circular, con cuatro canales, etc.

La forma de la sección transversal de la fibra influye en características como el brillo, volumen, cuerpo, tacto o en la rigidez a la torsión y flexión de hilos y tejidos.

La superficie lateral o periferia de la fibra puede ser lisa, dentada, estriada, serrada, etc. e influye en el tacto, en la textura de los tejidos, en la facilidad para alojar suciedad y en el comportamiento a la reflexión y difusión de la luz.

La modificación de la sección transversal y/o de la superficie lateral de la fibra, permite mejorar determinados comportamientos y conseguir efectos especiales muy apreciados.

2.5.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las fibras de PET dependen del peso molecular del polímero, de las características geométricas de las fibras y de las condiciones del proceso de fabricación y de estabilización térmica. Variaciones en parámetros como la temperatura, el tiempo, la velocidad, producen variaciones en la estructura fina (cristalinidad y orientación) de las fibras y por tanto, en sus propiedades mecánicas.

Se pueden obtener hilos de PET con propiedades mecánicas muy diferentes. Los hilos altamente orientados tienen una elevada resistencia a la tracción. También se presentan aquellos que tienen un elevado peso molecular y una relación de estirado constante.

Curva carga/alargamiento

Si se somete una fibra a tracción, en un dinamómetro, se obtiene la curva carga/alargamiento que se muestra en la Fig. 2.23

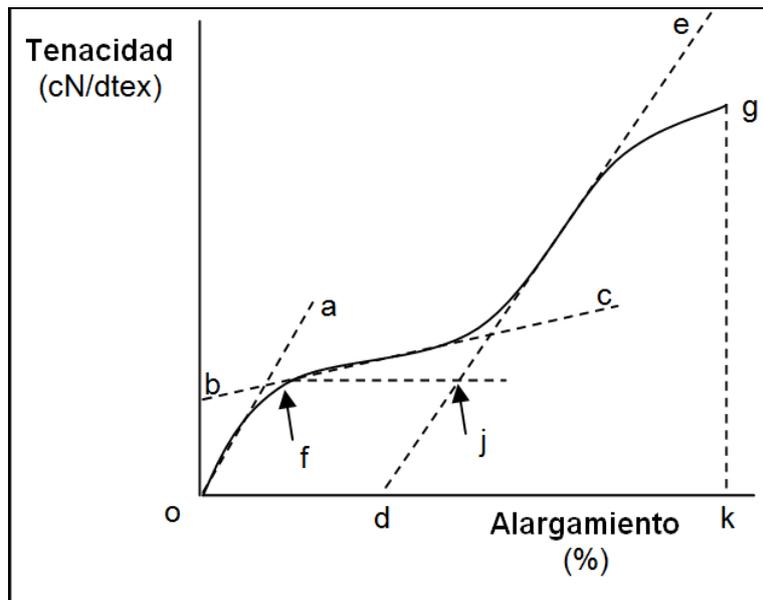


Fig. 2.23 Parámetros de la curva carga/alargamiento de una fibra de poliéster

Donde:

f= punto de fluencia

Pendiente oa= módulo inicial

Pendiente bc= módulo postfluencia

Pendiente de= módulo de refuerzo

fj(% extensión)= desplazamiento del módulo de refuerzo

g= punto de rotura

ogk= energía de rotura

La curva refleja cómo se va deformando una fibra (alargamiento) en función de la carga ejercida sobre ella (fuerza). Cuando el diagrama corresponde a una línea recta la fibra es elástica. En este caso el alargamiento de la fibra es proporcional a la carga aplicada. Este comportamiento es muy poco frecuente. Cuando la carga aplicada a la fibra es superior a la que se necesita para provocar un alargamiento, la fibra experimenta una deformación mayor que la que correspondería a un comportamiento completamente elástico. Se produce un alargamiento adicional que ocasiona una deformación más o menos permanente de la fibra. Si se aumenta la tensión en la fibra, ésta se continuará deformando hasta romperse.

Las coordenadas del punto de rotura (g) son la tenacidad (ordenada) que se expresa en cN/tex, y el alargamiento (abcisa) expresado unidades porcentuales de alargamiento experimentado.

En la curva carga/alargamiento se distinguen varias zonas:

- La primera es la del módulo inicial, y ofrece una medida de la resistencia que opone la fibra a ser deformada en la zona de bajos alargamientos. Un módulo alto indica que la fibra ofrece resistencia al estirado. Cuando el módulo es bajo se requiere poco esfuerzo para alargar la fibra.
- En la segunda zona de la curva carga/alargamiento (zona de fluencia) cuando el esfuerzo aplicado alcanza cierto valor, se produce una fluencia del material que podría parecerse al reblandecimiento de un sólido. El punto de fluencia (f) es el punto donde se inicia este fenómeno. A partir de este punto y en la zona de fluencia, pequeños incrementos en el esfuerzo aplicado producen en la fibra deformaciones considerables. El esfuerzo necesario para producir un determinado esfuerzo unitario es inferior que en la zona del módulo inicial de la curva. Este comportamiento se puede cuantificar con el módulo postfluencia.
- En algunas fibras, como es el caso del poliéster, se produce un efecto de refuerzo al llegar a un determinado grado de extensión. La fibra se hace menos deformable, posiblemente a causa de una mayor orientación de la estructura de

la fibra, y el esfuerzo necesario para producir un alargamiento unitario es mayor.

- Finalmente se llega a un nivel de esfuerzo suficiente para producir la rotura de la fibra.

A partir de la curva carga/alargamiento se pueden cuantificar los siguientes parámetros:

Módulo inicial (dN/tex): Resulta de multiplicar por cien el esfuerzo necesario para producir un alargamiento unitario. Corresponde a la relación o cociente entre la variación del esfuerzo y la variación del alargamiento en el tramo inicial recto de la curva carga/alargamiento.

Módulo postfluencia: Sólo se puede determinar cuando el tramo correspondiente presenta suficiente linealidad. En ese caso se calcula como el módulo inicial.

Esfuerzo de fluencia: Se puede calcular por extrapolación cuando el tramo postfluencia es suficientemente lineal.

Módulo de refuerzo: se calcula igual que el módulo postfluencia.

Energía de rotura (dN/tex): Se calcula midiendo el área de la superficie delimitada por la curva carga/alargamiento y convirtiendo este valor a las unidades adecuadas.

Rigidez media (dN/tex): Es el cociente entre la tenacidad y el alargamiento a la rotura. Mide la capacidad de una fibra para soportar una carga sin deformarse.

Las propiedades de los tejidos que implican pequeñas deformaciones en las fibras componentes, tales como tacto, caída, etc. dependen del módulo inicial de la fibra. El comportamiento al arrugado, el comportamiento elástico y la retención de la forma dependen del punto de fluencia. La deformación a gran escala de las estructuras textiles depende del módulo postfluencia. La procesabilidad de la fibra y la resistencia del tejido, dependen de la tenacidad y del alargamiento a la rotura. La resistencia a la fatiga depende de la energía de rotura. Así pues, conviene conocer la evolución completa de la curva carga/alargamiento de una fibra para evaluar todas sus posibilidades.

El comportamiento carga/alargamiento de una fibra determina el comportamiento de la fibra en el proceso textil. La fibra pasará en primer lugar a formar parte de un hilo, para posteriormente formar parte de un tejido. En esta transformación la fibra se verá

sometida a tensiones de distinta intensidad que debe ser capaz de soportar sin sufrir una deformación permanente.

Las fibras químicas y concretamente las fibras de poliéster, pueden tener propiedades geométricas muy diferentes, por lo que su comportamiento frente a la tracción también puede ser muy diverso.

Para un mismo polímero las mayores tenacidades están asociadas con los menores alargamientos y con los mayores valores de módulo inicial.

Tenacidad y alargamiento

Las coordenadas del punto de rotura (g) de la curva carga/alargamiento de la Fig. 2.23, son la tenacidad (ordenada) que se expresa en cN/tex, y el alargamiento (abcisa) expresado en unidades porcentuales de alargamiento experimentado.

Los hilos altamente orientados presentan la mayor resistencia a la tracción.

Si se mantiene constante la relación de estirado, un aumento del peso molecular conduce también a valores más elevados de la resistencia a la tracción. Para un mismo polímero, con el aumento del peso molecular aumentan tanto la tenacidad como el alargamiento.

Se utilizan polímeros de mayor peso molecular en la fabricación de hilos industriales de alta tenacidad ya que, un peso molecular más alto comporta más trabajo para llegar a romperse, y consecuentemente una tenacidad más alta para un alargamiento definido. Por otro lado con polímeros de menor peso molecular se fabrica floca resistente al pilling, ya que un menor peso molecular implica un menor trabajo de rotura, y una tenacidad más baja para un alargamiento definido.

La variación de la relación de estirado modifica la tenacidad a expensas de la elongación.

Las curvas carga/alargamiento para fibras de poliéster de alta tenacidad y tenacidad media está representadas en la Fig. 2.24

Las fibras de poliéster se pueden presentar de diferentes modos y pueden tener distintas propiedades. En la

Tabla 2.1 se presentan algunas características de estas fibras en función del tipo de producto¹⁵.

Estos valores colocan al poli(etilentereftalato) entre las fibras más fuertes y rígidas de entre las fibras comerciales de gran volumen de producción. Por otro lado, estos valores indican la amplia gama de características de tracción posibles¹⁵.

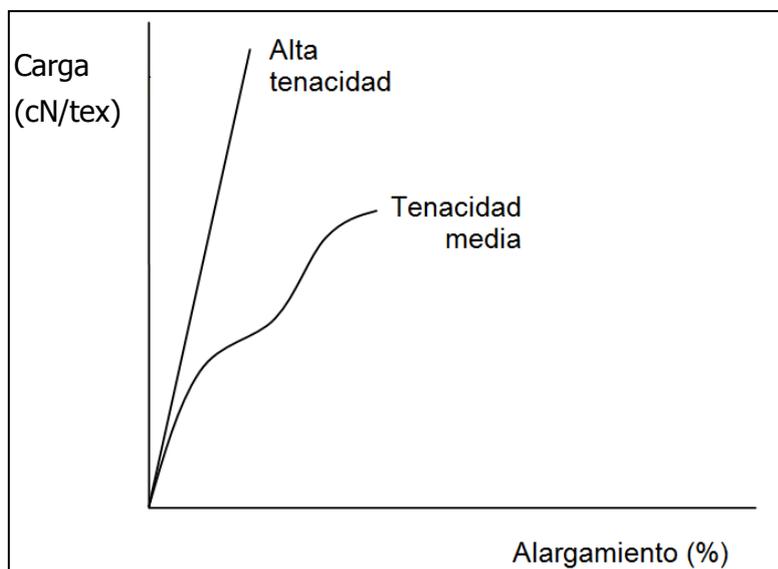


Fig. 2.24 Curvas carga/alargamiento de diversas fibras de poliéster

Tabla 2.1 Límite de viscosidad, tenacidad y alargamiento de diferentes fibras de poliéster PET para diferentes usos finales

Tipo de producto	Número límite de viscosidad	Tenacidad (cN/tex)	Alargamiento (%)
Fibra cortada de bajo pilling	0,38-0,48	26	40
Fibra cortada algodona	0,55-0,65	35	45
Fibra cortada de alta tenacidad	0,70-0,75	65	24
Hilo continuo convencional	0,55-0,65	50	15
Hilo continuo industrial	0,75-1,00	85	7
Fibra para alfombra	0,6	34	50

Módulo

El módulo de una fibra es la pendiente del tramo inicial recto de la curva carga/alargamiento de la Fig. 2.23. Los mayores valores del módulo corresponden a estructuras cuya cadena principal es más rígida.

En la Tabla 2.2 se muestran los valores del módulo para diferentes fibras textiles¹².

Tabla 2.2 Módulo inicial para diferentes tipos de fibras

Fibra	Módulo inicial (g/dtex)
Rayón	65-75
Acetato	29-42
Triacetato	40
Poliamida 6.6	40-60
Poliamida 6	35-50
Poliamida 11	50
Poliéster	110-115
Acrílica	40-50
Vinilal	15-45
Polipropileno	90

Las fibras de poliéster PET, tienen el módulo mayor que el resto de fibras de la tabla. Esto se debe a la presencia de anillos bencénicos en la cadena macromolecular, que aportan rigidez a la molécula.

A elevadas temperaturas el módulo inicial de la fibra desciende considerablemente, la tenacidad disminuye y el alargamiento aumenta. Este comportamiento se debe a la entrada en una región de una flexibilidad más alta en las regiones no cristalinas, y empieza a una temperatura que depende de la cristalinidad y orientación de la fibra, de las condiciones a las que se realiza la prueba y del grado en el que la fibra es plastificada por los compuestos tales como el agua.

Pilling

El pilling^{24,25,26,27} es un fenómeno que aparece en los tejidos con el uso. A causa del roce provocado por el uso y el lavado de prendas de vestir, colchas, etc. se forman unos nudos, bolitas o aglomeraciones de fibras en la superficie de los tejidos que desmerecen su aspecto.

La permanencia de estas bolitas en la superficie del tejido es lo que se conoce por pilling y depende de la resistencia²⁸ de las fibras que forman el hilo con el que se ha hecho el tejido. Para evitar el pilling se debe favorecer el desprendimiento de estas

bolitas. Esto se consigue disminuyendo la resistencia a la flexión de las fibras. Para ello se puede disminuir el peso molecular, modificar el polímero ramificando la cadena macromolecular o utilizar secciones transversales no circulares para la fibra con el fin de aumentar su fragilidad.

El pilling se inicia con la migración de algunas fibras del interior del hilo a su periferia. Tiene lugar con mayor intensidad en hilos de fibra sintética cortada, ya que en las fibras naturales las bolitas se desprenden a mayor velocidad que a la que se forman. No es propio de hilos continuos o de multifilamento.

La formación de pilling en las fibras de poliéster se debe a las siguientes causas:

- Superficie lisa y sección circular de las fibras, que favorecen su afloramiento a la superficie del tejido
- Elevadas resistencias al desgarre, flexión y abrasión de las fibras, que impiden que las bolitas se desprendan del tejido durante el uso
- Los tejidos que sólo contienen fibra cortada de poliéster, tienden a formar más pilling que los formados por mezclas de fibra cortada de poliéster y fibras naturales. Los artículos elaborados con fibra continua de poliéster no forman pilling.

Propiedades mecánicas según los usos finales

Existen fibras de poliéster con propiedades diferentes que las hacen adecuadas para distintos usos finales.

Las fibras de poliéster se clasifican²⁹ del modo siguiente:

- Hilo continuo de alta tenacidad
- Hilo continuo de tenacidad media
- Fibra estándar
- Bajo pilling
- Alta tenacidad

En la Tabla 2.3 se representan los valores de algunas propiedades físicas de diferentes tipos de fibra cortada de poliéster.

Tabla 2.3 Propiedades físicas de diferentes tipos de fibras de PET

Propiedades	Fibra de alta tenacidad	Fibra de tenacidad media	Fibra de bajo pilling
Tenacidad seco (dN/tex)	5-5,9	3,6-4,5	2,3-3,2
Tenacidad húmedo (dN/tex)	5-5,9	3,6-4,5	2,3-3,2
Alargamiento rotura (%)	20-30	30-50	-
Módulo inicial (dN/tex)	75	25-55	-
Rigidez media (dN/tex)	-	10,5	-
Trabajo de rotura medio (dN-cm/tex-cm)	-	0,554	-

2.5.3 Propiedades térmicas

Temperatura de transición vítrea (T_g) ^{30,31,32}

La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que se produce una relajación de la conformación de la fibra, dando lugar a cierto grado de libertad rotacional en los segmentos de la cadena polimérica. Se produce un ablandamiento de las regiones amorfas de la fibra, que adquieren mayor movilidad. Es la temperatura a la que la fibra en forma sólida, pasa de estar en estado vítreo (inmóvil y ordenado) a un estado cristalino (inmóvil desordenado), en que las cadenas de las zonas amorfas pueden empezar a rotar. Si se continúa calentando la fibra, se llegaría a la temperatura de fusión, frontera entre el estado sólido de la fibra y su estado líquido.

Cuando se calienta una fibra por encima de su temperatura de transición vítrea se produce una liberación de las tensiones residuales que los esfuerzos de tracción han originado en la fibra con la consiguiente recuperación de la longitud original. Por encima de la T_g , las cadenas poseen libertad suficiente para como para poder ordenarse de nuevo y cambiar su conformación, principalmente por rotación de los enlaces. Cuando la fibra se enfría por debajo de la T_g , la conformación que ha adquirido anteriormente queda fijada.

Algunos procesos como la tinción, planchado, fijado, plisado y texturación, se deben realizar a temperaturas superiores a las de transición vítrea. Por otro lado, no se debe sobrepasar esta temperatura en las condiciones normales de uso, ni en el lavado de los artículos de fácil cuidado.

Temperatura de fusión^{33,34,35}

La temperatura de fusión es la temperatura a la que se produce un desmoronamiento completo de la estructura de la fibra, ya que se derrumban sus zonas cristalinas. No se debe sobrepasar en las condiciones normales de uso.

La temperatura de fusión de una fibra depende de la estructura química del polímero correspondiente: de las características intramoleculares, es decir, de cómo se unen las unidades estructurales que forman el polímero y de la rigidez, forma y simetría de estas unidades de las características intermoleculares o fuerzas de cohesión entre macromoléculas.

Se pueden identificar distintos tipos de poliéster por tener distintos puntos de fusión. Los puntos de fusión se muestran en la Tabla 2.4¹².

Tabla 2.4 Puntos de fusión de distintas fibras de poliéster

Tipo de poliéster	Punto de fusión (°C)
PCHDT	290-295
PET	250-260
PBT	226

No todas las fibras funden. Las hay que se descomponen antes de fundir, como las fibras acrílicas y las celulósicas.

Temperatura efectiva de termofijado (PEP)^{33,34,35}

El termofijado es un tratamiento que consiste en someter a los tejidos de fibras sintéticas a altas temperaturas, manteniéndolos en unas dimensiones fijadas. Se consigue una buena estabilidad dimensional y una buena resistencia a las arrugas. Las prendas de vestir fabricadas con estos tejidos obtienen propiedades de fácil cuidado.

Los tejidos termofijados son estables a los tratamientos térmicos cuya temperatura no sobrepasa la del termofijado.

En fibras termoplásticas como el poliéster, el termofijado produce una cristalización secundaria, es decir, se forman pequeños cristales que estabilizan las regiones amorfas. Estos pequeños cristales funden antes que los demás. Esta fusión se refleja en un termograma, en una endoterma previa a la de la fusión principal. Se puede

observar en la Fig. 2.25 todo el termograma y en la Fig. 2.26 una ampliación del pico previo a la fusión principal. La temperatura que le corresponde al máximo del pico previo, equivale a lo que se conoce como temperatura efectiva de termofijado (PEP, premelting endothermic peak). Esta temperatura depende de la duración del tratamiento de termofijado, de su temperatura y, en menor medida, de la tensión con que ha sido aplicado. La temperatura efectiva de termofijado permite detectar diferencias producidas durante el tratamiento térmico de dos fibras supuestamente tratadas en las mismas condiciones.

Las fibras de poliéster se pueden fijar permanentemente cuantas veces se desee.

Los artículos que tienen que pasar por procesos que tienen lugar a elevadas temperaturas como un plisado, gofrado o calandrado, deben estar previamente termofijados a una temperatura superior con el fin de evitar un enconamiento incontrolado en estos procesos.

Este proceso se describe más ampliamente en el apartado 2.6.3.

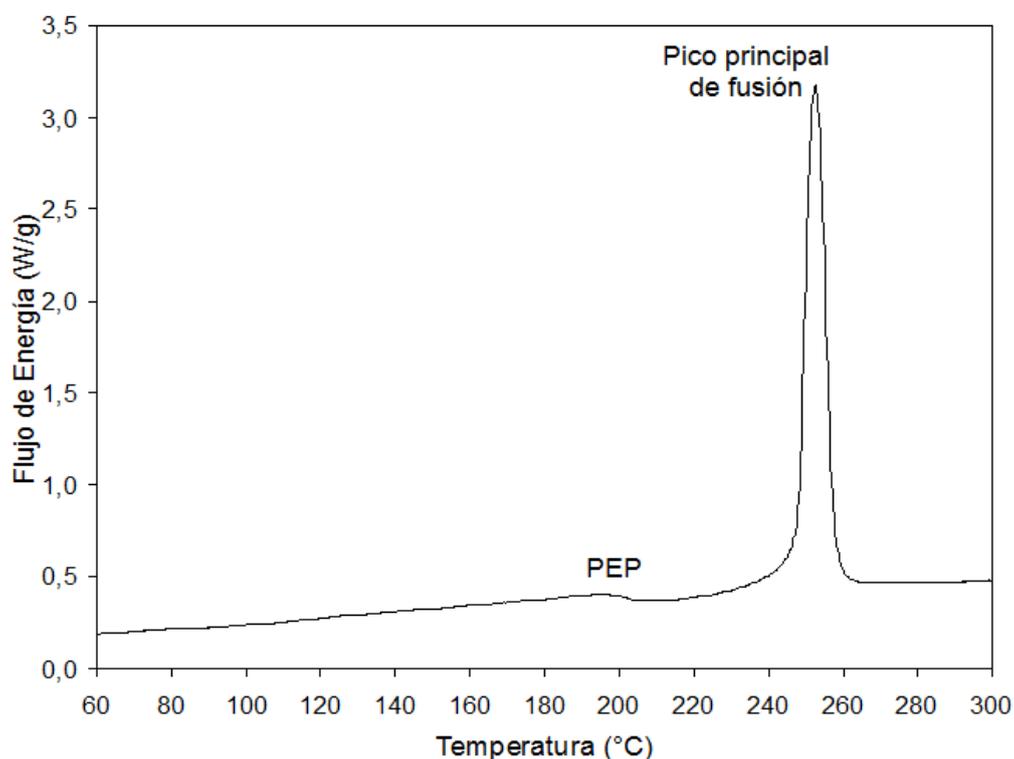


Fig. 2.25 Termograma de un sustrato de poliéster termofijado

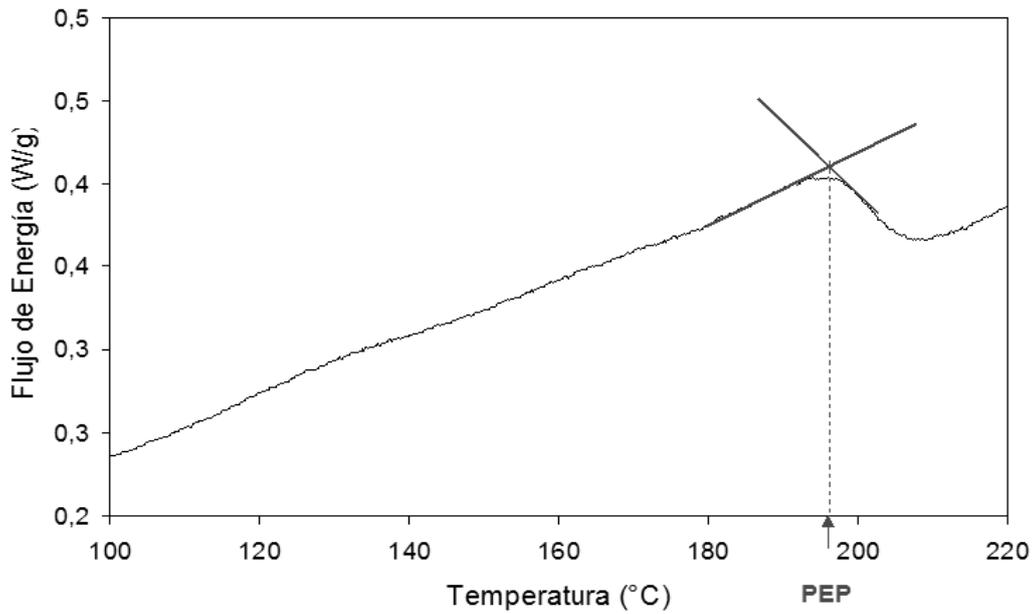


Fig. 2.26 Termograma ampliado de la zona correspondiente al pico previo al pico de fusión principal

Parámetros térmicos de las fibras de poliéster

Los principales parámetros térmicos de las fibras de poli(etilentereftalato) se representan en la Tabla 2.5¹².

Tabla 2.5 Parámetros térmicos de las fibras de poliéster^{29,36,37}

Parámetros térmicos	Temperatura (°C)
Temperatura de fusión	260
Temperatura de transición vítrea	69-77
Resistencia al calor seco	140-160
Temperatura de lavado recomendada	40-50
Temperatura de planchado recomendada	135-150
Temperatura máxima de fijado	232
Temperatura de resistencia cero	235
Temperatura de reblandecimiento	230-240

La acción del calor afecta negativamente a las propiedades mecánicas del poliéster, puede producir una decoloración o amarilleamiento, puede ocasionar un enconamiento.

2.5.4 Propiedades químicas

Hidrólisis

La capacidad de las fibras para absorber agua es consecuencia de su estructura química y de la cristalinidad, ya que el agua no es absorbida por las regiones cristalinas de las fibras.

Las fibras de poliéster absorben sólo el 0,2-0,4% de agua. Los componentes de la estructura química del poliéster convencional corresponden a anillos bencénicos, grupos metileno y grupos éster. Ninguno de ellos interacciona fuertemente con agua a través de fuerzas secundarias de tipo puente de hidrógeno. Este es el motivo por el que una prolongada inmersión en agua fría o moderadamente caliente modifica poco su comportamiento mecánico.

Cuando el poliéster entra en contacto con agua a ebullición a presión atmosférica o cuando entra en contacto con vapor a presión, se produce hidrólisis de los grupos éster, lo que ocasiona un acortamiento de la cadena polimérica y, por tanto, una disminución de la resistencia de la fibra a los esfuerzos de tracción. También se pueden ver afectadas negativamente la tenacidad y el color de la fibra.

Acción de los ácidos

El poliéster presenta una excelente resistencia a los ácidos inorgánicos corrosivos a concentraciones diluidas (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 y H_3PO_4) y también a los ácidos orgánicos en condiciones más enérgicas. La acción concreta depende de la concentración del ácido, de la temperatura y del tiempo de actuación. Los ácidos citados anteriormente casi no modifican la resistencia del poliéster cuando actúan a temperatura ambiente y su concentración no pasa del 30 %. En condiciones suficientemente enérgicas de concentración y temperatura, se presenta una rápida destrucción o disolución de la fibra.

Cuando las sales metálicas se ponen en contacto con el sustrato de poliéster seco en ausencia de humedad ambiental no suelen ocasionar una disminución de la resistencia del artículo. En cambio, cuando la acción combinada con la humedad y una alta

temperatura conduce a la liberación de ácidos, se puede presentar una total destrucción del sustrato cuando la temperatura es superior a 100°C¹².

Acción de los álcalis

Aunque los enlaces éster hidrolicen con facilidad, la fibra de poliéster tiene cierta resistencia a los álcalis, especialmente a los que se utilizan en los procesos de lavado. Esto se debe a su elevado grado de orientación y a su elevada compacidad molecular. El ataque alcalino puede transcurrir de dos maneras distintas, ya que los álcalis fuertes sólo atacan la superficie de la fibra, mientras que el amoníaco y algunas bases orgánicas penetran en el interior de la estructura, atacando la fibra y empeorando sus propiedades físicas.

Combinando adecuadamente la temperatura y la concentración se pueden conseguir efectos de acabado muy positivos.

La acción del carbonato sódico es más importante sobre fibra que sobre filamento continuo, ya que éste no puede estar sometido a tratamientos con sosa a ebullición durante su manipulación.

El amoníaco y otras bases orgánicas como la metilamina penetran en el interior de la estructura de la fibra a través de las regiones no cristalinas. Sustancias tales como la hidracina se han utilizado para aislar y conocer la medida de los cristallitos de PET por ataque químico diferencial de los enlaces éster localizados en las regiones amorfas. En presencia de amoníaco acuoso se produce una amoniólisis de los enlaces éster y la reacción se mantiene a velocidad apreciable en amoníaco acuoso concentrado, incluso a temperatura ambiente¹².

Acción de los disolventes orgánicos

Es importante conocer la influencia que tienen los disolventes orgánicos sobre las fibras de poliéster ya que hay procesos químico-textiles que utilizan estos disolventes en lugar de agua. Por eso se ha estudiado el comportamiento de sustratos fibrosos en presencia de diferentes disolventes y en diferentes condiciones de temperatura, tensión, etc. Para conocer repercusiones técnicas derivadas de las interacciones fibra-disolvente.

La acción de los disolventes sobre el PET depende mucho de la temperatura del tratamiento y del grado de fijado del sustrato. Las fibras de poliéster presentan una buena resistencia a casi todos los disolventes utilizados en la limpieza en seco.

Al estudiar el efecto producido por los disolventes clorados, se puede observar que el tetracloruro de carbono y el percloroetileno ejercen una acción nula y que los mayores efectos los producen el cloruro de metileno y el tetracloroetano. De esto se deduce que el grado de interacción entre el PET y los disolventes clorados está relacionado con la presencia de átomos de hidrógeno activos en la molécula del disolvente, que esta presencia es imprescindible para que se produzca la interacción y que ésta es de naturaleza bastante específica.

El fenol y sus homólogos se comportan como disolventes o como medios hinchantes de las fibras de PET según su concentración y temperatura. La solubilidad se produce sin que se presente una degradación de la cadena polimérica, por lo que se puede recurrir a la viscosimetría de las disoluciones correspondientes para proceder a la determinación del peso molecular del PET. En condiciones intermedias de concentración y de temperatura, los fenoles se comportan como agentes hinchantes, tal como se ha indicado, y también como disolventes de una fracción de la fibra que depende de la estructura del sustrato. Gacén³⁸, Maillo i Baixauli detectaron este fenómeno y desarrollaron el ensayo de solubilidad diferencial en fenol/tetracloroetano como método de detección de diferencias entre la estructura fina de los sustratos objeto de comparación¹².

2.6 ANÁLISIS DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES APLICADOS A LOS DIFERENTES TIPOS DE POLIÉSTER UTILIZADOS EN LA TESIS

En el punto 2.3.5, Fig. 2.15, se ha descrito la manera como se obtiene el poliéster en fibra continua y en fibra cortada. También se ha comentado la cantidad de variables del proceso, que hacen que las propiedades finales de la fibra sean unas u otras. En este apartado se verán estos y otros procesos necesarios para obtener los diferentes tipos de poliéster estudiados.

Se han utilizado 3 grupos de fibras: un primer grupo de fibras en forma de floca (A), un segundo grupo de hilos (B), y un tercer grupo de tejidos termofijados a distintas temperaturas (C).

2.6.1 Fibras de una misma productora, para distintos usos finales. Fibras presentadas en forma de floca

En este grupo todos los sustratos son de fibra cortada. En la

Tabla 2.6 se recogen sus propiedades y usos finales.

Tabla 2.6 Sustratos del grupo A

Ref.	Propiedades	Uso final
A1	Alta tenacidad y alto módulo	Mezcla con algodón
A2	Muy elevada tenacidad y bajo alargamiento	Fibra para hilo de coser
A3	Alta tenacidad	Mezcla con lana
A4	Bajo pilling	Mezcla con lana
A5	Muy bajo pilling	Mezcla con lana

Estos sustratos barajan conceptos como "Alta o muy alta tenacidad", "alto módulo", "bajo alargamiento" y "bajo o muy bajo pilling". En general, para un mismo polímero las mayores tenacidades están asociadas con los menores alargamientos y con los mayores valores de módulo inicial. La procesabilidad de la fibra y la resistencia del tejido, dependen de la tenacidad y del alargamiento a la rotura.

Alta o muy alta tenacidad

Se pueden obtener estas propiedades de diferentes maneras:

- Los hilos altamente orientados presentan la mayor resistencia a la tracción.
- Si se mantiene constante la relación de estirado, un aumento del peso molecular conduce también a valores más elevados de la resistencia a la tracción. Por ello, se utilizan polímeros de alto peso molecular en la fabricación de hilos industriales de alta tenacidad ya que, un peso molecular más alto comporta más trabajo para llegar a romperse, y consecuentemente una tenacidad más alta para un alargamiento definido.
- La variación de la relación de estirado modifica la tenacidad a expensas de la elongación.

Alto módulo

Un módulo inicial alto indica que la fibra ofrece resistencia al estirado. Las propiedades de los tejidos que implican pequeñas deformaciones en las fibras componentes, tales como tacto, caída, etc. dependen del módulo inicial de la fibra.

Bajo alargamiento

Para un mismo polímero, con la disminución del peso molecular disminuye tanto la tenacidad como el alargamiento.

Bajo o muy bajo pilling

- Con polímeros de bajo peso molecular se fabrica floca resistente al pilling, ya que un menor peso molecular implica un menor trabajo de rotura, y una tenacidad más baja para un alargamiento definido.
- Para suprimir o disminuir la tendencia a la formación de pilling existen distintas posibilidades:
 - Orientadas a disminuir la resistencia de la fibra:
 - Realizar un estiraje más intenso
 - Introducir grupos suplementarios de condensación, modificando la estructura molecular de la fibra
 - Otras posibilidades:
 - Utilizar fibras cortadas de poliéster de mayor longitud
 - Utilizar hilos de título más grueso y de rizado más pronunciado
 - Aplicar una torsión o retorcido más elevados
 - Usar hilos retorcidos en lugar de hilos a un cabo
 - Tejer ligamentos sin bastas largas

- Fabricar tejidos de mayor tupidez
- Mezclar fibras contraíbles
- Aplicar un termofijado, que fija la posición y torsión de las fibras, impidiendo que sobresalgan

2.6.2 Fibras de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención. Fibras presentadas en forma de hilo

En este grupo, todos los sustratos son de filamentos continuos. Algunos se han recogido en bobinas. Otros en cops.

La recogida en bobinas se realiza bajo tensión constante. La recogida en cops se realiza bajo tensión variable a lo largo y a lo ancho del cop.

Las propiedades de estos sustratos se recogen en la Tabla 2.7

Tabla 2.7 Sustratos del grupo B

Ref.	Título (dtex/nº filam)	Observaciones	Recogido
B1	74/24	Proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B2	50/24	Proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B3	74/24	Hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser	Bobina
B4	74/24	Hilo LOY procesado convencionalmente (sistema antiguo, estirado post-hilatura)	Cop
B5	74/24	Hilo POY estirado convencionalmente	Cop

2.6.3 Tejidos termofijados a distintas temperaturas

El tercer grupo de fibras, se extrae de un tejido de poliéster termofijado a diferentes temperaturas nominales (160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220°C) durante 90 s.

El hilo de trama del tejido, que es el que se estudia en esta tesis, está **texturado** por falsa torsión, proceso que se explica en el apartado 2.3.5

El **termofijado**³⁹ es el tratamiento térmico más importante al que son sometidas las fibras sintéticas, pues comunica al producto textil las propiedades que le permitirán pasar por todas las etapas del proceso sin problemas y además le harán apto para su uso por el consumidor. En el termofijado se equilibran o relajan las tensiones internas presentes en la fibra. Se producen cambios en su estructura que la conducen a un estado de mínima energía. Por análisis térmico se detectan las cristalizaciones⁴⁰ y postcristalizaciones. Después de un termofijado se observa un aumento de la proporción de material cristalino y también de la perfección de los cristalitos correspondientes⁴¹. La cristalización secundaria que afecta a material anteriormente no cristalino contribuye también a que la cristalinidad aumente.

Bunnschweiler y Hearle⁴² concluyen que no hay certeza sobre si el termofijado del poliéster corresponde a un proceso físico o químico. Se ha admitido que equivale en cierto modo a un templado cristalino, aunque existen también posibilidades de que se produzca alguna alteración física en las zonas amorfas. También es posible que en el termofijado se presenten reacciones de transesterificación que afectarían a segmentos de cadena en las regiones amorfas que conectan cristalitos vecinos de modo que se romperían enlaces éster y se restablecerían en una nueva configuración más estable.

El tiempo, la temperatura y la tensión del tejido son variables del proceso, siendo la temperatura la de mayor la influencia en el resultado final.

La temperatura de termofijado suele estar entre 25-35°C por debajo de la temperatura de fusión y por encima de la temperatura de los tratamientos posteriores al termofijado (tintura, lavados, planchado). La temperatura límite inferior de termofijado está condicionada por el grado de fijado que se desea obtener. Según Maynard⁴³, son normales temperaturas de termofijado entre 160 y 210°C y tiempos que oscilan entre 30 segundos y 120 segundos. Estas temperaturas deben ser uniformes en toda la longitud, espesor y amplitud del tejido.

El tiempo de termofijado puede variar con la temperatura de termofijado. Para temperaturas más elevadas, la duración del tratamiento será menor. De este modo se evita el amarilleamiento de la materia y su degradación térmica.

La relajación de las tensiones internas de un material textil no es un proceso instantáneo y la accesibilidad del calor puede variar de un tejido a otro según la estructura del hilado, la textura del tejido, su espesor y su densidad.

El termofijado se efectúa manteniendo el tejido al ancho y sin pliegues.

La tensión a la que se aplica el termofijado es también una variable importante del proceso. Si se dificulta el encogimiento que acompaña a la relajación de las tensiones durante la operación de termofijado, las tensiones internas no se eliminarán completamente y el tejido acusará, después de lavarlo o después de un tratamiento con agua a ebullición, un encogimiento residual que será tanto mayor cuanto mayor sea la tensión aplicada en el termofijado.

Para un tejido tratado en estado relajado y sin tensión, el encogimiento debido al encogimiento térmico aumentará con la temperatura y el encogimiento residual disminuirá. Las condiciones de termofijado (temperatura, tiempo) deberán ser más severas para un tejido tratado bajo tensión.

Las condiciones del proceso determinan algunos parámetros del producto textil resultante, como la temperatura efectiva de termofijado, deducida de los termogramas obtenidos por DSC y la estructura final del sustrato.

Para el termofijado de los tejidos de los sustratos del grupo C se ha utilizado una rame.

En la **rame**^{44,45,46}, el tejido es conducido por la cadena de transporte, al ancho y sin tensiones, con sobrealimentación de tejido. Como sistema de retención del tejido se suelen utilizar agujas por permitir un total contacto del aire caliente con los orillos del tejido. El número de campos de la rame puede variar en función del resultado final deseado. Cada campo mide 3 m y consta de un sistema para calentar el aire (quemadores de gas, circuito de aceite, electricidad, a vapor, ...) y de ventiladores que dan velocidad al aire.

El aire caliente con ventilación forzada, circula a gran velocidad a través de las toberas y atraviesa perpendicularmente la superficie del tejido de arriba abajo y viceversa. Se debe tener en cuenta la potencia de los ventiladores, su forma, el tamaño de las toberas y la distancia de la superficie del tejido.

Se puede instalar un sistema by-pass, para que el aire caliente no vaya a parar al tejido cuando la cadena está parada.

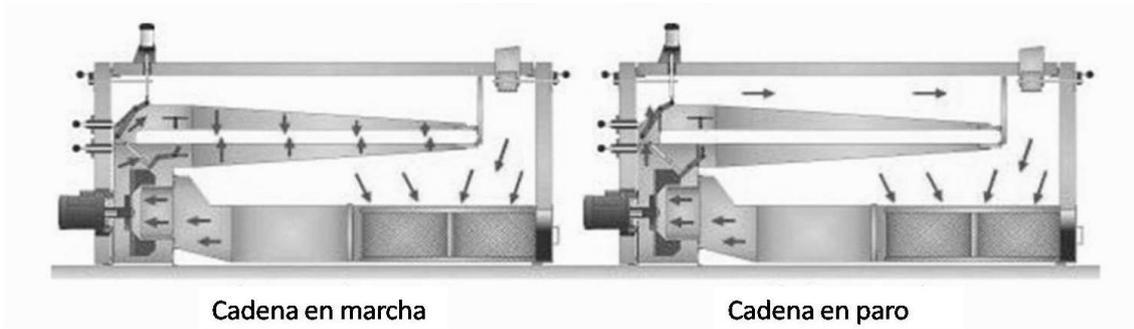


Fig. 2.27 Sistema by-pass

Dentro de la estructura del techo de la rame, se puede instalar un sistema de recuperación del calor formado por un intercambiador de calor, de aire a aire, de tipo compacto.

El intercambiador de calor usa energía proveniente del gas de salida para pre-calentar hasta un 60% del aire fresco que está entrando en la rame. Dependiendo de las condiciones de producción, esto supone ahorros de energía de entre 10-35% y un período típico de recuperación de la inversión de alrededor de solo 12 meses.

La velocidad de paso del tejido por estos campos, depende de la temperatura de termofijado deseada y del tiempo que el tejido debe estar a dicha temperatura.

La rame es un equipo de grandes dimensiones, de unos 25 m como mínimo. Puede ser horizontal, como la del esquema, pero también se construyen de 2 ó 3 pisos.



Fig. 2.28 Rame⁴⁷

Bibliografía capítulo 2

- ¹ McIntyre, J.E., "Synthetic fibres: nylon, poliester, acrylic, polyolefin", Woodhead publishing in textiles. The Textile Institute. CRC Press, Cambridge, 2005, p. 95.
- ² ISO 2076: 2010. Textiles – Man-made fibres – Generic names.
- ³ Gacén, J., "Fibras textiles. Propiedades y descripción", UPC, Terrassa, 1991, p. 25-32.
- ⁴ Zimmerman, H.; Faserforschung und Textiltechnik, 19, 1988, p.372.
- ⁵ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1995, Vol.A-26, p. 193.
- ⁶ Morgan, P.W.: J. Macromolecular Science, Chem, A 15 (6), 1981, p. 113.
- ⁷ Hill, R.; "Tecnología de las fibras artificiales de polímero sintético", Aguilar, Barcelona, 1953.
- ⁸ Gilabert, E.J., "Química textil. Tomo I. Materias Textiles", Ed: Universidad Politécnica de Valencia, 2002, p.174.
- ⁹ www.pslc.ws/spanish/petsyn.htm 30/03/05.
- ¹⁰ www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/072/htm/sec_7.htm, 30/03/05.
- ¹¹ Gacén, J., "Aspectos de las fibras químicas", 1990, UPC, Terrassa, 3ª edición.
- ¹² Gacén, J., "Fibras de poliéster" 2ª Edición Ampliada, Ed: UPC, Terrassa, 1991.
- ¹³ Ziabicki, A.; Man-Made Fibers. Science and Technology. Vol.1, Wiley, New-york, p. 169-237.

- ¹⁴ Pierce, N.C.; *Textile Progress*, vol.3. n 167 1, 1971, p. 38-60.
- ¹⁵ Lewin, M., y Pearce, E. M., "Handbook of Fiber Science and Technology: Fiber Chemistry", Volume IV, Marcel Dekker, INC., 1985.
- ¹⁶ Naik, A., "Hilatura. Técnicas actuales" 2ª edición, Ed: UPC, Terrassa, 1991.
- ¹⁷ Gacén, J., "Fibras de prestaciones específicas", 2001, *Boletín Intexter (U.P.C.)* nº 119, p. 59-65.
- ¹⁸ Gacén, J., "Fibras de Poliéster. Evolución y futuro", 1983, *Boletín Intexter (U.P.C.)* nº 84, p. 9-21.
- ¹⁹ Gacén, J., *Revista de la Industria Textil*, nº 158, mayo 1978, p.91.
- ²⁰ Gacén, J., *Revista de la Industria Textil*, nº 174, enero 1980, p.43.
- ²¹ Tetzlaff, G., Dahman, M. i Wulfhorst, B., "Fibre tables according to P.-A. Koch: Polyester fibres", *Chemiefasern/ Textilindustrie*, Vol. 43/95, Nº9, Juny 1993, p. 513 i Setembre 1993, p. E113.
- ²² Daubeny, R. P., Bunn, C. W. and Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, p. 226.
- ²³ Prevorsek y al., *Textiles Research J.*, febrero 1977, p.107.
- ²⁴ Szego, L.; *Textilia*, abril 1972, p. 11.
- ²⁵ Baird, M.E.; Hatfield, P. y Morris, G.T.; *J. Textile Institute*, 47, 1956, p.181.
- ²⁶ Grunewald, K.H.; *Chemiefasern*, 12, 1962, p. 853; *ibidem* 18, 1968, p.862.
- ²⁷ Albrecht, W., *Chemiefasern*, 20, 1970, p.387.

²⁸ Bhavsar, H.P. y Bhaabharawala, Colourage, Julio 1979, p.35.

²⁹ Gordon Cook, J., Hand Book of Textile Fibres, vol.2, Man-made fibres, Merrow, 1968, p. 354-423.

³⁰ Morton, W. R. y Hearle, J.W.S., "Physical Properties of Textile Fibres", The Textile Institute, Heinemann, London, 1975, 2a edición.

³¹ Hearle, J.W.S., y Peters, R.H., "Fibre Structure", The Textile Institute, Butterworths, Manchester, London, 1963.

³² Meares, P., "Polymers: Structure and Bulk Properties", van Nostrand, Reinhold, London, 1965.

³³ Morton, W. R. y Hearle, J.W.S., "Physical Properties of Textile Fibres", The Textile Institute, Heinemann, London, 1975, 2a edición.

³⁴ Hearle, J.W.S., y Peters, R.H., "Fibre Structure", The Textile Institute, Butterworths, Manchester, London, 1963.

³⁵ Meares, P., "Polymers: Structure and Bulk Properties", van Nostrand, Reinhold, London, 1965.

³⁶ Pohl, H.A., J. American Chemical Society, 73, 1951, p. 5660.

³⁷ Gorlack, H., Chemiefasern, octubre 1966, p. 800.

³⁸ Gacén, J., Maillo, J. y Baixauli, J.J., Melliand Textilberichte, febrero 1980, p.187.

³⁹ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. y M. Tzvetkova, "Solubilidad diferencial de poliamida 6 termofijados a diferentes temperaturas", 2006, Boletín Intextex (U.P.C.) nº 130, p.45-50.

⁴⁰ Cayuela, D. y Gacén, J. "Estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la variación de la cristalinidad de un poliéster POY Texturado", 1996, Boletín Intexter (U.P.C.) nº 110, p.37-47.

⁴¹ Dumbleton y Murayama, Indian Textile Journal, Junio 1988, p. 273.

⁴² Bunnschweiler, D. y Hearle, J., Textile Horizons, Junio 1992, p 24.

⁴³ Maynard, W. M., Am. Dyest. Rep., Septiembre 1980, p.34.

⁴⁴ <http://www.monforts.de/Ramas-tensoras-Montex.35.0.html?&L=5> 19/01/2012.

⁴⁵ <http://www.erhardt-leimer.com/index/en/Sistemas+introdutores+de+ramas+tensoras+para+textiles+ELFEED--3156.html> 19/01/2012.

⁴⁶ <http://www.brueckner-textil.de/index.php?id=496&L=3> 24/01/2012

⁴⁷ <http://www.chemtax.com/web/news/N20080702.php?lang=sc> 24/01/2012

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE POLIÉSTER

Para caracterizar las fibras de poliéster se utilizan distintos parámetros que caracterizan la fibra y sus propiedades. Se trata de los parámetros del polímero y de los de la estructura fina. Estos últimos se pueden determinar y expresar directamente como cristalinidad y orientación, mediante la aplicación de diferentes técnicas más o menos complejas, o como resultados de métodos físico-químicos de caracterización, mucho más sencillos y económicos en cuanto a su aplicación y, generalmente, mucho más sensibles a las pequeñas variaciones de microestructura en el procesado.

Las características finales de las fibras dependen de estos parámetros, que a su vez dependen de las condiciones de los tratamientos a los que ha sido sometida la fibra en su fabricación (velocidad de hilatura, estiraje, temperatura de proceso,...) y de los tratamientos térmicos posteriores como puede ser el termofijado. Irregularidades sufridas en estos procesos quedarán reflejadas en el producto acabado, puesto que dan lugar a fibras de propiedades distintas.

A continuación se comentan los parámetros que se pueden determinar para caracterizar las fibras¹ de poliéster ya que pueden experimentar variaciones importantes en el procesado de fibras PET. Las técnicas utilizadas en esta tesis se describirán de forma ampliada.

En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de estos parámetros y las técnicas que se utilizan para determinarlos.

Tabla 3.1 Parámetros de las fibras de poliéster PET y técnicas que se utilizan para su determinación

Parámetros del polímero	TÉCNICAS
Viscosidad intrínseca o Índice límite de viscosidad	Viscosimetría
Peso molecular	Viscosimetría
Porcentaje de oligómeros superficiales y totales	Extracción con dioxano
Relación de grupos terminales (carboxilo e hidroxilo)	Valoración y curva de calibración respectivamente
Temperatura de fusión	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Parámetros de la estructura fina	TÉCNICAS
Cristalinidad	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Columna de gradiente de densidades Espectrofotometría FTIR Difracción de rayos X
Orientación	Módulo sónico Birrefringencia

Parámetros físico-químicos	TÉCNICAS
Tiempo crítico de disolución (TCD)	Tiempo crítico de disolución (TCD)
Solubilidad diferencial	Solubilidad diferencial
Temperatura de media solubilidad diferencial	Solubilidad diferencial
Sorción de yodo	Sorción de yodo
Colorante absorbido por la fibra	Tintura y extracción del colorante

Parámetros mecánicos	TÉCNICAS
Resistencia a la tracción (tenacidad)	Tracción con dinamómetro
Elongación	Tracción con dinamómetro
Módulo	Tracción con dinamómetro
Trabajo de rotura	Tracción con dinamómetro
Punto de fluencia	Tracción con dinamómetro

3.1 PARÁMETROS DEL POLÍMERO

Los parámetros del polímero son aquellas características que van a determinar sus propiedades. Nos servirán para conocer de antemano si un polímero tendrá utilidad como fibra textil y si nos va a dar problemas en alguno de los tratamientos por los que va a pasar la fibra.

Viscosidad intrínseca o Índice límite de viscosidad^{2,3}

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que se caracteriza por la resistencia de éstos a fluir a causa del rozamiento de sus moléculas⁴.

Para el caso del poliéster PET, la viscosidad intrínseca se calcula⁵ a partir de la viscosidad específica (η_{sp}) obtenida por viscosimetría con una disolución al 0,5% de PET en una mezcla Ph/TCE (relación 1:1 en peso). La viscosidad intrínseca o índice de viscosidad límite $[\eta]$, se calcula según la expresión⁶:

$$[\eta] = \frac{(1 + 1,4 \eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,35}$$

$$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$$

donde t_0 es el tiempo de vertido de la disolución utilizada de Ph/TCE (relación 1:1 en peso), y t es el tiempo de vertido de esta disolución al 0,5% de PET

El poliéster de alta tenacidad, tiene una $[\eta]$ de 0,9 aproximadamente, mientras que en un poliéster convencional $[\eta]$ vale 0,6.

Se necesita la viscosidad intrínseca para encontrar el peso molecular.

Peso molecular⁷

El peso molecular es la suma de los pesos atómicos que entran en la fórmula molecular de un compuesto⁴.

Un polímero está formado por una mezcla de moléculas de cadena larga de diferente longitud, por lo que se calcula su peso molecular medio (\overline{M}_n).

Para calcular el peso molecular medio³ (\overline{M}_n) a partir de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, calculada con las condiciones citadas en el apartado anterior, se puede utilizar la expresión de Griehl y Neue⁸.

$$[\eta] = 1,27 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0,86}$$

En general, el peso molecular medio³ de las fibras de poliéster se calcula según la ecuación de Mark - Houwnik

$$[\eta] = K \overline{M}^\alpha$$

Es necesario determinar la viscosidad intrínseca o índice de viscosidad limite y aplicar alguno de los numerosos valores K y α referidos en la bibliografía⁹, según el disolvente utilizado y la temperatura a la que se efectúan las medidas viscosimétricas. Los valores de K y α se determinan a partir de muestras de diferente peso molecular preparadas por fraccionamiento de una muestra de polímero, o procediendo a la preparación de muestras de diferente peso molecular por síntesis, o mediante un un ataque químico que actúe selectivamente rompiendo únicamente la cadena polimérica.

Un polímero, para poderse utilizar como fibra textil ha de tener un peso molecular de entre^{10,3} 10.000 y 30.000 g/mol, siendo el peso molecular de 20.000 g/mol el más frecuente. En el caso de fibras para usos técnicos los valores oscilan entre 22.500 y 29.500 g/mol.

La determinación del peso molecular nos puede ayudar a determinar la causa de una pérdida de resistencia de un artículo textil. Si se observa una pérdida de resistencia, un tacto áspero, pero el peso molecular no ha variado, la causa de la menor resistencia

puede estar en un tratamiento térmico demasiado intenso que haya destruido en buena medida la textura física de la fibra. Si lo que se observa es una disminución de la resistencia, con una disminución del peso molecular, la causa puede estar en un acortamiento de las cadenas moleculares¹¹.

Porcentaje de oligómeros¹¹ superficiales y totales

Para la obtención de la fibra de poliéster se necesitan diversos pasos. En el punto 2.3.1, se explica que para producir el monómero son posibles 2 procesos: por esterificación directa y por intercambio éster. En ambos procesos se forman, además del monómero a partir del cual se fabricará el poliéster PET, cadenas con menos de 10 unidades estructurales que se consideran productos secundarios de las reacciones de policondensación. Son los oligómeros. Se pueden encontrar en la superficie de la fibra, pero también en su interior.

Cuando los oligómeros se encuentran localizados en la superficie de la fibra ocasionan formación de polvo, modifican la superficie de las fibras, dan lugar a fenómenos de abrasión y defectos en los artículos.

Si los oligómeros se encuentran en el interior de la fibra pueden migrar con menor o mayor facilidad a la superficie, pasar a los baños utilizados en los distintos tratamientos y reprecipitar sobre la superficie de los aparatos, produciendo problemas en estos tratamientos si no se toman las medidas adecuadas.

Existen técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo de oligómeros, descritas por J. Derminot¹² (métodos gravimétrico, espectrofotométrico, cromatográfico). Estas técnicas se aplican sobre la disolución de la extracción de los oligómeros mediante un disolvente (el dioxano). Según las condiciones, el tratamiento aísla de la fibra los oligómeros de superficie o los totales (internos + superficie) selectivamente. Por microscopía electrónica de barrido es posible observar directamente la presencia de cristales de oligómeros sobre la superficie de la fibra, especialmente después de tratamientos térmicos.

Relación de grupos terminales¹³ (carboxílicos e hidroxilo)

Los grupos carboxílicos terminales (-COOH) influyen en la facilidad con que se hidroliza el poliéster y los grupos hidroxilo terminales (-OH) influyen en la estabilidad térmica del poliéster.

El método de medida⁵ para determinar los grupos carboxílicos terminales se basa en la adición de un exceso de hidróxido potásico etanólico a una solución de PET en o-cresol/1,1,1 tricloroetano y en la valoración del exceso^{14,15}.

Anteriormente, Pohl¹⁶ determinó los grupos carboxílicos por evaluación directa de la fibra dispersa en alcohol bencílico-cloroformo con hidróxido alcohólico y rojo de fenol como indicador. Puente¹⁵ simplificó mucho esta técnica consiguiendo prácticamente la misma precisión y Nissen¹⁷ determinó los grupos carboxílicos por hidracinólisis del PET.

Griehl y Neue⁸ determinaron grupos hidroxilo terminales, a partir de la reacción del PET con fenilisocianato. Nissen¹⁷ mejoró la técnica y determinó los grupos hidroxilo terminales a partir de la reacción del PET con 4-nitro-1-naftil isocianato (NNI).

Temperatura de fusión¹⁸: es la temperatura correspondiente al pico principal de fusión de la endoterma. Se determina a partir del termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido. Esta técnica se explica ampliamente en el punto 4.4.1

La disminución de este parámetro indica la presencia de copolímeros, plastificantes, etc.

3.2 PARÁMETROS DE LA ESTRUCTURA FINA

Como se ha visto en la parte de estructura de las fibras de poliéster, punto 2.4.5, tanto la cristalinidad como la orientación son los parámetros globales de la estructura fina. Si las fibras pasan por procesos que no han tenido lugar en las mismas condiciones de temperatura, tiempo, estiraje,... , es decir, alguna de las variables del proceso es diferente, la cristalinidad y/o orientación de las fibras será distinta. Ambos parámetros influyen mucho en las propiedades de la fibra, por lo que es muy importante detectar estas diferencias lo antes posible. Si existen variaciones en la estructura fina de las fibras, estas diferencias se pondrán de manifiesto dando tinturas irregulares. Sería el caso de los barrados. Cuanto antes se detecten estas diferencias, menor será la pérdida económica. Las etapas necesarias para llegar a la tintura son muchas, y cuantas más etapas hayan transcurrido, la pérdida será mayor.

Cristalinidad: se puede determinar con distintas técnicas

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*: Es una técnica de análisis térmico, con la que se obtiene un termograma. La cristalinidad se calcula a partir del termograma obtenido. Esta técnica se explica ampliamente en el punto 4.4.1

- *Columna de gradiente de densidades*: a partir de la densidad (ρ) determinada por flotación, se calcula el porcentaje de fracción cristalina del sustrato (α) con la ecuación de Daubeny, Bunn y Brown¹⁹:

$$\alpha = \frac{1,455 \cdot (\rho - 1,335)}{0,120\rho}$$

Los valores 1,455 y 1,355 se refieren, respectivamente, a la densidad del PET cristalino y a la del PET totalmente amorfo.

En la columna se introduce una disolución que para cada altura tiene una densidad diferente. Cuanta más altura, menor densidad.

El ensayo se realiza a 23°C. Se introducen unas bolitas de colores, flotadores, de densidades distintas y conocidas para la temperatura de ensayo. Cuando la densidad del flotador coincide con la densidad de la disolución de la columna, se paran y se quedan a esa altura. Se hace la recta de calibrado relacionando para cada flotador su densidad conocida, con la altura a la que ha quedado en la columna.

Para determinar la densidad del sustrato a estudiar, se hace un nudo en la fibra y se corta por cada lado. Se introducen los nudos en una disolución igual a la de menor densidad de la columna. Después se introducen los nudos en la columna. En función de la altura a que queden, se determina su densidad.

Además de la columna propiamente dicha, se utiliza un catetómetro, para determinar la posición de la muestra en la columna y un criostato, para poder mantener la temperatura a 23°C en verano.

- *Espectrofotometría FTIR*: las muestras que se analizan son unas pastillas de KBr en las que se ha disgregado fina y homogéneamente la materia.

Las variaciones de la disposición espacial de las macromoléculas que forman las fibras se pueden analizar con el espectro vibracional del PET a una longitud de onda de entre 4500 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , especialmente entre 1100 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , mediante espectrofotometría FTIR. Para el análisis cuantitativo de la cristalinidad, se mide la intensidad de la banda a 973 cm^{-1} (conformación trans) respecto a la intensidad de la banda de 795 cm^{-1} (que corrige variaciones de grosor de la pastilla de KBr). La cristalinidad (α) se calcula según la ecuación:

$$\alpha = 12,13 \frac{265,00}{\frac{A_{973\text{cm}^{-1}}}{A_{795\text{cm}^{-1}}} + 21,26}$$

donde $A_{973\text{ cm}^{-1}}$ y $A_{795\text{cm}^{-1}}$ son las absorbancias a las longitudes de onda de 973 cm^{-1} y 795 cm^{-1} , respectivamente.

Un espectrofotómetro de transformada de Fourier consta fundamentalmente de tres partes:

- fuente de radiación
- interferómetro
- detector

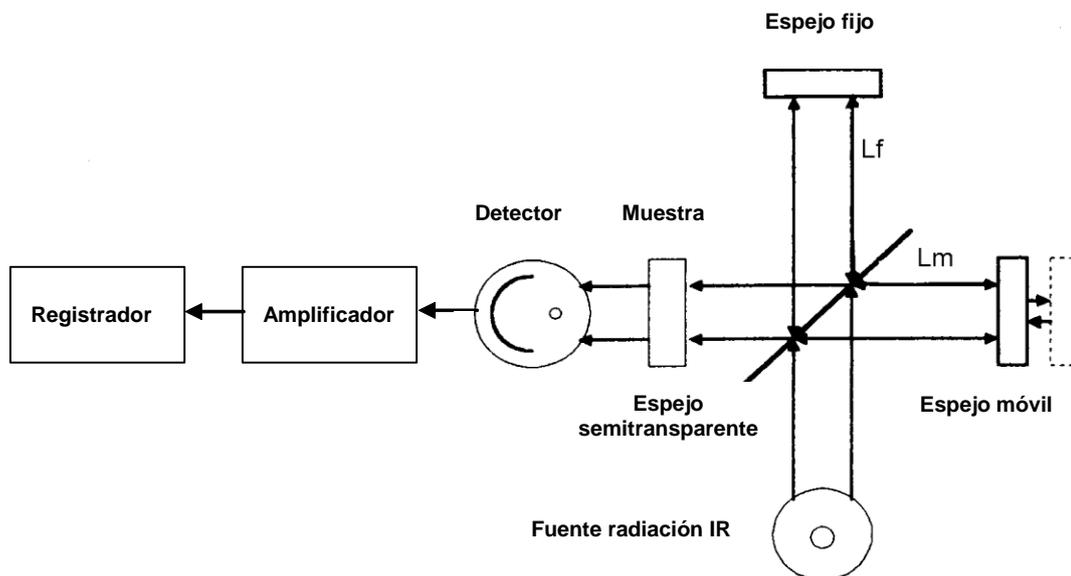


Fig. 3.1 Esquema simplificado de un espectrofotómetro de TFIR

El interferómetro es un dispositivo que hace las funciones de selector de longitud de onda y produce señales de interferencia, que contienen información del espectro IR después de pasar por la muestra. El interferómetro más usual es el de Michelson, que tiene 3 partes activas: un espejo fijo, un espejo móvil y un espejo semitransparente o beamsplitter. El beamsplitter, divide el haz de radiación enviado por la fuente en dos. Está formado por una superficie de KBr recubierta de un film de germanio. La mitad de la radiación atraviesa el beamsplitter y se dirige hasta el espejo fijo a la vez que la otra mitad se refleja y va a parar al espejo móvil. Los dos espejos reflejan la radiación que les llega y la reorientan al beamsplitter donde una parte se transmite y la otra se refleja. La radiación transmitida del espejo móvil y reflejada del espejo fijo interfieren y se dirigen a la muestra.

El interferómetro codifica las frecuencias iniciales para que el detector las pueda interpretar. La transformada de Fourier sirve como un descodificador, convirtiendo la señal detectada de un dominio medido que llamamos tiempo a un dominio deseado (que nosotros podemos interpretar), que es el de frecuencias.

-*Difracción de rayos X*: es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). El ángulo de refracción varía, es decir, se dispersa, en función de la longitud de onda del haz incidente. Los electrones en los átomos, y por tanto las moléculas, que están en los cristales (ordenados), dispersan los rayos X de modo peculiar, que denominamos difracción.

Se considera que cada intensidad, cristalina o no cristalina, medida con un ángulo definido de difracción o en un intervalo angular limitado, es proporcional en cierta medida a la cantidad de fases cristalinas o amorfas presentes en el polímero.

Se puede conocer el tamaño de los cristalitos (longitud, altura y anchura) utilizando la difracción de rayos X de amplio ángulo. También se puede conocer el período largo (longitud del cristalito + longitud de la zona amorfa) mediante difracción de rayos X de ángulo estrecho.

Orientación: existen varias técnicas para determinar la orientación de las macromoléculas a lo largo del eje de la fibra

- *Módulo sónico*: esta técnica se utiliza cuando el sustrato a estudiar está en forma de filamentos continuos. Se mide el tiempo transcurrido entre la transmisión de un pulso

sónico a través del eje de un hilo continuo y su recepción a una determinada distancia. Conociendo la distancia y el tiempo, se calcula la velocidad del sonido.

Para calcular el módulo sónico se hace uso de la expresión:

$$E = c^2 \cdot 99,7$$

donde: E: módulo sónico (cN/tex)

c: velocidad del sonido (km/s)

A mayor módulo sónico, mayor orientación.

Esta técnica se explica en el punto 4.4.2

- *Birrefringencia*: es la diferencia numérica ($n_\gamma - n_\alpha$) entre el índice de refracción máximo (n_γ) y el mínimo (n_α). En las fibras, las direcciones de los índices de refracción máximo y mínimo generalmente corresponden a la dirección del eje de la fibra y a las direcciones perpendiculares a él.

Cuanto mayor es la birrefringencia, mayor es la orientación de las macromoléculas en la dirección del eje de la fibra²⁰.

Se utiliza un microscopio de luz polarizada con un compensador de Berek para determinar el retraso de un rayo (rayo lento) respecto de otro (rayo rápido), R, al atravesar la muestra.

Se calcula la birrefringencia a partir de la ecuación siguiente:

$$R = D (n_\gamma - n_\alpha)$$

donde

R: retraso en unidades de longitud, normalmente $m\mu m$

D: grosor de la sustancia

n_γ, n_α :índices de refracción de las dos componentes de los rayos

El compensador de Berek es básicamente un cristal uniáxico, que permite regular la diferencia de fase entre el rayo ordinario y el extraordinario mediante un giro alrededor de su eje horizontal (perpendicular al eje óptico del microscopio), según se representa en la Fig. 3.2

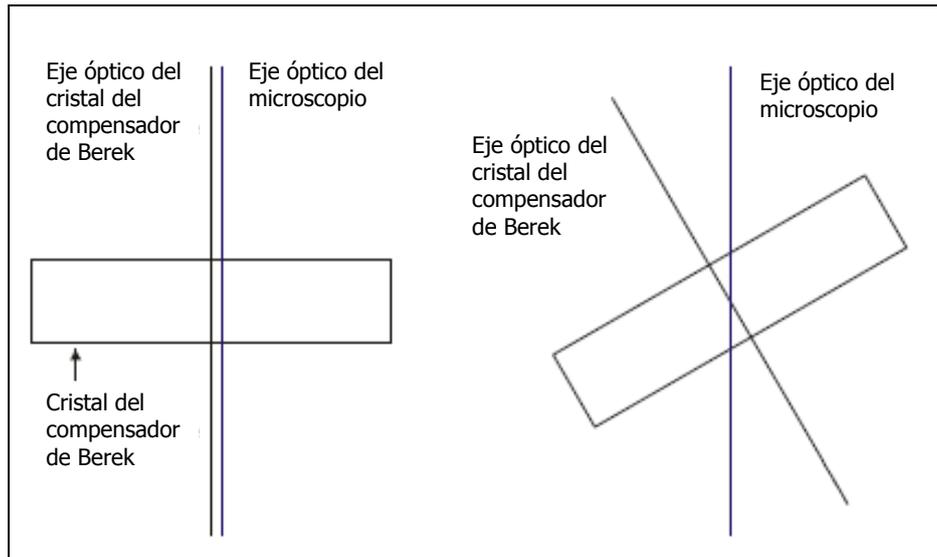


Fig. 3.2 Compensador de Berek

Se trata de un compensador de cuña de cuarzo que, insertado en el tubo intermedio del microscopio de luz polarizada, permite mediciones de retardación. Consiste, en unas condiciones determinadas del microscopio que se deben optimizar, en conseguir que el centro de la fibra –mirada al microscopio- adquiera un color negro.

La diferencia de fase (retraso) se puede calcular a partir de las medidas realizadas con un compensador de Berek (medida del ángulo de giro del compensador). El diámetro de la fibra (grosor de la sustancia) se mide por micrometría en el microscopio. La birrefringencia se obtiene a partir de la ecuación indicada anteriormente.

3.3 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A continuación se comentan algunos parámetros de las fibras que permiten comparar muestras y detectar diferencias en su estructura fina de manera global. La mayoría corresponden a técnicas concretas.

Tiempo crítico de disolución (TCD)

Es el tiempo necesario²¹ para que en una disolución de temperatura y concentración constantes, se produzca un derrumbamiento de la estructura fina de la fibra. Es una medida de la cohesión intermolecular global de la fibra. Cuanto mayor sea ésta,

mayor será el TCD. De forma indirecta, se detectan así variaciones en la estructura fina de la fibra.

Schroth²² aplicó esta técnica en el estudio de los cambios producidos por el calor en la fibra de poliéster. Posteriormente Galil²³ y Gacén²⁴ también contribuyeron a su desarrollo. Además Gacén y Canal^{24,25,26,27} aplicaron esta técnica y calcularon la energía de activación global aparente del proceso de desmoronamiento de la fibra que tiene lugar durante este ensayo. Cayuela²⁸ apreció que el TCD es más sensible a la variación de la temperatura de termofijado que a la del tiempo y que, además, existe una excelente correlación lineal entre el logaritmo del TCD y el de la temperatura efectiva de termofijado, para cualquier temperatura y tiempo de termofijado.

Para realizar el ensayo, se necesita un baño termostáticamente controlado en el que se introduce un tubo de vidrio que contiene una disolución de fenol/tetracloroetano. Se preparan 10 trozos de 10cm cada uno, de hilo de poliéster. Para cada trozo se anudan los 2 extremos y se forma una anilla. Se cuelga la anilla de un soporte de acero y se le incorpora una pesa de 1g. Cuando el contenido del tubo de vidrio haya alcanzado la temperatura deseada, se introducen anilla, soporte y pesa en el tubo y se pone el cronómetro en marcha. Se tapa el tubo con un tapón esmerilado. A lo largo del ensayo del TCD se produce un debilitamiento de la cohesión intermolecular hasta que se llega a una situación en que ya no es suficiente para resistir una pesa de 1 g. Cuando la pesa toca el fondo del tubo se detiene el cronómetro, obteniendo el tiempo crítico de disolución.

Gacén compara este fenómeno con el que tiene lugar en la destorsión de un hilo, ya que en este caso, al disminuir o casi desaparecer las fuerzas de rozamiento, el hilo pierde su resistencia.

Solubilidad diferencial²⁹

Es el porcentaje de fibra disuelta después de permanecer en contacto con una mezcla disolvente/no disolvente fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) durante 30 min^{30,31} a una temperatura determinada. La composición de la mezcla Ph/TCE depende de la historia térmica o termomecánica del sustrato. La solubilidad diferencial ofrece una medida indirecta de la compacidad de la fibra. Cuanto mayor es la compacidad, debido a una mayor cristalinidad y/u orientación, menor es la solubilidad diferencial, ya que la mezcla disolvente/no disolvente es menos accesible a la fibra. Esta técnica es objeto de esta tesis y se desarrolla ampliamente en el punto 4.5

Temperatura de media solubilidad diferencial³² ($T_{S/2}$)

Es la temperatura teórica a la que se solubilizaría el 50% del sustrato en el ensayo de solubilidad diferencial. Este parámetro resulta útil para comparar distintas disoluciones entre sí, en el caso de que no exista una única temperatura de ensayo en la que todos los sustratos estudiados presenten solubilidad, en el ensayo de solubilidad diferencial, en la mezcla disolvente/no disolvente utilizada. Se puede consultar esta técnica en el punto 4.5

Cuanto más alta sea la temperatura de media solubilidad diferencial, más compacta es la estructura fina de la fibra, ya que se necesita más temperatura para conseguir el mismo porcentaje de fibra disuelta, el 50%.

Sorción de yodo^{21,30}

La sorción de yodo a una determinada temperatura viene dada por la cantidad (en mg) de yodo absorbido por 1 gramo de fibra de poliéster, después de permanecer en contacto durante 20 minutos con una solución 0,5 M de yodo en agua que contiene fenol como medio hinchante³²

Es una medida del volumen libre de la fibra. Cuanto mayor es la cristalinidad y/u orientación de la fibra, menor es la sorción de yodo.

El método se basa en la técnica propuesta por Schwertassek, para fibras celulósicas. Sladeczek³² sustituyó el agua utilizado como agente hinchante en las fibras celulósicas, por fenol, para aplicarlo a las fibras de poliéster. Lacko y Galansky³³. Gacén y Maillo³⁴ han aplicado esta técnica a diversas temperaturas precisando algunas de las condiciones operatorias.

Para determinar la sorción de yodo, se introducen 0,5 g de fibra de poliéster durante 20 min en 50 ml de una solución, previamente ambientada a la temperatura del ensayo, que contiene 127 g de yodo, 200 g de ioduro potásico, 300 g de fenol y 100 ml de ácido acético por litro de disolución. A continuación se lava la fibra en agua destilada y se la disuelve a 70° C en una solución de fenol/tetracloroetano (1/1 en peso). Se enfría la disolución resultante y se añade 10 ml de agua y 3g de ioduro potásico. Finalmente se valora el yodo de esta solución con tiosulfato sódico 0,01 N.

Gacén, Maillo y Bordas^{35,36} al determinar la sorción de yodo de diversos sustratos a diferentes temperaturas observaron que la sorción de yodo depende de la historia térmica de la muestra. Cuanto mayor es la intensidad del tratamiento térmico, más baja es la sorción de yodo a una temperatura determinada.

Cayuela²⁹ observó que cualquiera que sea la temperatura y el tiempo de termofijado de los sustratos estudiados, existe una excelente correlación lineal entre el logaritmo de la sorción máxima y la temperatura efectiva de termofijado. Observó también que los sustratos termofijados en las condiciones más suaves presentan la sorción máxima a menores temperaturas del ensayo de sorción de yodo.

Colorante absorbido por la fibra

Se determina por espectrofotometría tras extraer el colorante de los sustratos teñidos con una disolución DMF/H₂O (80/20, pH 5,5). La técnica se explica en el punto 4.4.3

3.4 PARÁMETROS MECÁNICOS

Los parámetros de tracción como la tenacidad, elongación, módulo, trabajo de rotura y punto de fluencia, son especialmente importantes por estar directamente relacionados con la microestructura de la fibra. Concretamente con la cristalinidad y el grado de orientación¹³. Estos parámetros se comentan en el punto 2.5.2

La resistencia a la tracción de las fibras textiles depende del peso molecular del polímero componente, de su estructura fina y sobre todo de su orientación. Durante el procesado y/o mantenimiento de los textiles, sobre todo de los formados por polímeros de condensación, se pueden presentar ataques químicos que pueden traducirse en una disminución del peso molecular del polímero componente³⁷. En el caso de sustratos de poliéster, tratamientos alcalinos a elevadas temperaturas, la acción prolongada del vapor o un tratamiento a alta temperatura de un sustrato no seco pueden ocasionar disminuciones del peso molecular, por saponificación o hidrólisis de los enlaces éster que se traducen en pérdidas de resistencia a la tracción o tenacidad. Otros parámetros de tracción como la elongación, el módulo y el trabajo de rotura pueden resultar afectados también por una disminución del peso molecular del poliéster.

J. Gacén, A. Naik, D. Cayuela y A.M. Islas estudiaron³⁸ la variación de los parámetros de tracción de un hilo continuo de poliéster (tenacidad, elongación, módulo, trabajo

medio de rotura y punto de fluencia) en función de su peso molecular. Observaron que la tenacidad del poliéster PET disminuye linealmente y con pendiente acusada en función del peso molecular del polímero. La elongación y el trabajo de rotura medio se mantienen casi constantes en un intervalo de pesos moleculares y disminuyen lineal y pronunciadamente a partir de este valor. La evolución del módulo en función del peso molecular del polímero se produce según dos líneas rectas de pendiente muy diferente, siendo ésta mucho más elevada en el segundo tramo. El punto de fluencia disminuye en un 70% cuando el peso molecular pasa de 13,6 a 12,3 kg/mol, sin que se aprecien cambios importantes entre 19,7 y 13,6 kg/mol ni entre 13,6 y 6,7 kg/mol.

Bibliografía capítulo 3

- ¹ Cayuela, D. "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 1994.
- ² Takeda, H., Ehara, M. i Sakai, Y., *Textile Res. J.*, 1991, Vol. 61, nº7, p.429.
- ³ Gacén, J., Cayuela, D. y Tzvetkova, M., "Viscosimetría de las fibras de poliéster", *Bol. Intexter*, 2001, nº 120. p. 25-30.
- ⁴ Diccionario de la lengua española, vigésima segunda edición
- ⁵ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. , Bou, J. y Gacén, I., "Parámetros del polímero en el termofijado del poliéster", *Bol. Intexter*, 1999, nº 116, p.33-38.
- ⁶ Ludewig; "Polyester Fibres", Wiley,London, 1971, p. 126.
- ⁷ Knox, B. H., Weigmann, H.-D. i Scott, M.G., *Textile Research Journal*, Marzo 1974, p.203.
- ⁸ Griehl, W. y Neue, S; *Faserforschung und Textiltechnik*, 5, 1954, p.423.
- ⁹ Karata, Iwawa y Kamada; "Polymer Handbook", edit. Braudrup y Immergut, Witey, pág. IV 1- IV 72, 1996.
- ¹⁰ Gilabert, E.J., "Química textil. Tomo I. Materias Textiles", Ed: Universidad Politécnica de Valencia, 2002, p.174.
- ¹¹ Gacén, J., *Bol. Intextar*, 1982, Nº 82, p.9-19.
- ¹² Derminot, J., "Medios de estudio y determinación de los oligómeros del poli (etilén tereftalato) textil y su aplicación en el caso de problemas industriales", *Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, 1979, nº 75, p. 9-28.
- ¹³ Gacén, J., "Fibras de poliéster" 2ª Edición Ampliada, Ed. UPC, Terrassa, 1991.

-
- ¹⁴ ICI Fibres, Standard Test Method 1168B, "The determination of carboxil and groups in Terylene polymer", Enero 1978.
- ¹⁵ Puente, P., Boletín Intextar, nº 16-17, Octubre 1963, p. 15.
- ¹⁶ Pohl, H.A., Analytical Chemistry, 26, 1954, p. 1614.
- ¹⁷ Nissen, D., Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1972.
- ¹⁸ Sawatari, C., Abumiya, N. Inoue, K. i Matsuo, M., Textile Res. J., Desembre 1983, p.783.
- ¹⁹ Daubeny, R. P., Bunn, C. W. and Brown, C. J., Proc. Roy. Soc. A, 1954, p. 226.
- ²⁰ Aldaba, M., Antó, J., Cayuela, D. y Morales, C., "Medida de la birrefringencia óptica en las fibras textiles. Parte 1. Demostración teórica", Boletín Intexter (U.P.C.) 2006, nº 130, p. 57 – 62.
- ²¹ Gacén, J., Bol. Intextar, 1982, Nº 82, p.9.
- ²² Schroth, R., Faserforschung und Textiltechnik, 19, 1968, p.258-264.
- ²³ Galil, F.; Textile Research J.; 43, 1973, p.615.
- ²⁴ Gacén, J. y Canal, J.M.; Bull. Scientifique ITF, Vol. 5, nº 17, 1976, p.17.
- ²⁵ Gacén, J. y Canal, J.M.; Bull. Scientifique ITF, Vol. 7, nº 28, 1978, p.427.
- ²⁶ Gacén, j. Canal, J.M., L'Industrie Textile, nº 1053, febrero 1976, p. 116-120.
- ²⁷ Gacén, j., Canal, J.M., Valdeperas, J., Teintex, abril 1977, p. 187-194.
- ²⁸ Cayuela, D. "Resumen de la tesis doctoral Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Boletín Intexter, 1995, nº 107, p.65-68.
- ²⁹ Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M., Manich, A., "Estructura fina de fibras de poliéster de diferente uso final", Bol. Intexter, 2002, nº 122, p.7-12.
- ³⁰ Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.

- ³¹ Gacén y Maillo, "Variaciones de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
- ³² Sladeczek, A., Unveroffentlicher Berichtans dem Wollforschungsinstitut in BRNO.
- ³³ Lacko, V. y Galansky M., Textilia, Nov. 1972, p.47-52.
- ³⁴ Gacén, J., Maillo, J., et Bordas, J.; Bull. Scient. ITF, Vol. 6, nº 23, 1977, 155.
- ³⁵ Gacén, J., Maillo, J. et Bordas, J.; Bull. Scient. ITF. Vol. 6, nº 23,1977, 167.
- ³⁶ Gacén, J., Maillo, J. et Baixauli, J. J.; Bull. Scient. ITF, Vol. 9, nº 34, 1980,141.
- ³⁷ Gacén, J., "Aspectos de las Fibras Químicas", p. 25, UPC, Terrassa,1990.
- ³⁸ Gacén, J., Naik, A., Cayuela, D. y Islas, A.M., "Parámetros de tracción del poliéster (PET) en función de su peso molecular", boletín Intexter (U.P.C.) 2006. nº 129, p. 35-38.

4. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se comentan los distintos grupos de sustratos analizados y las técnicas que se han utilizado en este estudio.

4.1. SUSTRATOS

Se han utilizado 3 grupos de sustratos, de distinta forma de presentación de la materia

4.1.1 Grupo A

Este grupo de sustratos está formado por fibras de una misma productora, para distintos usos finales. Se trata de fibras discontinuas, presentadas en forma de floca.

Ref.	Propiedades	Uso final
A1	Alta tenacidad y alto módulo	Mezcla con algodón
A2	Muy elevada tenacidad y bajo alargamiento	Fibra para hilo de coser
A3	Alta tenacidad	Mezcla con lana
A4	Bajo pilling	Mezcla con lana
A5	Muy bajo pilling	Mezcla con lana

En la Tabla 4.1 se muestran algunos parámetros teóricos de los sustratos de este grupo

Tabla 4.1 Parámetros mecánicos teóricos de los sustratos del grupo A

Sustrato	Tenacidad (cN/dtex)	Elongación (%)	Módulo (cN/dtex) (10% elongación)
A1	5,0-6,0	20-30	3,2-4,2
A2	5,8-6,2	15-21	4,5-5,0
A3	3,1-3,6	37-53	1,0-1,3
A4	4,0-4,8	45-60	1,05-1,35
A5	3,5-4,1	12-16	2,5-3,5

Gacén¹, J. et al. realizaron la caracterización de estas fibras de poliéster PET determinando entre otros parámetros, su peso molecular y su cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.1

Tabla 4.4.1 Parámetros de los sustratos del grupo A

Sustrato	Viscosidad intrínseca (dl/g)	Mn (kg/mol)	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
A1	0,685	21,89	249,8	53,3	45,3
A2	0,670	21,33	249,9	53,4	45,4
A3	0,643	20,33	247,7 y 251,1	41,0	34,8
A4	0,522	15,96	245,3 y 251,8	46,6	39,7
A5	0,533	16,35	247,3	40,0	34,0

4.1.2 Grupo B

El grupo B está formado por fibras de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención. Se trata de fibras presentadas en forma de hilo multifilamento semi-mate.

Ref.	Título (dtex/nº filam)	Observaciones	Recogido
B1	74/24	Proceso Spin Drawn velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B2	50/24	Proceso Spin Drawn velocidad de recogida 3500 m/min	Bobina
B3	74/24	Hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser	Bobina
B4	74/24	Hilo LOY procesado convencionalmente	Cop
B5	74/24	Hilo POY estirado convencionalmente	Cop

La recogida en bobinas se realizó bajo tensión constante.

La recogida en cops se realizó bajo tensión variable a lo largo y a lo ancho del cop.

4.1.3 Grupo C

El tercer grupo de fibras, se extrae de un tejido de poliéster (muestra C0) preparado por la empresa S.A.S. La urdimbre corresponde a hilo paralelo trilobal brillante de 120/46 dtex y la trama a hilo texturado semimate de 167/30 dtex, ambos de poliéster. Es un tejido de doble ancho, de 160g/m², en el que el 67,5% corresponde a la urdimbre y el 32,5% a la trama. En el tejido se ha realizado un descrudado y posteriormente un termofijado.

- Descrudado

En primer lugar se lavó el tejido con agua para eliminar el encolado. A continuación se lavó a 80°C durante 30 minutos con una disolución que contenía un 0,2% (s.p.f.) de Detergente PS (mezcla de aniónicos y no iónicos) y un 0,2% (s.p.f.) de Detergente 124 (mezcla de detergente y disolventes). Finalmente se procedió a un aclarado con agua tibia, a otro con agua fría y al secado.

- Termofijado

El tejido se termofijó horizontalmente en una rame industrial (Brückner) de seis

campos, sin tensión por trama y con una sobrealimentación del 3% por urdimbre, en las instalaciones de la empresa Tints i Aprestos Valls. El termofijado se realizó a temperaturas nominales de 160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220°C (muestras C1 a C7, respectivamente) durante 90 s. Para la tesis se utilizará únicamente el hilo de trama.

Gacén², J. et al. realizaron la caracterización de estas fibras determinando diversos parámetros que se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 Parámetros de los sustratos del grupo C

T nominal (°C)	T PEP (°C)	Cristalinidad (%)	Mn (kg/mol)	-COOH (meq/Kg)	Olig · 10³ (%)	Grado de blanco	Índice de amarillo
Sustrato no termofijado	-	46,71	20,26	24,9	23	83,8	2,6
160	161,9	49,84	20,47	23,6	16	85,3	0,7
170	175,3	51,64	20,11	23,5	32	85,5	0,48
180	184,8	53,66	20,52	23,3	57	84,3	0,84
190	195,3	55,29	20,34	23,5	79	83,2	1,59
200	206,2	57,34	20,04	24,9	79	82,1	2,01
210	216,2	59,70	20,77	24,3	89	80,3	2,85
220	231,3	61,48	20,61	23,1	87	77,8	3,74

4.2 TOMA DE MUESTRA

4.2.1 Grupo A

Se tienen unos 300g de cada uno de los sustratos en forma de floca. Para que la muestra escogida sea lo más representativa posible se escoge muestra de diferentes zonas de la bolsa que contiene el sustrato, unos 10 g, y se homogeneiza la materia.

4.2.2 Grupo B

En este grupo los sustratos se encuentran en bobinas y cops. Se desechan los primeros metros de cada sustrato y se forman madejas de aproximadamente 10 g.

4.2.3 Grupo C

Se prepararon 30 m de tejido de cada sustrato. Se desecha el primer y el último metro de cada uno. Se corta un trozo de tejido de toda la anchura de la pieza por unos 60 cm y se desechan unos 20 cm a partir de cada uno de los orillos. El objetivo es conseguir una muestra lo más regular posible en cuanto al termofijado se refiere.

4.3 TRATAMIENTOS PREVIOS

Se ha realizado un lavado previo a los 3 grupos de sustratos, tal y como se indica a continuación:

Lavado

El lavado se realiza a 40°C con 1 g/l de SANDOZINA NIA (tensioactivo no iónico) y una relación de baño 1/40, durante 30 minutos. A continuación se aclaran las muestras repetidamente con agua destilada (mínimo 3 veces), realizándose el primero a 35°C y los siguientes a temperatura ambiente.

A continuación se deja secar la muestra a temperatura ambiente entre papel de filtro. Se espera a que las muestras estén completamente secas para abrirlas y uniformizarlas.

En el caso de los tejidos, se separa la urdimbre de la trama ya que sólo se realizará el estudio de la trama del tejido.

4.4 TÉCNICAS UTILIZADAS

A continuación se comentarán las técnicas utilizadas en este estudio. A la solubilidad diferencial, objeto de esta tesis, se dedicará el apartado 4.5 y se comentará más extensamente.

4.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica

En los procesos de producción textiles, las fibras a menudo se ven sometidas a tratamientos térmicos. Ello conlleva cambios en la estructura fina de la fibra, se produce una reorganización de los segmentos poliméricos, tienen lugar cristalizaciones y post-cristalizaciones. Las transiciones en fase sólida que tienen lugar en la fibra de poliéster se pueden detectar por análisis térmico³.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) es un método de análisis térmico que refleja el historial térmico del sustrato analizado.

En un calorímetro de potencia compensada, como el utilizado en este estudio, la muestra y el patrón de referencia se calientan por separado, pero manteniendo las temperaturas iguales mientras aumentan o disminuyen linealmente. Consta de 2 hornos que se calientan de forma independiente. En cada horno se introduce un crisol. Uno de ellos contiene el sustrato a estudiar, la muestra. El otro está vacío, es el patrón de referencia.

Se inicia el ensayo a una determinada temperatura, que irá aumentando a velocidad constante hasta llegar a la temperatura deseada. Para controlar la atmósfera en la que la muestra del crisol es sometida a ensayo, se utiliza un gas de purga, que circula alrededor de las muestras, ayudando a la transmisión de calor y desplazando posibles gases reactivos que pudiesen alterar el proceso.

El crisol, el intervalo de temperaturas en que se realiza el ensayo, la velocidad de calentamiento, el gas de purga utilizado, son variables del proceso que se escogen en función del sustrato y de las aplicaciones específicas de los resultados.

En el transcurso del ensayo, tienen lugar reacciones endotérmicas (fusión, p. ej.) y exotérmicas (cristalización, p. ej.). El calorímetro mide la diferencia de aporte energético que hay que dar a uno y otro horno, para que ambos tengan la misma temperatura. Gráficamente se representa esta diferencia de aporte energético en función de la temperatura del ensayo, obteniéndose un termograma, a partir del cual se obtienen diversos parámetros: temperatura de fusión, entalpía de fusión, PEP, cristalinidad

Temperatura de fusión

Es la temperatura correspondiente al pico principal de fusión de la endoterma representada en el termograma. (T_f en la Fig. 4.1)

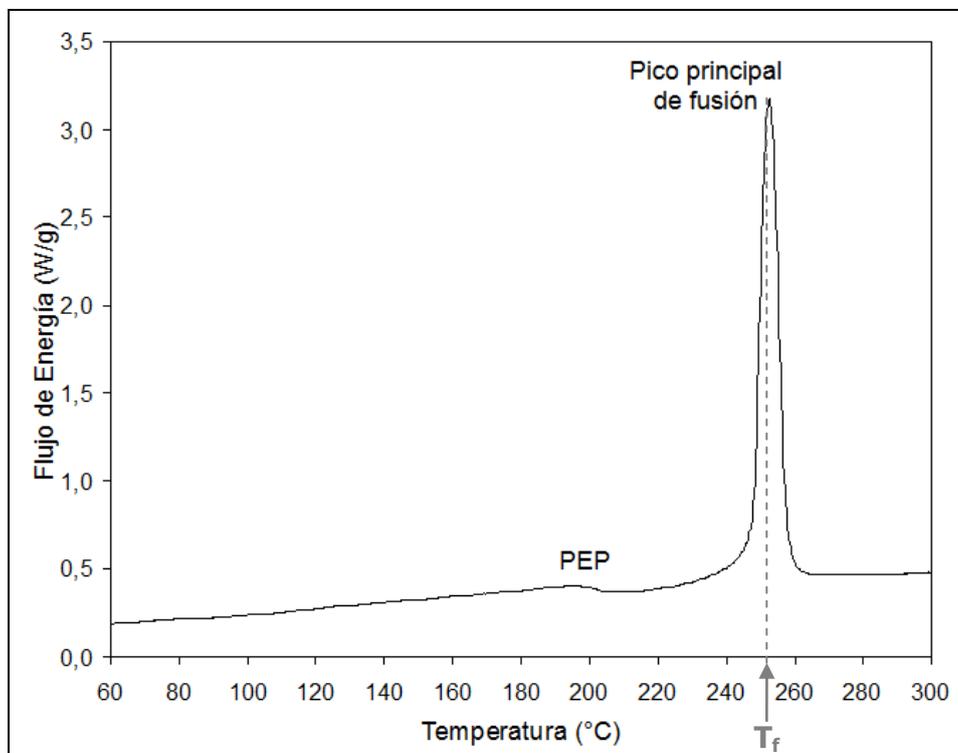


Fig. 4.1 Termograma de un sustrato de poliéster termofijado

Entalpía de fusión

El área comprendida entre la línea de base y el termograma (Fig. 4.2) corresponde a la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_f). Puesto que, por definición, la fase amorfa no funde.

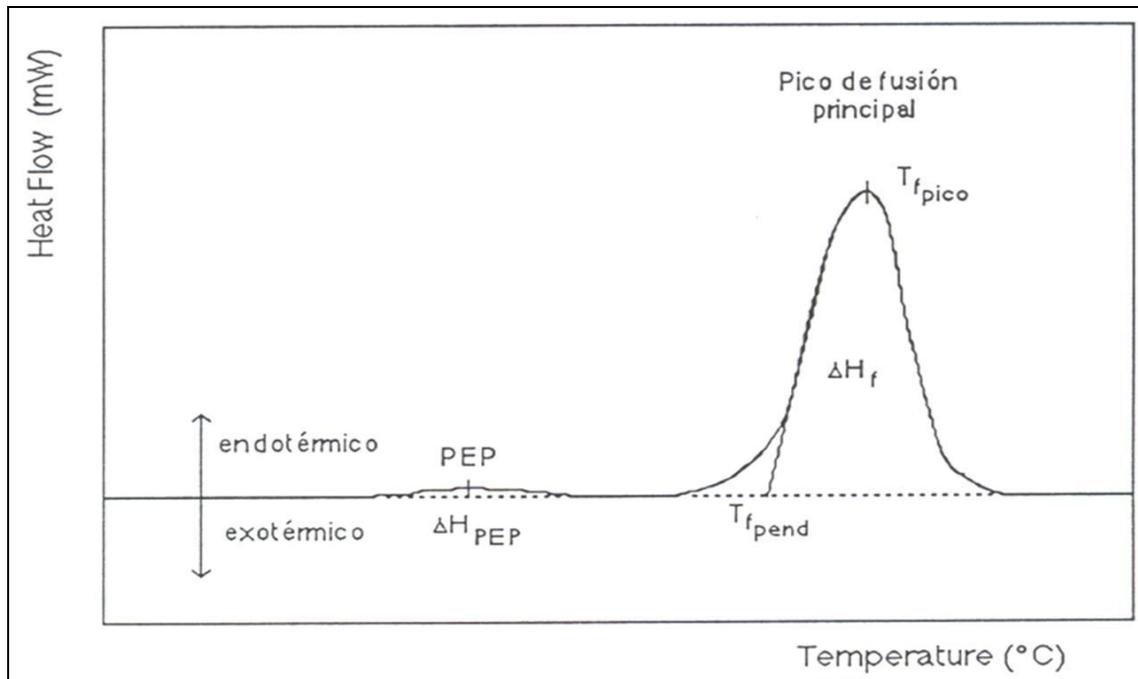


Fig. 4.1 Termograma de una fibra de poliéster termofijada. Cálculo de la entalpía de fusión

Temperatura efectiva de termofijado² (PEP, premelting endothermic peak)
Es la temperatura correspondiente al pico de la endoterma previa a la de fusión principal. Corresponde a la fusión de los pequeños cristalitas formados en la cristalización secundaria que se produce cuando la fibra ha sido sometida a un tratamiento térmico suficientemente intenso, como un termofijado. Se determina a partir del termograma obtenido en un calorímetro diferencial de barrido. Se trata de una medida objetiva de la intensidad de un tratamiento térmico.

En los termogramas de los sustratos termofijados (grupo C), esta temperatura corresponde a la del pequeño pico endotérmico que aparece previamente al pico principal de fusión de la fibra (Fig. 4.1 y Fig. 4.2).

La ampliación de la zona correspondiente al pequeño pico previo al de fusión (Fig. 4.3), permite la determinación de la temperatura de este pico.

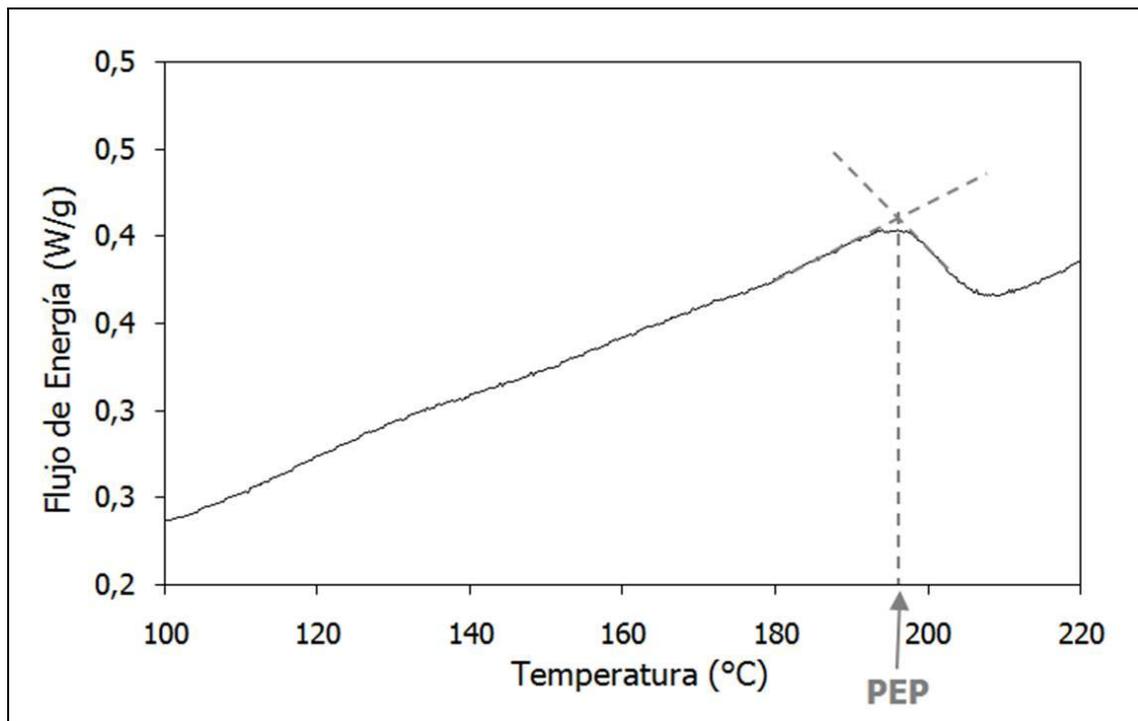


Fig. 4.3 Termograma ampliado de la zona correspondiente al pico previo al pico de fusión principal

Cristalinidad

Es el porcentaje de componente cristalino en un material polimérico. Se relaciona con la entalpía de fusión según la fórmula:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c^0} \cdot 100$$

donde: α : cristalinidad del polímero en %, obtenida por análisis térmico

ΔH_f : entalpía de fusión de la muestra analizada

ΔH_c^0 : entalpía de fusión⁴ del polímero 100% cristalino (117,6 J/g)

Según Yapharov⁵ ni esta cristalinidad ni la obtenida a partir de la densidad representan la verdadera composición de la fase cristalina, pero sí un valor orientativo respecto del cristal ideal.

Método utilizado

Aparatos

Para determinar la endoterma a partir de la cual se obtienen los parámetros comentados, se han utilizado los aparatos relacionados a continuación:

- Microbalanza analítica de precisión Perkin Elmer Autobalance Mod. AD-6. Rango de pesada de 0,1µg a 1000mg con una precisión de ±0,2mg hasta 100g. Calibración automática electrónica
- Prensa para crisoles Perkin Elmer
- Equipo Perkin Elmer DSC-7, compuesto por:
 - Calorímetro de potencia compensada Perkin Elmer modelo DSC-7, con las características siguientes:

Rango de temperaturas: 50°C a 725°C

Modos posibles de trabajo: calentamiento, enfriamiento, isoterma

Velocidades del programa de temperatura: entre 0,1 y 500°C/min

Rango de sensibilidad: entre 8 µW/cm y 28 mW/cm

Puede utilizar diferentes atmósferas de purga

- Controlador TAC 7/PC. Interfase. Es un controlador inteligente para conectar un PC al DSC-7
- Ordenador personal, que procesa los datos con el programa Pyris de Perkin Elmer

Preparación de las muestras

La fibra de poliéster se corta finamente con unas tijeras y se coloca, con la ayuda de unas pinzas, dentro de un crisol de aluminio que ha sido previamente tarado en una balanza analítica de precisión Perkin-Elmer Autobalance. El crisol se cierra después con

una prensa especial y se pesa el conjunto crisol-muestra con una precisión de $\pm 0,001$ mg de forma que haya 4 - 4,5 mg de fibra.

Se ha de tener en cuenta que, al ser la calorimetría una técnica en la que el contacto de la muestra con el horno es de suma importancia para la correcta transmisión del calor, es de máxima importancia que la muestra finamente dividida se sitúe en el fondo del crisol de aluminio.

Análisis de la muestra

La muestra así preparada se coloca en uno de los dos hornos del calorímetro, previamente calibrado, mientras que en el otro se coloca un crisol de aluminio vacío que sirve como referencia.

Las condiciones del análisis para las fibras de poliéster son:

Temperatura inicial: 50°C

Temperatura final: 300°C

Velocidad de calentamiento: 20°C/min

Flujo de gas inerte (nitrógeno)⁶: 2 kg/cm²

A partir de los termogramas obtenidos, se puede determinar la cristalinidad de todos los sustratos, y su temperatura de fusión. Para el grupo C además, se puede determinar la temperatura efectiva de termofijado (PEP, premelting endothermic peak).

4.4.2 Módulo sónico

La técnica

Esta técnica se utiliza para determinar de manera indirecta la orientación de las moléculas a lo largo del eje de la fibra. Se mide la velocidad con que el sonido traspasa longitudinalmente la fibra. Una vez conocida la velocidad del sonido, para calcular el módulo sónico se utiliza la expresión:

$$E = c^2 \cdot 99,7$$

donde: E: módulo sónico (cN/tex)

c: velocidad del sonido (km/s)

A mayor módulo sónico, mayor orientación.

Aly El-Shiekh ⁷, midió la velocidad del sonido en dos series de hilos de poliéster y viscosa y sus mezclas, a tensiones de 20, 40, 60 y 80 g. Observó que en todos los casos el módulo inicial y el módulo dinámico (módulo sónico) aumentan con el aumento del porcentaje de la fibra de bajo módulo en la mezcla. También observó que al aumentar la tensión aplicada aumentaba el módulo sónico.

Schmack G. ⁸, Schreiber R., Veeman W.S., Hofmann H., Beyreuther R., calcularon el modulo sónico y compararon la orientación de las fibras de poliamida 4.6 y poliamida 6. Observaron que el módulo sónico aumenta al aumentar la velocidad de hilatura de 2000 a 5000 m/min , lo que implica una aumento en la orientación de las fibras y en el tamaño de los cristalitos.

Charch y Moseley, estudiaron la relación entre la estructura de las fibras sintéticas (nylon 6.6, acrílicas y polietileno) y sus propiedades. Observaron que en todos los casos, el módulo sónico es sustancialmente mayor que el módulo mecánico. Concretamente en el caso del nylon, es 2,5 veces mayor.

Método utilizado

Aparatos

Para determinar el módulo sónico de los sustratos del grupo B, hilos multifilamento, se ha utilizado el aparato siguiente:

- Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co., Inc), con precisión de $\pm 1\%$ de la velocidad absoluta del sonido
- Juego de pesas

Técnica experimental

Se prepara la muestra⁹ a analizar, un trozo de hilo multifilamento de poliéster de unos 80 cm, donde en uno de los extremos se cuelga una pesa. La muestra se coloca en el soporte fijo del aparato y se hace pasar por encima de los dos transductores (transmisor y receptor) (Fig. 4.4). Los transductores contienen un cristal piezoeléctrico con frecuencia 5kHz. Uno de los transductores es fijo y el otro se pone en movimiento mediante motor síncrono a una velocidad de 2,5 cm/min.

Se conecta el registrador, buscando una lectura estable para obtener una pendiente exacta. La tensión del hilo debe ser de tal manera que sin dañar el material que va a ser ensayado, se obtenga la gráfica de una recta (Fig. 4.5, línea z) como resultado del ensayo. Se realizan 10 mediciones, cogiendo cada vez una muestra distinta. Se calcula la velocidad del sonido a partir del gráfico obtenido, dividiendo la longitud del hilo por el tiempo que transcurre desde que el pulso sale de uno de los transductores y es registrado por el otro.

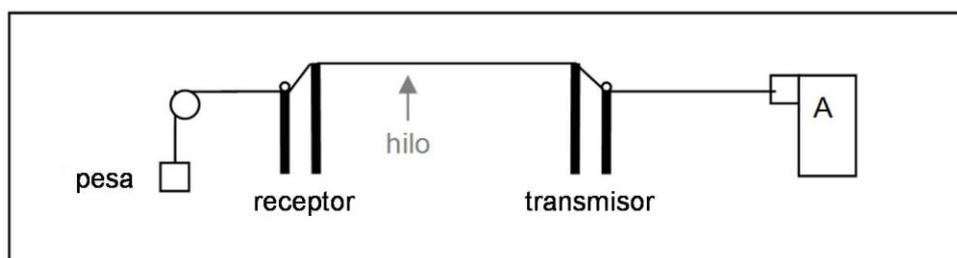


Fig. 4.4 Esquema de un aparato de medida del módulo sónico

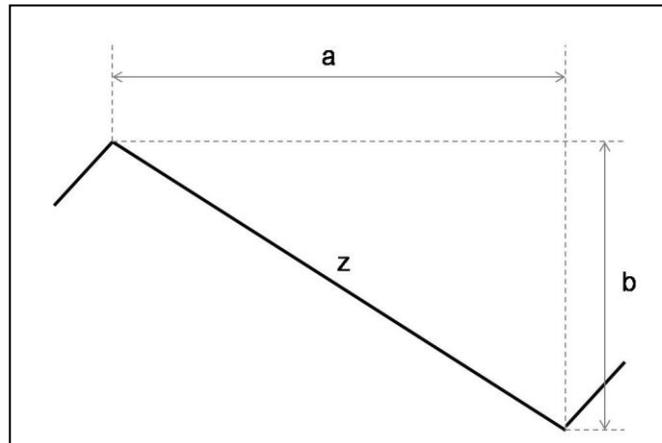


Fig. 4.5 Gráfica obtenida con el aparato de medida del módulo sónico

donde: a: longitud del hilo en cm

b: tiempo de tránsito en μs

La velocidad del sonido (c) en km/s será:

$$c = \frac{A \text{ (longitud del hilo en km)}}{B \text{ (tiempo de tránsito en s)}}$$

Una vez conocida la velocidad del sonido, para calcular el módulo sónico se utiliza la expresión:

$$E = c^2 \cdot 99,7$$

donde: E: módulo sónico (cN/tex)

c: velocidad del sonido (km/s)

4.4.3 Tintura

La técnica¹⁰

Para una fibra textil es importante que exista una familia de colorantes capaz de teñirla. El conjunto colorante/fibra debe poseer una intensidad de color aceptable y ha de ser capaz de resistir la exposición a la luz, a la limpieza en seco, al lavado, al sudor, al frote y a otros agentes degradantes.

Las fibras de PET poseen una alta afinidad por los colorantes dispersos.

Colorantes dispersos

Son considerablemente insolubles en agua, poseen sustantividad por una o más fibras hidrofóbicas (ej. Poliéster) y se aplican normalmente en dispersión acuosa. Sus moléculas son de tamaño relativamente pequeño y, químicamente, se pueden dosificar en tres grupos:

- Colorantes con grupos azo, con una amplia gama de colores.
- Colorantes con el grupo nitrofenilamino (amarillos y anaranjados).
- Colorantes con grupos antraquinónicos (anaranjados, azules y verdes).

Aunque estos colorantes no contienen grupos iónicos, poseen grupos polares que confieren una pequeña, pero extremadamente importante, solubilidad en agua.

Para conseguir propiedades tintóreas óptimas y una amplia variedad de colores, las partículas del colorante disperso deben ser finas, uniformes y estables en suspensión. Se considera como satisfactoria una dispersión que consista en partículas cuyo diámetro medio se encuentre en el rango de 0,5-2 nm, o incluso inferior en algunos casos. La adición de un agente dispersante es necesaria para mantener estable la dispersión durante todo el proceso de tintura y prevenir su descomposición a las elevadas temperaturas a las que se lleva a cabo la tintura. Además de asegurar la estabilidad de la dispersión, el agente dispersante favorece la solubilidad del colorante. También se añaden otros productos auxiliares con capacidad igualadora para mejorar la uniformidad de las tinturas

A medida que aumenta la temperatura lo hace también la movilidad de los segmentos de las cadenas localizados entre zonas cristalinas, de modo que aumenta el volumen libre y por tanto se facilita la difusión de colorante.

Mc Gregor y Peters indicaron que la estructura del colorante y la estructura de la fibra, así como las interacciones entre ambos, son factores a tener en cuenta en el estudio de la tintura de cualquier fibra.

Tandy estudio los problemas que las diferencias de cristalinidad y orientación ocasionaban en la tintura del poliéster. Preparo muestras de diferentes cristalinidades y/u orientaciones y las tiño en presencia o ausencia de transportadores y con colorantes de pequeño y gran tamaño molecular. De los resultados obtenidos, este autor dedujo:

- El barrado ocasionado por diferencias de orientación puede minimizarse recurriendo a cualquier procedimiento que conduzca a un agotamiento más uniforme del colorante. Ello puede conseguirse reduciendo al mínimo las diferencias en la velocidad de tintura.
- El barrado ocasionado por diferencias de cristalinidad puede minimizarse facultando un agotamiento uniforme del colorante, un fijado del colorante y una transferencia de colorante minimizada o dificultada. A este respecto, es importante indicar que la tintura no debe alcanzar el estado de equilibrio, ya que ello implicaría un barrado.
- Los diferentes tipos de barrado requieren diferentes soluciones, pero a veces estas se excluyen entre sí, de modo que no hay una solución universal para el problema del barrado.
- Cuando los tejidos poseen una alta y simultánea capacidad de barrado por diferencias de cristalinidad y de orientación, es totalmente imposible conseguir una tintura uniforme.

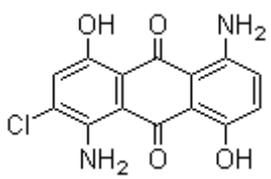
Método utilizado

Las tinturas competitivas se realizan para cada grupo de sustratos por separado. Para cada uno de los grupos se ponen todos los sustratos en un mismo baño de tintura.

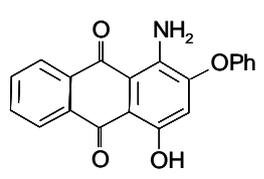
Colorantes

Se realiza el mismo ensayo con dos colorantes dispersos distintos:

Disperse Blue 56 (Azul Marino Resolin FBL Bayer) de molécula pequeña, con un peso molecular de 304,69 g/mol. Este colorante se recomienda por sus buenas propiedades para minimizar las diferencias de afinidad, pertenece al tipo de alto coeficiente de difusión¹¹. Se trata de un colorante de elevado poder cubriente^{12,13}

Estructura molecular	
Fórmula molecular	$C_{14}H_9ClN_2O_4$
Peso molecular	304,69 g/mol

Rojo Br. Foron. E-2BL (Clariant) de molécula pequeña, con un peso molecular de 331g/mol

Estructura molecular	
Fórmula molecular	$C_{20}H_{13}PhNO_4$
Peso molecular	331 g/mol

En el ANEXO 2, se encuentran las fichas correspondientes a estos dos colorantes, facilitadas por los fabricantes.

Proceso de tintura

Para todos los grupos de sustratos se ha realizado un tratamiento previo de lavado, explicado en el punto 4.3.

El baño¹⁰ utilizado en las tinturas era el siguiente:

- 2% colorante s.p.f.
- 1 g/l de igualador LIOCON RDN (Clariant)
- 1 g/l de dispersante SANDOGENO EDP (Clariant)
- Ácido acético hasta pH 5,5
- R.B. = 1/20

La operación de tintura se efectuó siguiendo la curva representada en la Fig. 4.6

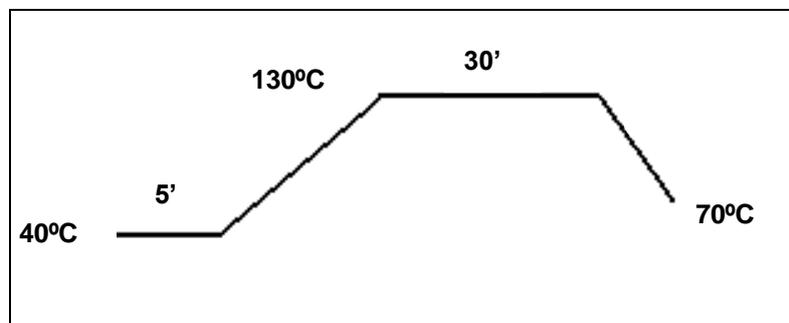


Fig. 4.6 Curva de tintura

Las tinturas se llevaron a cabo en un equipo Mathis Labomat. Los tubos de tintura quedan fijados a un disco giratorio vertical, con capacidad para 12 tubos de 200ml cada uno, y que va girando alternativamente en el sentido de las agujas del reloj y en el sentido contrario. El baño de tintura se calienta por infrarrojos.

Tratamientos posteriores

- lavado con agua a temperatura ambiente durante 10 minutos,
- tratamiento reductor con 2 g/l de hidrosulfito de sodio y 2 g/l de hidróxido de sodio 97%, a 70°C durante 15 min,
- lavado con agua a temperatura ambiente durante 10 min,
- neutralización con 1ml/l de ácido acético glacial, R.B.=1/200, durante 10 min,
- lavado con agua a temperatura ambiente durante 10 min.

Extracción del colorante de la fibra teñida

Se procede a extraer el colorante absorbido por la fibra con una disolución DMF/H₂O (80/20, pH 5,5), que llamaremos solución de extracción.

Para realizar las extracciones:

- Se introducen 0,1g de sustrato en un erlenmeyer de 100 ml
- Se añade al erlenmeyer 10 ml de la solución de extracción
- Se pone el erlenmeyer destapado en un baño termostático a 130°C durante 10 min
- Se vierte la solución del erlenmeyer, con ayuda de una varilla y con cuidado de que no caigan las fibras, a un matraz aforado de 100 ml, a través de un embudo de placa filtrante del nº3
- Se añaden al erlenmeyer 10 ml más de la solución de extracción y se deja en el baño termostático 10 min más
- Se vacía de nuevo la solución del erlenmeyer y se repite esta operación tantas veces como sea necesario para desmontar totalmente el colorante
- Cuando el sustrato ha perdido totalmente el color, se aclara el erlenmeyer dos veces con la solución de extracción y la solución se añade al matraz aforado. Se añade más solución de extracción al matraz aforado hasta que el nivel esté cercano al enrase.
- Se introduce el matraz aforado en un baño termostático a 20°C durante 15 minutos y se enrasa.

Determinación del colorante absorbido por la fibra

Se determina por espectrofotometría la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción de cada colorante, de cada una de las soluciones obtenidas con la extracción de colorante, y que se han guardado en matraces aforados enrasados.

Mediante las correspondientes rectas de calibrado se obtuvo la cantidad de colorante absorbido por cada sustrato en las tinturas competitivas.

Recta de calibrado

Para determinar la recta de calibrado de cada colorante, se prepararon disoluciones de distintas concentraciones de colorante en el mismo medio disolvente utilizado en la extracción de colorante DMF/H₂O (80/20, pH 5,5)

Las absorbancias de las soluciones obtenidas tras la extracción de colorante, se determinaron a la longitud de onda de máxima absorción del colorante. Para determinarla, se realiza un espectro del colorante en todo el espectro visible. En la Fig. 4.7 se muestra el espectro obtenido para el colorante **Disperse Blue 56** (Azul Marino Resolin FBL Bayer). Se puede ver que los máximos de absorción aparecen a las longitudes de onda de 590 nm y 632 nm. Así, la calibración se realizó a estas dos longitudes de onda.

En la Tabla 4.19 se muestran los valores de la absorbancia obtenidos de las soluciones de calibrado del espectrofotómetro. Estos valores están representados en la Fig. 4.8

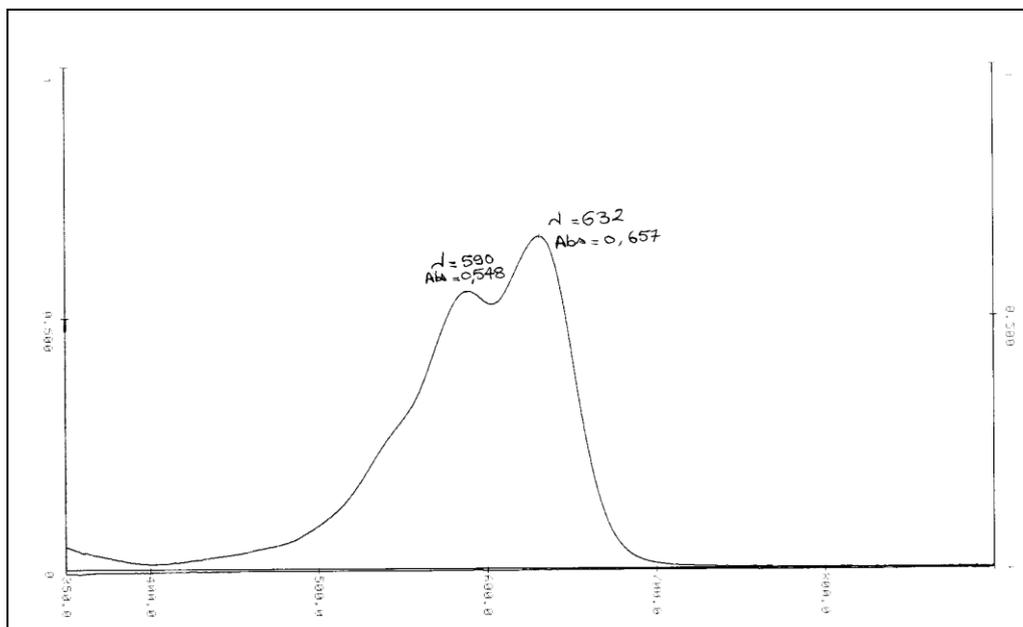


Fig. 4.7 Espectro visible del colorante Disperse Blue 56

Tabla 4.19. Absorbancia de las soluciones de calibrado a las longitudes de onda de absorbancia máxima del colorante.

Concentración (mg/ml)	Longitud de onda	
	590 nm	632 nm
0,008	0,113	0,136
0,016	0,232	0,279
0,032	0,453	0,544
0,04	0,548	0,657
0,064	0,915	1,095
0,08	1,228	1,468

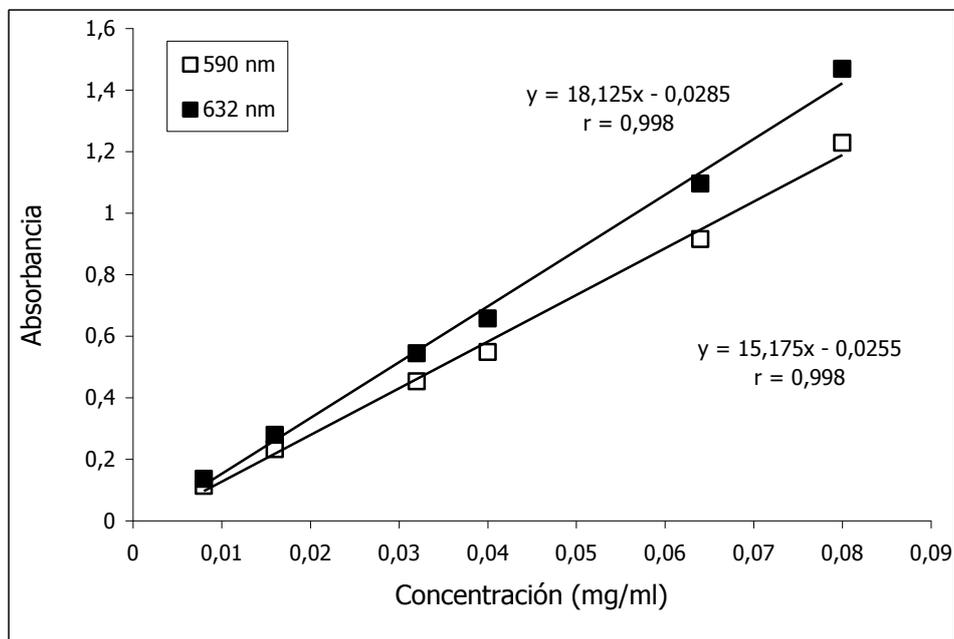


Fig. 4.8 Recta de calibrado del espectrofotómetro

En la Fig. 4.8 se observa que se han obtenido unos buenos coeficientes de correlación ($r = 0,998$).

Para calcular la concentración de colorante absorbido por la fibra, se utilizaron las dos longitudes de onda y se presentó como resultado la media de los dos cálculos.

La recta de calibrado del colorante **Rojo Br. Foron. E-2BL** (Clariant), se calculó en un trabajo previo¹⁰, a la longitud de onda de máxima absorción, que para este colorante corresponde a una longitud de onda de 520 nm:

$$y=1,1590 \cdot 10^{-3}+22,70 x$$

y: absorbancia

x: concentración de colorante absorbido por la fibra en g/l

4.5 SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DE LAS FIBRAS DE POLIÉSTER

4.5.1 Definición

Gacén, Maillo y Baixauli¹⁴ denominaron solubilidad diferencial de una fibra de PES/PET a una temperatura determinada, al porcentaje de fibra disuelto después de permanecer en contacto durante 30 min en una mezcla Ph/TCE de composición determinada

4.5.2 Optimización del ensayo

Gacén, Maillo y Baixauli¹⁴ estudiaron la evolución de la solubilidad de las fibras de PES/PET en mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) en función de las variables de este ensayo: la composición de la mezcla, el tiempo y la temperatura a que se realiza el ensayo. Combinando estas 3 variables de forma adecuada, se evita una solubilización demasiado escasa y no significativa, o una solubilización total que tampoco aportará nada.

Composición de la mezcla: se escogió¹⁴ la mezcla fenol/tetracloroetano (Ph/TCE), una mezcla disolvente/no disolvente, en lugar de un disolvente puro, para conseguir una evolución más gradual de la solubilidad al aumentar la temperatura de ensayo. Esta

mezcla ya se utilizaba para fibras de PES/PET en el ensayo del tiempo crítico de disolución, explicado en el punto 3.1.3 y en la determinación del peso molecular del PET por viscosimetría, técnica explicada en el punto 3.1.1

En el caso¹⁴ de hilos continuos de PES/PET destinados a la fabricación de tejidos de calada o de hilos texturados, la mezcla 5/95 (Ph/TCE) permite conseguir buenos niveles de solubilidad a temperaturas cómodas en un tiempo de 30 min.

En un estudio¹⁵ en el que se caracterizaron sustratos de PES/PET termofijados entre 150 y 200°C (temperaturas efectivas entre 138 y 189°C respectivamente) se utilizó una mezcla 15/85 (Ph/TCE). En otro¹⁶ en el que las temperaturas nominales de termofijado oscilaron entre 160 y 220°C (temperaturas efectivas de 162-231°C) se tuvo que recurrir a una mezcla 30/70 (Ph/TCE) con una capacidad disolvente mucho mayor.

La concentración¹⁷ de la mezcla Ph/TCE más conveniente, dependerá del historial térmico de los sustratos.

Tiempo: En el caso citado dos párrafos más arriba, el caso¹⁸ de hilos continuos de PES/PET destinados a la fabricación de tejidos de calada o de hilos texturados, el tiempo en que los sustratos estuvieron en contacto con la mezcla 5/95 (Ph/TCE) fue de 30 min. Este tiempo se confirmó como adecuado, pues se apreció que entre 15 y 60 min la solubilidad permanecía constante a temperaturas que conducían a niveles bajos, medios y altos de solubilidad¹⁸. Así pues se fijó el tiempo de ensayo en 30 min.

Temperatura de ensayo: Fijada la composición de la mezcla en 5/95 (Ph/TCE) y fijado el tiempo del ensayo en 30 min, la Fig. 4.9 muestra la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura.

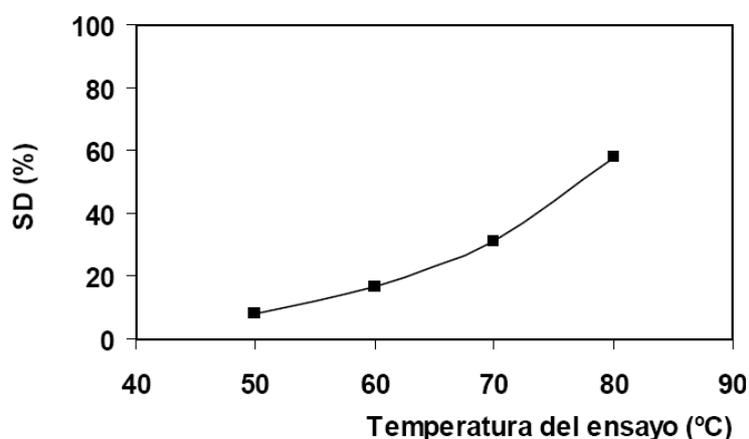


Fig. 4.9 Solubilidad diferencial de un poliéster no texturado en función de la temperatura, (Ph/TCE, 5/95)

En el intervalo de temperaturas estudiado en la Fig. 4.9, se observó que la solubilidad diferencial aumenta al aumentar la temperatura de ensayo. Este aumento puede atribuirse a la penetración de la mezcla disolvente en regiones globalmente más apretadas o compactas a las que sería menos accesible el disolvente a temperaturas inferiores, de lo que resulta la disolución más o menos completa de las regiones estructurales correspondientes.

De lo comentado en este apartado para las variables del ensayo de solubilidad diferencial, se deduce que para que este ensayo sea útil con un determinado grupo de sustratos de poliéster, se deberá hacer un estudio para encontrar la combinación óptima de estas 3 variables.

4.5.3 Parámetros obtenidos

Con este ensayo se obtienen los parámetros siguientes:

- *Solubilidad diferencial (SD)*

Es el porcentaje de fibra disuelta en el ensayo. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$SD = \frac{P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

Siendo P_{inicial} el peso de la muestra antes del ensayo y P_{final} el peso de la muestra después del ensayo en las mismas condiciones de sequedad total.

- *Temperatura de media solubilidad diferencial*¹⁹ ($T_{S/2}$): es la temperatura teórica a la que se solubilizaría el 50% del sustrato en el ensayo de solubilidad diferencial. Este parámetro, propuesto por Gacén, Maillo y Baixauli²⁰, resulta útil para comparar distintas disoluciones entre sí, en el caso de que no exista una única temperatura de ensayo en la que todos los sustratos estudiados presenten solubilidad, en el ensayo de solubilidad diferencial, en la mezcla disolvente/no disolvente utilizada.

4.5.4 Relación entre la solubilidad diferencial y la estructura fina del poliéster

Existen diversos estudios de solubilidad relacionados con la estructura fina de la fibra de poliéster:

- Ravens²¹ observó que el poliéster amorfo se hidrolizaba en medio ácido a una velocidad superior a la del poliéster no orientado y parcialmente cristalino, y éste a mayor velocidad que el mismo polímero orientado y parcialmente cristalino. En el año 1960 publicó un artículo explicando los resultados obtenidos de este estudio
- Farrow, Ravens y Ward²² publicaron en 1961 un estudio sobre la degradación de las fibras de poliéster por aminólisis, al tratarlas con una solución de metilamina. Encontraron que había una relación entre la estructura fina de la fibra y su reactividad.
- En 1980, se publicó el primer artículo por Gacén, Maillo y Baixauli²³, en el que se relacionaba la estructura fina de la fibra de poliéster y su solubilidad en la mezcla disolvente/no disolvente fenol/tetracloroetano. A partir de este trabajo, Gacén y colaboradores estudiaron las diferencias de estructura fina en diferentes sustratos de poliéster:
 - Sustratos obtenidos por diferentes procesos de texturado y después termofijado.
 - POY texturado y después termofijado.
 - Sustratos sometidos a tensiones a temperatura ambiente.
 - Sustratos de una misma productora para diferentes usos finales.
 - Hilos para el mismo uso final obtenidos según diferentes procesos.
 - Sustratos procedentes de hilatura de microfibra en continua de anillos.
 - Sustratos termofijados y después estampados con diferentes transportadores.
 - Sustratos termofijados y después teñidos.
 - Sustratos en forma de cable estabilizados con vapor.

- Sustratos de microfibras estabilizados a diferentes temperaturas y después termofijados.

En todos los casos, la solubilidad diferencial y el parámetro global de la temperatura de media solubilidad –definida como la temperatura teórica a la que se solubilizaría el 50% del sustrato- se han correlacionado excelentemente con la cristalinidad y/o la orientación, dando como resultado que esta técnica es muy específica para determinar pequeñas diferencias de estructura fina en las fibras de poliéster, habiéndose convertido en una excelente técnica analítica para la determinación de causas de irregularidades en los productos textiles finales, como por ejemplo tinturas irregulares.

4.5.5 Relación entre la solubilidad diferencial y los procesos a los que ha sido sometida la fibra de poliéster

Gacén, Maillo y Baixauli observaron que la solubilidad diferencial en una mezcla Ph/TCE de composición determinada disminuye a medida que aumenta la intensidad del tratamiento o tratamientos térmicos experimentados por un sustrato. Esto es debido a que al aumentar la temperatura de un tratamiento térmico, la cristalinidad/compacidad de la fibra aumenta globalmente, la estructura fina del sustrato se hace más cerrada, compacta o apretada (mayor cristalinidad), lo que se traduce en una disminución de la capacidad de penetración del disolvente a una temperatura determinada. A ello contribuiría también no sólo el aumento de la cristalinidad global, sino también el mayor tamaño y perfección de los cristalitos de la fibra PET a medida que aumenta la temperatura de un determinado tratamiento térmico.

Esto explicaría que cuando los tratamientos térmicos sufridos por la fibra eran diferentes (tintura, texturado, termofijado, ...) la solubilidad obtenida también era distinta. Estructuras finas distintas, provocaban solubilidades distintas. Cuanto mayor es la compacidad de la fibra, menor solubilidad diferencial se obtiene. Por tanto, para obtener adecuados niveles de solubilidad en intervalos cómodos de temperatura (20-70°C) se necesita mayor proporción de fenol. De este modo aumenta la capacidad de penetración de la mezcla disolvente/no disolvente Ph/TCE en la fibra, lo que conduce a un aumento en la solubilidad diferencial.

Al comparar dos sustratos de poliéster texturados por el proceso de falsa torsión fijada y por el de fricción-estirado, de un hilo POY termofijados a diferentes temperaturas y tiempos, se apreció²⁴ que las diferencias de microestructura de los sustratos iniciales no desaparecen después de un termofijado en las mismas condiciones. La gran diferencia de microestructura se ponía claramente de manifiesto por el hecho de que para estudiar adecuadamente la influencia de la variable tiempo fueron necesarias

mezclas fenol/tetracloroetano de composición muy diferente para las dos temperaturas de termofijado estudiadas. La estructura del sustrato texturado por el proceso de fricción–torsión–estirado era bastante más sensible a las variables del termofijado de la del que lo había sido por el de falsa torsión fijada.

4.5.6 Solubilidad diferencial en otras fibras

Siguiendo un orden cronológico, Gacén, Maillo y Baixauli desarrollaron la técnica de solubilidad diferencial para las fibras acrílicas²⁵. En este caso se recurrió a mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H₂O) de composición variable, en función del sustrato acrílico a caracterizar, pues es bien conocido que las fibras acrílicas del mismo tipo pueden presentar diferencias de estructura fina mucho más acusadas que las que son habituales entre fibras de poliéster o poliamida del mismo tipo (campo de aplicación) fabricadas por diferentes productoras. Ello es así porque las fibras de poliéster y poliamida corresponden casi siempre al mismo homopolímero, mientras que las acrílicas están formadas por copolímeros que pueden diferir en el tipo y/o proporción del co-monómero, y se hilan en seco o en húmedo utilizando diferentes disolventes y, en su caso, baños de coagulación.

Posteriormente, Gacén et al.²⁶ y Maillo et al.²⁷ aplicaron esta técnica a las fibras de poliamida 6 y 6.6, utilizando mezclas de fenol/isopropanol (Ph/2POH) como disolvente/no disolvente. Esta mezcla fue seleccionada porque en el desarrollo de la técnica del tiempo crítico de disolución para las fibras de poliamida 6 fue la que mejor se comportaba, frente a mezclas fenol/agua y fenol/butanol, también ensayadas²⁸.

Por último, Gacén y Cayuela²⁹ desarrollaron el ensayo de solubilidad diferencial para las fibras químicas de celulosa, utilizando disoluciones de cloruro de zinc/acido fórmico, con diferentes concentraciones de cloruro de zinc para que resultasen valores de solubilización adecuados. Conviene recordar a este respecto que la disolución acido fórmico del 85% / cloruro de zinc (80/20) es la utilizada en la resolución de las mezclas algodón/viscosa, por dispersión de la viscosa³⁰. En realidad en este ensayo se produce la dispersión total de la viscosa, lo que equivale a una solubilidad diferencial del 100%.

4.5.7 Método utilizado

Se trata de un ensayo físico-químico en el que se obtiene el tanto por ciento de fibra disuelta después de haber estado la fibra en contacto con una mezcla disolvente/no disolvente, a una temperatura determinada, durante un tiempo concreto.

Para el poliéster, la mezcla disolvente/no disolvente que se suele utilizar es la de fenol/tetracloroetano. En esta tesis se estudiará la mezcla fenol/agua.

Con este ensayo se mide de forma indirecta la compacidad de una fibra en su conjunto. Si se compara la solubilidad diferencial de 2 sustratos, el que tenga mayor compacidad obtendrá un valor más bajo de la solubilidad diferencial. El motivo es, que a la mezcla fenol/tetracloroetano le es más difícil penetrar en las zonas más compactas y disolver la fibra, por lo que el tanto por ciento de fibra disuelta será menor.

Reactivos

- Fenol para análisis Schalau
- Tetracloroetano
- Alcohol etílico purísimo, ICOPRESA

Equipos

Para la realización de este ensayo, se requieren los siguientes equipos:

- Estufa de aire
- Desecador
- Balanza analítica ($\pm 0,0002$ g)
- Baño termostático ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)
- Tubos de 100 ml con tapón esmerilado
- Kitasatos con trompa de vacío
- Cisoles de placa filtrante del nº1

Se trata de un ensayo sencillo. Los aparatos requeridos son de fácil manejo, y muy comunes en cualquier laboratorio textil.

Técnica experimental

Se pesa una muestra de 0,2500 g de sustrato se introduce en un pesafiltros y se lleva a una estufa de aire donde permanece durante 2h a 40°C. Transcurrido este tiempo se ambienta en un desecador durante 1h y se pesa para obtener lo que se considera peso seco de la muestra. El ensayo se realiza por duplicado.

Paralelamente, se seca como mínimo durante 4h un crisol de placa filtrante del nº1 en una estufa a 105°C. Pasado este tiempo se ambienta en un desecador durante 1h y se pesa.

En los tubos con tapón esmerilado se introducen 25 ml de la mezcla disolvente/no disolvente de composición determinada. Una vez ambientada la mezcla 15 min a la temperatura de ensayo, se introduce la muestra que hemos pesado previamente. Se agita cada 10 min.

Transcurrido el tiempo de ensayo (30 min) se separa la muestra de la mezcla por filtración a través de un crisol de placa filtrante que habremos tarado previamente, con ayuda de un kitasatos y una trompa de vacío.

Se realiza un lavado con la mezcla disolvente/no disolvente utilizada, otro con 50 ml de alcohol etílico y finalmente se lava con 1 litro de agua destilada.

Se pesa la muestra antes ($P_{inicial}$) y después del ensayo (P_{final}), en las mismas condiciones de sequedad total. A partir de estos valores, se determina la solubilidad diferencial (SD) y la temperatura de media solubilidad diferencial de los distintos sustratos.

$$SD = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} \cdot 100$$

4.5.8 Productos químicos

1,1,2,2-tetracloroetano TCE

El 1,1,2,2-tetracloroetano es una sustancia química manufacturada, incolora, que no se quema fácilmente. Es volátil y tiene aroma dulce.

En el pasado se usó en grandes cantidades para manufacturar otras sustancias químicas y como disolvente para limpiar y desengrasar metales y en pinturas y pesticidas. La producción comercial de 1,1,2,2-tetracloroetano para tales usos cesó en los EE.UU. En la actualidad, se usa solamente como intermediario químico en la producción de otros productos químicos.

En cuanto a los problemas de toxicidad y contaminantes y con objeto de proteger a la población y al medio ambiente contra determinadas sustancias y preparados peligrosos, garantizando a la vez el buen funcionamiento del mercado común, la Unión Europea establece una lista de sustancias y preparados a los que aplica determinadas limitaciones a la comercialización y el uso.

Por ello, en la Directiva 96/55/CE de la Comisión del 4 de septiembre de 1996 por la que se modifica por segunda vez el Anexo I de la Directiva 76/769/CEE, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (disolventes clorados), se incluye el tetracloroetano.

Esta Directiva se transpuso al BOE de 21/05/98 (Orden 14 de mayo de 1998 que modifica el Real Decreto 1406/1989).

La restricción para el 1,1,2,2-tetracloroetano es la siguiente:

“No se podrá utilizar en concentraciones superiores o iguales al 0,1% en peso en sustancias o preparados comercializados para la venta al público en general ni para aplicaciones que favorecen su dispersión, como la limpieza de superficies o de tejidos”.

Aunque las restricciones establecidas en la Directiva no son aplicables a la comercialización y el uso para fines de investigación, desarrollo o análisis, sí que provoca un aumento de precio y escasez de suministro que han motivado esta tesis doctoral.

Fenol

El fenol³¹ es una sustancia tanto manufacturada como natural. El fenol puro es un sólido de incoloro a blanco. El producto comercial es líquido. El fenol tiene un olor característico repugnantemente dulce y alquitranado.

Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos adversos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y es moderadamente soluble en agua.

El fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas y en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. También se usa en productos químicos para matar bacterias y hongos en cieno, como desinfectante y antiséptico y en preparaciones tales como enjuagadientes y pastillas para el dolor de garganta.

Tras liberaciones únicas de cantidades pequeñas el fenol se elimina del aire rápidamente (generalmente la mitad se elimina en menos de 1 día), generalmente permanece en el suelo sólo de 2 a 5 días y puede permanecer en el agua durante 1 semana o más.

Liberaciones repetidas o de mayores cantidades pueden permanecer en el aire, el agua o el suelo por períodos mucho más prolongados.

El fenol no se acumula en peces u otros animales o en plantas.

La EPA ha determinado que la exposición a fenol en el agua potable en concentraciones de 6 miligramos por litro (6 mg/L) durante un período de hasta 10 días no afectará la salud de un niño.

La EPA ha determinado que la exposición de por vida a 2 mg/L de fenol en el agua potable no causará efectos adversos.

Para proteger a los trabajadores, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 5 partes por millón (ppm) para fenol en el aire del trabajo durante una jornada diaria de 8 horas.

Bibliografía capítulo 4

- ¹ Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M. y Manich, A., "Estructura fina de fibras de poliéster de diferente uso final", Bol. Intexter, 2002, nº 122, p.7-12.
- ² Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Bou, J. y e Gacén, I., "Parámetros del polímero en el termofijado del poliéster", Bol. Intexter, 1999, nº 116, p.33-38.
- ³ Cayuela, D., "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament de Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 1994.
- ⁴ Van Krevelen, "Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure", Elsevier, 1976.
- ⁵ Yagpharov, M. S., Journal of Thermal Analysis, Vol. 23, 1982, p.111.
- ⁶ Cayuela, D. y Gacén, J. Thermal Analysis, Vol.41, 1994, p. 1599.
- ⁷ Aly El-Shiekh, Textile Research Journal, may 1974, p.343.
- ⁸ Schmack G., Schreiber R., Veeman W.S., Hofmann H., Beyreuther R., J.Appl Plym Sci, Vol. 66, 1997, p. 377.
- ⁹ Manual del equipo Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co., Inc).
- ¹⁰ Gacén, I., "Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Enginyeria Tèxtil i Paperera, 2004.
- ¹¹ Cegarra, J., Valldeperas, J., "Afinidad tintórea del poliéster", Instituto de Investigación Textil - Universidad Politècnica de Barcelona, p. 23, any 1975.

-
-
- ¹³ Gacén, J., "Métodos sencillos de caracterización de la fibra de poliéster", Bol. Intextar, 1982, nº 82, p.17.
- ¹⁴ Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.
- ¹⁵ Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D. and Rodríguez, M.T., Melliand Textilberichte, August 1993, p. 797.
- ¹⁶ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. and Gacén, I.: Journal Textile Institute, 93, Part 1, nº 1, 2002, p. 29.
- ¹⁷ Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Baixauli, J.J., Gacén, I., Tzvetkova, M. y Mercado, L., "El ensayo de solubilidad diferencial como método de caracterización de la estructura fina de las fibras químicas", Afinidad LXVII, 550, Noviembre - Diciembre 2010, p. 421-428.
- ¹⁸ Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.
- ¹⁹ Gacén y Maillo, "Variaciones de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", UPC, 1994.
- ²⁰ Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.
- ²¹ Ravens, D. A. S., Polymer , nº1, 1960, p.375.
- ²² Farrow, G., Ravens, D.A.S. y Ward, I.M.; Trans. Faraday Society, nº57, 1961, p.150.
- ²³ Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.
- ²⁴ Gacén, J., Maillo J. y Barón, J. A., Enero 1989, p.12.
- ²⁵ Gacén, J., Maillo, J. y Baixauli, J.J., The Indian Textile Journal, November 1984, p. 75.
- ²⁶ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. y Tzvetkova, M., Afinidad LXV, 533, Enero-Febrero 2008, p. 26.
- ²⁷ Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J. y Mercado, L., Revista de Química Textil, no 180, Octubre/Diciembre 2006, p. 55.
- ²⁸ Gacén, J., Cayuela, D. and Tzvetkova, M., AATCC Review, October 2004, p. 21.

²⁹ Gacén, J. and Cayuela, D., J. Textile Institute, 100, nº 7, October 2009, p. 607.

³⁰ ISO 1833. Textile binary fibre blends. Quantitative chemical analysis and quantitative analysis by manual separation. Method 3. International Organization for Standardization.

³¹ http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts115.html 21/10/2008.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DEL POLIÉSTER EN MEZCLAS FENOL/AGUA

5.1.1 Determinación de la concentración de la mezcla fenol/agua y de la temperatura del ensayo

Se ha realizado el ensayo de la solubilidad diferencial a diferentes concentraciones de la mezcla fenol/agua a distintas temperaturas. Para este estudio se ha escogido el sustrato termofijado a 190°C (C4). Los ensayos se realizaron por duplicado en todos los casos y el resultado que se muestra es la media calculada. Para el hilo de trama del tejido termofijado a 190°C (C4), se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 5.1.

Son varias las opciones de elección del par concentración/temperatura para obtener niveles de solubilidad aceptables (90/10 a 65°C o 95/5 a 50°C). Por ello, los diferentes grupos de sustratos se estudiarán a concentraciones alrededor de las de 90/10 y 95/5 Ph/H₂O. Se desestima la posibilidad de utilizar la mezcla 85/15 Ph/H₂O, ya que a 80°C apenas disuelve la fibra, y por razones de seguridad no es aconsejable trabajar a temperaturas superiores a 80°C.

Tabla 5.1 Solubilidad diferencial (%) obtenida en función de la temperatura de ensayo y de la concentración de la mezcla fenol/agua para el sustrato C4.

Fenol/agua (% en peso)	Temperatura de ensayo (°C)							
	45	50	55	60	65	70	75	80
85/15							1,2	3,8
90/10				0,0	36,9	72,3	99,6	
95/5	2,0	52,0	74,4					

5.1.2 Determinación del tiempo del ensayo

Se ha determinado la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 190°C (C4) en la mezcla Ph/H₂O 90/10 variando el tiempo del ensayo entre 1 y 30 minutos. De esta manera se obtiene la cinética del proceso de disolución de la fibra, a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2 se han representado en la Fig. 5.1.

Tabla 5.2 Solubilidad diferencial (%) con la mezcla Ph/H₂O 90/10 del sustrato termofijado a 190°C (C4) en función del tiempo y de la temperatura de ensayo

Tiempo (min)	Solubilidad Diferencial (%)			
	65°C	66,2°C	67,5°C	70°C
1	1,6	3,0	0,8	2,5
2	7,4	18,1	24,9	47,0
3	25,4	45,1	44,3	61,3
4	39,4	49,3	54,4	64,6
5	38,0	50,4	60,4	65,7
10	41,5	54,1	63,1	67,0
20	42,8	58,7	65,9	69,3
30	39,3	56,2	61,2	67,5

En la Fig. 5.1 se observa que en el ensayo de solubilidad diferencial en mezclas fenol/agua 90/10, a partir de los 10 minutos de ensayo la cantidad de materia solubilizada permanece prácticamente constante. Dado que en el caso de mezclas fenol/tetracloroetano, la duración del ensayo es de 30 minutos, se decide mantener el

mismo tiempo de ensayo para las mezclas fenol/agua. Por tanto se fija el tiempo de ensayo en 30 minutos.

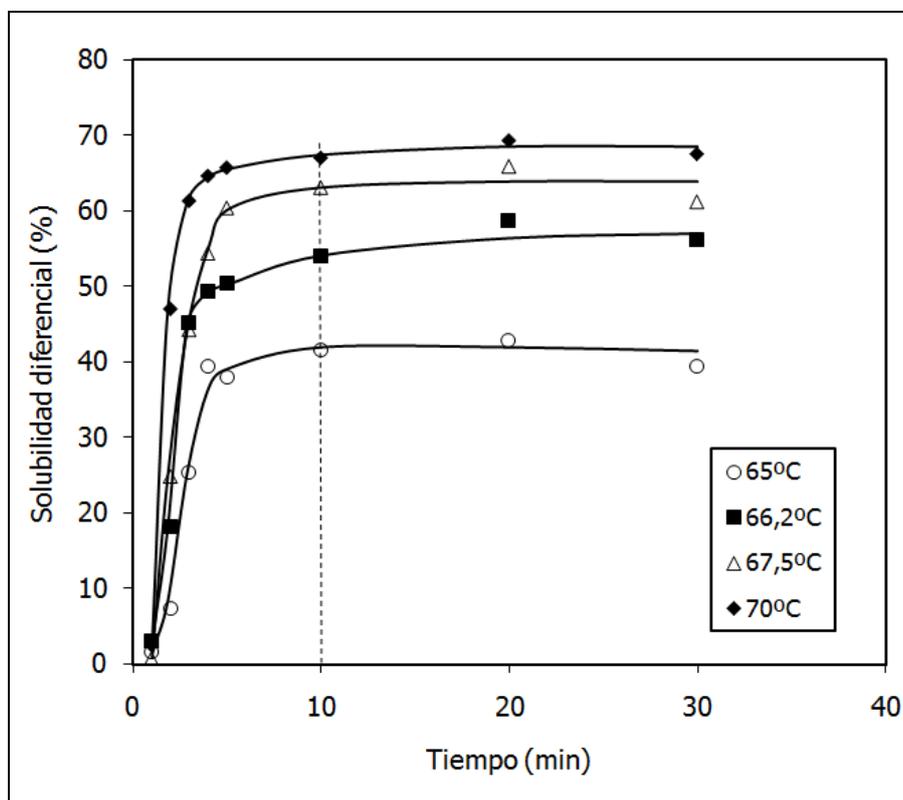


Fig. 5.1 Cinéticas a diferentes temperaturas de ensayo de solubilidad diferencial (SD) con la mezcla Ph/H₂O 90/10 del sustrato termofijado a 190°C (C4)

5.1.3 Error del método

Se ha realizado un estudio estadístico para determinar la desviación estándar de los resultados obtenidos en un mismo día y los obtenidos en días distintos. Con este estudio se quiere conocer el error del método y el criterio de aceptación de los duplicados.

Para este estudio se han utilizado las muestras A4 y A5 con una mezcla Ph/H₂O 92,5/7,5 a 30°C, por duplicado en tres días distintos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Resultados de los ensayos de la solubilidad diferencial (%) de diferentes muestras en diferentes días

Sustrato	Réplica	Día 1	Día 2	Día 3
A4	1	61,4	62,4	64,2
	2	63,8	67,0	62,9
	\bar{x}	62,6	64,7	63,6
A5	1	51,1	52,1	55,8
	2	52,1	52,2	54,7
	\bar{x}	51,6	52,2	55,2

La base fundamental del análisis de la variancia es la propiedad aditiva de las variancias, que permite aislar las variaciones correspondientes a un número de factores separados y estimar su importancia relativa. Se tienen que comparar k días. Cada uno de estos días se caracterizará por su número de réplicas n (que se suponen iguales para todos ellos), los valores individuales del ensayo y sus medias $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$.

El análisis de la variancia tiene por objetivo comparar las siguientes variantes:

La **variancia total**, que se obtiene considerando que todos los resultados forman una sola muestra. De esta muestra se determinará la media general \bar{x} y partiendo de ésta, por comparación con los valores individuales, se obtendrá la suma de cuadrados de las desviaciones. Esta suma S dividida por el número de grados de libertad $nk-1$, dará la variancia total V .

La **variancia entre días distintos**, es decir, entre los distintos días de análisis, estando cada día caracterizado por su media respectiva. Partiendo de esta media $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$ y la media general \bar{x} , se encuentra la suma de los cuadrados de las desviaciones de la media de cada día respecto a \bar{x} . Esta suma por n dará la suma corregida de cuadrados entre días S_b , ésta dividida por el número de grados de libertad, $k-1$ en este caso, dará la variancia entre días V_b .

La **variancia en un mismo día**, calculando para cada día y a partir de su media $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$ la suma de los cuadrados de las desviaciones, que se llamarán respectivamente S_1, S_2, \dots, S_k . Una vez halladas estas sumas de cuadrados, se podrá estimar la variación

global de un día S_w por adición de las sumas de cuadrados de cada grupo. El número de grados de libertad es $(n-1)k$.

Una vez obtenidas estas tres variancias se procede a la comparación de la variancia entre días y la variancia dentro de un mismo día para verificar si existe entre ellas una divergencia estadísticamente significativa. Esto se realiza calculando su cociente V_b/V_w que no es otro que el parámetro F de Snedecor. Las tablas de este parámetro dirán si el valor hallado es estadísticamente significativo al nivel deseado.

Los cuadros del análisis de la variancia de los ensayos efectuados (ver ANEXO 1) se encuentran en la Tabla 5.4 para el sustrato A4 y en la Tabla 5.5 para el sustrato A5.

Tabla 5.4 Datos de la variancia del método para el sustrato A4

Origen de la variancia	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado media (o variancia)
Entre días	$S_b = 2,25$	2	$V_b = 1,13$
Mismo día	$S_w = 14,32$	3	$V_w = 4,77$
Total	$S = 18,82$	5	$V = 3,76$

Tabla 5.5 Datos de la variancia del método para el sustrato A5

Origen de la variancia	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado media (o variancia)
Entre días	$S_b = 7,57$	2	$V_b = 3,79$
Mismo día	$S_w = 1,08$	3	$V_w = 0,36$
Total	$S = 16,21$	5	$V = 3,24$

Como se observa en las dos tablas anteriores, para el sustrato A4 la variancia para las muestras dentro de un mismo día es mayor que las que se obtienen en distintos días, y en cambio, para el sustrato A5, la variancia entre días es mayor que la de un mismo día.

Que en un caso sea mayor la variancia entre días y en otro la variancia dentro del mismo día se debe a que los resultados obtenidos son muy reproducibles. Es decir, se sitúan por debajo del margen de error aceptado dentro de la solubilidad diferencial en fenol/tetracloroetano que es aproximadamente de un 5%.¹

La variancia total en los dos casos estudiados en fenol/agua es parecida, de 3,2 en el sustrato A4 y de 3,8 en el sustrato A5. A partir de estos valores la desviación estándar para el sustrato A4 es $\pm 1,79\%$ y $\pm 1,95\%$ para el sustrato A5. Se puede decir que en los casos estudiados el error del método es inferior al 4%.

Dado que estos valores se encuentran por debajo del margen de error esperado al aplicar el método, se puede aceptar el método propuesto en cuanto a su reproducibilidad. A continuación se estudiará el método para determinar su capacidad para diferenciar la microestructura de distintos grupos de sustratos de poliéster.

5.2. ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL EN FENOL/AGUA DE DISTINTOS GRUPOS DE SUSTRATOS

5.2.1 Solubilidad diferencial en fenol/agua de sustratos de la misma productora para diversos usos finales

Para realizar el estudio de la solubilidad diferencial de los sustratos floca (grupo A), se ha realizado el ensayo en distintas proporciones de la mezcla fenol/agua (85/15, 87,5/12,5, 90/10, 92,5/7,5). Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

5.2.1.1 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 85/15

Se ha realizado el ensayo de solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 85/15 a distintas temperaturas. Se han obtenido los resultados de la Tabla 5.6 que se han representado en la Fig. 5.2

Tabla 5.6 Solubilidad diferencial (%) en Ph/H₂O 85/15

Temperatura de ensayo (°C)	Sustrato				
	A1	A2	A3	A4	A5
50	-	-	-	18,7	17,9
55	-	-	-	35,9	-
60	-	-	10,2	-	55,7
65	13,4	3,5	26,8	67,3	68,8
70	37,6	20,7	51,3	79,1	83,7
75	54,5	44,5	63,6	-	-
80	70,5	62,5	78,0	-	-

En la Fig. 5.2 se observa que para una misma temperatura de ensayo, por ejemplo a 65 ó 70°C, los sustratos A4 y A5 son los más solubles, y corresponden a las fibras de bajo y muy bajo pilling respectivamente. No se aprecian diferencias significativas en la solubilidad diferencial obtenida con la mezcla 85/15 Ph/H₂O para estas dos fibras. Sin embargo, para los sustratos A1 (alta tenacidad y alto módulo), A2 (tenacidad muy elevada y baja elongación) y A3 (alta tenacidad), se obtienen solubilidades diferenciales que permiten diferenciarlas bien para temperaturas de ensayo entre 65°C y 80°C.

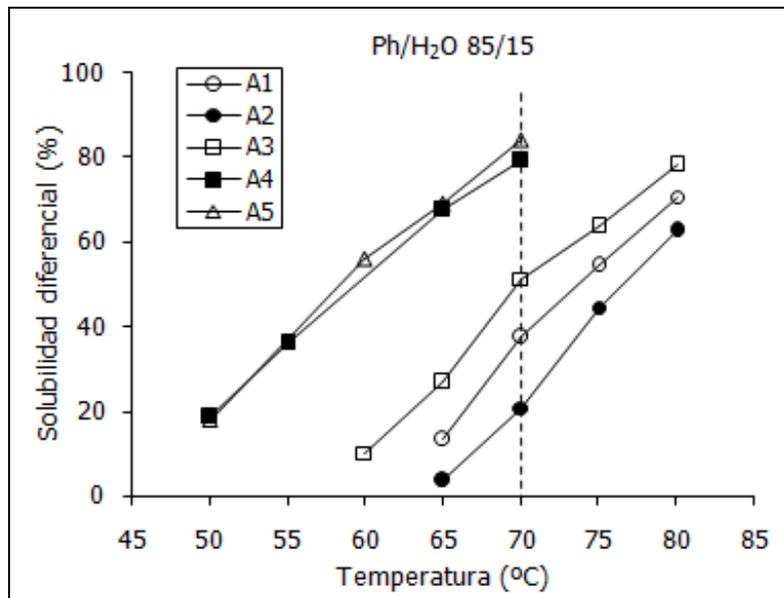


Fig. 5.2 Solubilidad diferencial (%) en función de la temperatura de ensayo para una mezcla Ph/H₂O 85/15 de los sustratos del grupo A

5.2.1.2 Solubilidad diferencial en PH/H₂O 87,5/12,5

Para los sustratos del grupo A (flocas), los valores obtenidos de la solubilidad diferencial en fenol/agua 87,5/12,5 se han recogido en la Tabla 5.7 y se han representado en función de la temperatura de ensayo en la Fig. 5.3

Los ensayos se realizan entre 40°C y 75°C. A 80°C, los sustratos quedan prácticamente disueltos y no aportan más información.

Tabla 5.7 Solubilidad diferencial (%) en Ph/H₂O 87,5/12,5

Temperatura de ensayo (°C)	Sustrato				
	A1	A2	A3	A4	A5
40	-	-	-	17,5	11,6
45	-	-	-	37,7	31,4
50	-	-	-	63,8	50,9
55	8,2	2,0	16,9	-	-
60	33,0	12,9	46,1	89,0	79,8
70	65,2	56,9	74,6	-	-
75	76,2	70,9	87,3	-	-

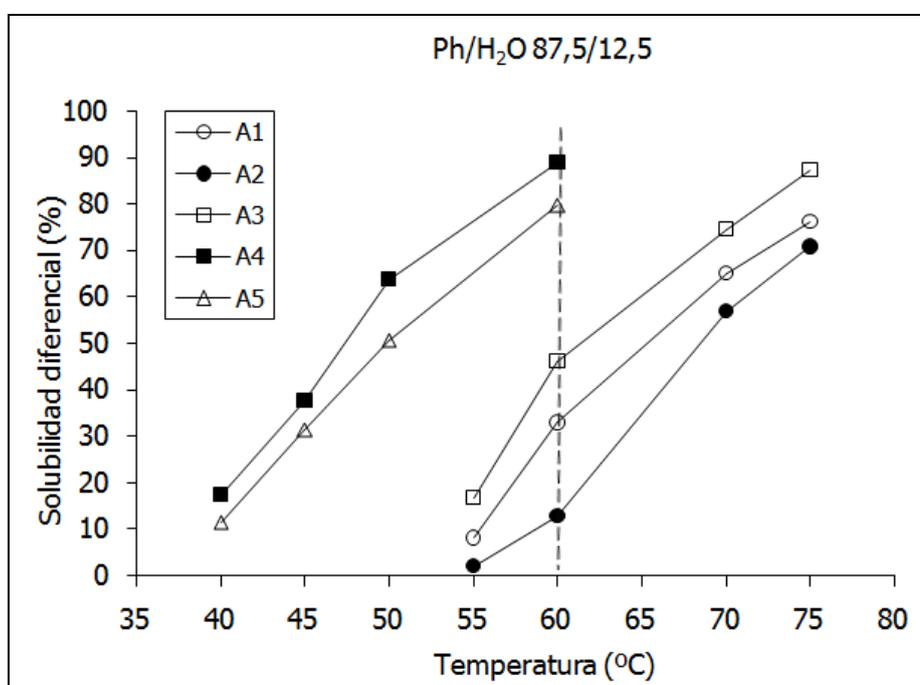


Fig. 5.3 Solubilidad diferencial (%) en función de la temperatura de ensayo para una mezcla Ph/H₂O 87,5/12,5 de los sustratos del grupo A

En la Fig. 5.3 se observa que con esta mezcla se consigue una mejor diferenciación de los sustratos A4 y A5 (fibras de bajo y muy bajo pilling respectivamente) que con la mezcla Ph/H₂O 85/15 para todas las temperaturas ensayadas. En la mezcla Ph/H₂O 87,5/12,5, la máxima diferencia entre estos dos sustratos se da a la temperatura de ensayo de 50°C y es de 12,9 unidades porcentuales, mientras que la máxima diferencia en la mezcla Ph/H₂O 85/15 se da a 70°C y es de 4,6 unidades porcentuales.

Los sustratos A1 y A2 también se diferencian mejor en la mezcla Ph/H₂O 87,5/12,5. La diferencia máxima es de 20,1 unidades porcentuales a 60°C en la disolución de 87,5/12,5 Ph/H₂O y en el caso de la disolución de 85/15 Ph/H₂O es de 16,9 unidades porcentuales a 70°C.

Para los sustratos A1 y A3 la separación entre ellos es similar en ambas mezclas. La diferencia máxima es de 13,7 unidades porcentuales (70°C) para una disolución de 85/15, y para el caso de 87,5/12,5 la diferencia máxima es de 13,1 unidades porcentuales a 60°C.

Se observa que con la mezcla Ph/H₂O 87,5/12,5 se obtienen solubilidades diferenciales que permiten diferenciar bien las cinco muestras para la temperatura de ensayo de 60°C.

5.2.1.3 Solubilidad diferencial en PH/H₂O 90/10

Para la mezcla 90/10 de Ph/H₂O se obtienen los valores de solubilidad diferencial indicados en la Tabla 5.8 Estos valores se representan en la Fig. 5.4

Tabla 5.8 Solubilidad diferencial (%) en una disolución Ph/H₂O 90/10

Temperatura de ensayo (°C)	Sustrato				
	A1	A2	A3	A4	A5
20	-	-	-	5,0	-
30	-	-	-	29,2	22,8
40	-	-	7,2	60,8	50,5
45	8,9	-	-	-	-
50	27,4	7,2	40,2	93,5	79,0
55	49,4	36,6	59,7	-	98,9
60	63,7	57,8	69,0	-	-
65	70,4	66,7	80,3	-	-
70	92,3	89,8	97,1	-	-

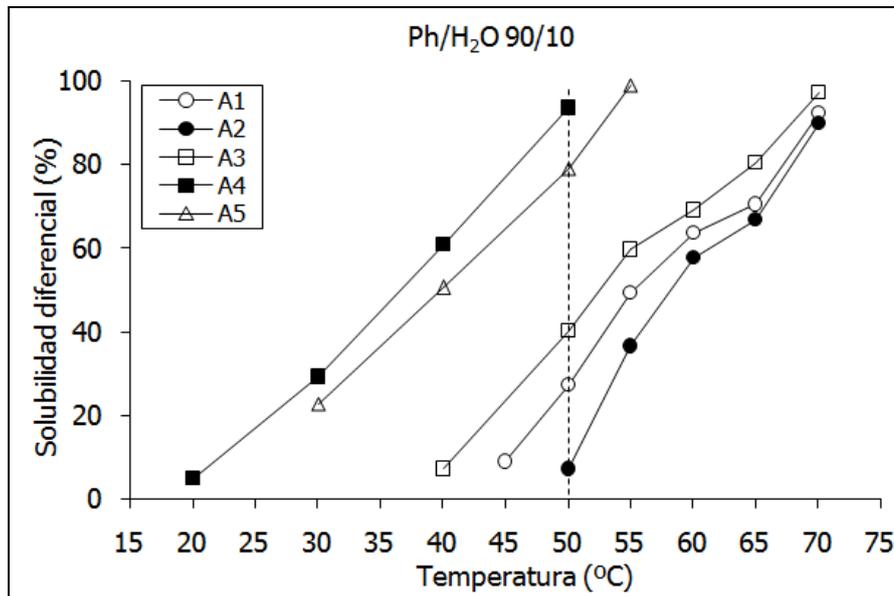


Fig. 5.4 Solubilidad diferencial (%) en función de la temperatura de ensayo para una mezcla Ph/H₂O 90/10 de los sustratos del grupo A

Los sustratos A4 y A5 forman un grupo que se disuelve a menores temperaturas de ensayo que el grupo formado por los sustratos A1, A2 y A3. Los sustratos A4 y A5 (bajo pilling y muy bajo pilling) obtienen la máxima separación a 50°C (14,5 unidades porcentuales). Esta separación es mayor que la conseguida con las anteriores mezclas de Ph/H₂O.

Los sustratos A1 y A2 presentan una diferencia máxima de 20,2 unidades porcentuales a 50°C. Esta diferencia es similar a la obtenida en la disolución Ph/H₂O 87,5/12,5 (20,1 unidades porcentuales a 60°C) y superior a la obtenida en la mezcla Ph/H₂O 85/15 (16,9 unidades porcentuales a 70°C). Remarcar que la temperatura de ensayo es en ambos casos inferior en la disolución Ph/H₂O 90/10.

Los sustratos A1 y A3 obtienen una diferencia máxima de 10,3 unidades porcentuales a 55°C. Esta diferencia es mayor en las disoluciones anteriores. Para la mezcla Ph/H₂O 85/15 se obtiene una diferencia máxima de 13,7 unidades porcentuales a 70°C. Para la mezcla Ph/H₂O 87,5/12,5 la diferencia máxima es de 13,1 unidades porcentuales a 60°C. Remarcar de nuevo que la temperatura de ensayo es en ambos casos inferior en la disolución Ph/H₂O 90/10.

A 50°C, se diferencian bien las 5 muestras. Si se aumenta la temperatura de ensayo, los sustratos A4 y A5 están totalmente disueltos y los sustratos A1, A2 y A3 van

disminuyendo la separación al aumentar la temperatura, de manera que no es posible una buena diferenciación entre ellas a las temperaturas más elevadas.

5.2.1.4 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 92,5/7,5

En la Tabla 5.9 se recogen los valores obtenidos para el ensayo de solubilidad diferencial en Ph/H₂O 92,5/7,5 a distintas temperaturas. En la Fig. 5.5 se encuentran representados estos valores.

Esta disolución es la que contiene mayor cantidad de fenol en la mezcla fenol/agua de las estudiadas.

Los sustratos A4 y A5 obtienen la máxima diferencia a 35°C (17 unidades porcentuales). Esta diferencia es mayor que la obtenida con todas las disoluciones anteriores.

Para los sustratos A1 y A2, se obtiene la máxima diferencia a 45°C (16,2 unidades porcentuales). Esta diferencia es mayor con la mezcla Ph/H₂O 90/10 a 50°C (20,2 unidades porcentuales)

Los sustratos A1 y A3 presentan una diferencia máxima de 15,2 unidades porcentuales a 40°C. Es la mayor diferencia obtenida incluyendo las obtenidas en las disoluciones anteriores.

Tabla 5.9 Solubilidad diferencial (%) en la disolución 92,5/7,5 Ph/H₂O

Temperatura de ensayo(°C)	Sustrato				
	A1	A2	A3	A4	A5
25	-	-	-	44,9	39,1
30	-	-	-	62,6	52,2
35	-	-	-	82,0	65,0
40	22,5	6,5	37,7	93,8	88,5
45	41,6	25,4	54,1	-	-
50	56,7	49,6	65,6	-	-
55	66,6	60,6	75,8	-	-

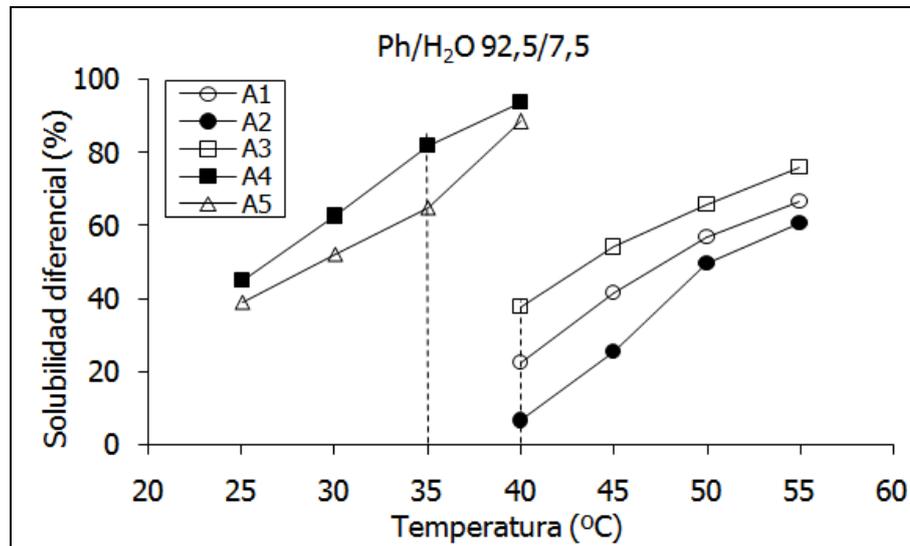


Fig. 5.5 Solubilidad diferencial (%) en función de la temperatura de ensayo para una mezcla Ph/H₂O 92,5/7,5 de los sustratos del grupo A

En la Fig. 5.5 se observan dos grupos de curvas. El grupo formado por los sustratos A4 y A5 se disuelve a menores temperaturas de ensayo que el grupo formado por los sustratos A1, A2 y A3.

No hay una temperatura de ensayo en la que se puedan diferenciar las 5 muestras conjuntamente, pero sí que se diferencian bien los sustratos de cada uno de los grupos entre sí. La mejor temperatura de ensayo para diferenciar los sustratos A4 y A5 es 35°C, y la mejor temperatura de ensayo para diferenciar los sustratos A1, A2 y A3 es 40°C. Aunque la diferencia también es muy buena a 45°C, el consumo energético para alcanzar la temperatura de ensayo es menor a 40°C.

Los sustratos solubilizan totalmente a temperaturas más bajas que con el resto de mezclas.

5.2.1.5 Comparación de los resultados obtenidos en las distintas mezclas estudiadas

De los resultados obtenidos con las cuatro disoluciones estudiadas, se observa que el sustrato que más se disuelve es el A4 (bajo pilling), y el que menos el A2 (alta tenacidad y bajo alargamiento). Ordenados del que más se disuelve al que menos se disuelve, los sustratos quedan del siguiente modo:

A4>A5>A3>A1>A2

Los sustratos forman dos grupos. Uno lo forman los sustratos A4 y A5 (bajo y muy bajo pilling) y el otro está formado por los sustratos restantes, A1, A2 y A3 (alta tenacidad y alto módulo, alta tenacidad y bajo alargamiento y alta tenacidad). El sustrato A1 se encuentra entre el A2 y el A3.

La separación máxima entre estos dos grupos de muestras se da en la disolución Ph/H₂O 92,5/7,5 a 40°C y es de 50,8 unidades porcentuales.

La diferencia porcentual máxima entre diferentes pares de muestras se recoge en la Tabla 5.10

Tabla 5.10 Diferencias máximas entre sustratos vecinos

Ph/H ₂ O (% en peso)	A1-A2		A3-A1		A4-A5		A5-A3*	
	T (°C)	ΔSD (u.p.) ⁺	T (°C)	ΔSD (u.p.)	T (°C)	ΔSD (u.p.)	T (°C)	ΔSD (u.p.)
85/15	70	16,9	70	13,7	70	4,6	60	45,5
87,5/12,5	60	20,1	60	13,1	50	12,9	60	33,7
90/10	50	20,2	55	10,3	50	14,5	40	43,3
92,5/7,5	45	16,2	40	15,2	45	17,0	40	50,8

*Diferencia entre los dos grupos de sustratos

⁺Unidades porcentuales

5.2.2 Solubilidad diferencial en fenol/agua de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

Se ha realizado el ensayo de solubilidad diferencial en sustratos de multifilamento de poliéster del mismo título obtenidos por diferentes procesos para un mismo uso final (grupo B).

Los resultados obtenidos en la mezcla Ph/H₂O 90/10 se observan en la Tabla 5.11 y se han representado en la Fig. 5.6 el grupo de sustratos del mismo título de diferentes procesos y en la Fig. 5.7 el grupo de sustratos de título diferente procesados de la misma manera.

Tabla 5.11 Solubilidad diferencial (%) en la disolución 90/10 Ph/H₂O

Temperatura de ensayo(°C)	Sustrato				
	B1	B2	B3	B4	B5
35	13,1	23,2	5,9	8,7	8,7
40	32,6	41,7	13,0	25,0	19,8
45	39,2	49,3	21,0	34,4	28,7
50	57,3	62,6	38,5	51,0	48,9
55	67,0	69,5	48,3	64,2	56,6

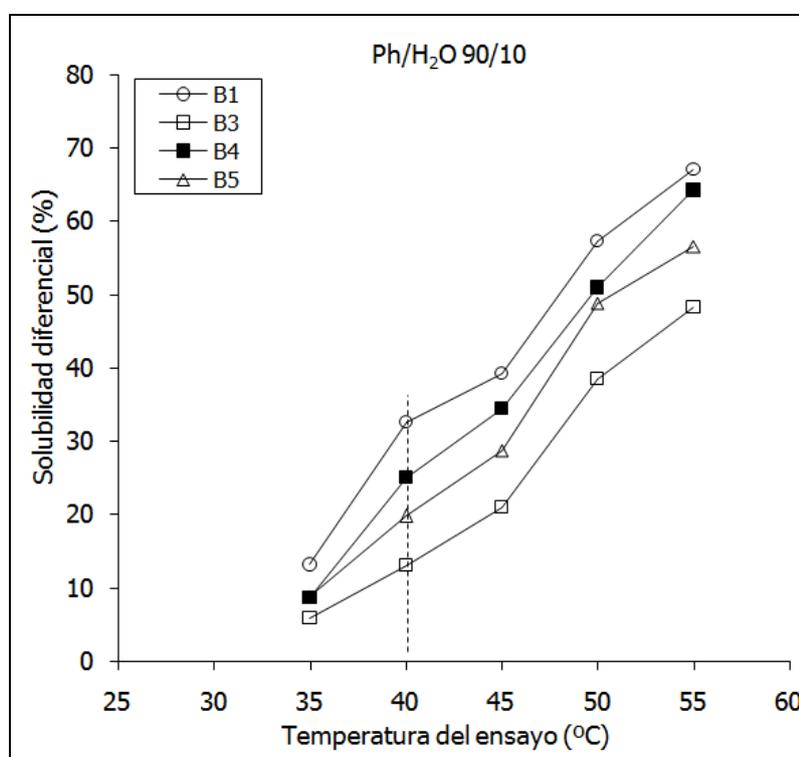


Fig. 5.6 Variación de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con la temperatura de ensayo de los sustratos de hilo de poliéster del mismo título 74dtex/24filamentos, obtenidos por diferentes procesos

En la Fig. 5.6 se observa que, excepto en el caso de los sustratos B4, hilo LOY procesado convencionalmente (sistema antiguo, estirado post-hilatura), y B5, hilo POY estirado convencionalmente, a 35°C, se consigue una diferencia de solubilidad diferencial entre los

sustratos de este grupo B a todas las temperaturas de ensayo. La diferenciación de la respuesta de la estructura fina a esta técnica es buena, por lo que se recomienda la realización del ensayo a 40°C, debido al menor consumo energético que supone trabajar a esta temperatura.

El sustrato más soluble en la mezcla Ph/H₂O 90/10 es el sustrato B1, proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min, y el menos soluble el sustrato B3, hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser. Entre los dos se encuentran también los sustratos B4 y B5, siendo el sustrato B4 más soluble que el sustrato B5. Los cuatros sustratos comparados son del mismo título 74/24 (dtex/nº de filamentos).

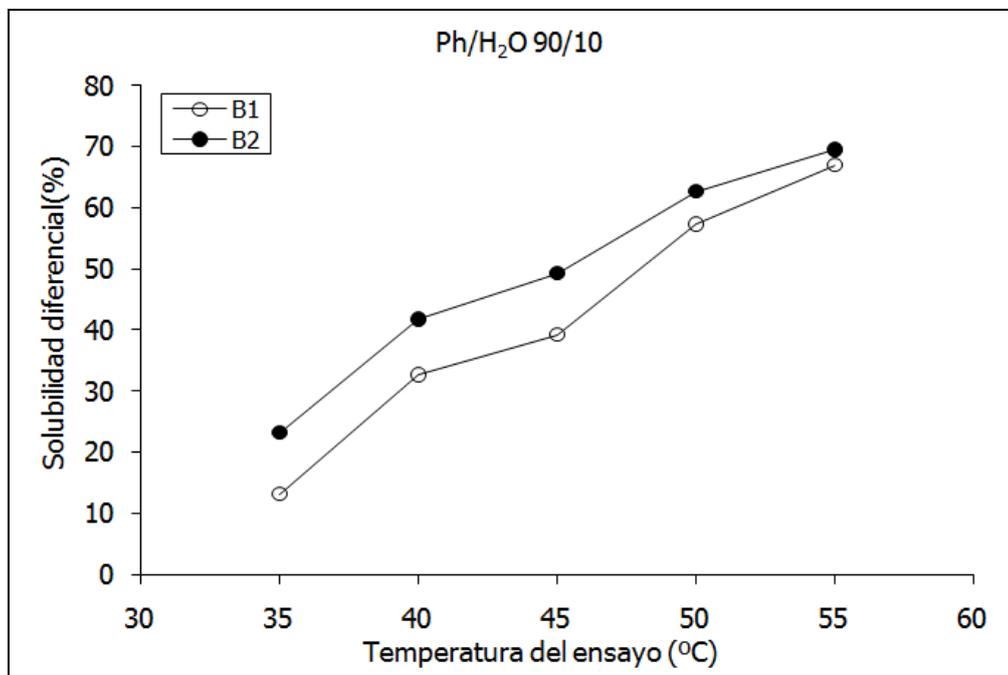


Fig. 5.7 Variación de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con la temperatura de ensayo de los sustratos de hilo de poliéster del distinto título, obtenidos por el mismo proceso

En la Fig. 5.7 se observa que el sustrato B2 de título 50/24 (dtex/nº de filamentos) es más soluble que el sustrato B1 de título 74/24 (dtex/nº de filamentos) para todas las temperaturas de ensayo estudiadas. Se produce la máxima separación (10,1 unidades porcentuales) a 35°C

Ordenados del que más se disuelve al que menos se disuelve, los sustratos quedan del siguiente modo:

$$B2 > B1 > B4 > B5 > B3$$

A 35°C se podrían diferenciar suficientemente los sustratos B1 y B2, aunque si se realiza el ensayo a 40°C, entonces se podrían diferenciar los 5 sustratos del grupo B.

5.2.3 Solubilidad diferencial en fenol/agua de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

Los ensayos se realizan con los hilos de trama de un tejido que ha sido termofijado a diferentes temperaturas: 160°C (C1), 170°C (C2), 180°C (C3), 190°C (C4), 200°C (C5), 210°C (C6) y 220°C (C7).

Se ha realizado el ensayo de la solubilidad diferencial para distintas mezclas Ph/H₂O (85/15, 90/10 y 95/5) y a distintas temperaturas de ensayo.

5.2.3.1 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 85/15

Para la mezcla 85/15 de Ph/H₂O se obtienen los valores de solubilidad diferencial indicados en la Tabla 5.12. Estos valores se representan en la Fig. 5.8

Tabla 5.12. Solubilidad diferencial del poliéster original y termofijados en mezcla fenol/agua de composición 85/15 (Grupo C)

Temperatura de ensayo (°C)	Sustrato							
	Original C0	160°C C1	170°C C2	180°C C3	190°C C4	200°C C5	210°C C6	220°C C7
70	6,6	4,6	3,6	2,1	-	-	-	-
75	35,2	29,3	18,9	10,2	1,2	-	-	-
80	52,9	50,6	47,8	24,0	3,8	-	-	-

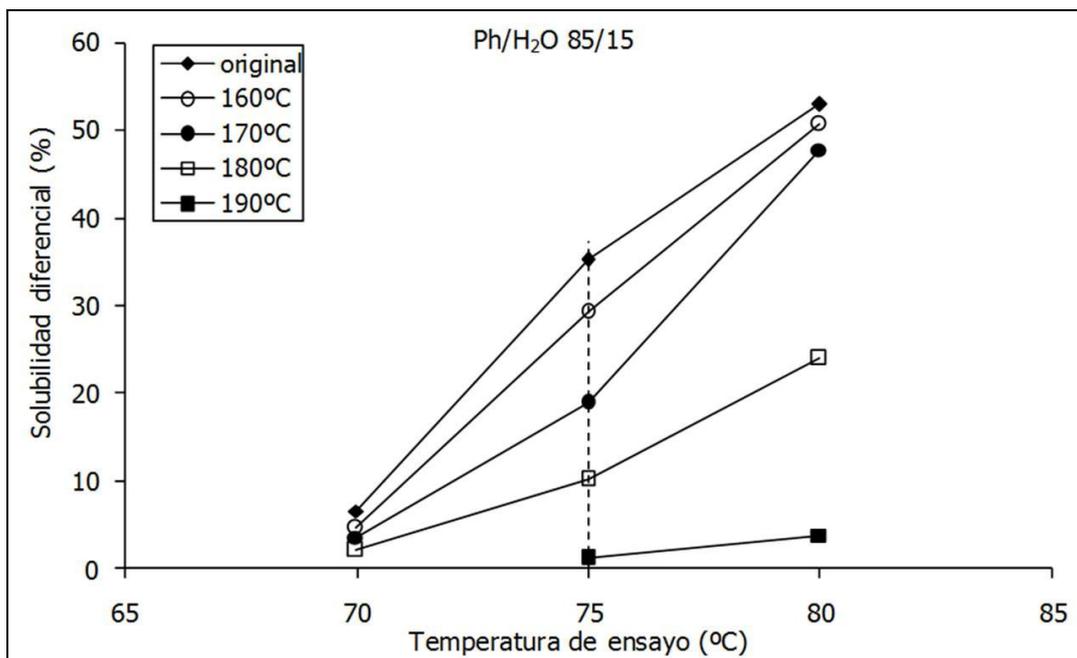


Fig. 5.8 Solubilidad diferencial en (Ph/H₂O) 85/15 a distintas temperaturas de ensayo para los sustratos del grupo C (trama de tejido termofijado)

Tal como se observa en la Fig. 5.8, la mezcla Ph/H₂O 85/15 no consigue solubilizar totalmente los sustratos C0, C1, C2, C3 y C4 entre 70°C y 80°C. Los sustratos termofijados a temperaturas más elevadas (C5, C6 y C7) no son solubles en este intervalo de temperaturas. Por motivos de seguridad no es aconsejable realizar el ensayo de solubilidad diferencial con estos reactivos a temperaturas superiores a 80°C.

Los sustratos C0, C1, C2 y C3 no se diferencian lo suficiente cuando el ensayo se realiza a 70°C. Además, a esta temperatura el sustrato C4 tampoco se disuelve. Sin embargo, cuando el ensayo se realiza a 75°C, se consigue una buena diferenciación entre los sustratos C0, C1, C2, C3 y C4, aunque los niveles de solubilidad conseguidos no son demasiado elevados. Entre C0 y C1 se obtienen una diferencia de 5,9 unidades

porcentuales, de 10,4 unidades porcentuales entre C1 y C2, de 8,7 unidades porcentuales entre C2 y C3 y entre C3 y C4 la diferencia es de 9,0 unidades porcentuales.

A una temperatura de ensayo de 80°C sólo se consigue una buena diferenciación entre los sustratos C3 y C4 (20,2 unidades porcentuales). Esta diferenciación es mejor que la

obtenida en el ensayo a 75°C (9 unidades porcentuales). Para los sustratos C0, C1 y C2 se consiguen niveles de solubilidad de alrededor del 50%, aunque los valores son demasiado cercanos para considerar que se consigue una buena diferenciación.

En la Fig. 5.9 se ha representado la variación de la solubilidad diferencial de los sustratos C1, C2, C3 y C4, con la temperatura de termofijado, a diferentes temperaturas de ensayo.

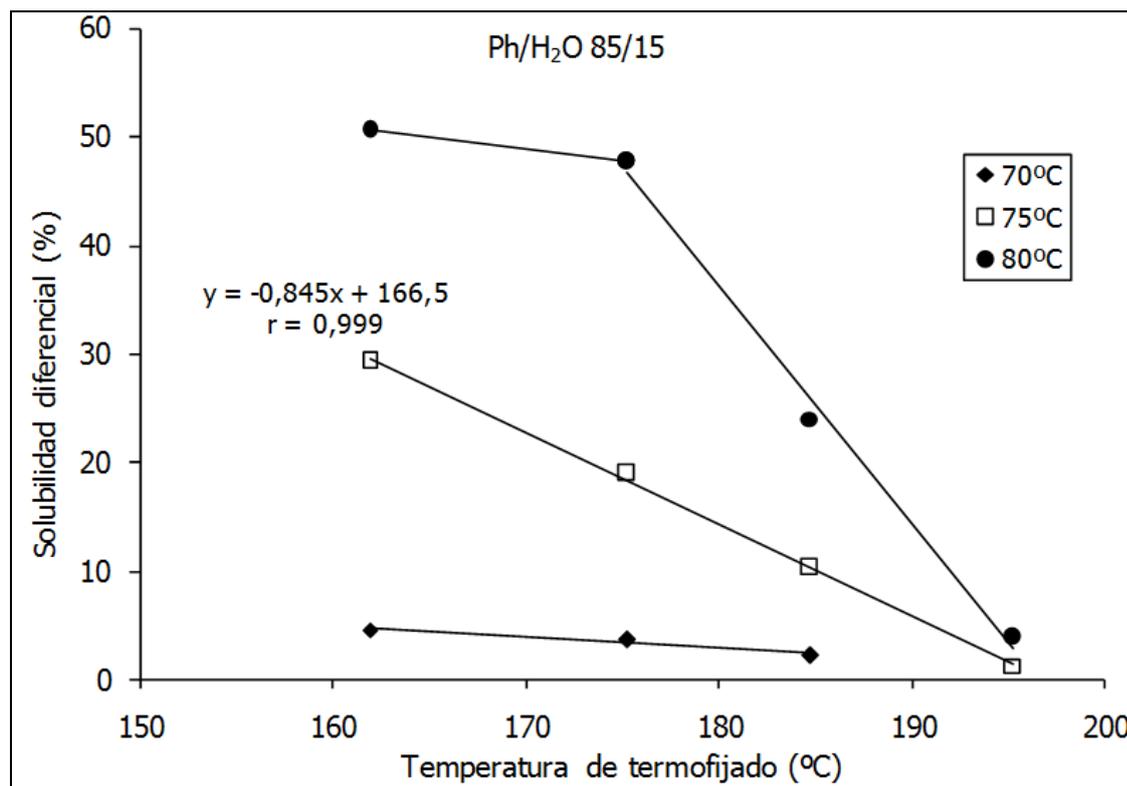


Fig. 5.9. Variación de la solubilidad diferencial de los sustratos C1, C2, C3 y C4 con la temperatura de termofijado, a diferentes temperaturas de ensayo

Para las 3 temperaturas de ensayo estudiadas, se observa que cuanto mayor es la temperatura de termofijado, menos se disuelven los sustratos, menor es la solubilidad diferencial obtenida. En el ensayo realizado a 70°C la linealidad es buena para los sustratos C1, C2 y C3, pero la diferenciación no es suficiente. En el ensayo realizado a 75°C con la mezcla Ph/H₂O 85/15 se obtiene una muy buena linealidad de pendiente negativa para los 4 sustratos representados (C1, C2, C3 y C4). En el ensayo realizado a 80°C la linealidad es buena para los sustratos C2, C3 y C4, obteniéndose una mejor diferenciación que con el ensayo realizado a 75°C.

La mezcla disolvente/no disolvente fenol /agua (85/15) es adecuada para estudiar las diferencias estructura fina en los sustratos anteriormente mencionados, ya que puede diferenciarlos.

5.2.3.2 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10

Para la mezcla 90/10 de Ph/H₂O se obtienen los valores de solubilidad diferencial indicados en la Tabla 5.13. Estos valores se representan en la Fig. 5.10.

Tabla 5.13 Solubilidad diferencial (%) de poliéster termofijado a distintas temperaturas en Ph/H₂O 90/10

Temperatura ensayo (°C)	Sustrato							
	Original C0	160°C C1	170°C C2	180°C C3	190°C C4	200°C C5	210°C C6	220°C C7
50	10,5	4,4	3,2	0	-	-	-	-
55	27,9	21,3	17,8	4,2	-	-	-	-
60	50,0	48,6	45,1	26,8	0	-	-	-
65	64,9	61,8	59,9	56,5	36,9	0	-	-
70	87,0	86,3	86,6	74,8	72,3	-	-	-
75	-	-	-	99,3	99,6	28,4	-	-
80	-	-	-	-	-	75,6	1,3	1,7

Se observa que el sustrato original y los termofijados a 160, 170 y 180°C tienen su mejor diferenciación en el ensayo realizado a 55°C. El ensayo a 60°C permite una buena diferenciación entre los sustratos termofijados entre 160 y 190°C. A 70°C de ensayo, se diferencian bien los sustratos termofijados a 190 y 200°C.

En esta mezcla Ph/H₂O 90/10, se llegan a solubilizar completamente los sustratos termofijados hasta 190°C. Esta solubilización tiene lugar a una temperatura de ensayo de 75°C, llegando a alcanzar a 70°C una disolución del 70% de la fibra en el caso de los

sustratos termofijados a 180°C y 190°C en donde las solubilidades que resultan son de 72,3 y 74,8%. En el sustrato original y en los termofijados a 160 y 170°C se aprecia una disolución superior al 80%.

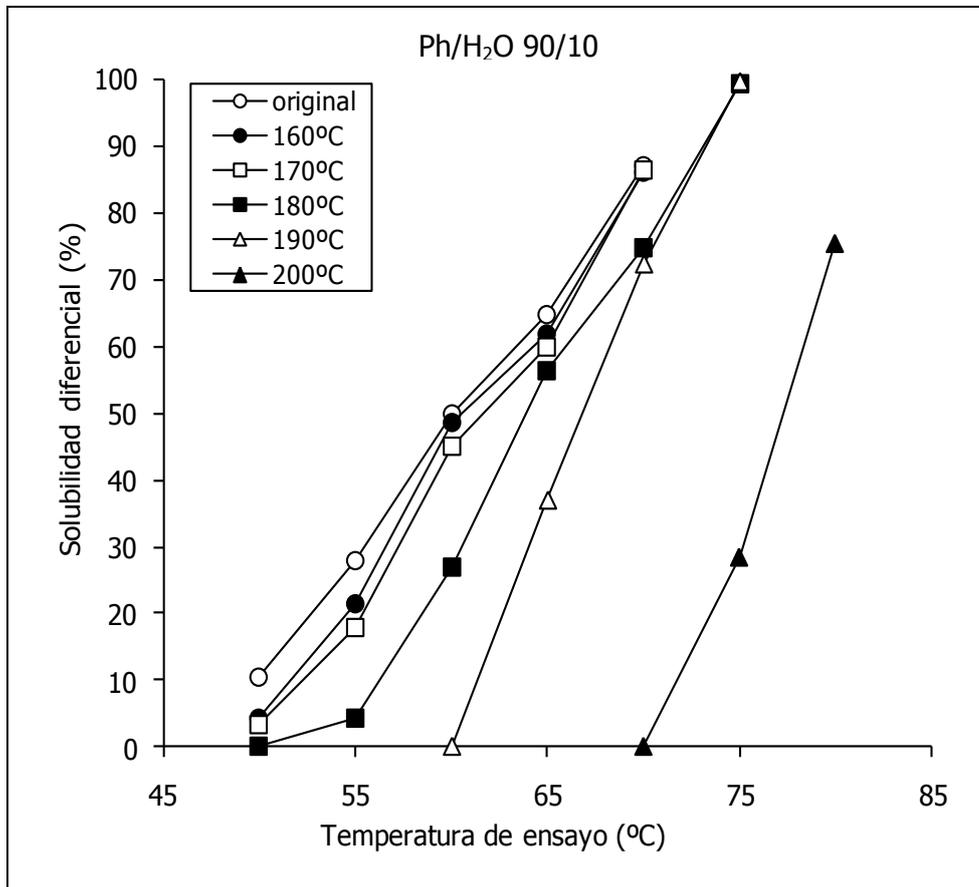


Fig. 5.10 Variación de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con la temperatura de ensayo de los sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

En la Fig. 5.10 se aprecia que el sustrato original, a 60°C se disuelve un 50%. Con la disolución 85/15 Ph/H₂O para conseguir esta misma disolución se tenía que realizar el ensayo a 80°C. Se observa también que la mayor separación se encuentra entre las curvas de los sustratos termofijados a 190 y 200°C, siendo la diferencia de 72 unidades porcentuales a 70°C y de 71,5 a 75°C, lo que nos indica que el sustrato termofijado a 200°C ha sufrido una variación brusca en su estructura fina. Las curvas de solubilidad más próximas son la del sustrato original y las de los termofijados a 160 y 170°C.

El sustrato termofijado a 210°C, no se disuelve a la temperatura máxima recomendada para este ensayo (80°C). Este fenómeno ya es un buen parámetro para diferenciarlo de los otros sustratos.

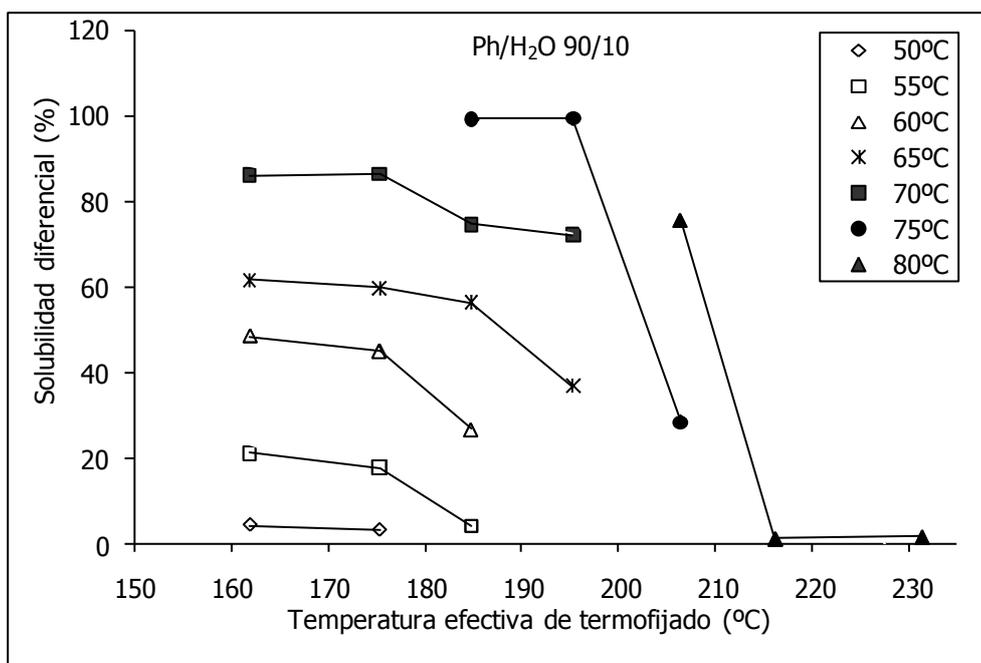


Fig. 5.11 Variación de la solubilidad diferencial con la temperatura efectiva de termofijado (PEP) a diferentes temperaturas de ensayo

En la Fig. 5.11 se observa que para todas las temperaturas de ensayo estudiadas, a medida que aumenta la temperatura de termofijado, disminuye la solubilidad diferencial. Esta diferencia en la solubilidad diferencial es muy pequeña, si comparamos el sustrato termofijado a 160°C con el termofijado a 170°C, para las temperaturas de ensayo estudiadas. Si comparamos el sustrato termofijado a 170°C con el termofijado a 180°C, esta diferencia aumenta. Cuanto mayor es la temperatura de termofijado de los pares de sustratos comparados, mayor es la diferencia de solubilidad diferencial.

5.2.3.3 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 95/5

Para la mezcla 95/5 de Ph/H₂O se obtienen los valores de solubilidad diferencial indicados en la Tabla 5.14. Estos valores se representan en la Fig. 5.12

Tabla 5.14 Solubilidad diferencial (%) de poliéster termofijado a distintas temperaturas en Ph/H₂O 95/5

Temp. ensayo (°C)	Sustrato							
	original	160°C	170°	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C
35	25,0	17,2	5,3	0,9	-	-	-	-
40	44,1	43,8	44,4	15,6	2,1	-	-	-
45	56,6	57,3	59,7	58,2	1,9	-	-	-
50	-	-	-	-	52,0	-	-	-
55	-	-	-	-	74,4	-	-	-
57,5	-	-	-	-	-	2,5	-	-
60	-	-	-	-	-	26,6	-	-
65	-	-	-	-	-	99,2	-	-
70	-	-	-	-	-	-	3,1	-
75	-	-	-	-	-	-	54	3,2
80	-	-	-	-	-	-	98,5	2,3

En la Tabla 5.14 se observa que el sustrato termofijado a 190°C consigue una solubilidad diferencial del 52% a 50°C. Con la mezcla de 85/15 Ph/H₂O no se podía conseguir un valor de este orden ni a 80°C, máxima temperatura recomendada para este ensayo por motivos de seguridad. Con la mezcla 90/10 se necesitaba una temperatura de ensayo de entre 65 y 70°C para conseguir valores del 50% en la solubilidad diferencial.

Los sustratos termofijados a 200°C solubilizan totalmente a 65°C y los sustratos termofijados a 210°C solubilizan totalmente a 80°C. Los sustratos termofijados a 220°C apenas solubilizan (2,3 %) a la máxima temperatura recomendada para el ensayo (80°C). Esto nos sirve para diferenciarlo del sustrato termofijado a 210°C.

Con la mezcla 90/10 Ph/H₂O los sustratos termofijados a 180°C y a 190°C solubilizaban totalmente a 75°C, y los sustratos termofijados a 210°C y a 220°C apenas solubilizaban a 80°C

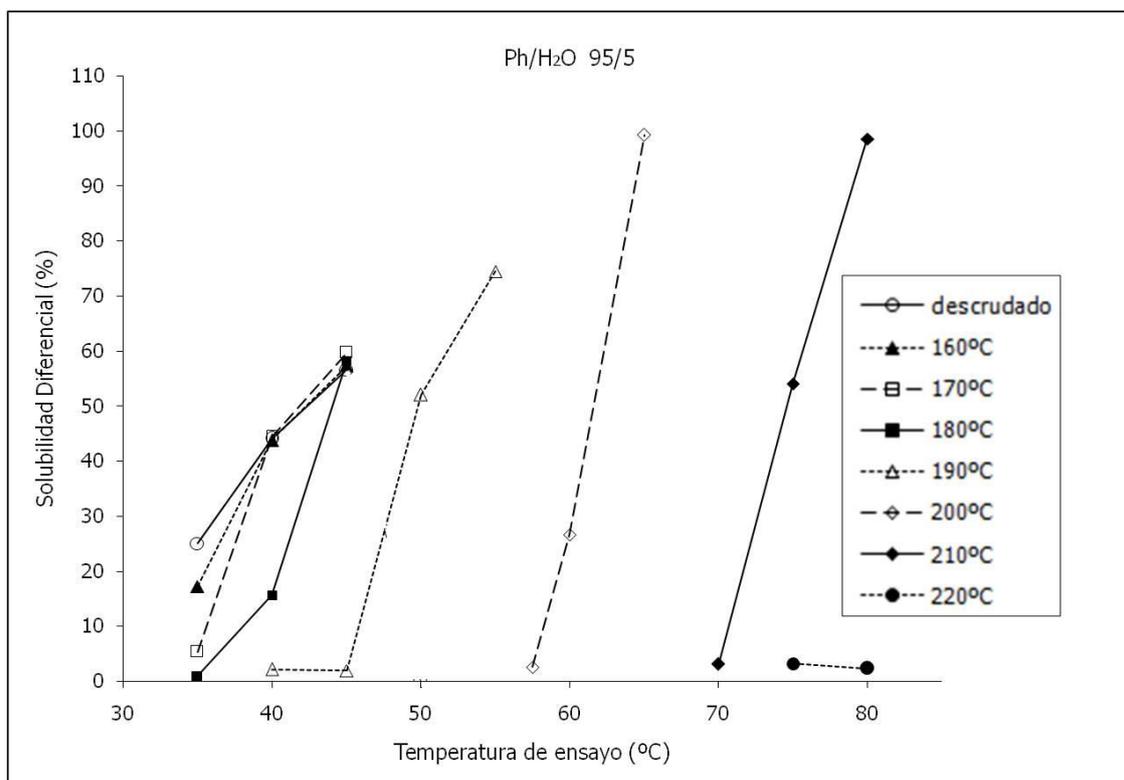


Fig. 5.12 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 95/5 en función de la temperatura de ensayo para las muestras del grupo C

En la Fig. 5.12 se observa que el ensayo realizado a 45°C sólo diferencia el sustrato C4, termofijado a 190°C del resto, puesto que es el único que apenas se disuelve. Los otros 4 sustratos obtienen valores de la solubilidad diferencial demasiado próximos.

Con el ensayo realizado a 40°C, se diferencian claramente los sustratos C3, termofijado a 180°C, y C4, mientras que los otros tres sustratos obtienen valores de solubilidad diferencial muy similares.

Si se realiza el ensayo a 35°C, se obtienen valores distintos para los sustratos C0, C1, C2 y C3, aunque los valores de solubilidad diferencial para estos dos últimos sustratos, no se diferencian lo suficiente.

Para un mismo sustrato la solubilidad diferencial aumenta a medida que aumenta la temperatura de ensayo.

La mejor opción sería utilizar el ensayo a 35°C para diferenciar C0, C1 y C2, y el ensayo a 40°C, para diferenciar C2, C3 y C4

No es posible diferenciar con un solo ensayo todas las muestras. Por otro lado también se observa que para un mismo sustrato, la solubilidad diferencial aumenta mucho al aumentar la temperatura de ensayo. El mayor aumento se aprecia en el sustrato termofijado a 200°C. Si se realiza el ensayo a 60°C o a 65°C la diferencia obtenida es de 72,6 unidades porcentuales en la solubilidad diferencial. No se obtenían diferencias tan elevadas con las mezclas Ph/H₂O 85/15 y 90/10.

5.2.3.4 Comparación de los resultados obtenidos en las distintas mezclas estudiadas

En este apartado se analiza la variación de la solubilidad diferencial de cada sustrato del grupo C, en función de la mezcla Ph/H₂O utilizada en el ensayo (85/15, 90/10 y 95/5). Las gráficas correspondientes se muestran en las Fig. 5.13, Fig. 5.14, Fig. 5.15, Fig. 5.16, Fig. 5.17, Fig. 5.18, Fig. 5.19 y Fig. 5.20

En todos los casos se observa que cuanto mayor es la concentración de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente, menor es la temperatura a la que es preciso realizar el ensayo para conseguir la solubilidad de los sustratos.

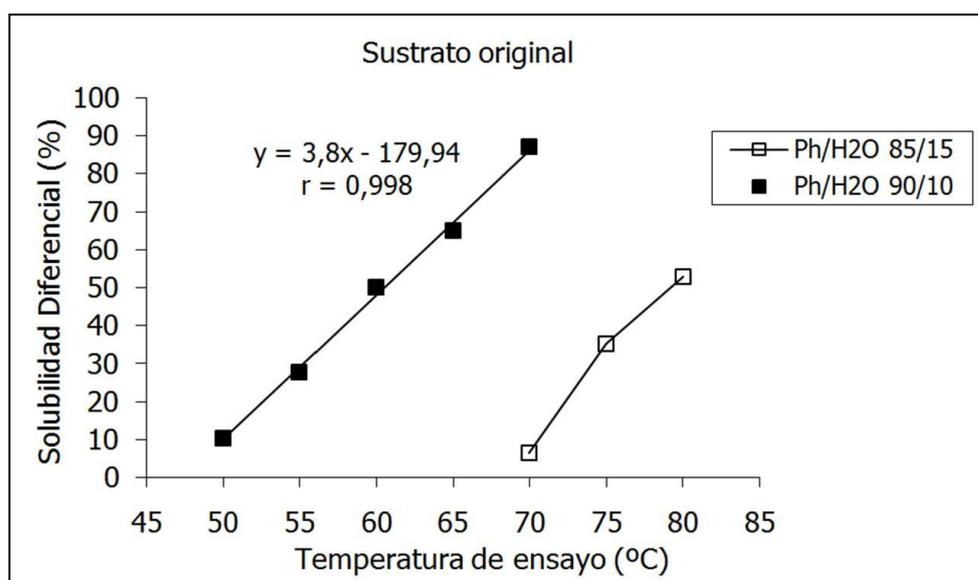


Fig. 5.13 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato original del grupo C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

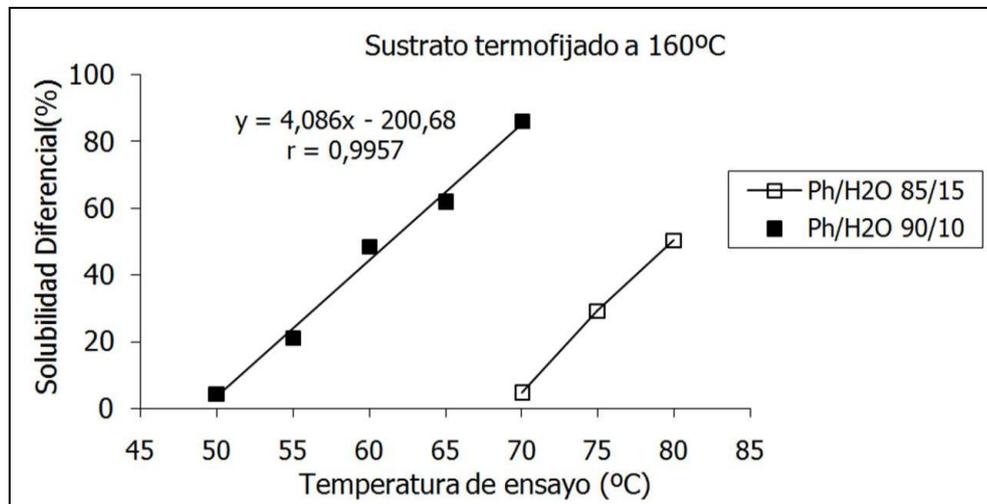


Fig. 5.14 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 160°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

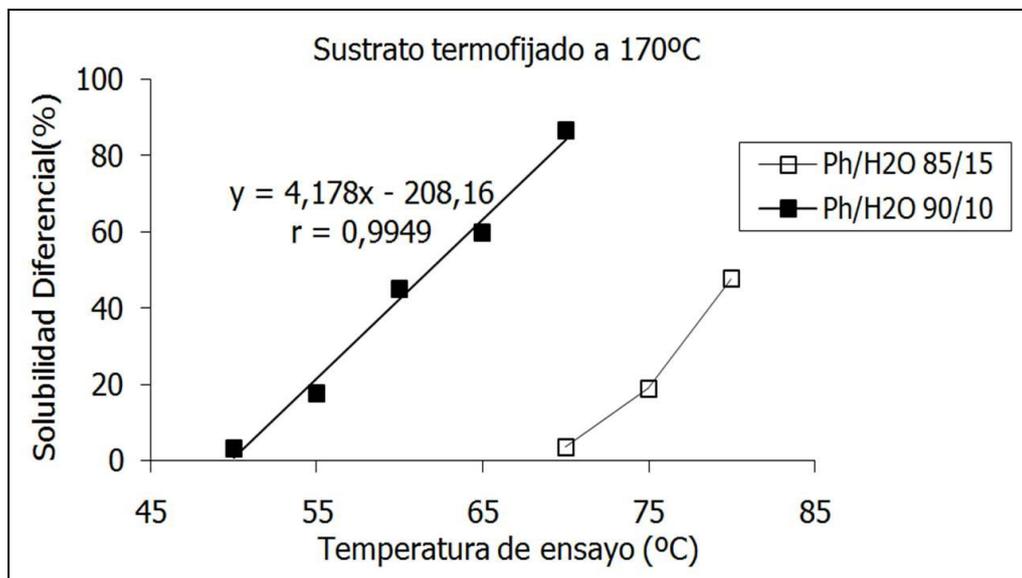


Fig. 5.15 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 170°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

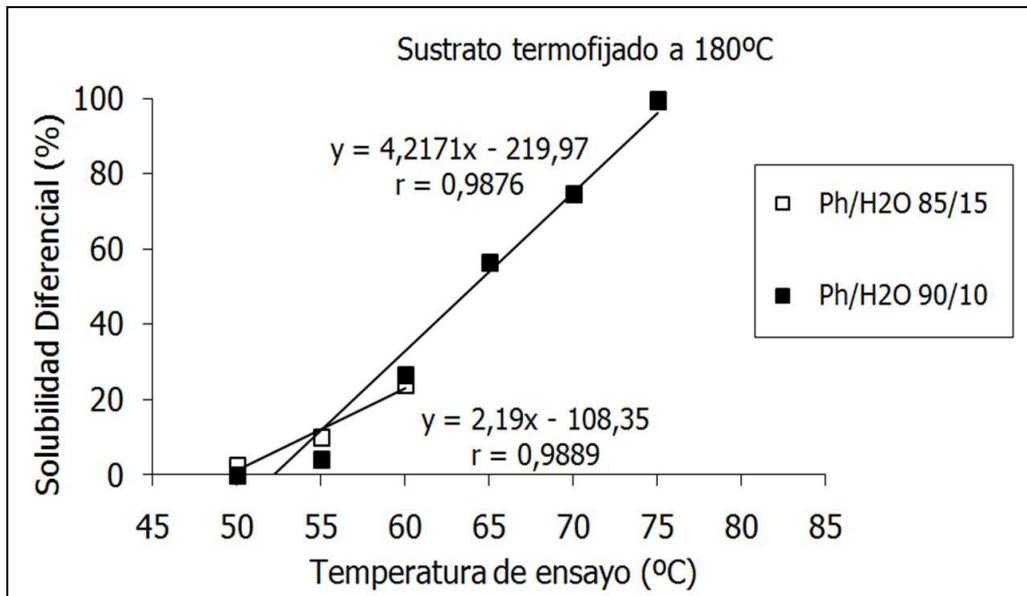


Fig. 5.16 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 180°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

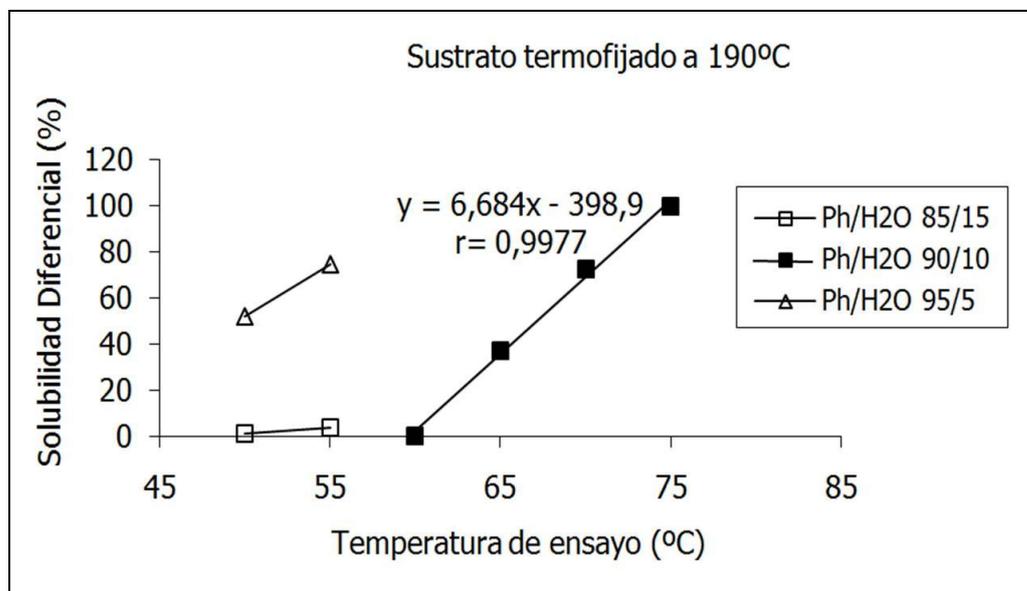


Fig. 5.17 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 190°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

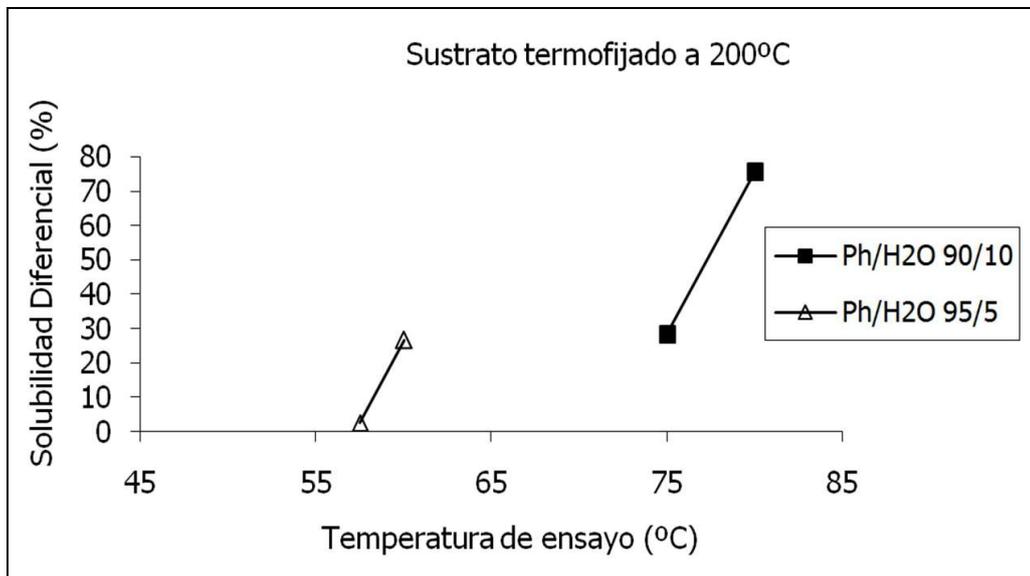


Fig. 5.18 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 200°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

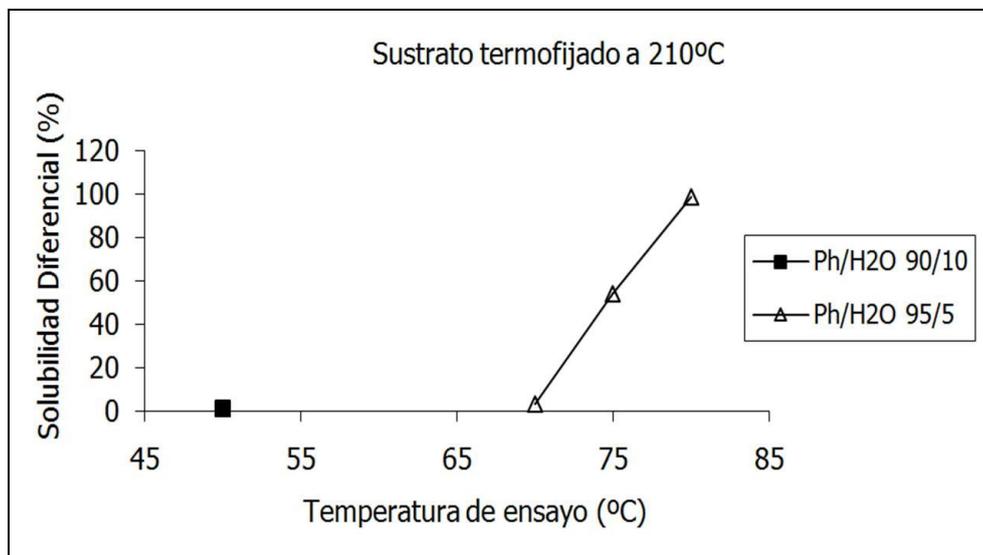


Fig. 5.19 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 210°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

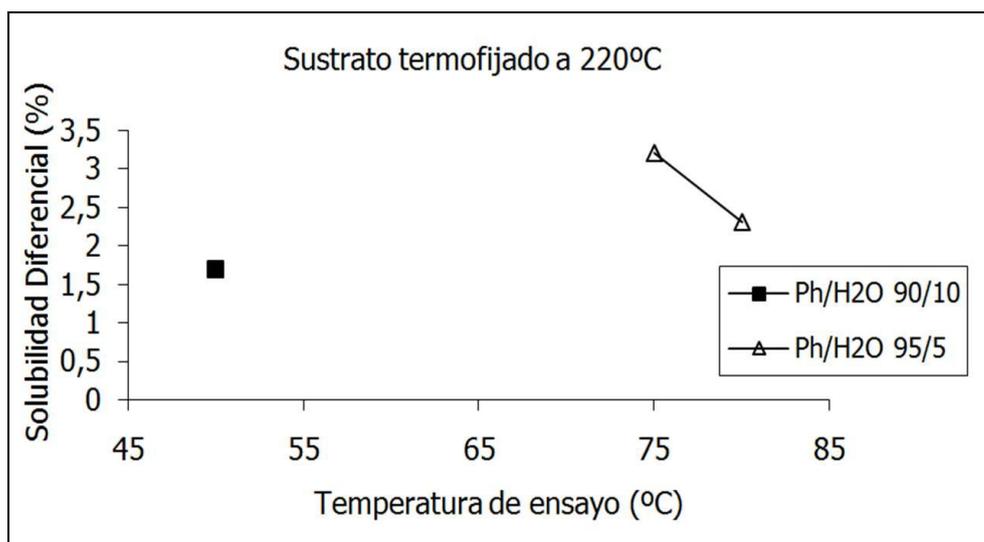


Fig. 5.20 Comparación de la solubilidad diferencial del sustrato termofijado a 220°C en las diferentes mezclas fenol/agua ensayadas

5.3 TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD DE LOS SUSTRATOS EN LAS DIFERENTES MEZCLAS ESTUDIADAS

La temperatura de media solubilidad ($T_{S/2}$) es la temperatura a la que teóricamente se disolvería el 50% de la materia¹ en el ensayo de solubilidad diferencial. Este parámetro resulta útil para comparar distintas disoluciones entre sí, en el caso de que no exista una única temperatura de ensayo en la que todos los sustratos estudiados presenten solubilidad en la mezcla disolvente/no disolvente utilizada.

A continuación se estudia la temperatura de media solubilidad para los distintos grupos de sustratos.

En el punto 5.4 se comparará este parámetro, obtenido en los ensayos de solubilidad diferencial en fenol/agua a distintas concentraciones, con la temperatura de media solubilidad obtenida en mezclas utilizadas anteriormente de fenol/tetracloroetano^{2,3}

También se comparará en el apartado 5.9 la temperatura de media solubilidad con la cristalinidad y la orientación, obtenidos por otras técnicas, que ofrecen información sobre la estructura de los sustratos.

5.3.1 Temperatura de media solubilidad de sustratos de la misma productora para diversos usos finales

Se ha calculado la temperatura de media solubilidad para las distintas concentraciones de Ph/H₂O estudiadas. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 5.15 y se han representado en la Fig. 5.21

Tabla 5.15 Temperatura de media solubilidad para las diferentes disoluciones de Ph/H₂O

Sustratos	T _{s/2} (°C)			
	85/15 Ph/H ₂ O	87,5/12,5 Ph/H ₂ O	90/10 Ph/H ₂ O	92,5/7,5 Ph/H ₂ O
A1	73,7	62,1	55,2	47,8
A2	76,5	67,3	58,2	50,2
A3	59,5	47,4	36,6	26,5
A4	69,7	58,5	52,5	43,6
A5	58,5	49,8	39,8	29,2

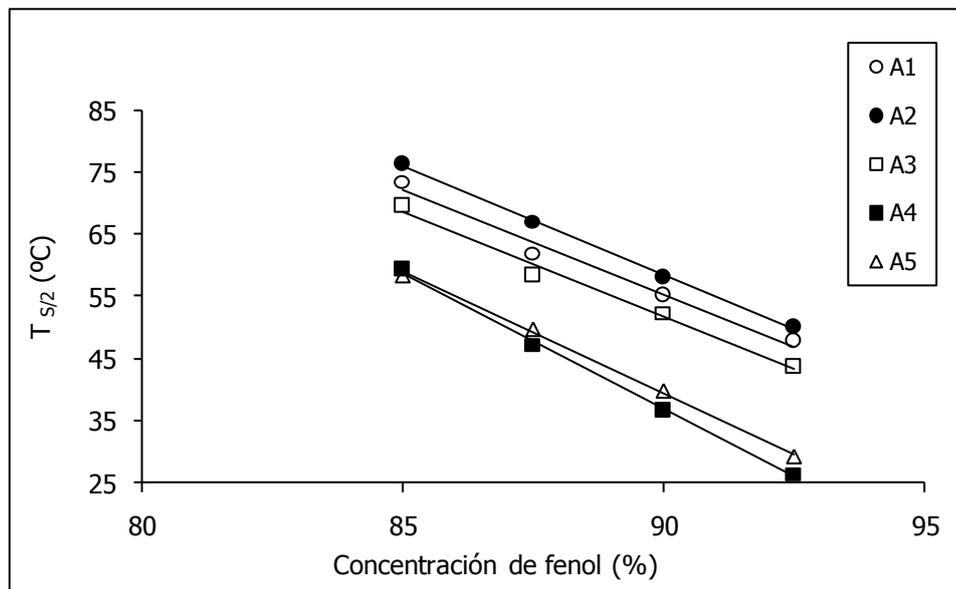


Fig. 5.21 Variación de la temperatura de media solubilidad con la concentración de fenol

En la Fig. 5.21 se observa que para un mismo sustrato, la temperatura de media solubilidad disminuye al aumentar la concentración de fenol utilizada en el ensayo de solubilidad diferencial. Se necesita menos temperatura para disolver el 50% del sustrato, lo que supone un menor aporte energético al realizar el ensayo. Esto se cumple para todos los sustratos estudiados.

La temperatura de media solubilidad y la concentración de fenol presentan relaciones lineales con muy buenos coeficientes de correlación. Las ecuaciones que se obtienen para los distintos sustratos son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \text{A1: } T_{S/2} (\text{°C}) &= -3,384 [\text{Ph}] + 360,03 & r &= 0,992 \\
 \text{A2: } T_{S/2} (\text{°C}) &= -3,520 [\text{Ph}] + 375,45 & r &= 0,999 \\
 \text{A3: } T_{S/2} (\text{°C}) &= -3,372 [\text{Ph}] + 355,34 & r &= 0,994 \\
 \text{A4: } T_{S/2} (\text{°C}) &= -3,916 [\text{Ph}] + 391,87 & r &= 0,999 \\
 \text{A5: } T_{S/2} (\text{°C}) &= -3,384 [\text{Ph}] + 360,03 & r &= 0,999
 \end{aligned}$$

5.3.2 Temperatura de media solubilidad de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

Los valores obtenidos de la temperatura de media solubilidad en la mezcla Ph/H₂O 90/10 para este grupo de sustratos (grupo B), se muestran en la Tabla 5.16 y se representan en las Fig. 5.23 y Fig. 5.22

Tabla 5.16 Temperatura de media solubilidad de todos los sustratos en la mezcla Ph/H₂O 90/10

Sustrato	T _{S/2} (°C)
B1	48,0
B2	45,3
B3	55,9
B4	49,7
B5	50,7

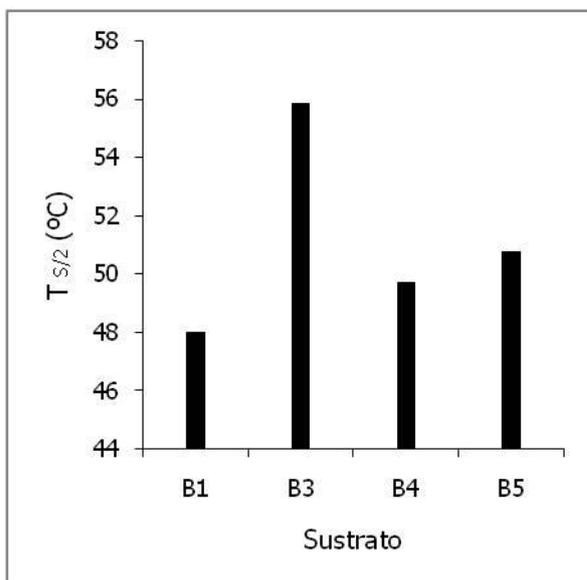


Fig. 5.23 Variación de la temperatura de media solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con los sustratos de hilo de poliéster del mismo título, obtenidos por diferentes procesos

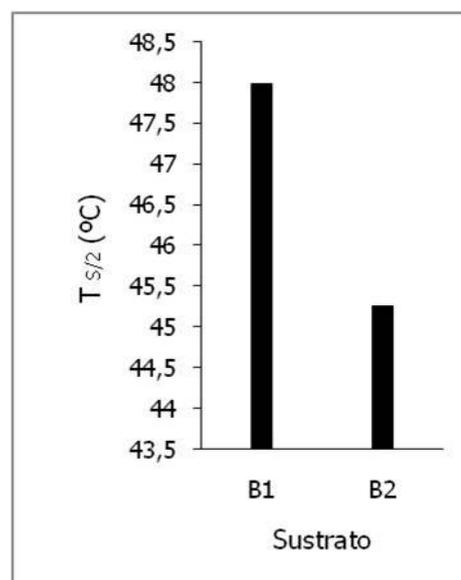


Fig. 5.22 Variación de la temperatura de media solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con los sustratos de hilo de poliéster del distinto título, obtenidos por el mismo proceso

En la Fig. 5.23 se observa que el sustrato B3, hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser de 74 dtex/24 filamentos, es el que tiene una mayor temperatura de media solubilidad, de todos los sustratos del grupo B. Es por tanto el menos soluble, puesto que es el que necesita mayor temperatura para conseguir la disolución del 50% del sustrato. Si se comparan sólo los sustratos de distinto título (Fig. 5.22), se observa que el sustrato B2, proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min de 50 dtex/24 filamentos, es más soluble que el sustrato B1 de 74 dtex/24 filamentos, fabricado por el mismo proceso.

5.3.3 Temperatura de media solubilidad de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

Para el ensayo de solubilidad diferencial fenol/agua 85/15, no es posible obtener la temperatura de media solubilidad, ya que ninguno de los sustratos estudiados (grupo C) llega a alcanzar el 50% de solubilidad. Para poder comparar resultados, se han calculado

las temperaturas a las que teóricamente el sustrato se disuelve el 20% (T_{20}) y el 40% (T_{40}). Los resultados se muestran en la Tabla 5.17

Tabla 5.17 Temperatura del 20% y 40% de solubilidad de los sustratos ensayados en la mezcla fenol/agua 85/15

Sustrato	T_{20} (°C)	T_{40} (°C)
Original	72,3	76,4
160°C	73,1	77,5
170°C	75,2	78,7
180°C	78,6	-

Para el ensayo de solubilidad diferencial en fenol/agua 90/10 se puede determinar la temperatura de media solubilidad para todos los sustratos excepto los termofijados a 210°C y 220°C. En la Tabla 5.18 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.18 Temperatura de media solubilidad de los sustratos ensayados en la mezcla fenol/agua 90/10

Sustrato	$T_{S/2}$ (°C)
Original	60,0
160°C	60,5
170°C	61,7
180°C	63,9
190°C	66,9
200°C	77,3

Se ha determinado la temperatura de media solubilidad para los sustratos termofijados a 210°C en el ensayo de solubilidad diferencial en fenol/agua 95/5. Los resultados se muestran en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19 Temperatura de media solubilidad de los sustratos ensayado en Ph/H₂O 95/5

Sustrato	T _{S/2} (°C)
190°C	47,3
200°C	59,5
210°C	71,7

Para el sustrato termofijado a 220°C no se puede calcular la T_{S/2} en Ph/H₂O 95/5.

En la Tabla 5.17 se observa que para la mezcla Ph/H₂O 85/15, cuanto mayor es el tratamiento térmico aplicado (mayor temperatura de termofijado) mayores son la T₂₀ y la T₄₀

Lo mismo ocurre con la temperatura de media solubilidad (T_{S/2}) para las mezclas de composición 90/10 (Tabla 5.20) y 95/5 (Tabla 5.21).

5.4 COMPARACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL Y LA TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD EN Ph/H₂O CON LAS OBTENIDAS EN Ph/TCE

En este punto se comparan los resultados obtenidos de solubilidad diferencial y de temperaturas de media solubilidad con las mezclas fenol/agua (Ph/H₂O) en los tres grupos de sustratos, con los obtenidos en trabajos anteriores con fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) 5/95^{2,3}

5.4.1 Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de la misma productora para diversos usos finales

El ensayo de solubilidad diferencial en fenol/tetracloroetano 5/95 se realizó con estos sustratos (grupo A) en un trabajo anterior² y se obtuvieron los resultados recogidos en la Tabla 5.22 y representados en la Fig. 5.24

Tabla 5.22 Solubilidad diferencial (%) en Ph/TCE 5/95

Temperatura de ensayo (°C)	Sustrato				
	A1	A2	A3	A4	A5
30	-	-	-	16,7	-
35	-	-	-	34,0	-
37,5	-	-	-	55,6	-
40	-	-	8,6	92,7	15,5
45	-	-	18,4	-	73,6
50	5,9	-	33,9	-	96,7
60	31,4	-	63,9	-	-
65	-	4,4	-	-	-
70	63,3	24,8	-	-	-
75	69,8	54,0	-	-	-
80	-	72,6	-	-	-

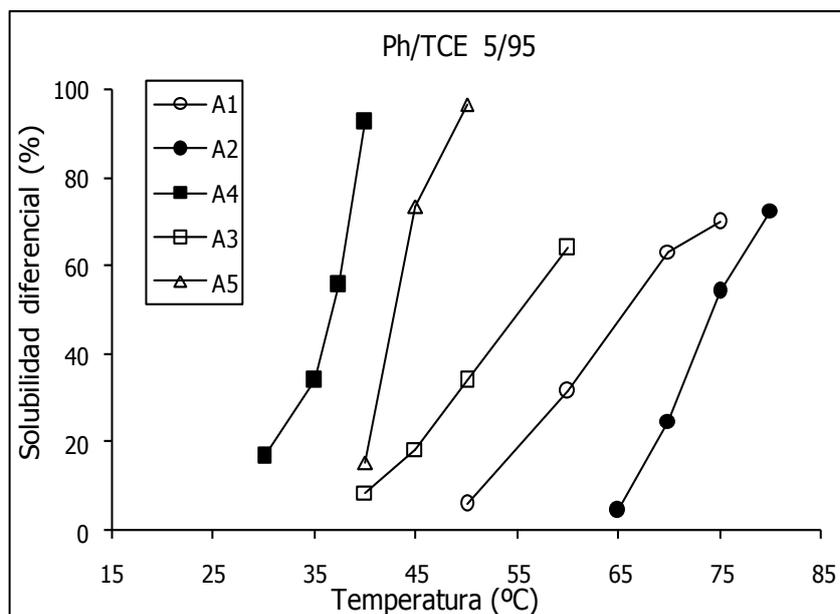


Fig. 5.24 Solubilidad diferencial (%) en una disolución Ph/TCE 5/95 respecto la temperatura de ensayo

En la Fig. 5.24 se representan los valores de la solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 utilizando distintos rangos de temperaturas de ensayo, en función de la solubilidad de cada sustrato. Se obtienen curvas bien diferenciadas, lo que indica que la mezcla Ph/TCE 5/95 permite diferenciar bien los sustratos de poliéster estudiados. Para este ensayo se ha utilizado un rango de temperaturas entre 30°C y 80°C. No es posible escoger una temperatura en la que todos los sustratos sean solubles. Por este motivo no se pueden comparar los distintos sustratos a una temperatura de ensayo y este estudio se realizará con la temperatura de media solubilidad.

Antes de realizar este análisis, se ha calculado la diferencia porcentual entre sustratos del grupo A que han obtenido curvas vecinas de forma que nos permitirá evaluar la capacidad diferenciadora de cada una de las mezclas estudiadas. La diferencia máxima se indica en la Tabla 5.23 en unidades porcentuales (u.p.)

Tabla 5.23 Diferencias porcentuales máximas entre la solubilidad diferencial obtenida con el ensayo en Ph/H₂O y la obtenida con el ensayo en Ph/TCE 5/95

Disolución	A1-A2		A3-A2		A4-A5		A5-A3	
	T (°C)	Δ SD (u.p.)						
Ph/H ₂ O 85/15	70	16,9	70	13,7	70	4,6	60	45,5
Ph/H ₂ O 87,5/12,5	60	20,1	60	13,1	50	12,9	60	33,7
Ph/H ₂ O 90/10	50	20,2	55	10,3	50	14,5	40	43,3
Ph/H ₂ O 92,5/7,5	45	16,2	40	31,2	45	17,0	40	50,8
Ph/TCE 5/95	70	38,5	60	32,5	40	77,2	50	62,8

El valor de la máxima diferencia de solubilidad diferencial para todas las disoluciones Ph/H₂O, se ha resaltado en negrita. Comparando estos valores de diferencia máxima con los valores obtenidos para los ensayos realizados con Ph/TCE 5/95, se observa que en todos los casos se consiguen mayores diferencias con Ph/TCE.

Más concretamente, las diferencias obtenidas en Ph/H₂O 92,5/7,5 (que es la que da las diferencias más elevadas en casi todas las comparaciones) son menores que las obtenidas en Ph/TCE 5/95, pero permiten una buena diferenciación entre los sustratos. Además, con Ph/H₂O 92,5/7,5 el rango de temperaturas utilizado es 25-55°C, mientras que en Ph/TCE 5/95 es 30-80°C. El rango de temperaturas de ensayo es más económico, cómodo y seguro en el caso de las mezclas Ph/H₂O.

Por otra parte, en la Tabla 5.24 se comparan las temperaturas de media solubilidad $T_{S/2}$ (°C), obtenidas con las disoluciones Ph/H₂O y las obtenidas con Ph/TCE 5/95. Se utiliza este parámetro porque en Ph/TCE 5/95, no existe una temperatura de ensayo a la que se disuelvan parcialmente todas las muestras. Se representan estos valores en la Fig. 5.25

Tabla 5.24 Temperatura de media solubilidad ($T_{S/2}$, °C) para las disoluciones Ph/H₂O y Ph/TCE 5/95

Sustrato	Ph/H ₂ O				Ph/TCE 5/95
	85/15	87,5/12,5	90/10	92,5/7,5	
A1	73,7	62,1	55,2	47,8	65,8
A2	76,5	67,3	58,2	50,2	74,3
A3	69,7	58,5	52,5	43,6	55,4
A4	59,5	47,4	36,6	26,5	36,9
A5	58,5	49,8	39,8	29,2	43,0

En la Tabla 5.24 se observa que los valores de la temperatura de media solubilidad obtenidos con Ph/TCE 5/95 se encuentran entre los obtenidos con Ph/H₂O 90/10 y los obtenidos con Ph/H₂O 85/15 y se acercan bastante a los obtenidos con Ph/H₂O 87,5/12,5. Si se comparan los ensayos, la mezcla Ph/H₂O 92,5/7,5 no necesita tanta temperatura como el Ph/TCE 5/95 para conseguir el 50% de solubilidad de los sustratos.

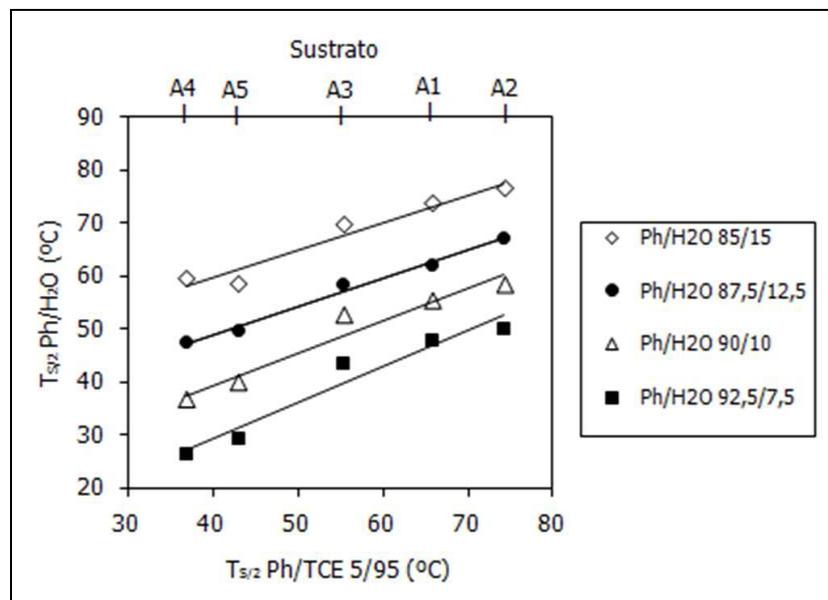


Fig. 5.25 Temperatura de media solubilidad en la mezcla Ph/TCE 5/95 en función de la temperatura de media solubilidad en las distintas mezclas Ph/H₂O ensayadas para los sustratos del grupo A

Tabla 5.25 Rectas de regresión de la Fig. 5.25

Ph/H ₂ O	Recta de regresión lineal	r
85/15	$y = 0,514x + 39,245$	0,972
87,5/12,5	$y = 0,536x + 27,520$	0,995
90/10	$y = 0,605x + 15,157$	0,971
92,5/7,5	$y = 0,683x + 1,815$	0,972

En la Fig. 5.25 se observa que el sustrato A2 (muy elevada tenacidad y bajo alargamiento) es el que necesita mayor temperatura para conseguir disolver el 50% del sustrato. Es el menos soluble en todas las concentraciones ensayadas. Se observa también que existe una buena relación lineal entre la temperatura de media solubilidad en Ph/TCE 5/95 y la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O en todas las mezclas ensayadas, como también se demuestra en la Tabla 5.25 al haber obtenido unos buenos coeficientes de correlación.

Por otra parte, para estudiar la capacidad diferenciadora entre sustratos de las diferentes disoluciones, en la Tabla 5.26 se han recogido las diferencias, en °C, entre las temperaturas de media solubilidad de sustratos de curvas vecinas. En todos los casos, la diferencia en grados centígrados entre las dos temperaturas media solubilidad de muestras vecinas es mucho mayor en el caso del Ph/TCE que en el caso de Ph/H₂O. Así pues, se puede decir que las temperaturas de media solubilidad en las disoluciones fenol/agua diferencian menos las muestras entre sí, que las disoluciones fenol/tetracloroetano. No obstante, la separación obtenida es suficiente como para considerar válida la utilización de fenol/agua en el ensayo de solubilidad diferencial para las muestras del grupo A.

Tabla 5.26 Diferencia en °C de la temperatura de media solubilidad para sustratos de curvas vecinas

Sustratos	$\Delta T_{s/2}$ (°C)				
	Ph/H ₂ O 85/15	Ph/H ₂ O 87,5/12,5	Ph/H ₂ O 90/10	Ph/H ₂ O 92,5/7,5	Ph/TCE 5/95
A5-A4	-1,0	2,4	3,2	2,7	6,1
A1-A3	4,0	3,6	2,7	4,2	10,4
A2-A1	2,8	5,2	3,0	2,4	8,5

5.4.2 Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

El ensayo de solubilidad diferencial en fenol/tetracloroetano 5/95 se realizó para los sustratos del grupo B a distintas temperaturas de ensayo. Los resultados se recogen en la

Tabla 5.27 y se representan en la Fig. 5.26 para los sustratos del mismo título (ensayo realizado en un trabajo previo³), y en la Fig. 5.27 para los sustratos del grupo B de título distinto, procesados del mismo modo.

Tabla 5.27 Solubilidad diferencial (%) de los sustratos en la mezcla Ph/TCE 5/95 a varias temperaturas.

Sustrato	Temperatura de ensayo (°C)				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
B1	-	44,5	60,1	68,0	73,2
B2	44,6	56,2	65,1	68,8	76,3
B3	-	16,5	32,1	42,6	51,1
B4	-	34,5	52,4	59,8	66,7
B5	-	37,0	44,9	52,6	60,3

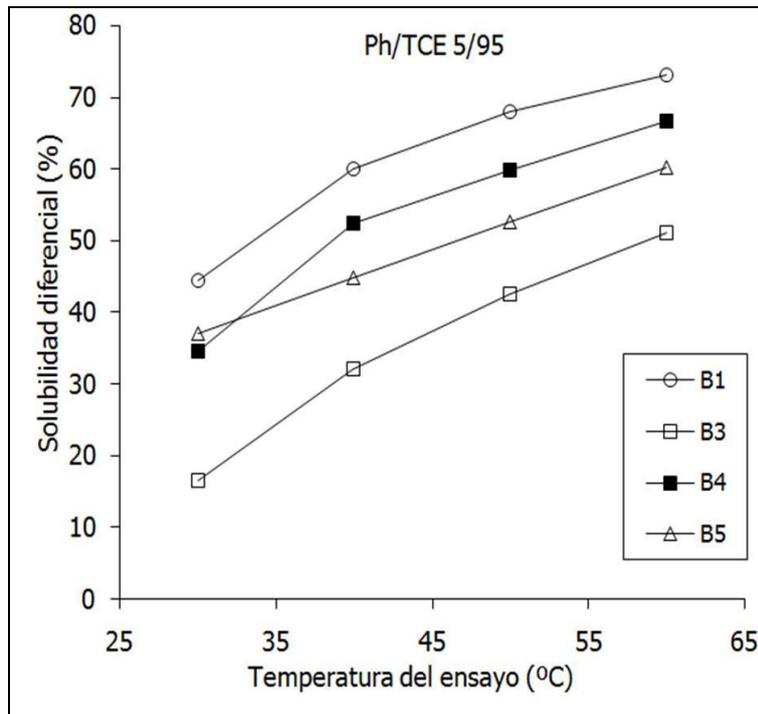


Fig. 5.26 Solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 a varias temperaturas de ensayo de los sustratos del mismo título y obtenidos por diferentes procesos

En la Fig. 5.26 se observa que el sustrato B1 (proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min) es el más soluble para todas las temperaturas de ensayo, mientras que el sustrato B3 (hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser) es el menos soluble. Los sustratos B4 (hilo LOY procesado convencionalmente, estirado post-hilatura) y B5 (hilo POY estirado convencionalmente), tienen una solubilidad diferencial intermedia, entre B1 y B3, siendo el sustrato B4 más soluble que el B5 excepto para la temperatura de ensayo de 30°C.

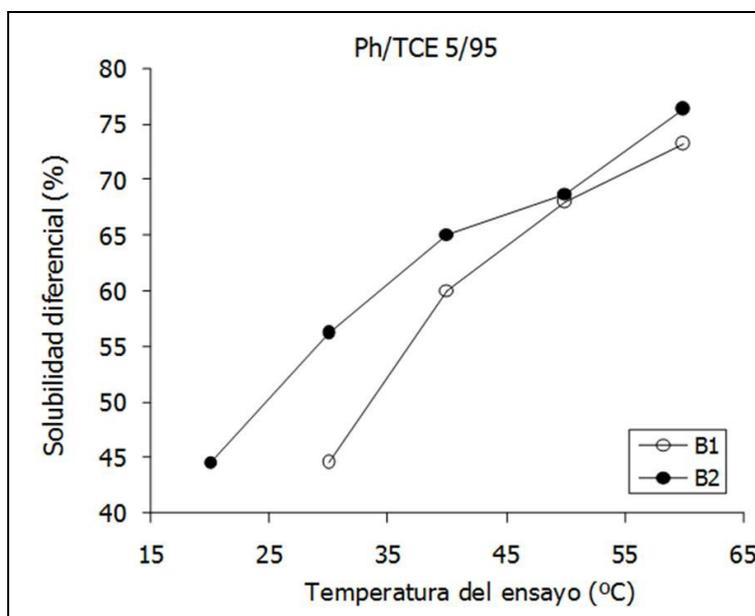


Fig. 5.27 Solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 a varias temperaturas de ensayo de los sustratos de título diferente y procesados de la misma manera

En la Fig. 5.27 se observa que el sustrato B2 (50 dtex/24 filamentos) es más soluble que el B1 (74 dtex/24 filamentos) a todas las temperaturas de ensayo.

Los resultados de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/TCE 5/95 y de la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 a las temperaturas de ensayo de 40°C y 50°C para todos los sustratos estudiados, se han recogido en la Tabla 5.28 y se han representado en la Fig. 5.28 y Fig. 5.29

Tabla 5.28 Solubilidad diferencial en la mezcla Ph/TCE 5/95 y solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 a las temperaturas de ensayo.

Sustrato	Solubilidad diferencial (%)			
	Ph/TCE 5/95		Ph/H ₂ O 90/10	
	40°C	50°C	40°C	50°C
B1	60,1	68,0	32,6	57,3
B2	65,1	68,8	41,7	62,6
B3	32,1	42,6	13,1	38,4
B4	52,4	59,8	25,0	50,9
B5	44,9	52,6	19,8	48,8

La respuesta de la estructura fina de las fibras es la misma en las dos disoluciones, es decir, las dos mezclas utilizadas disuelven en el mismo orden todos los sustratos. El sustrato más soluble de todos es el B2 que corresponde a un hilo de título 50/24 obtenido por un proceso hilatura-estirado con una velocidad de recogida en bobina de 3500 m/min.

En la Fig. 5.28 se comparan únicamente los sustratos del mismo título 74/24 (B1, B3, B4 y B5). Los resultados de solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 son similares a los obtenidos en la mezcla Ph/TCE 5/95, es decir que el más soluble en la mezcla Ph/H₂O 90/10 también es el sustrato B1 y el menos soluble el sustrato B3. Entre los dos se encuentran también los sustratos B4 y B5, el sustrato B4 siendo más soluble que el sustrato B5.

En la Fig. 5.29 se comparan únicamente los dos sustratos procesados de la misma manera y de título diferente (B1 y B2), en la mezcla Ph/H₂O 90/10 y en la mezcla Ph/TCE 5/95. El sustrato B2 de título 50/24 es más soluble que el sustrato B1 de título 74/24 a las temperaturas de ensayo, es decir, el más soluble es el que tiene el menor título.

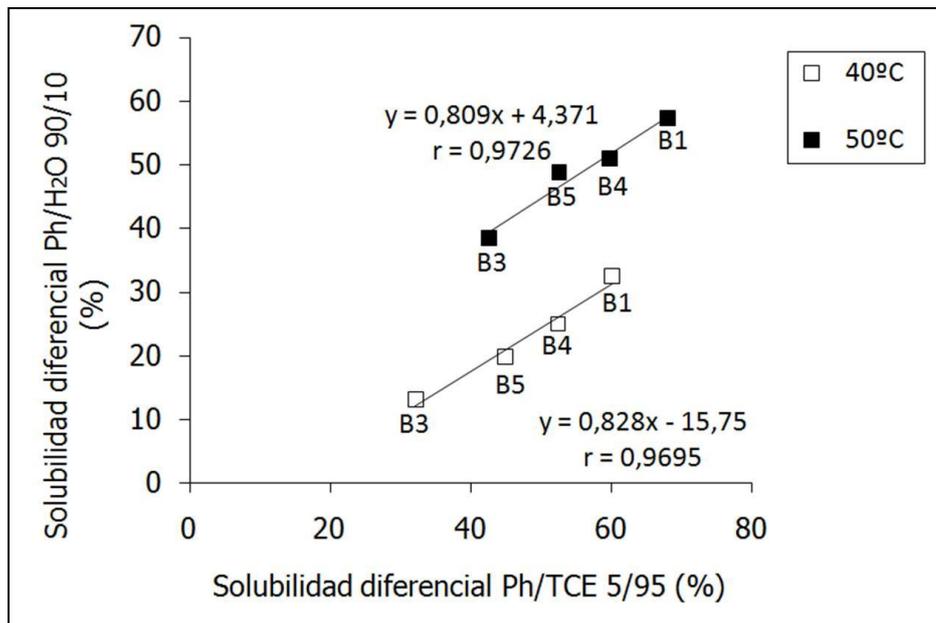


Fig. 5.28 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 en función de la solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 a las temperaturas de ensayo de 40°C y 50°C para los sustratos del grupo B del mismo título procesados de modos distintos

Para las temperaturas de ensayo representadas (40°C y 50°C), existe una buena relación lineal ($r=0,97$) entre la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/TCE 5/95 y la solubilidad

diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10. Por tanto, es posible utilizar la disolución Ph/H₂O en lugar de la mezcla Ph/TCE 5/95 en el ensayo de solubilidad diferencial.

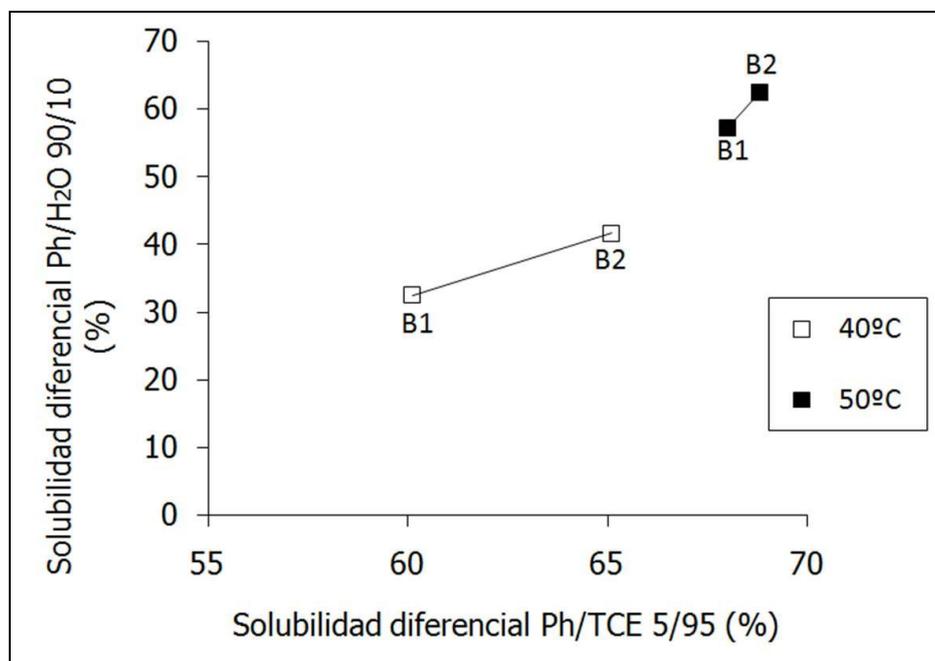


Fig. 5.29 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 en función de la solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 a las temperaturas de ensayo de 40°C y 50°C para los sustratos del grupo B de distinto título procesados del mismo modo

En la Tabla 5.29 se recogen los incrementos de solubilidad diferencial en unidades porcentuales entre los pares de sustratos vecinos a las diferentes temperaturas del ensayo y para los sustratos del mismo título y de diferentes procesos (B1, B3, B4, B5) en la mezcla Ph/TCE (5/95).

Tabla 5.29 Diferencias porcentuales máximas entre la solubilidad diferencial obtenida con el ensayo en Ph/H₂O 90/10 y la obtenida con el ensayo en Ph/TCE 5/95

Disolución	B1-B4		B4-B5		B5-B3	
	T (°C)	Δ SD (u.p.)	T (°C)	Δ SD (u.p.)	T (°C)	Δ SD (u.p.)
Ph/H ₂ O 90/10	40	7,6	55	7,7	50	10,4
Ph/TCE 5/95	50	8,2	40	7,5	30	20,5

En la mezcla Ph/TCE 5/95 los sustratos B5 y B3 tienen el mayor incremento de solubilidad diferencial (20,5) entre par de sustratos vecinos y es mayor que en la mezcla Ph/H₂O 90/10 (10,4). El resto de las comparaciones dan valores semejantes independientemente de la mezcla utilizada.

En la Tabla 5.30 se recogen las diferencias, en unidades porcentuales, entre la solubilidad diferencial obtenida con el ensayo en Ph/H₂O 90/10 y las obtenidas con el ensayo en Ph/TCE 5/95, a las diferentes temperaturas del ensayo, para los sustratos del diferente título y obtenidos mediante el mismo proceso (B1, B2). En negrita se han señalado las máximas diferencias porcentuales.

Tabla 5.30 Diferencias, en unidades porcentuales, entre la solubilidad diferencial obtenida con el ensayo en Ph/H₂O 90/10 y la obtenida con el ensayo en Ph/TCE 5/95

Disolución	B1-B2	
	T (°C)	Δ SD (u.p.)
Ph/H ₂ O 90/10	35	10,1
	40	9,1
	45	10,0
	50	5,4
	60	2,5
Ph/TCE 5/95	30	11,7
	40	5,0
	50	0,8
	60	3,1

A 40°C y a 50°C con la mezcla Ph/H₂O 90/10 se observa una mayor diferencia de solubilidad diferencial entre los sustratos que con la mezcla Ph/TCE 5/95.

En la Tabla 5.31 se muestran los valores obtenidos para la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O 90/10 y la temperatura de media solubilidad en Ph/TCE 5/95. Estos valores se han representado en la Fig. 5.30

Tabla 5.31 Temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O 90/10 y temperatura de media solubilidad en Ph/TCE 5/95 para los sustratos del grupo B

Sustrato	T _{S/2} (°C)	
	Ph/TCE 5/95	Ph/H ₂ O 90/10
B1	33,6	48
B2	24,6	45,3
B3	58,7	55,9
B4	43,8	49,7
B5	48,8	50,7

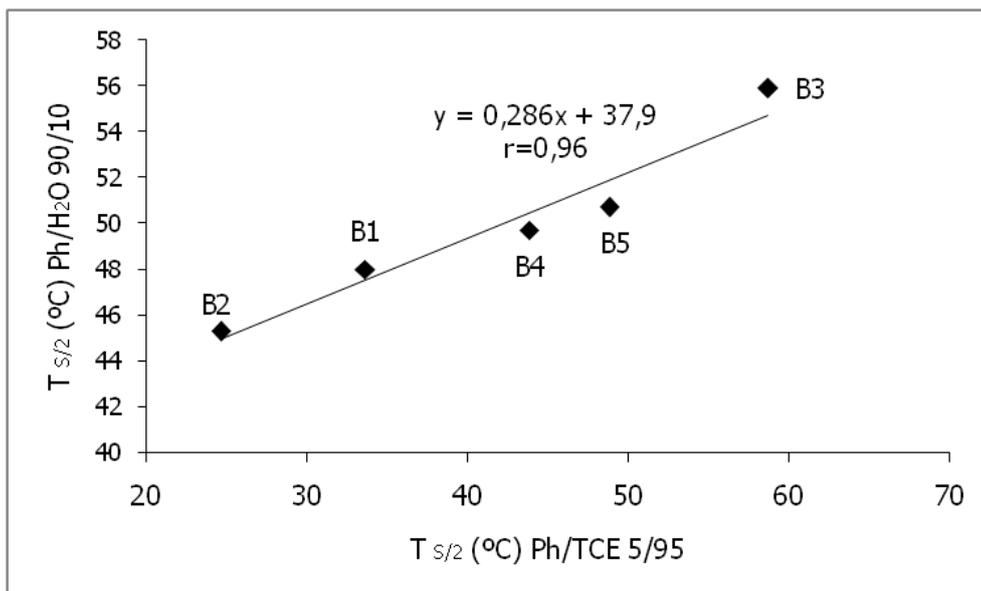


Fig. 5.30 Temperatura de media solubilidad en la mezcla Ph/TCE 5/95 en función de la temperatura de media solubilidad en la mezcla Ph/H₂O 90/10 para los sustratos del grupo B

Las temperaturas de media solubilidad en estas dos mezclas (Ph/TCE 5/95 y Ph/H₂O 90/10) se relacionan linealmente, para los sustratos del mismo título, siendo la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O (90/10) mayor que en Ph/TCE (5/95). Esto significa que, a las concentraciones estudiadas, es necesario un mayor aporte energético en la mezcla Ph/H₂O (90/10) que en la mezcla Ph/TCE (5/95) para disolver el 50% de un sustrato. Por otro lado, si se hubiese escogido otra mezcla Ph/H₂O con mayor proporción de fenol, Ph/H₂O (95/5), por ejemplo, la solubilidad diferencial de la fibra a una

temperatura dada sería mayor que la que se obtiene en la mezcla Ph/H₂O (90/10), por lo que la temperatura de media solubilidad sería menor y podría ser menor que la obtenida en Ph/TCE 5/95.

5.4.3 Comparación de la solubilidad diferencial y la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O con la obtenida en Ph/TCE 5/95 en sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

En la Tabla 5.32 se han recogido los resultados obtenidos para los sustratos del grupo C (tejidos), de la temperatura de media solubilidad en fenol/tetracloroetano y las de media solubilidad para las mezclas fenol/agua 90/10 y 95/5.

Tabla 5.32 T_{S/2} de Ph/TCE y T_{S/2} de Ph/H₂O

Sustrato	T _{S/2} (°C)		
	Ph/TCE 95/5	Ph/H ₂ O 90/10	Ph/H ₂ O 95/5
Original	28,1	60,0	-
160°C	34,0	60,5	-
170	39,2	61,7	-
180	43,4	63,9	-
190	47	66,9	47,3
200	49	77,3	59,5
210	54	-	71,7
220	68,6	-	-

En la Fig. 5.31 se han representado las temperaturas de media solubilidad en fenol/agua frente a la temperatura de media solubilidad en fenol/tetracloroetano.

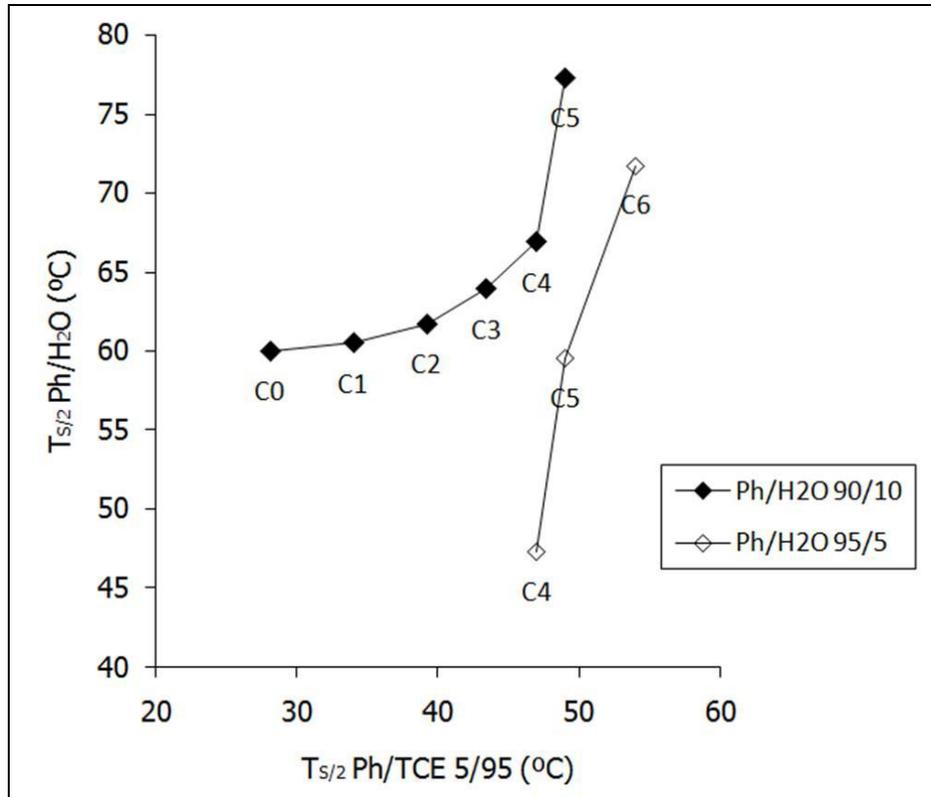


Fig. 5.31 $T_{S/2}$ en Ph/H₂O respecto a $T_{S/2}$ en Ph/TCE 5/95

Tabla 5.33 Diferencia en grados centígrados entre las temperaturas de media solubilidad de sustratos termofijados a temperaturas consecutivas (en Ph/TCE y en Ph/H₂O)

Sustratos	$\Delta T_{S/2}$ (°C)		
	Ph/TCE 5/95	Ph/H ₂ O 90/10	Ph/H ₂ O 95/5
160 - Original	5,9	0,5	-
170-160	5,2	1,2	-
180-170	4,2	2,2	-
190-180	3,6	3	-
200-190	2	10,4	12,2
210-200	5	-	12,2
220-210	14,6	-	-

En la Tabla 5.33 se ha calculado la diferencia en grados centígrados entre las temperaturas de media solubilidad de sustratos termofijados a temperaturas consecutivas (en Ph/TCE y en Ph/H₂O). Se observa que para los sustratos termofijados hasta 180°C (C3), los incrementos en la temperatura de media solubilidad en Ph/TCE son mayores que los incrementos en Ph/H₂O.

Concretamente, la diferencia en grados centígrados entre la $T_{S/2}$ en Ph/TCE del sustrato termofijado a 160°C y el tejido original es de 5,9°C, mientras que con Ph/H₂O 90/10 es de 0,5°C. Si se comparan los sustratos termofijados a 160°C y 170°C, se obtiene una

diferencia de 5,2°C para la $T_{S/2}$ en Ph/TCE y de 1,2°C en Ph/H₂O 90/10. Comparando los sustratos termofijados a 170°C y 180°C, se obtiene una diferencia de 4,2°C para la $T_{S/2}$ en Ph/TCE y de 2,2 °C en Ph/H₂O 90/10.

Para los sustratos termofijados a 180°C y 190°C, la diferencia en la temperatura de media solubilidad en las dos mezclas estudiadas no es muy importante. Concretamente, en la mezcla Ph/TCE es de 3,6°C y en la mezcla Ph/H₂O de 3°C.

Si se observan los resultados obtenidos para los sustratos termofijados a partir de 190°C, a la inversa que en los casos anteriores, la diferencia entre las temperaturas de media solubilidad de sustratos termofijados a temperaturas vecinas es mucho mayor en las mezclas Ph/H₂O que en la de Ph/TCE. Más concretamente, la diferencia de $T_{S/2}$ entre los sustratos termofijados a 190°C y 200°C es de 2°C en Ph/TCE, de 10,4°C en Ph/H₂O 90/10 y de 12,2°C en Ph/H₂O 95/5. Al estudiar los sustratos termofijados a 200°C y 210°C la diferencia es de 5°C en Ph/TCE y de 12,2°C en Ph/H₂O 95/5.

Se concluye que la mezcla Ph/H₂O diferencia mejor sustratos termofijados a temperaturas elevadas (a partir de 190°C), pero tiene menor sensibilidad para diferenciar sustratos termofijados a bajas temperaturas (hasta 180°C).

5.5 ENSAYOS DE TINTURA PARA DETECTAR DIFERENCIAS DE ESTRUCTURA FINA

El método utilizado se explica ampliamente en el punto 4.4.3

5.5.1 Tintura competitiva de sustratos de la misma productora para diversos usos finales

Los resultados de la absorción de colorante en las tinturas competitivas para el colorante Rojo BR FORON E-2BL 200 y para el colorante Disperse Blue 56 (azul) se muestran en la Tabla 5.34 y se representan en la Fig. 5.32.

Tabla 5.34 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de floca de poliéster (grupo A) obtenida por diferentes procesos para un mismo uso final

Sustrato	rojo (mg colorante/g fibra)	azul (mg colorante/g fibra)
A1	15,3	20,4
A2	20,1	19,9
A3	16,2	23,4
A4	25,4	25,1
A5	20,9	21,2

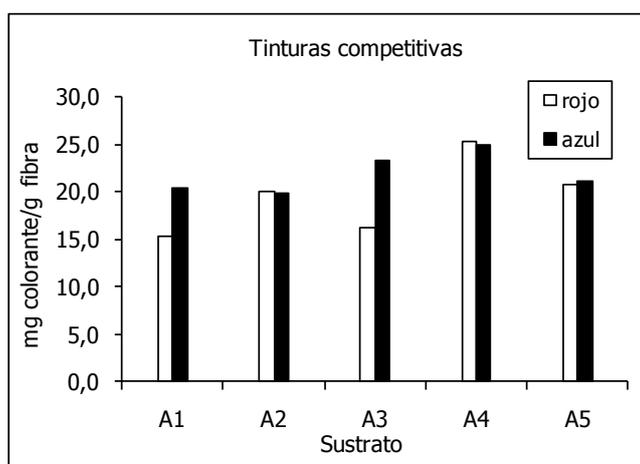


Fig. 5.32 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de floca de poliéster (grupo A) obtenida por diferentes procesos para un mismo uso final

En la Fig. 5.32 se observa que el sustrato A4 (bajo pilling) es el que absorbe más colorante tanto para el colorante rojo como para el azul. En los sustratos A1 (alta tenacidad y alto módulo) y A3 (alta tenacidad) es donde se aprecia mayor diferencia entre la absorción de colorante rojo y la absorción de colorante azul. En los sustratos A2 (muy elevada tenacidad y bajo alargamiento), A4 y A5 (muy bajo pilling), la absorción es similar para los dos colorantes.

5.5.2 Tintura competitiva de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

Para los sustratos de hilo del mismo título, de una misma productora, para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención (B1, B3, B4 y B5), se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 5.35 y que se han representado en la Fig. 5.33 para el colorante Rojo BR FORON E-2BL 200 y para el colorante Disperse Blue 56 (azul).

En la Tabla 5.36 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos de hilo de distinto título, de una misma productora, para un mismo uso final, utilizando el mismo proceso de obtención (B1 y B2). Se han representado en la Fig. 5.34

Tabla 5.35 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de hilo (grupo B) del mismo título, de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención

Sustrato	rojo (mg colorante/g fibra)	azul (mg colorante/g fibra)
B1	20,4	21,5
B3	21,1	25,2
B4	18,0	18,8
B5	17,6	18,5

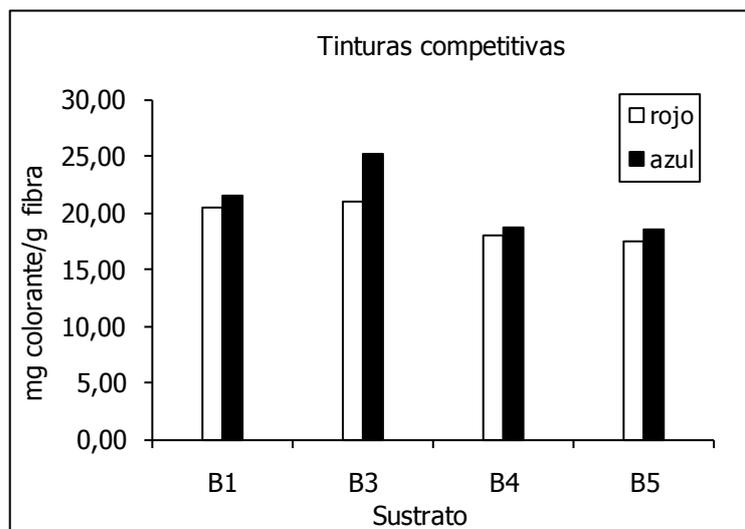


Fig. 5.33 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de hilo multifilamento (grupo B) de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención

El sustrato B3 (74/24, hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser) es el que absorbe más colorante tanto con el colorante rojo como con el azul. En los sustratos B1 (74/24, proceso *Spin Drawn*, hilatura-estirado, velocidad de recogida 3500 m/min), B4 (74/24, hilo LOY procesado convencionalmente, estirado post-hilatura) y B5 (74/24, hilo POY estirado convencionalmente) la diferencia de absorción entre los dos colorantes es pequeña.

Tabla 5.36 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de hilo (grupo B) del distinto título, de una misma productora para un mismo uso final, utilizando el mismo proceso de obtención

Sustrato	Rojo (mg colorante/g fibra)	Azul (mg colorante/g fibra)
B1	20,4	21,5
B2	18,4	24,0

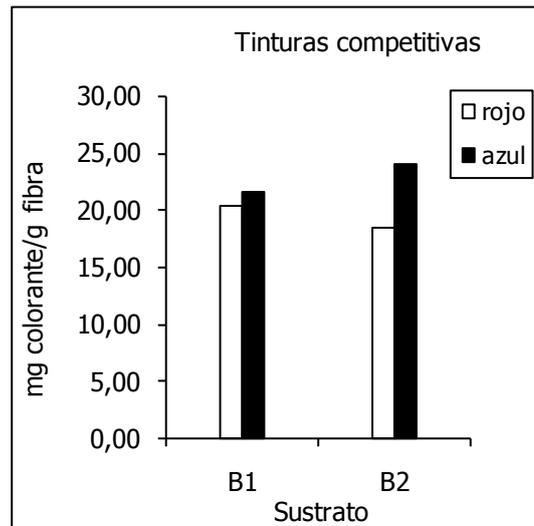


Fig. 5.34 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los sustratos de hilo multifilamento de distinto título, de una misma productora para un mismo uso final, utilizando el mismo proceso de obtención

En el sustrato B1 (74/24, proceso *Spin Drawn*, hilatura-estirado, velocidad de recogida 3500 m/min), se observa mayor absorción de colorante azul que de rojo. En el sustrato B2 (50/24, proceso *Spin Drawn*, hilatura-estirado, velocidad de recogida 3500 m/min), también se observa mayor absorción de colorante azul que de rojo, aunque en este caso la diferencia de absorción es mayor.

5.5.3 Tintura competitiva de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

Se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 5.37 y que se han representado en la Fig. 5.35 para el colorante Rojo BR FORON E-2BL 200 y para el colorante Disperse Blue 56 (azul).

Tabla 5.37 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los hilos de trama de tejidos termofijados a distintas temperaturas

Sustrato	Temperatura efectiva (PEP) (°C)	Rojo (mg colorante/g fibra)	Azul (mg colorante/g fibra)
C1	161,9	18,0	13,2
C2	175,3	17,6	13,5
C3	184,8	17,6	12,9
C4	195,3	19,6	13,7
C5	206,2	19,7	15,9
C6	216,2	19,6	16,5
C7	231,3	20,6	16,4

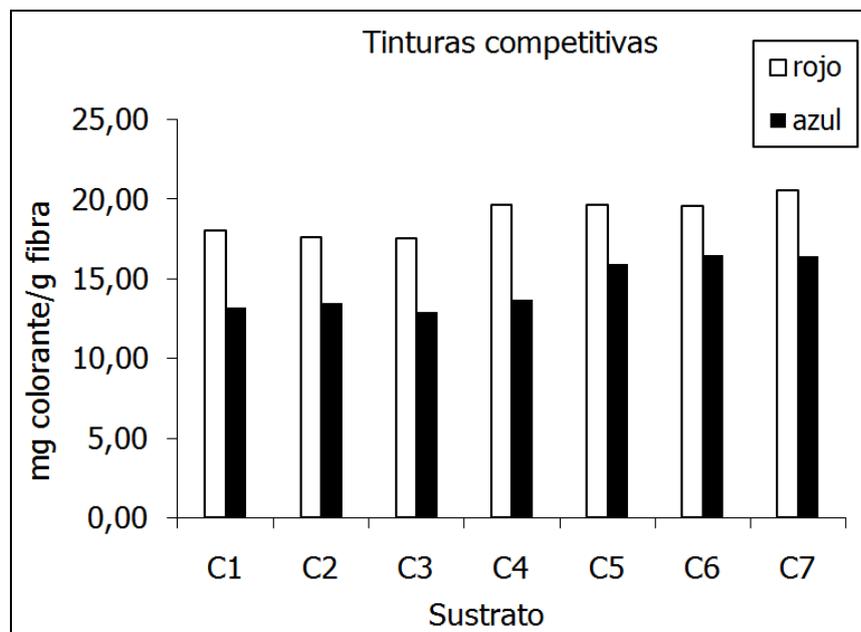


Fig. 5.35 Absorción de colorante en la tintura competitiva por los hilos de trama de tejidos termofijados a distintas temperaturas

En la Fig. 5.35 se observa que para el colorante rojo, la mayor absorción se consigue con el sustrato C7, termofijado a 220°C. Le sigue la obtenida en los sustratos C4, C5 y C6, termofijados a 190°C, 200°C y 210°C, que es prácticamente la misma. Por debajo estaría la absorción de colorante obtenida por el sustrato C1, termofijado a 160°C, y los sustratos que obtienen menor absorción de colorante son el C2 y el C3, termofijados a 170°C y 180°C respectivamente, que obtienen un valor muy similar.

Con el colorante azul la absorción de colorante obtenida es menor que con el colorante rojo en todos los sustratos. El sustrato C3, termofijado a 180°C es el que consigue menor absorción de colorante, seguido por los sustratos C1, C2 y C4, que obtienen una absorción de colorante ligeramente superior a la obtenida por C3. Le sigue en absorción de colorante el sustrato C5, termofijado a 200°C, y finalmente, los sustratos que obtienen mayor absorción, son el C6 y el C7, termofijados a 210°C y a 220°C respectivamente.

En la Fig. 5.36 se representa la absorción de colorante obtenida, en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP). Se observa que para todos los sustratos, la absorción obtenida con el colorante rojo es mayor que la obtenida con el azul, y que la forma de las curvas obtenidas es similar. En ambos casos se obtiene mayor absorción de colorante en los sustratos termofijados a las temperaturas más elevadas, y la menor absorción la consigue el sustrato C3, termofijado a 180°C.

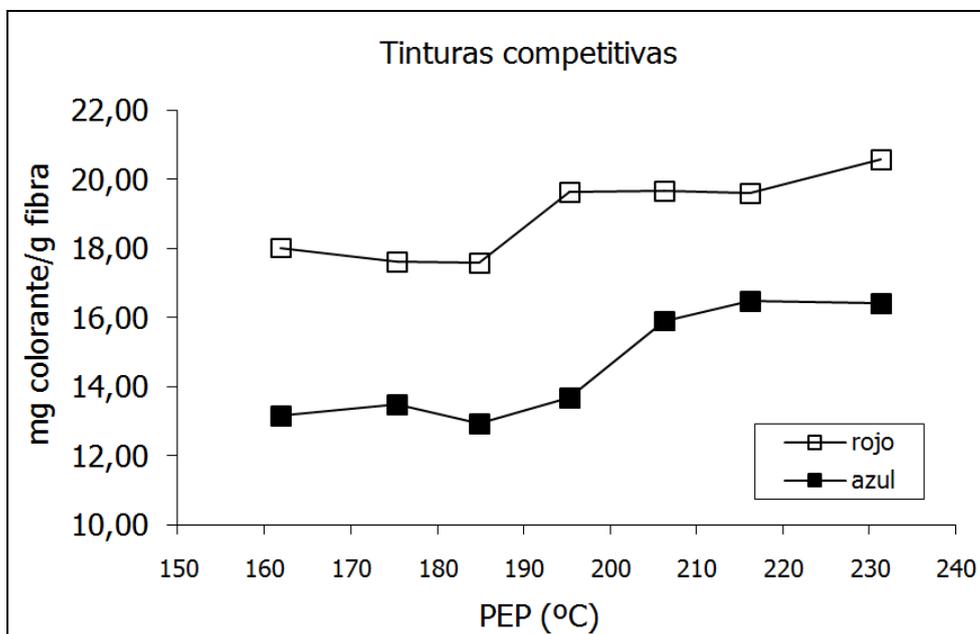


Fig. 5.36 Absorción de colorante en función de la temperatura efectiva de termofijado para los sustratos del grupo C

5.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS DISTINTOS SUSTRATOS MEDIANTE DISTINTAS TÉCNICAS

5.6.1 Determinación de la cristalinidad

La cristalinidad de los sustratos presentados se calculó en trabajos previos por alguno de los siguientes métodos o por ambos:

1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)³
2. Columna de gradiente de densidades (CGD)^{4,5}

Sin embargo, debido a la adquisición de nuevo y mejorado software para el ensayo de calorimetría diferencial de barrido y a las correspondientes mejoras efectuadas en el cálculo de las cristalinidades, el ensayo de DSC se ha repetido en esta tesis.

No se ha repetido el ensayo de columna de gradiente de densidades, ensayo en que se introducen las muestras de los distintos sustratos en una mezcla de tetracloruro de carbono y n-Heptano en que la densidad es mayor en el fondo y va disminuyendo a medida que nos acercamos a la superficie (columna de gradiente de densidades Davenport). En función de la altura de la columna a la que quedan suspendidas las muestras, se obtiene la densidad de cada sustrato. Se realizan 10 mediciones para cada sustrato. La cristalinidad se obtiene a partir de la ecuación de Daubeny, Bunn y Brown⁶:

$$\alpha = \frac{1,455 \cdot (\rho - 1,335)}{0,120\rho}$$

donde α corresponde a la fracción cristalina del sustrato y ρ a su densidad. Los valores 1,455 y 1,335 se refieren, respectivamente, a la densidad del PET cristalino y a la del PET totalmente amorfo.

Hay que tener en cuenta que, en ningún caso⁷, los resultados que se obtienen utilizando estos métodos representan la verdadera composición de la fase cristalina, pero sí un valor orientativo respecto el cristal ideal.

5.6.1.1 Cristalinidad de sustratos de la misma productora para diversos usos finales

Los termogramas se han realizado siguiendo la metodología expresada en el apartado 4.1.1. Se ha calculado la cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido (DCS), a partir de los termogramas obtenidos.

Un ejemplo de los termogramas obtenidos y del método de cálculo se observa en la Fig. 5.37.

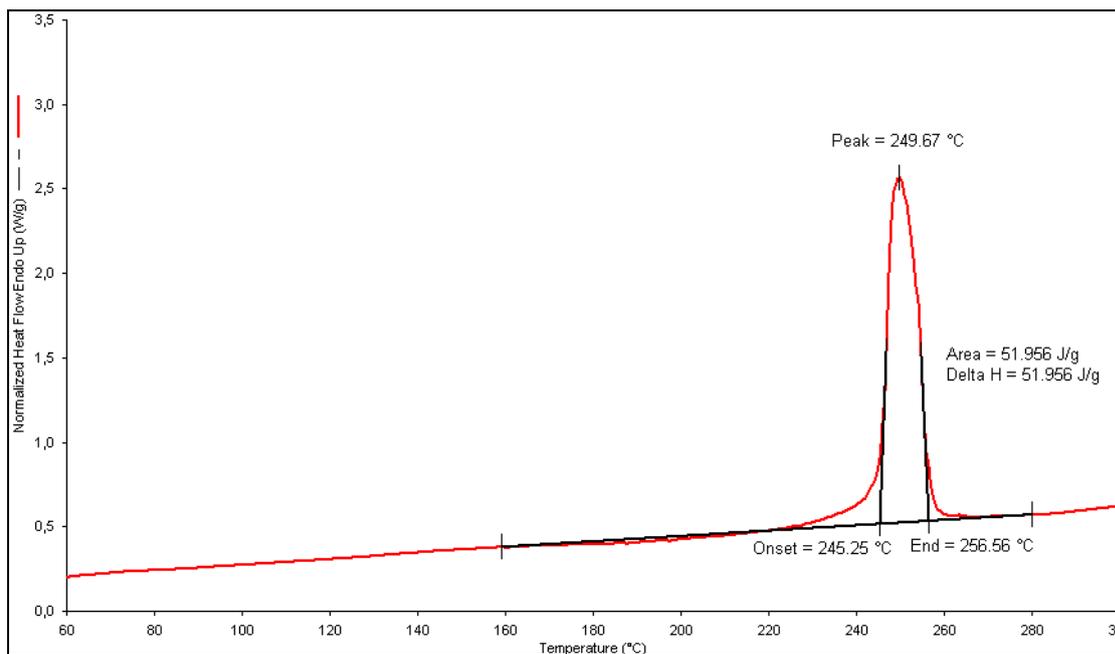


Fig. 5.37 Diagrama obtenido por DSC de donde se obtienen la temperatura y la entalpía de fusión

El área comprendida entre la línea de base y el termograma corresponde a la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_f). La cristalinidad se relaciona con la entalpía de fusión según la

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c^0} \cdot 100$$

fórmula:

donde α es la cristalinidad del polímero en %, obtenida por análisis térmico y ΔH_c^0 es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino (117,6 J/g)

Se ha realizado el ensayo por duplicado para todos los sustratos del grupo A. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.38.

Tabla 5.38 Temperatura de fusión y cristalinidad de los sustratos estudiados

Sustrato	Temperatura de fusión (°C)			ΔH (J/g)	Cristalinidad (DSC) (%)
	Inicio	Pico	Final		
A1	245,3	250,0	256,2	51,4	43,7
A2	246,0	250,8	256,7	51,12	43,5
A3	243,5	248,2 y 253,4	257,3	44,1	37,5
A4	242,3	247,5 y 252,3	256,8	43,8	37,2
A5	242,7	247,5	255,4	49,6	42,2

5.6.1.2 Cristalinidad de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

Se ha calculado la cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido (DCS), a partir de los termogramas obtenidos.

Se ha realizado el análisis por duplicado para todos los sustratos del grupo B. En un trabajo previo³ se calculó la cristalinidad por columna de gradiente de densidades (CGD). Ambos resultados están resumidos en la Tabla 5.39.

Tabla 5.39 Temperatura de fusión de los hilos (grupo B), entalpía de fusión y cristalinidad obtenidos mediante análisis DSC y por columna de gradiente de densidades

Sustrato	Temperatura de fusión (°C)			ΔH (J/g)	Cristalinidad (DSC) (%)	Cristalinidad (CGD) (%)
	Inicio	Pico	Final			
B1	242,9	247,2	257,0	47,2	40,1	35,3
B2	244,9	249	255,4	52,8	44,9	35,4
B3	242,8	247,2	257,8	58,3	49,6	38,1
B4	243,3	248	257,6	51,3	43,6	36,0
B5	244,4	249	254,7	42,5	36,1	31,7

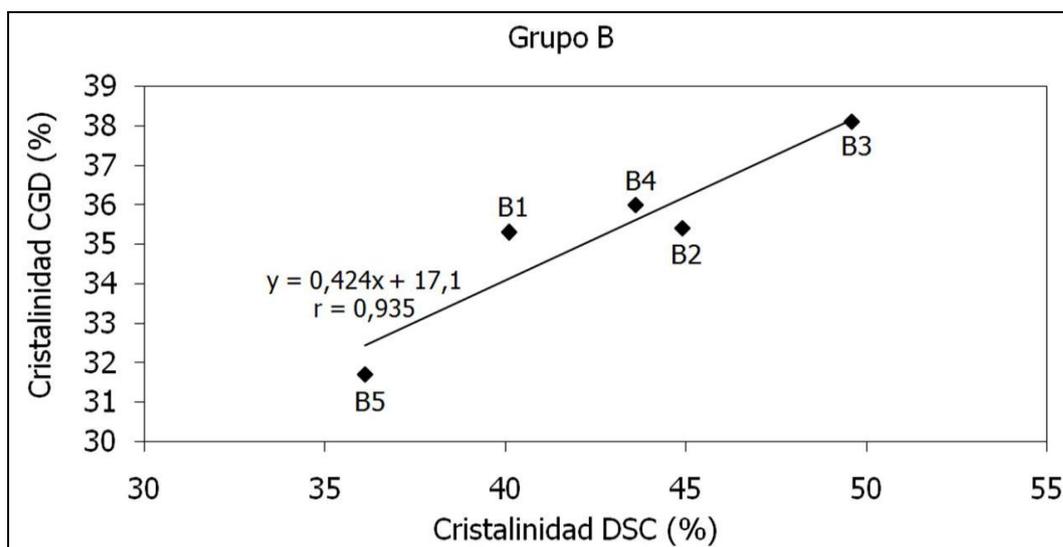


Fig. 5.38 Cristalinidad obtenida por DSC y obtenida en una columna de gradiente de densidades (CGD)

En la Fig. 5.38 se observa una relación bastante lineal entre los valores obtenidos por uno y otro método.

5.6.1.3 Cristalinidad de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

El termofijado es un tratamiento térmico que se aplica a los tejidos para estabilizar su estructura y darles estabilidad dimensional. Durante el termofijado, tiene lugar un proceso de cristalización, una cristalización secundaria. En fibras termoplásticas, la determinación de la temperatura efectiva de termofijado y el incremento de cristalinidad debido a este tratamiento se pueden calcular con el estudio del PEP (pre-melting endothermic peak) que aparece en los termogramas correspondientes. El método utilizado hasta ahora, por calorimetría diferencial de barrido (DSC), permite determinar la contribución de la cristalización secundaria que tiene lugar en el termofijado. Sin embargo, en algunos casos, existen problemas o restricciones para poder aplicar este método. En el caso que el PEP y el pico principal de fusión están solapados, como puede suceder en sustratos que han sido sometidos a tratamientos térmicos muy intensos, es difícil determinar la línea de base que divide el termograma claramente en dos zonas. Este problema se aprecia en la

Fig. 5.39. La superposición de las curvas complica la determinación de la cristalinidad en varios sustratos. Incluso la temperatura efectiva de termofijado de los sustratos tratados a altas temperaturas es difícil de determinar con precisión.

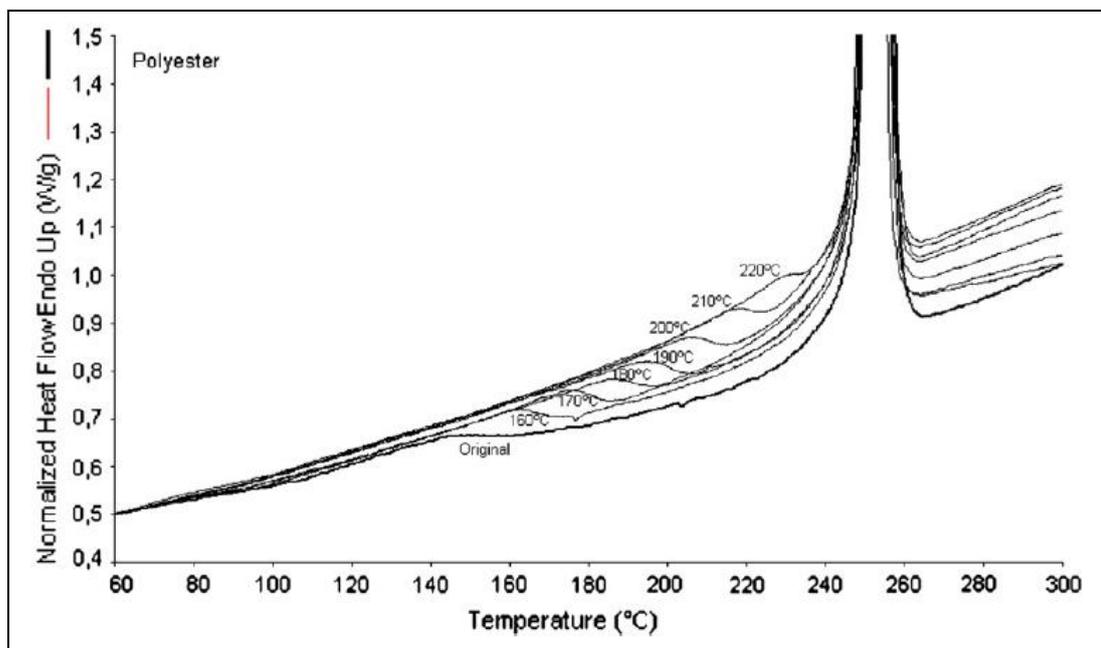


Fig. 5.39 Ampliación de la zona del PEP para distintos sustratos termofijados a distintas temperaturas

Para evitar estos problemas, se ha desarrollado un método para determinar la temperatura efectiva de termofijado y la contribución de este tratamiento a la cristalinidad total del sustrato incluso en sustratos termofijados a altas temperaturas.

La determinación de la temperatura de termofijado es muy importante ya que si el tratamiento térmico aplicado no es suficiente, es excesivo o no es uniforme, pueden aparecer irregularidades en la tintura.

El PEP nos proporciona la siguiente información:

- La temperatura efectiva del tratamiento térmico aplicado a las fibras termoplásticas. Esta temperatura se puede calcular a partir del termograma obtenido por DSC, ya que esta temperatura corresponde a la temperatura del pico del PEP

- La entalpía de esta endoterma proporciona información sobre la fracción cristalina formada durante el termofijado, y sobre la contribución de esta cristalización secundaria en el incremento de la cristalización global que tiene lugar en el sustrato.

La temperatura efectiva de termofijado depende, entre otras cosas, de la temperatura y duración (tiempo) del tratamiento, de la tensión aplicada y del propio sustrato (diámetro, ligamento del tejido, etc.). Por este motivo un mismo sustrato puede presentar distintas temperaturas efectivas de termofijado si se aplica el tratamiento a la misma temperatura pero los tiempos son distintos.

Conocer la variación de la cristalinidad producida a causa del tratamiento de termofijado es importante para detectar posibles defectos de tintura. Una aplicación irregular de temperatura durante el termofijado puede ocasionar diferencias de tintura en los tejidos.

Los ensayos se han realizado, por triplicado, en un aparato Perkin-Elmer DSC 7. Las muestras se han preparado cortando 4-4,5 mg de sustrato e introduciéndolo en un crisol de aluminio. Se utilizan indio y estaño para calibrar la temperatura y la entalpía.

Las condiciones de los ensayos son:

Temperatura inicial: 50°C

Temperatura final: 300°C

Velocidad de calentamiento: 20°C/min

Gas de purga: nitrógeno 2kg/cm²

En este método se utiliza el software Pyris (Perkin-Elmer), versión 5.00.02

Después de obtener los termogramas de todos los sustratos, incluido el original (C0), se necesita un tratamiento matemático que consiste en los siguientes pasos:

1. Determinación de la cristalinidad del sustrato original, o no tratado térmicamente (ΔH_{C0}), por integración de la endoterma de fusión del sustrato.
2. Superposición y comparación del termograma del sustrato original con cada uno de los sustratos termofijados. Se restan ambas curvas y se obtienen las curvas de la Fig. 5.40. En estas curvas se diferencian claramente dos zonas. La primera corresponde a la cristalización secundaria causada por el proceso de termofijado. En la segunda zona se compara el pico principal de los sustratos termofijados con el del sustrato original.

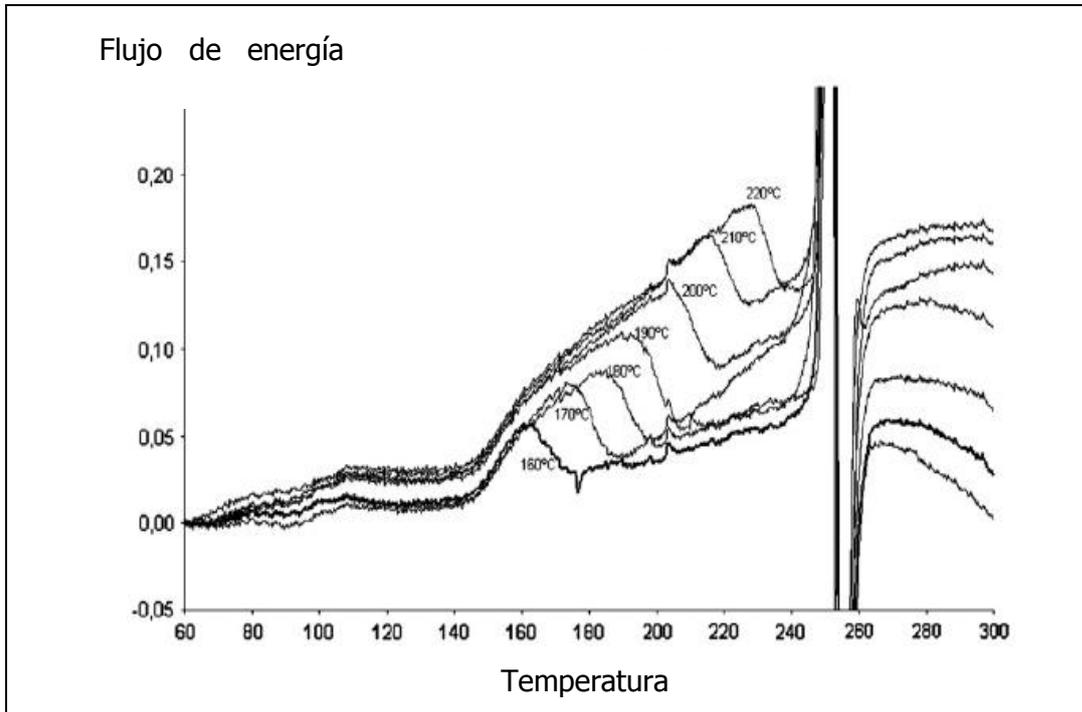


Fig. 5.40 Curvas obtenidas por diferencia del flujo de energía obtenido por los sustratos termofijados a distintas temperaturas y el sustrato original, no tratado térmicamente

3. A partir de estas curvas se calcula (Fig. 5.41) :

La *temperatura efectiva de termofijado (PEP)*, que es la temperatura correspondiente al pico de la primera zona. Se calcula fácilmente incluso en el caso de los sustratos termofijados a las temperaturas más altas.

La *entalpía de la endoterma* de la primera zona, asociada con el termofijado (ΔH_{PEP}).

La *diferencia energética (ΔH_{DIF})* entre el pico de fusión del sustrato original y el de los sustratos termofijados. Este valor, añadido a la entalpía de fusión del sustrato original (ΔH_{C0}), permite encontrar la entalpía principal (ΔH_{MP}) de cada uno de los sustratos.

4. Cálculo de la entalpía total, relacionada con la cristalinidad, como la suma de la entalpía del PEP (ΔH_{PEP}) y la entalpía del pico correspondiente a la fusión principal (ΔH_{MP})

Se ha aplicado este método a los sustratos del grupo C. A partir de los termogramas obtenidos (Fig. 5.40) y de su análisis correspondiente (Fig. 5.41), se han obtenido los resultados representados en la Fig. 5.42

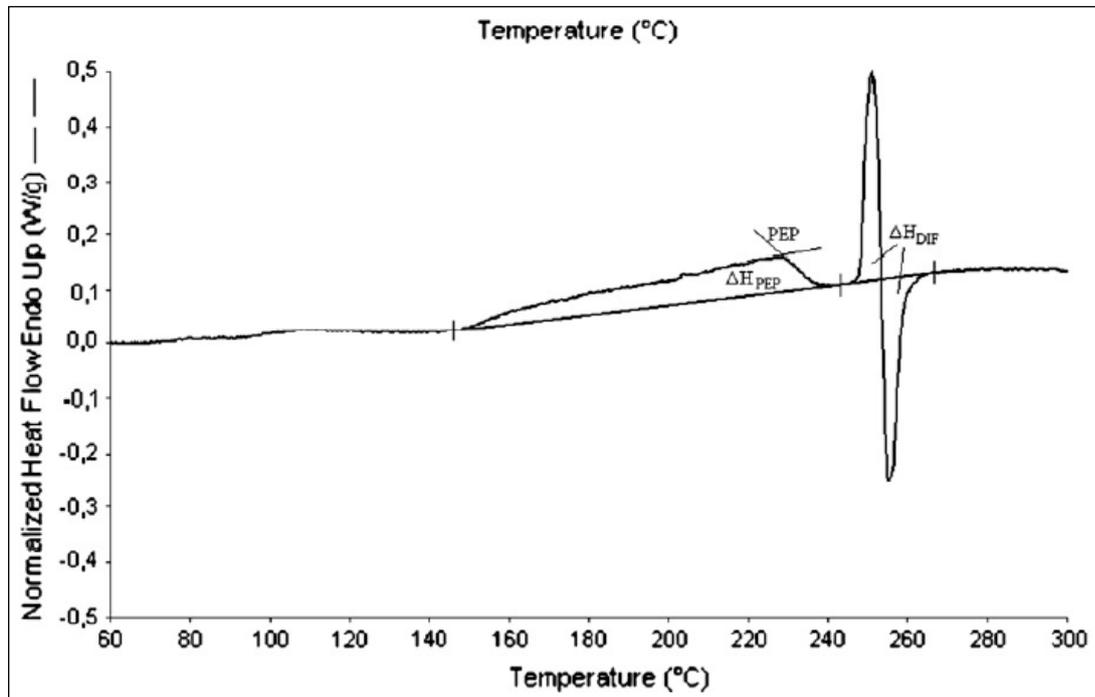


Fig. 5.41 Determinación de entalpías y PEP

Tabla 5.40 Temperatura efectiva de termofijado, entalpía y cristalinidad de los sustratos estudiados

Sustrato	PEP (°C)	ΔH (J/g) comparación con sustrato original			ΔH_{TOTAL} (J/g)*	Cristalinidad DSC (%)
		ΔH_{PEP}	ΔH_{DIF}	ΔH_{MP}		
C0	-	-	-	-	48,12	-
C1	162,4	2,19	-1,52	46,6	48,79	41,5
C2	172,2	4,05	-1,20	46,92	50,97	43,3
C3	185,6	5,27	-1,98	46,14	51,41	43,7
C4	194,8	7,45	-1,25	46,87	54,32	46,2
C5	205,0	8,33	-1,08	47,04	55,37	47,1
C6	215,1	9,13	-1,60	46,52	55,65	47,3
C7	-	-	-	-	-	-

(*) $\Delta H_{TOTAL} = \Delta H_{PEP} + \Delta H_{MP}$

$\Delta H_{MP} = \Delta H_{C0} + \Delta H_{DIF}$

$\Delta H_{C0} = 48,12 \text{ J/g}$

La cristalinidad se relaciona con la entalpía de fusión según la fórmula:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c^0} \cdot 100$$

donde α es la cristalinidad del polímero en %, obtenida por análisis térmico y ΔH_c^0 es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino (117,6 J/g)

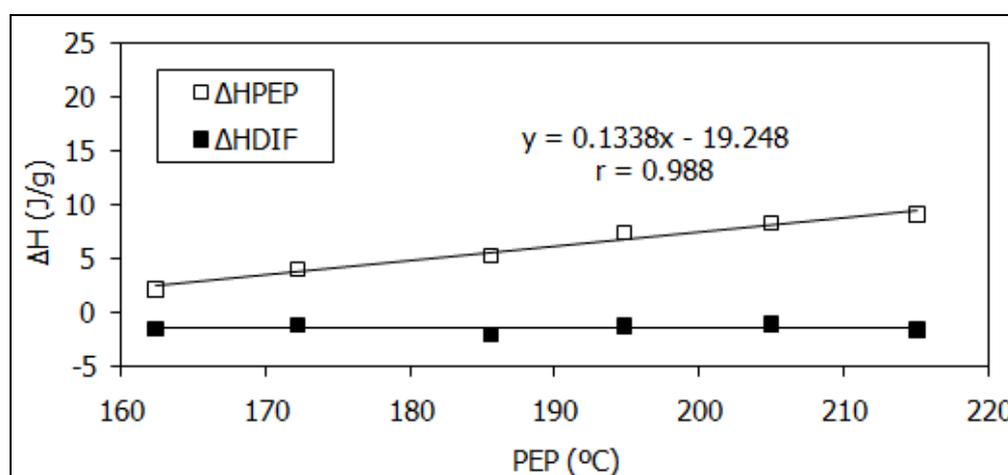


Fig. 5.42 Entalpías del PEP y energía obtenida al hacer la diferencia entre las entalpías del pico principal de los sustratos termofijados y la del sustrato original en función del PEP

La Fig. 5.42 representa la entalpía del PEP de los sustratos termofijados (ΔH_{PEP}) y la energía obtenida al hacer la diferencia entre las entalpías del pico principal de los sustratos termofijados y la del sustrato original (ΔH_{DIF}) en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP). Se observa que no existen diferencias importantes entre las entalpías obtenidas al hacer la diferencia entre las entalpías del pico principal de los sustratos termofijados y la del sustrato original para los distintos sustratos. Por otro lado, existe un incremento lineal de la entalpía del PEP al aumentar la temperatura de termofijado. Este comportamiento ya se había observado con el anterior método propuesto.

El incremento debido a la cristalización secundaria es importante. La mesofase entre la fase amorfa y las zonas cristalinas de las fibras de poliéster, permite una elevada

movilidad de las macromoléculas y por tanto, la posibilidad de formación de nuevos cristalitos al incrementar la temperatura del tratamiento.

En la Tabla 5.40 se muestran los valores de entalpía de los sustratos del grupo C. obtenidos como la suma de la entalpía del PEP (ΔH_{PEP}) y la entalpía del pico principal de fusión ΔH_{DIF} (suma de la diferencia entre los sustratos termofijados y el sustrato original), y la entalpía del sustrato original (ΔH_{C0}).

En la Fig. 5.43, se representan estos valores en función de la temperatura efectiva de termofijado.

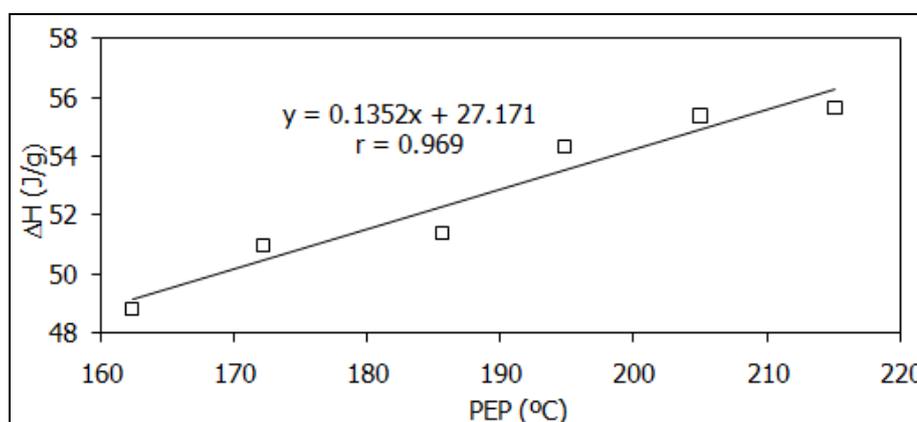


Fig. 5.43 Entalpía total de los distintos sustratos en función de la temperatura efectiva de termofijado

Se observa que en todos los casos la entalpía aumenta de manera lineal al aumentar la temperatura efectiva de termofijado. Este incremento de cristalinidad al aumentar la temperatura de termofijado, también se ha observado al determinar la cristalinidad con la columna de gradiente de densidades⁸. Esto significa que este método permite determinar con los termogramas obtenidos por DSC, la cristalinidad total de los sustratos, incluso sustratos termofijados a las más altas temperaturas, que no se podían medir con el método anterior. En la Fig. 5.44, se representa la contribución de la cristalinidad debida al proceso de termofijado a la cristalinidad total, en función de la temperatura efectiva de termofijado. Esta contribución se encuentra entre el 4,5% y el 16,4% de la cristalinidad total.

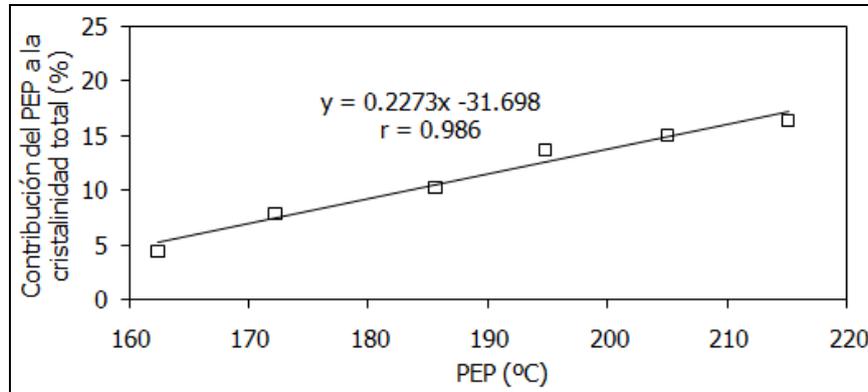


Fig. 5.44 Contribución de la cristalinidad del PEP en la cristalinidad total de los sustratos termofijados en función de la temperatura efectiva de termofijado

En la Fig. 5.44 se observa un importante incremento en la cristalinidad al pasar de una temperatura de termofijado a la siguiente. Esto significa que pequeñas diferencias en la temperatura del proceso pueden ocasionar importantes diferencias de tintura.

Después de aplicar este método se llega a las siguientes conclusiones:

1. Se ha desarrollado un método para determinar la contribución de la cristalinidad debida al termofijado de fibras termoplásticas.
2. Este método se puede aplicar incluso en el caso de que el pico endotérmico previo al pico principal (PEP, correspondiente a la cristalinidad generada en el termofijado) y el pico de fusión principal estén solapados.
3. Los resultados muestran una buena correlación lineal entre la entalpía del PEP, la entalpía total, el porcentaje de cristalinidad correspondiente a la cristalinidad obtenida en el termofijado y la temperatura efectiva de termofijado (correspondiente al pico del PEP). Todas las relaciones aumentan al aumentar la temperatura de termofijado.
4. De los resultados se puede observar que la contribución del proceso de termofijado en el poliéster está entre un 4,5% y un 16,5%.

La cristalinidad obtenida a partir de una columna de gradiente de densidades se realizó en un trabajo previo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.41 en la Fig. 5.45 se

representa la relación entre la cristalinidad encontrada mediante este nuevo método y la cristalinidad calculada a partir de la columna de gradiente de densidades.

Tabla 5.41 Cristalinidad de los sustratos termofijados a distintas temperaturas

Sustrato	Cristalinidad CGD (%)	Cristalinidad DSC (%)
C0	46,7	
C1	49,8	41,5
C2	51,6	43,3
C3	53,7	43,7
C4	55,3	46,2
C5	57,3	47,1
C6	59,7	47,3
C7	61,5	-

En la Fig. 5.45 se observa una buena relación entre los valores obtenidos por uno y otro método.

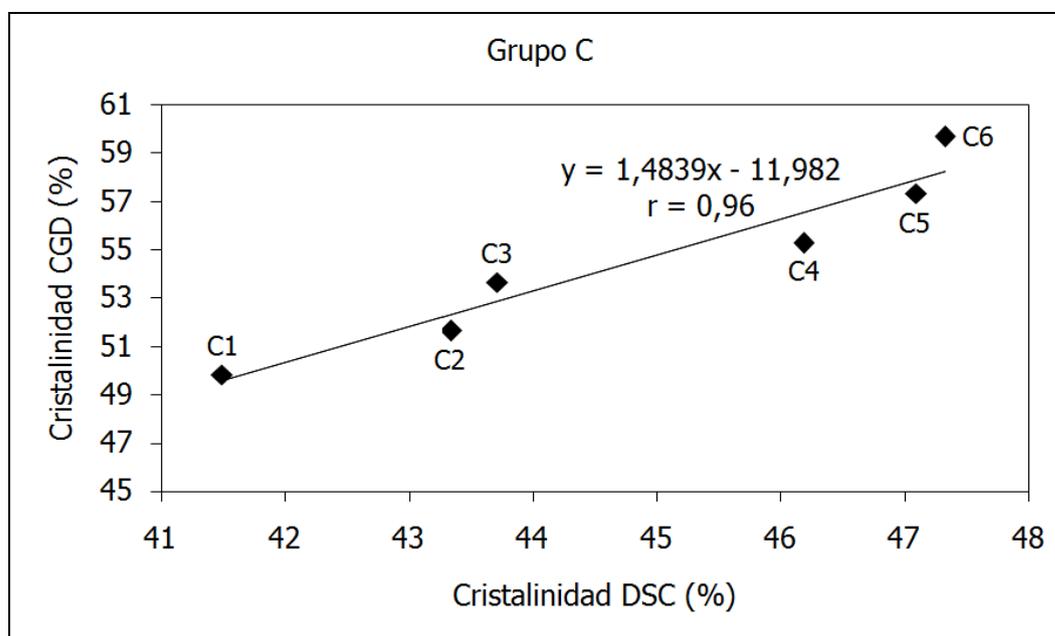


Fig. 5.45 Cristalinidad obtenida por DSC y obtenida en una columna de gradiente de densidades (CGD)

5.6.2 Determinación de la orientación

La orientación de los sustratos se ha determinado mediante módulo sónico

5.6.2.1 Orientación de sustratos de la misma productora para diversos usos finales

La técnica del módulo sónico, se utiliza cuando el sustrato a estudiar está en forma de filamentos continuos. No se puede utilizar esta técnica con floca. Tampoco se puede determinar la orientación por birrefringencia para estos sustratos, por limitaciones del equipo.

5.6.2.2 Orientación de sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

Para tener una idea de la orientación de las macromoléculas a lo largo del eje de los multifilamentos, se utiliza el módulo sónico. Con esta técnica se mide el tiempo transcurrido entre la transmisión de un pulso sónico a través del eje de un hilo continuo y su recepción a una determinada distancia. Conociendo la distancia y el tiempo, se calcula la velocidad del sonido. A mayor módulo sónico, mayor orientación.

En la Tabla 5.42 se recogen los resultados obtenidos en un trabajo anterior de caracterización de estos mismos sustratos³.

Tabla 5.42 Modulo sónico de los sustratos del grupo B

Sustrato	E (cN/tex)
B1	1020
B2	1215
B3	828
B4	897
B5	815

En la Fig. 5.46 se representa gráficamente el módulo sónico de los sustratos del grupo B del mismo título (74dtex/24filamentos), obtenidos por procesos distintos. En la Fig. 5.47 se ha representado el módulo sónico de los sustratos del grupo B de distinto título, procesados del mismo modo, proceso Spin Drawn -hilatura-estirado-, velocidad de recogida 3500 m/min.

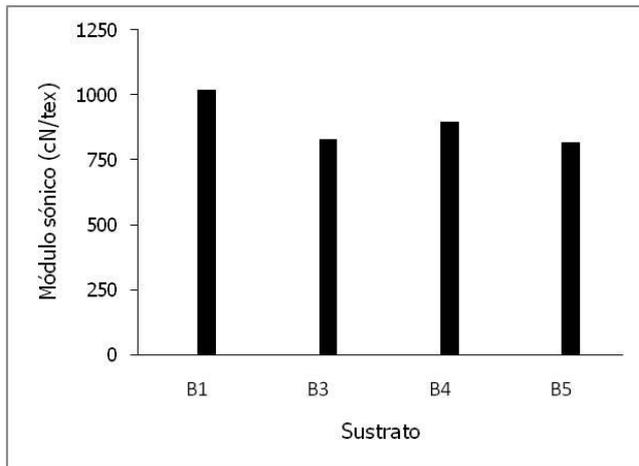


Fig. 5.46 Módulo sónico de los sustratos del grupo B del mismo título (74dtex/24filamentos) obtenidos por procesos distintos

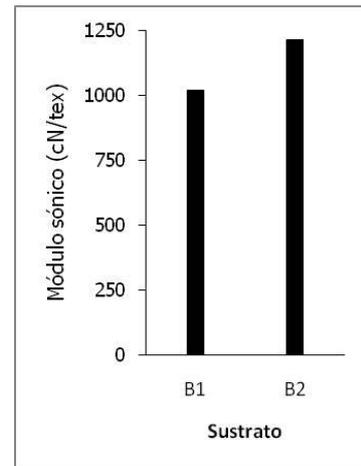


Fig. 5.46 Módulo sónico de los sustratos del grupo B de distinto título, procesados de la misma manera

En la Fig. 5.46 se puede observar que los sustratos B3 (hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser) y B5 (hilo POY estirado convencionalmente) obtienen una orientación similar, inferior a la obtenida por los sustratos B1 (proceso Spin Drawn - hilatura-estirado-, velocidad de recogida 3500 m/min) y B4 (hilo LOY procesado convencionalmente - estirado post-hilatura-).

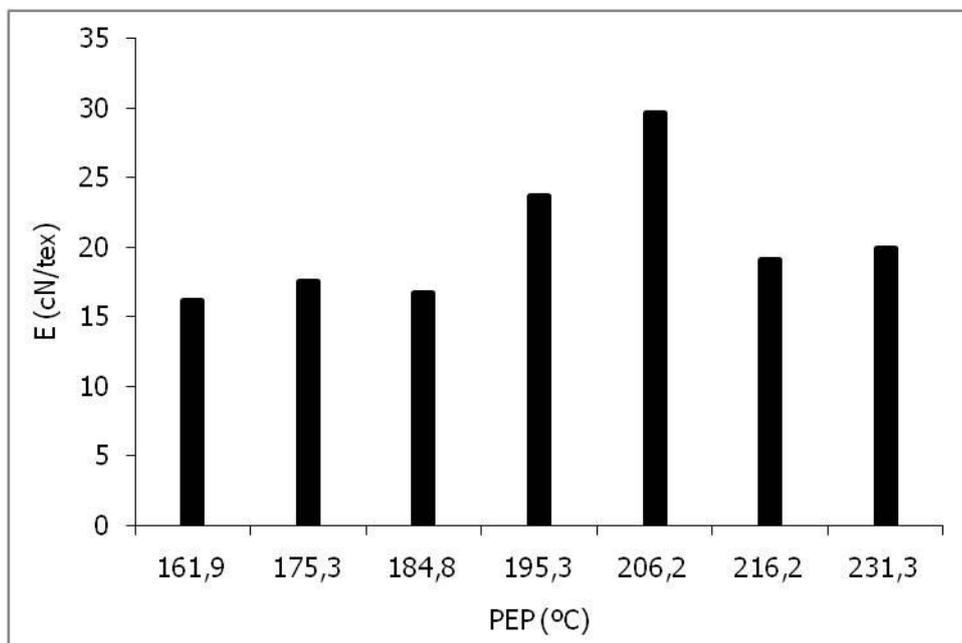
En la Fig. 5.47 se observa claramente una mayor orientación en el sustrato B2 (50dtex/24filamentos) que en el B1 (74dtex/24filamentos).

5.6.2.3 Orientación de sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

Para los hilos de trama de los tejidos termofijados, se han obtenido los valores de módulo sónico que se muestran en la Tabla 5.43 y que se han representado en la Fig. 5.48.

Tabla 5.43 Modulo sónico de los sustratos del grupo C

Sustrato	Temperatura efectiva de termofijado (PEP)(°C)	E (cN/tex)
C0		130,38
C1	161,9	158,81
C2	175,3	171,56
C3	184,8	163,72
C4	195,3	232,34
C5	206,2	291,16
C6	216,2	187,24
C7	231,3	195,09

**Fig. 5.47 Módulo sónico de los sustratos del grupo C en función de la temperatura efectiva de termofijado**

En la Fig. 5.48 se observa que en los tejidos termofijados a 160°C (C1), a 170°C (C2) y a 180°C (C3), el módulo sónico apenas varía, por lo que se deduce que la orientación es similar en los 3 tejidos. Los tejidos termofijados a 190°C (C4) tienen un módulo sónico bastante superior a los 3 anteriores, y el tejido termofijado a 200°C (C5) es el que tiene mayor orientación de todos. Se observa un importante descenso de la orientación en los tejidos termofijados a temperaturas superiores a los 200°C (C6 y C7). La justificación de este comportamiento se hace más adelante en esta memoria.

5.6.3 Relación entre cristalinidad y orientación

5.6.3.1 Sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

En la Tabla 5.44 se recogen los resultados obtenidos para los sustratos del grupo B, y se representan en las Fig. 5.48 y Fig. 5.49

Tabla 5.44 Cristalinidad y módulo sónico de los sustratos del grupo B

Sustrato	Cristalinidad E	
	DSC (%)	(cN/tex)
B1	40,1	1020
B2	44,9	1215
B3	49,6	828
B4	43,6	897
B5	36,1	815

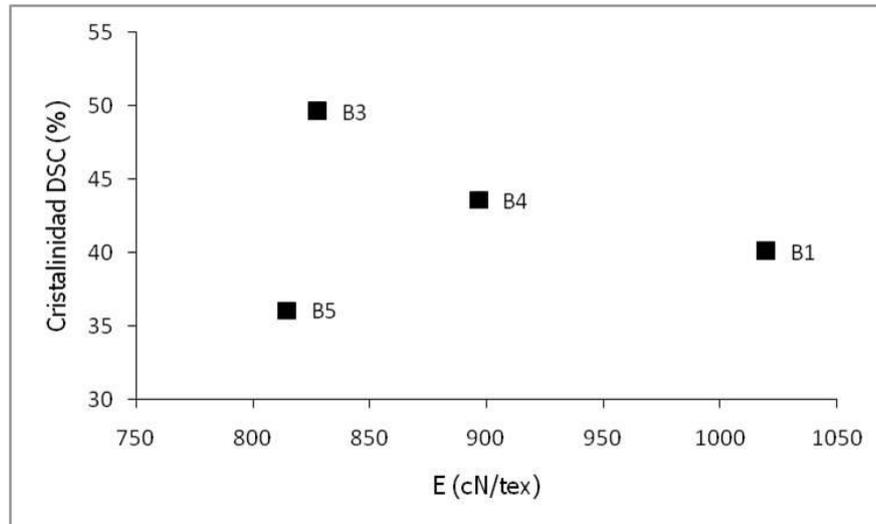


Fig. 5.48 Módulo sónico en función de la cristalinidad DSC para los sustratos del grupo B del mismo título

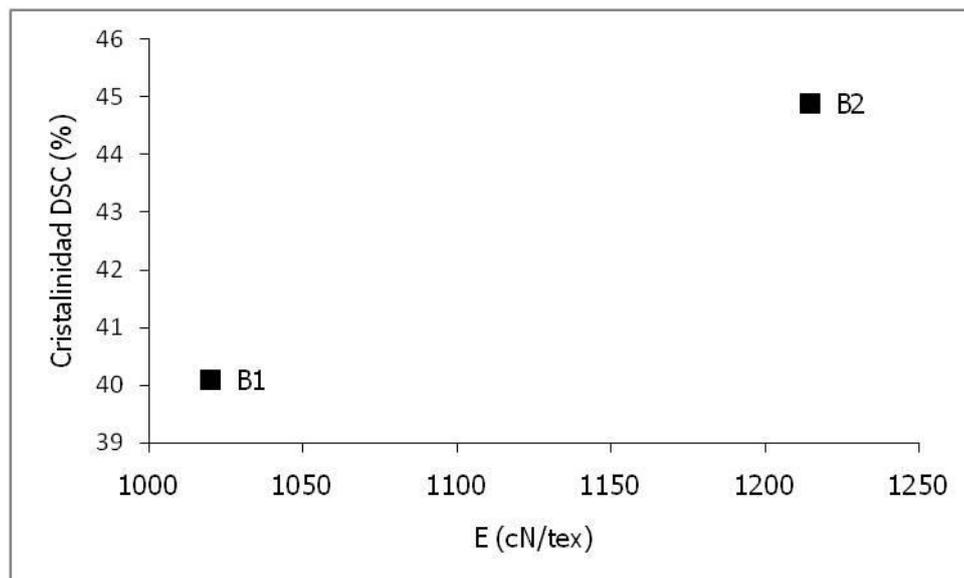


Fig. 5.49 Módulo sónico en función de la cristalinidad DSC para los sustratos del grupo B del distinto título

En la Fig. 5.48 no se observa una evolución clara entre la cristalinidad y el módulo sónico. En los sustratos de distinto título (B1 y B2), a medida que aumenta la orientación, aumenta también la cristalinidad (Fig. 5.49).

5.6.3.3 Sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

En la Tabla 5.45 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos del grupo C y se representan en la Fig. 5.50

Tabla 5.45 Módulo sónico y cristalinidad DSC para los sustratos del grupo C

Sustrato	Cristalinidad DSC (%)	E (cN/tex)
C1	41,5	158,81
C2	43,3	171,56
C3	43,7	163,72
C4	46,2	232,34
C5	47,1	291,16
C6	47,3	187,24
C7	-	195,09

Como se vio con anterioridad, la orientación de las macromoléculas de los hilos de trama de los sustratos termofijados (Fig. 5.47) aumenta hasta un máximo a partir del cual disminuye. Cuando se compara con la cristalinidad, parecería que la relajación de las tensiones internas que tienen lugar en el proceso de termofijado producirían 2 efectos:

- un aumento de la cristalinidad al aumentar la temperatura de termofijado
- un encogimiento de la trama que es mayor a mayor temperatura de termofijado. Sin embargo, debido a que este termofijado se realiza con ancho fijo, cuando el encogimiento que tendría lugar sin tensión fuera tan elevado que el ancho del tejido final fuera menor al fijado en el rame, se produciría una orientación de las macromoléculas obligadas a estirarse por la tensión aplicada.

Así, antes del máximo el fenómeno de aumento de orientación se observa muy bien en el módulo sónico. Por otra parte, la disminución a partir de una cierta temperatura podría estar relacionado con que el aumento de la cristalinidad y/o aumento de tamaño de los cristales, produciría unos huecos o irregularidades en los sustratos tratados a temperaturas más elevadas que produciría la disminución de la orientación.

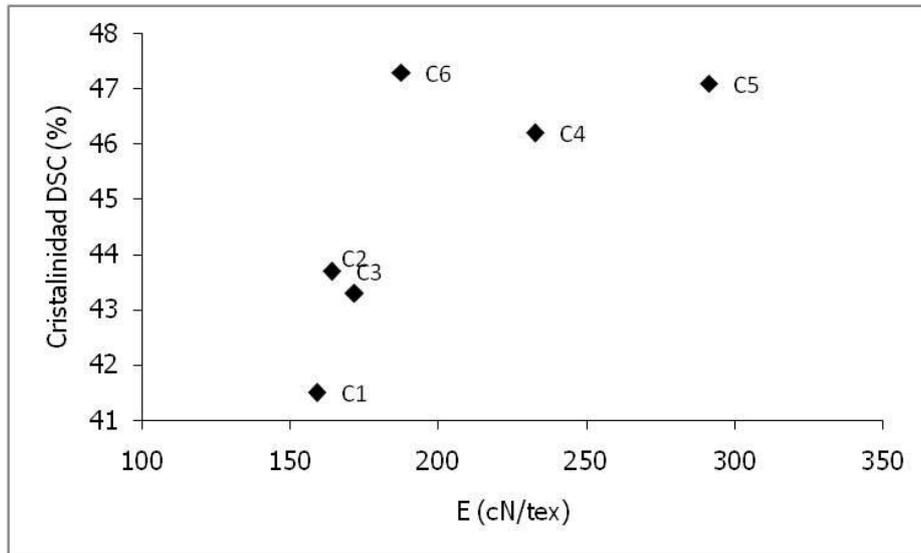


Fig. 5.50 Módulo sónico en función de la cristalinidad DSC para los sustratos del grupo C

Por lo explicado, en la Fig. 5.50 no se observa que exista una relación entre el módulo sónico y la cristalinidad.

5.7 VARIACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE COLORANTE CON LA MICROESTRUCTURA

En este apartado se comparan para los 3 grupos de sustratos, los valores obtenidos de absorción de colorante, con los obtenidos de cristalinidad, por el método DSC o por el método CGD, comentados en el punto 4.4.1 y 3.1.3 respectivamente, y cuando sea posible, con la orientación, expresada como módulo sónico.

5.7.1 Sustratos de la misma productora para diversos usos finales (floc)

En la Tabla 5.46 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos del grupo A, y se representan en la Fig. 5.51. No se puede determinar la orientación por el módulo sónico,

puesto que se trata de fibra cortada. Tampoco se puede determinar la orientación por birrefringencia.

Tabla 5.46 Cristalinidad y absorción de colorante de los sustratos del grupo A

Sustrato	Cristalinidad DSC (%)	Rojo (mg colorante/g fibra)	Azul (mg colorante/g fibra)
A1	43,7	15,3	20,4
A2	43,5	20,1	19,9
A3	37,5	16,2	23,4
A4	37,2	25,4	25,1
A5	42,2	20,9	21,2

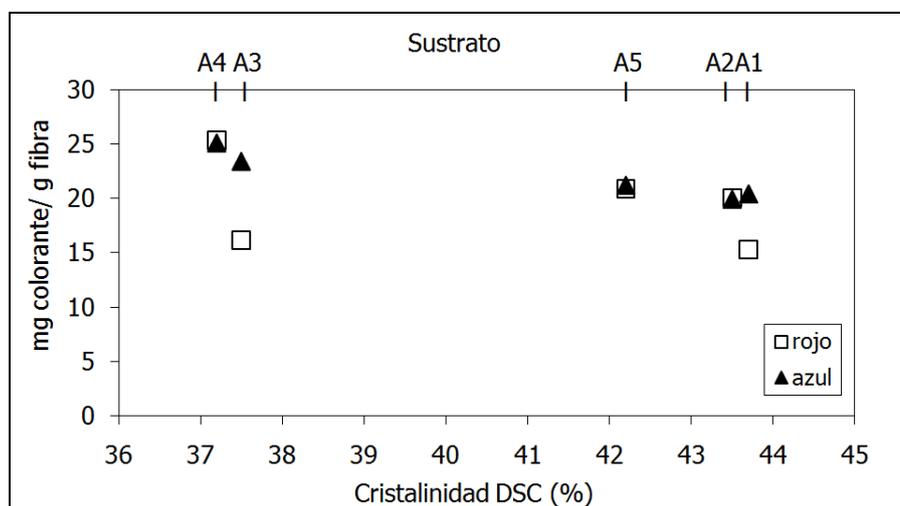


Fig. 5.51 Absorción de colorante de los sustratos del grupo A en función de la cristalinidad

En la Fig. 5.51 se observa que existe una tendencia a que disminuya la absorción de colorante al aumentar la cristalinidad. Esta disminución es más clara en los sustratos teñidos con el colorante azul ya que el sustrato A3 teñido de rojo presenta una pequeña distorsión.

5.7.2 Sustratos de multifilamento de poliéster obtenido por diferentes procesos para un mismo uso final

En la Tabla 5.47 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos del grupo B. En las Fig. 5.52 y Fig. 5.54 se representan los resultados obtenidos con los sustratos del

mismo título (74dtex/24 filamentos) obtenidos por procesos distintos y en las Fig. 5.53 y Fig. 5.55 se representan los resultados obtenidos con los sustratos de título distinto, (74dtex/24 filamentos) y (50dtex/24 filamentos) fabricados por el mismo proceso.

Tabla 5.47 Cristalinidad, módulo sónico y absorción de colorante de los sustratos del grupo B

Sustrato	Cristalinidad DSC (%)	E (cN/tex)	Rojo (mg colorante/g fibra)	Azul (mg colorante/g fibra)
B1	40,1	1020	20,4	21,5
B2	44,9	1215	18,4	24,0
B3	49,6	828	21,1	25,2
B4	43,6	897	18,0	18,8
B5	36,1	815	17,6	18,5

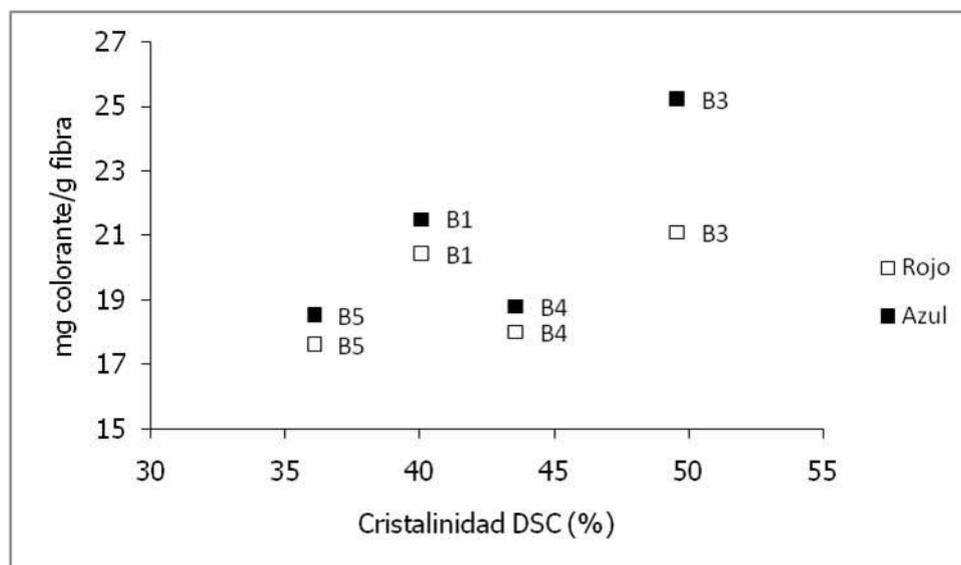


Fig. 5.52 Absorción de colorante de los sustratos del grupo B del mismo título (74dtex/24filamentos) fabricados por procesos distintos en función de la cristalinidad

En la Fig. 5.52 no se aprecia una relación clara entre absorción de colorante y cristalinidad.

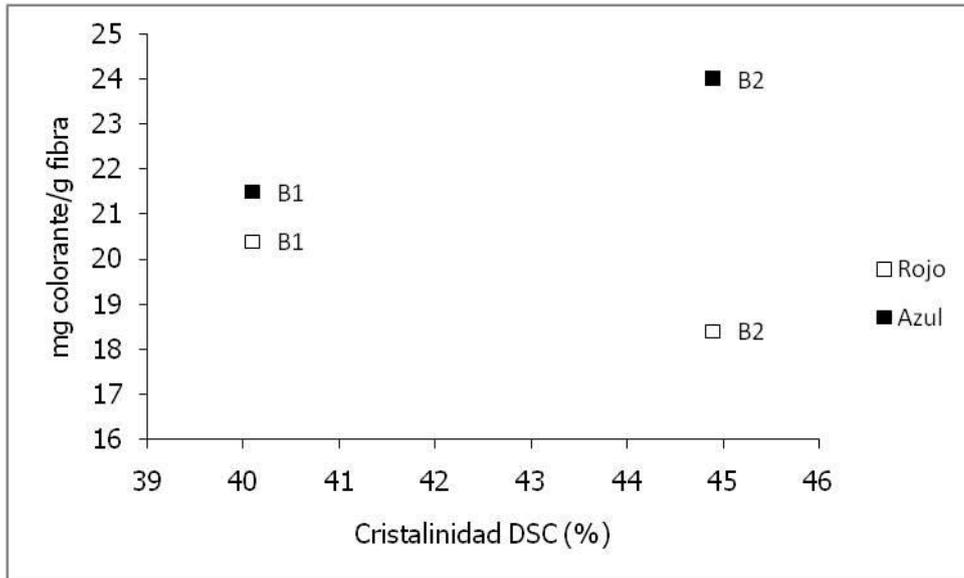


Fig. 5.53 Absorción de colorante de los sustratos del grupo B de distinto título fabricados por el mismo proceso en función de la cristalinidad

En la Fig. 5.53 tampoco se aprecia una relación entre la absorción de colorante y la cristalinidad. Con el colorante rojo, el sustrato con mayor cristalinidad es el que consigue una menor absorción de colorante, sin embargo, esta relación se invierte para el colorante azul.

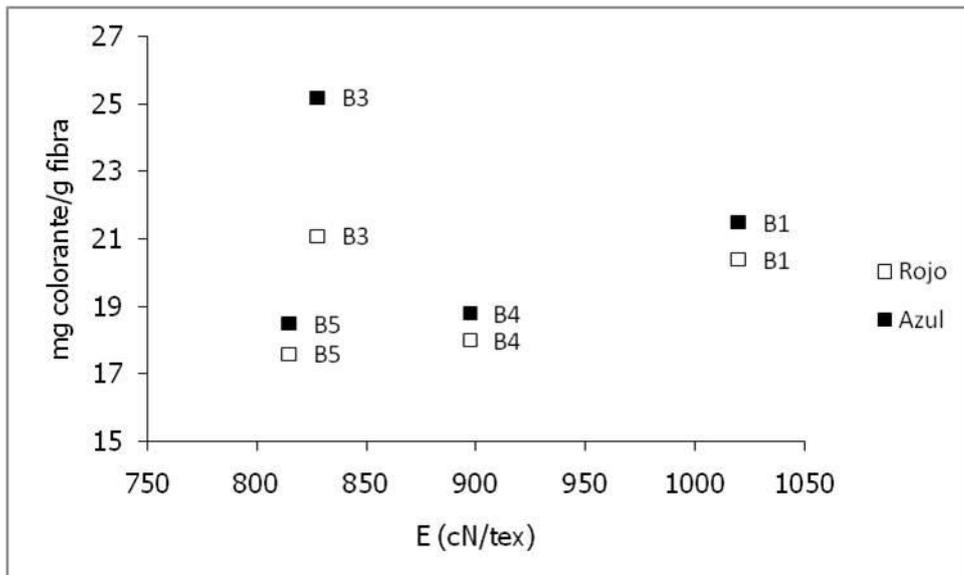


Fig. 5.54 Absorción de colorante de los sustratos del grupo B del mismo título (74dtex/24filamentos) fabricados por procesos distintos en función de la orientación

Al relacionar la absorción de colorante con la orientación, expresada como módulo sónico (Fig. 5.54 y Fig. 5.55) no se observa una relación clara.

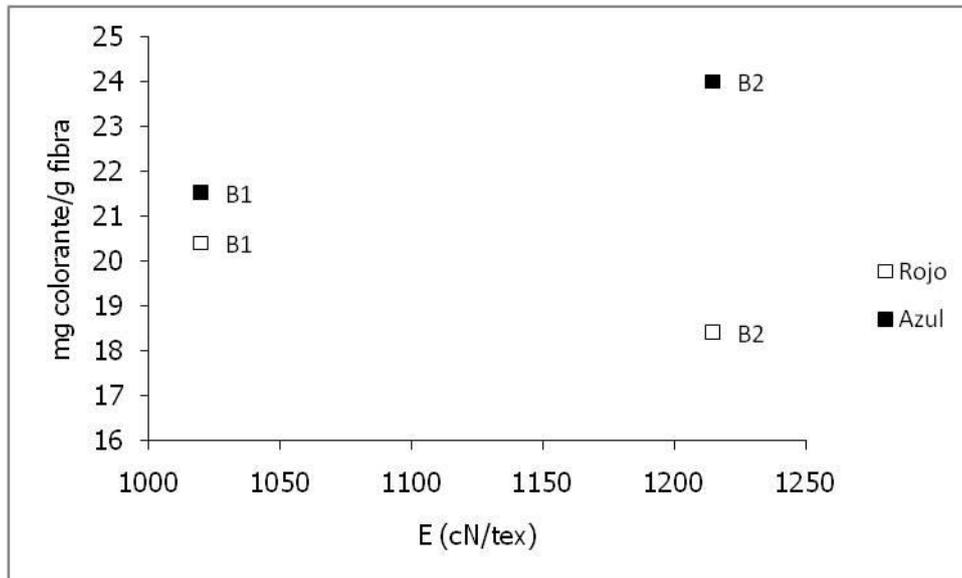


Fig. 5.55 Absorción de colorante de los sustratos del grupo B de distinto título fabricados por el mismo proceso en función de la orientación

La no existencia de relación entre absorción de colorante y cristalinidad y/o orientación está relacionada con el hecho de que las variables de producción de estos sustratos son mucho más grandes que sólo la variación de temperatura de termofijado, p.ej., tal y como ocurre con el sustrato C. En este caso intervienen diferencias de temperaturas y de velocidades en todas las partes del procesado.

Al comparar los dos sustratos obtenidos por el mismo proceso y que tienen distinto título, (Fig. 5.55), se observa, que con el colorante rojo, el sustrato con mayor orientación es el que consigue una menor absorción de colorante. Sin embargo esta relación se invierte para el colorante azul.

5.7.3 Sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

En la Tabla 5.48 se muestran los resultados obtenidos para los sustratos del grupo C, y se representan en las Fig. 5.56 y Fig. 5.57

Tabla 5.48 Cristalinidad, módulo sónico y absorción de colorante de los sustratos del grupo C

Sustrato	Temperatura efectiva de termofijado (PEP)(°C)	Cristalinidad CGD (%)	Cristalinidad DSC (%)	E (cN/tex)	Rojo (mg colorante/g fibra)	Azul (mg colorante/g fibra)
C1	161,9	49,84	41,49	158,81	18,03	13,17
C2	175,3	51,64	43,34	171,56	17,64	13,49
C3	184,8	53,66	43,71	163,72	17,59	12,94
C4	195,3	55,29	46,18	232,34	19,64	13,69
C5	206,2	57,34	47,09	291,16	19,68	15,92
C6	216,2	59,7	47,32	187,24	19,61	16,49
C7	231,3	61,48	-	195,09	20,59	16,42

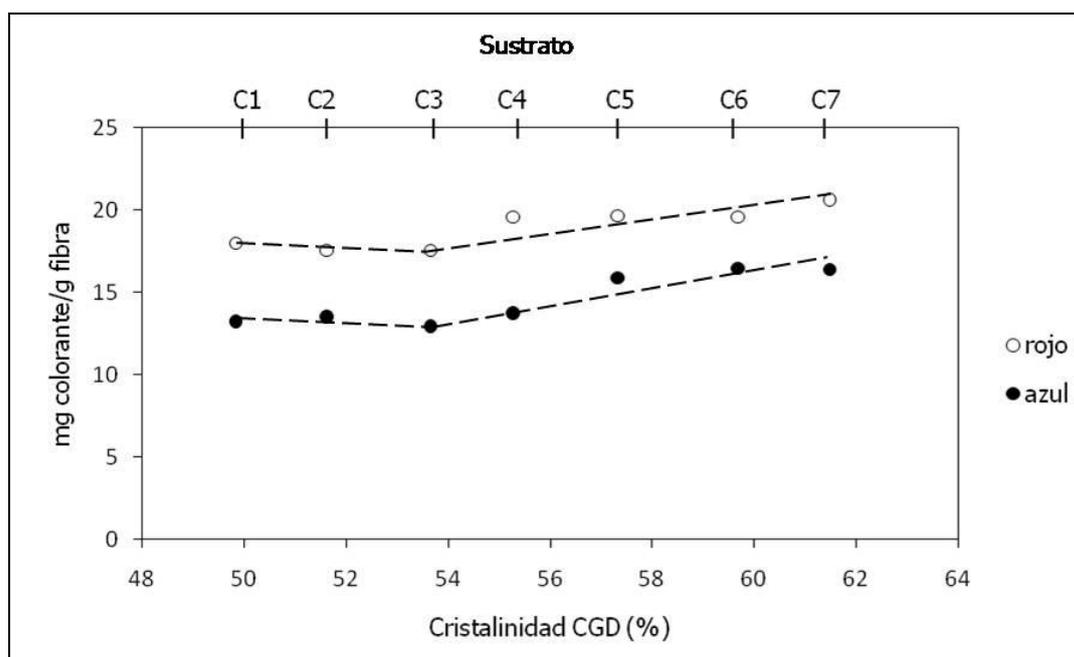


Fig. 5.56 Absorción de colorante de los sustratos del grupo C en función de la cristalinidad

En la Fig. 5.56 se observa que la absorción de colorante es mayor con el colorante rojo, que con el azul, para todos los sustratos estudiados. Se aprecia un mínimo de absorción de colorante para C3, sustrato termofijado a 185°C de temperatura efectiva y con una cristalinidad de 53,7 %. Hasta llegar al mínimo, la absorción de colorante disminuye al aumentar la cristalinidad de los sustratos estudiados. Esto sucede para C1, C2 y C3 y está

de acuerdo con lo indicado en la bibliografía^{9,10,11,12} para la tintura del poliéster^{13,14,15,16}. Después de éste mínimo, a medida que aumenta la temperatura de termofijado de los sustratos, la absorción de colorante aumenta. Esto se puede atribuir a un incremento en el tamaño de los poros de las zonas amorfas, ya que al aumentar el tamaño de las zonas cristalinas de las fibras, se modifica también su orientación. Este efecto facilita la penetración del colorante en la fibra.

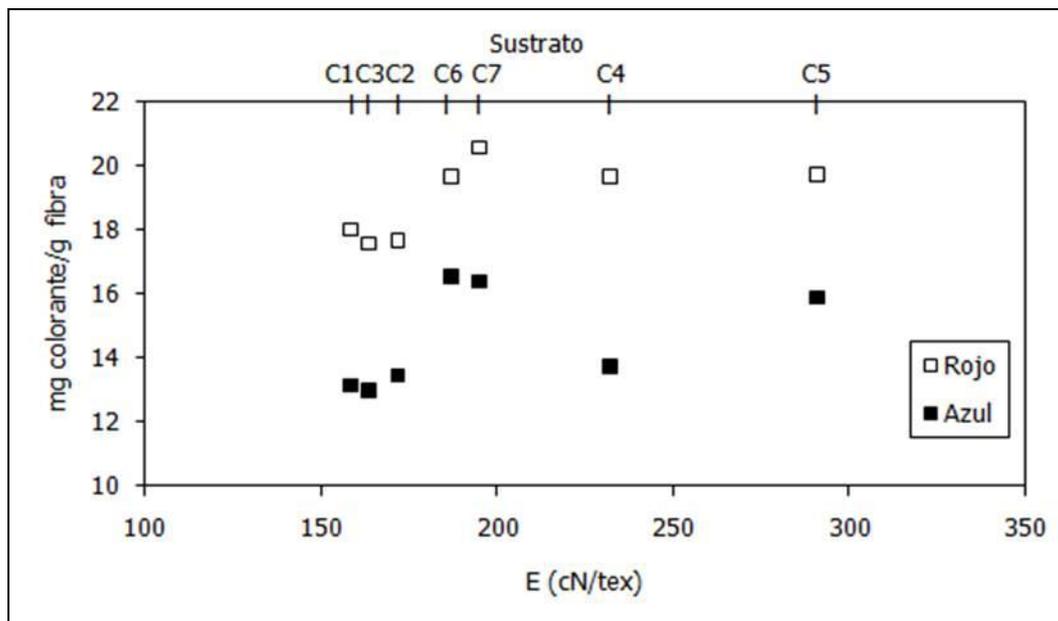


Fig. 5.57 Absorción de colorante de los sustratos del grupo C en función de la orientación

En la Fig. 5.57 se observa una tendencia a aumentar la absorción de colorante al aumentar el módulo sónico hasta el sustrato C5. Por el comportamiento del mínimo de tintura, para los sustratos termofijados a mayor temperatura el comportamiento es inverso.

5.8 VARIACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL Y/O LA TEMPERATURA DE MEDIA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL CON LA MICROESTRUCTURA

En este apartado se muestran para los 3 grupos de fibras, la relación entre la solubilidad diferencial obtenida en Ph/H₂O y/o la temperatura de media solubilidad diferencial con la cristalinidad, la orientación, cuando sea posible. y con la absorción de colorante.

5.8.1 Sustratos de la misma productora para diversos usos finales

En las Fig. 5.58 y Fig. 5.59 se representan los resultados obtenidos para los sustratos del grupo A, de solubilidad diferencial en Ph/H₂O y de temperatura de media solubilidad en función de la cristalinidad.

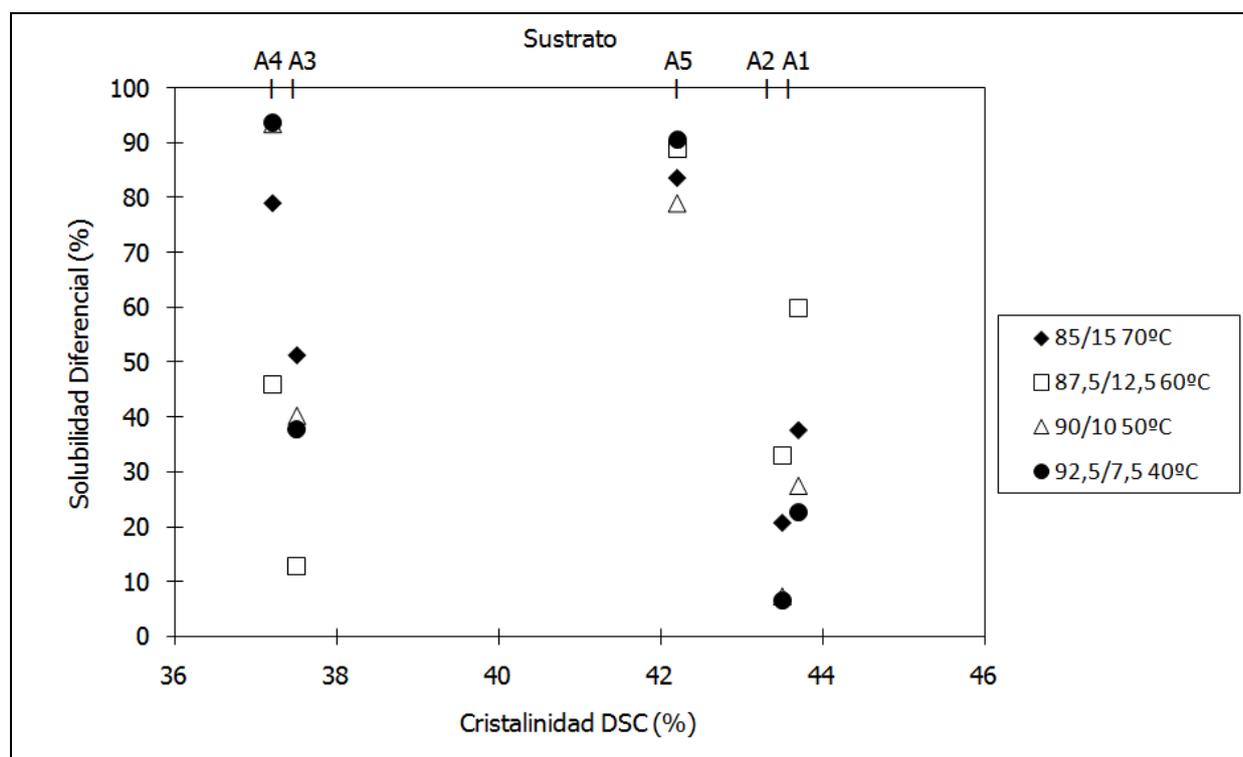


Fig. 5.58 Solubilidad diferencial en distintas mezclas de Ph/H₂O respecto a la cristalinidad obtenida por DSC, para los sustratos del grupo A

En la Fig. 5.58 se observa que independientemente de la mezcla Ph/H₂O utilizada, no existe una relación clara entre solubilidad diferencial y cristalinidad. Lo mismo se puede decir al relacionar la temperatura de media solubilidad y la cristalinidad Fig. 5.59. Es decir, cuando se compara sustratos con diferentes procesos de fabricación, la solubilidad diferencial, como expresión de la microestructura global de la fibra incluye cristalinidad, orientación de las macromoléculas, orden, tamaño de cristales, tamaño de poro, peso molecular, etc., es decir, todos los parámetros estructurales posibles. Por ello no se puede relacionar la solubilidad diferencial con sólo uno de ellos como la cristalinidad. Sin embargo, al relacionar la absorción de colorante con la solubilidad diferencial, Fig. 5.60, se observa que existe una tendencia a aumentar la absorción de colorante al aumentar la solubilidad diferencial, sobre todo con el colorante azul. Esto significa que ambas técnicas son respuesta a la microestructura global del sustrato y están relacionadas. Ello indica que diferencias de absorción de colorante se describen mejor por diferencia de solubilidad diferencial que no por diferencia de cristalinidad. Es decir, la solubilidad diferencial puede ser más útil para elucidar diferencias de absorción de colorante por defectos de fabricación o por mezclas de pérdidas que la cristalinidad.

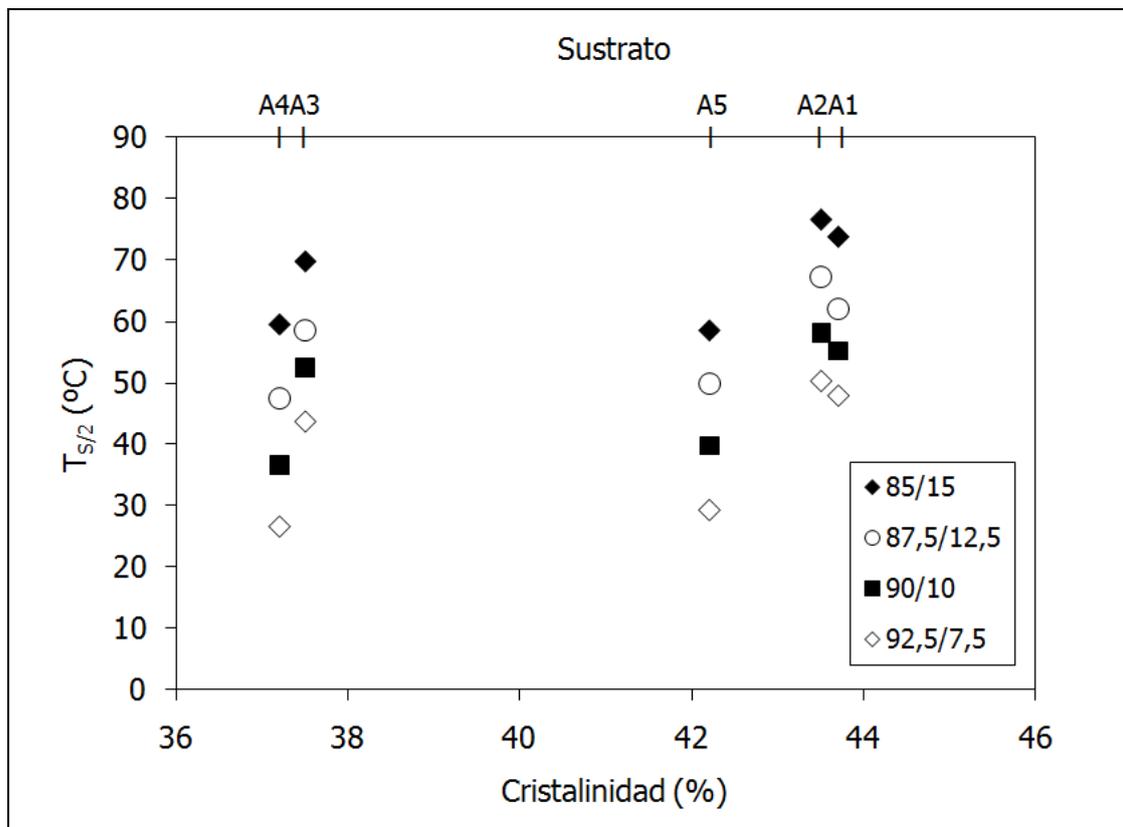


Fig. 5.59 Temperatura de media solubilidad a distintas concentraciones de la mezcla Ph/H₂O y cristalinidad de los sustratos del grupo A

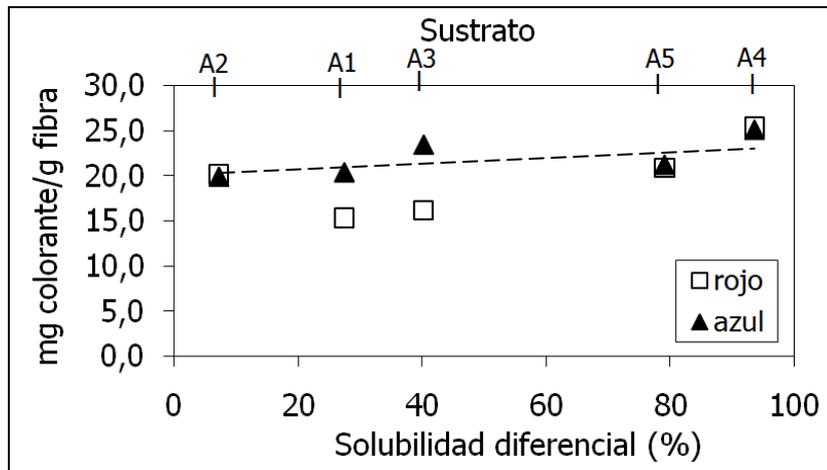


Fig. 5.60 Absorción de colorante (mg colorante/g fibra) en función de la solubilidad diferencial (%) en Ph/H₂O 90/10 a 50°C, para los sustratos del grupo A

5.8.2 Sustratos de multifilamento de poliéster

En las Fig. 5.61 y Fig. 5.62 se ha representado la solubilidad diferencial de los sustratos multifilamento de poliéster en función de la cristalinidad. En las Fig. 5.63 y Fig. 5.64 se han representado la solubilidad diferencial de estos sustratos en función del módulo sónico. En las Fig. 5.65, Fig. 5.66 se ha representado la temperatura de media solubilidad diferencial de estos sustratos en función de la cristalinidad y en las Fig. 5.67 y Fig. 5.68 se ha representado la temperatura de media solubilidad diferencial de estos sustratos en función del módulo sónico. En todos los casos se han representado por separado, los sustratos del mismo título procesados de modos distintos y los sustratos de distinto título fabricados con el mismo proceso: proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min.

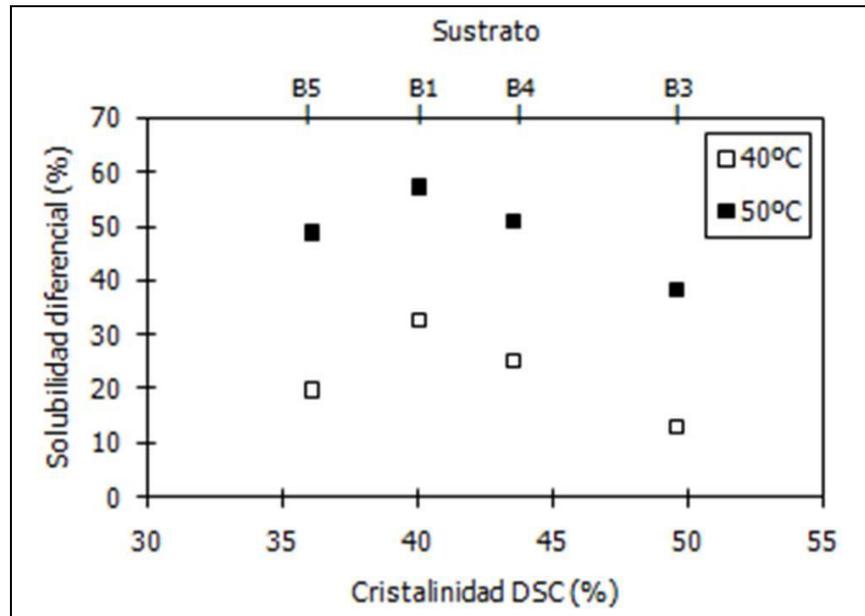


Fig. 5.61 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O (90/10) en función de la cristalinidad de los sustratos del mismo título y fabricados por diferentes procesos

En la Fig. 5.61 no se aprecia una tendencia clara de evolución de la solubilidad diferencial con la cristalinidad. Sin embargo, si se eliminara el sustrato B5, cuando aumenta la cristalinidad, la solubilidad diferencial disminuye. Esto se debe, a que la fibra con mayor cristalinidad es más compacta.

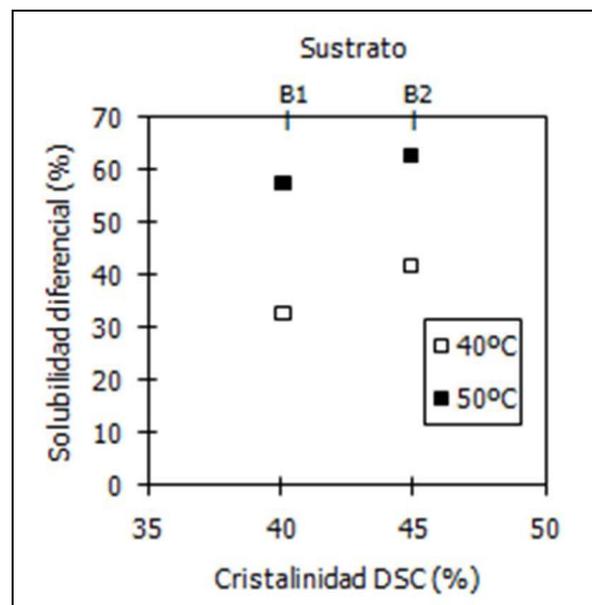


Fig. 5.62 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O (90/10) en función de la cristalinidad de los sustratos de título diferente y procesados de la misma manera

En la Fig. 5.62 se observa que cuando aumenta la cristalinidad, la solubilidad diferencial también aumenta. En este caso, ambos sustratos están fabricados por el mismo proceso, proceso Spin Drawn (hilatura-estirado), velocidad de recogida 3500 m/min. La fibra más cristalina es la B2, de menor título individual (50dtex/24 filamentos).

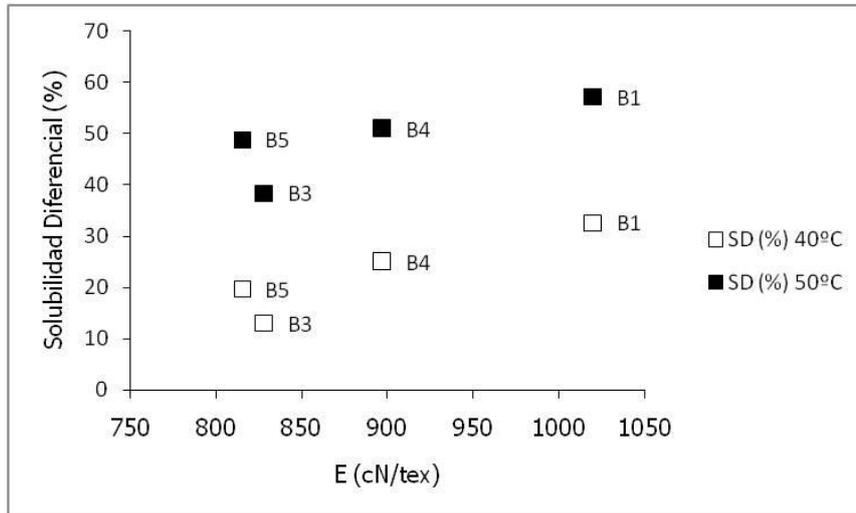


Fig. 5.63 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O (90/10) en función del módulo sónico de los sustratos del mismo título y fabricados por diferentes procesos

Cuanto mayor es el módulo sónico, mayor es la orientación del sustrato. En la Fig. 5.63, se observa una tendencia a aumentar la solubilidad diferencial cuando aumenta la orientación.

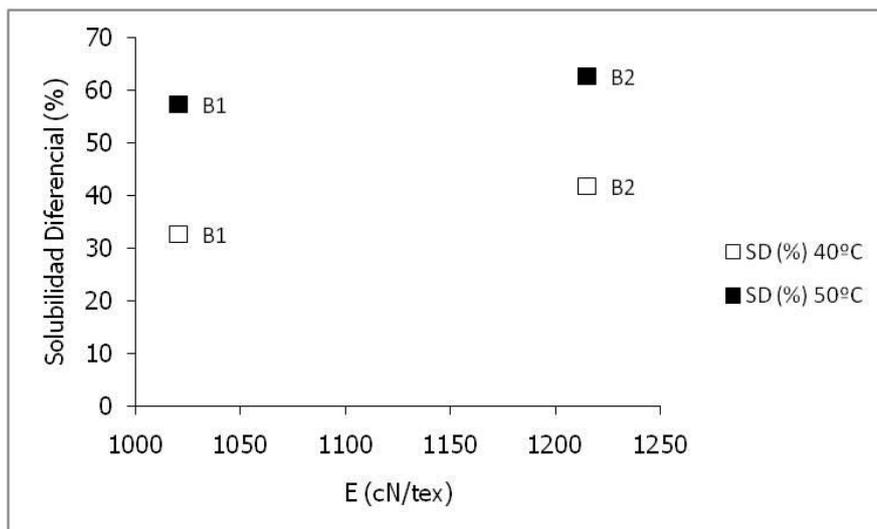


Fig. 5.64 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O (90/10) en función del módulo sónico de los sustratos de título diferente y procesados de la misma manera

En la Fig. 5.64 se observa que se produce un aumento de la solubilidad diferencial al aumentar la orientación para ambas temperaturas de ensayo. La fibra más orientada es B2, la de menor título individual.

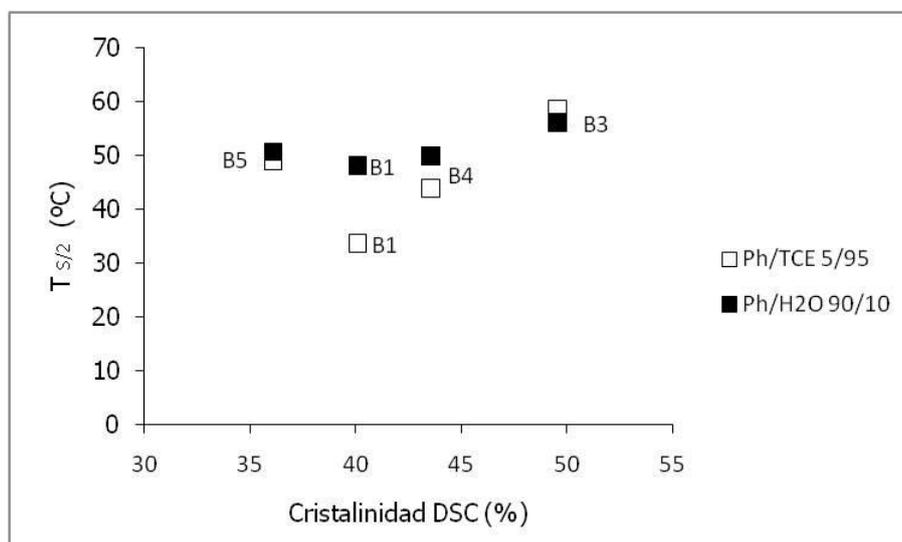


Fig. 5.65 Temperatura de media solubilidad a en Ph/TCE 5/95 y en Ph/H₂O 90/10 en función de la cristalinidad de los sustratos del grupo B del mismo título

En la Fig. 5.65 se observa una tendencia a aumentar la temperatura de media solubilidad diferencial cuando aumenta la cristalinidad.

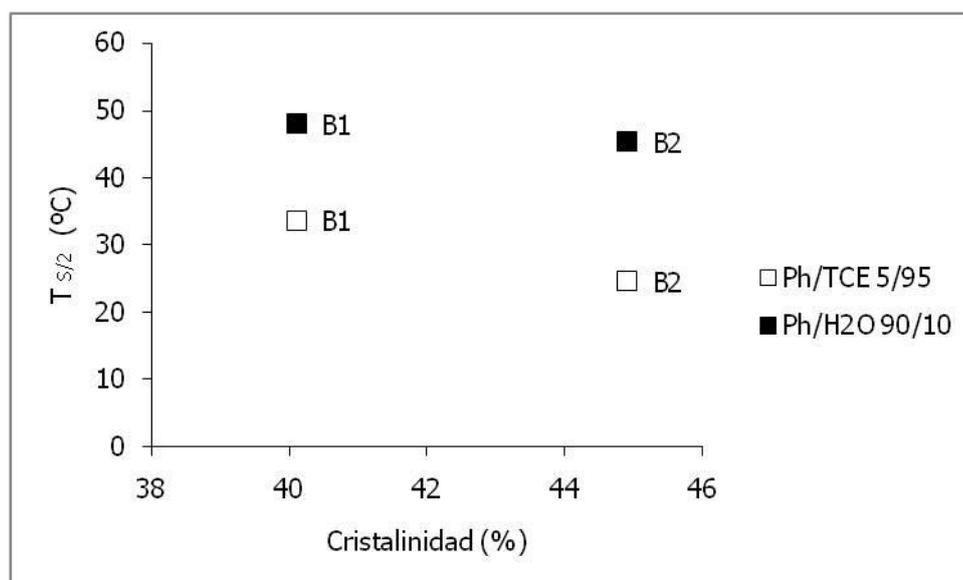


Fig. 5.66 Temperatura de media solubilidad a en Ph/TCE 5/95 y en Ph/H₂O 90/10 en función de la cristalinidad de los sustratos del grupo B del mismo título

En la Fig. 5.66 se observa que para una mayor cristalinidad, la temperatura de media solubilidad es menor.

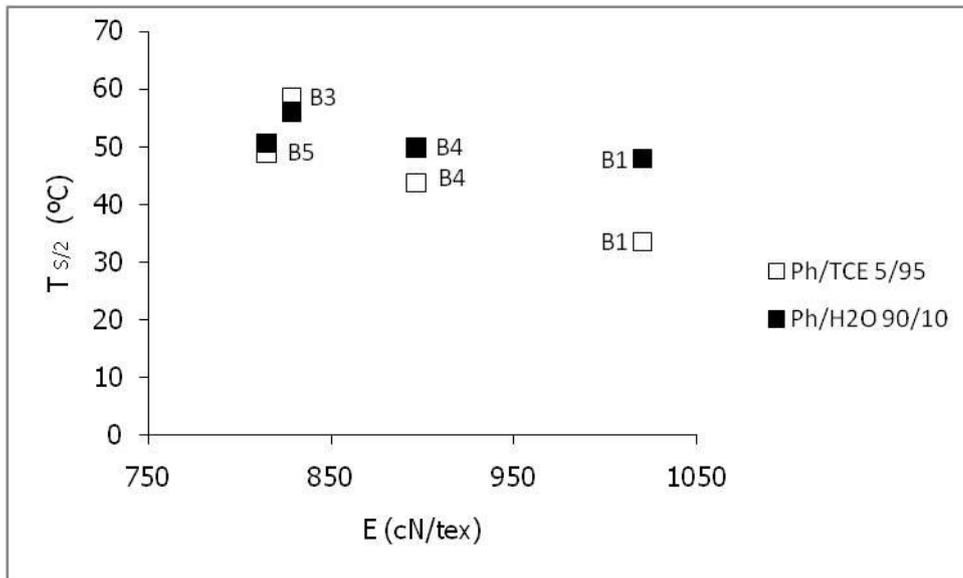


Fig. 5.67 Temperatura de media solubilidad a en Ph/TCE 5/95 y en Ph/H₂O 90/10 en función del módulo sónico de los sustratos del grupo B del mismo título

Se observa una tendencia a disminuir la temperatura de media solubilidad cuando aumenta la orientación de la fibra.

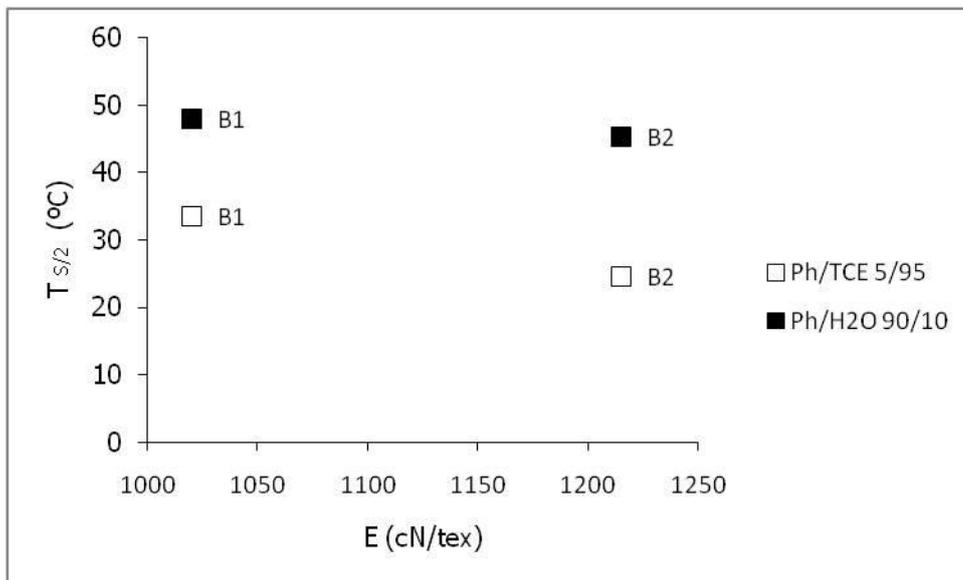


Fig. 5.68 Temperatura de media solubilidad a en Ph/TCE 5/95 y en Ph/H₂O 90/10 en función de la cristalinidad de los sustratos del grupo B del mismo título

En la Fig. 5.68 se observa que el sustrato que presenta menor módulo sónico, es el que presenta una mayor temperatura de media solubilidad.

Según todas estas relaciones, parece que existen 2 fenómenos “contrarios”. Según la bibliografía, a mayor compacidad de una microestructura, menor solubilidad diferencial, entendiendo por mayor compacidad, mayor cristalinidad y/o mayor orientación. Es decir, cabría esperar que a una mayor orientación y una mayor cristalinidad, la fibra tendría una mayor compacidad, y por tanto, una solubilidad diferencial menor. No obstante, esto no ocurre siempre de esta manera. Por ejemplo, el sustrato B2 que es el más orientado y muy cristalino, es el más soluble.

Para analizar el fenómeno, se han ordenado los sustratos del grupo B de menor a mayor cristalinidad, de menor a mayor orientación (módulo sónico) y de menor a mayor solubilidad diferencial. Los resultados se recogen en la Tabla 5.49.

Tabla 5.49 Relación entre cristalinidad, orientación y solubilidad diferencial

Orden	Cristalinidad	E	SD(%)	SD(%)
	DSC (%)	(cN/tex)	40°C	50°C
menor	B5	B5	B3	B3
	B1	B3	B5	B5
	B4	B4	B4	B4
	B2	B1	B1	B1
	mayor	B3	B2	B2

Se observa que existe una muy buena relación entre orientación y solubilidad diferencial, de manera que a mayor orientación, mayor solubilidad, excepto para los sustratos B3 y B5 que tienen orientación y solubilidad cruzadas.

Los sustratos B5 y B3 tienen una orientación muy similar (815 y 828 cN/tex son, a efectos prácticos, iguales), pero el sustrato B3 es mucho más cristalino (49,6%) que el sustrato B5 (36,1%). Así pues, parece que para una orientación similar, la solubilidad diferencial es menor cuanto mayor es la cristalinidad. Por ello, cuando se estudian sustratos con parecidas orientaciones, el fenómeno de disminución de la solubilidad diferencial al aumentar la cristalinidad es el que predomina y es el encontrado en la bibliografía.

Este fenómeno no se había observado hasta el momento ya que quizás las diferencias de orientación entre estos sustratos estudiados son mucho mayores que las de los sustratos de trabajos anteriores.

Una posible explicación sería que al estar más orientadas también las zonas amorfas, las cadenas macromoleculares podrían estar dispuestas de una manera más ordenada en la longitud del eje de la fibra dejando una serie de huecos mucho mayores que los que tendría si la fibra estuviera menos orientada, de manera que la difusión de la mezcla disolvente/no disolvente sería más fácil en las fibras más orientadas que en las menos orientadas.

Parece que la solubilidad diferencial disminuye al aumentar la cristalinidad y aumenta al aumentar la orientación. El mismo fenómeno se ha observado en fibras de PLA texturadas¹⁷ en diferentes relaciones de estirado y diferentes temperaturas de texturado.

Resultados parecidos también se habían obtenido en un estudio anterior de tintura de fibras acrílicas¹⁸.

La relación entre la absorción de colorante y la solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 a 40°C para los sustratos del grupo B, se representan en la Fig. 5.69

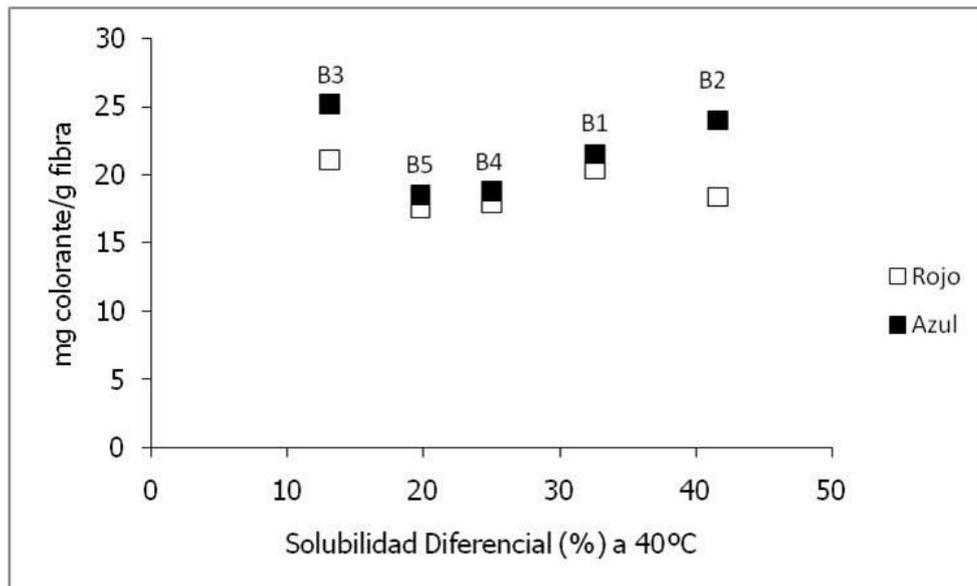


Fig. 5.69 Absorción de colorante (mg colorante/g fibra) en función de la solubilidad diferencial (%) en Ph/H₂O 90/10 a 40°C, para los sustratos del grupo B

Con el colorante azul, y si se exceptúa el sustrato B3, al aumentar la solubilidad diferencial, aumenta también la absorción de colorante. Ello está relacionado con que la mayor solubilidad diferencial indicaría una estructura más abierta a la que sería más

accesible el colorante y permitiría su penetración. Se confirma que el colorante azul presenta un comportamiento que está mejor relacionado con la solubilidad diferencial que el rojo.

5.8.3 Sustratos de la misma productora termofijados a distintas temperaturas

En la Fig. 5.70 se ha representado la solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 a 65°C de algunos de estos sustratos en función de la cristalinidad. Debido a que no se pueden comparar todos con la misma mezcla a una misma temperatura, en la Fig. 5.71 se relaciona la temperatura de media solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10 con la cristalinidad. En la Fig. 5.72 se ha representado la temperatura de media solubilidad diferencial en Ph/TCE 5/95 y en Ph/H₂O 90/10, en función del módulo sónico.

Tabla 5.50 PEP, Solubilidad Diferencial en Ph/H₂O a 75°C, temperatura de media solubilidad diferencial, cristalinidad (DSC) y módulo sónico de los sustratos del grupo C

Sustrato	PEP (°C)	SD(%) Ph/H ₂ O a 75°C			T _{S/2} Ph/TCE	T _{S/2} Ph/H ₂ O	Cristalinidad DSC (%)	E (cN/tex)
		(85/15)	(90/10)	(95/5)	95/5 (°C)	90/10 (°C)		
C0	-	-	-	-	28,1	60	-	130,38
C1	161,9	29,3	-	-	34	60,5	41,49	158,81
C2	175,3	18,9	-	-	39,2	61,7	43,34	171,56
C3	184,8	10,2	-	-	43,4	63,9	43,71	163,72
C4	195,3	1,2	99,6	-	47	66,9	46,18	232,34
C5	206,2	-	28,4	-	49	77,3	47,09	291,16
C6	216,2	-	-	54	54	-	47,32	187,24
C7	231,3	-	-	0	68,6	-	-	195,09

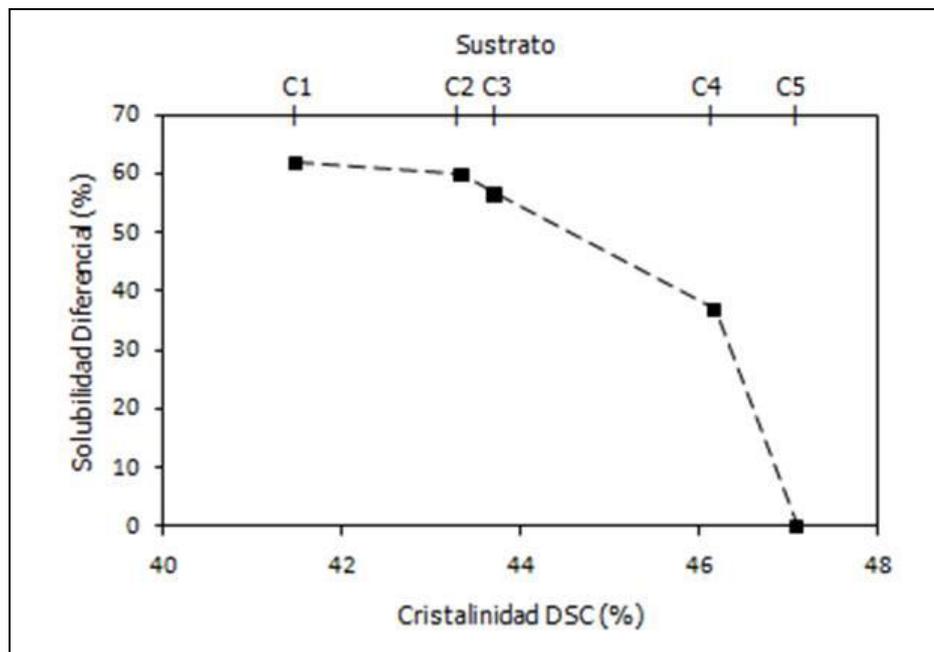


Fig. 5.70 Solubilidad diferencial en Ph/H₂O 90/10 a 65°C, obtenida para los sustratos del grupo C, en función de la cristalinidad DSC (%)

En la Fig. 5.70 se ha representado la solubilidad diferencial en función de la cristalinidad. Se observa que a medida que la cristalinidad aumenta, la solubilidad diferencial disminuye. Esto se debe a un aumento en la compacidad de la fibra. Se observa también que cuanto mayor es la temperatura de termofijado, mayor es la disminución de la solubilidad diferencial entre sustratos contiguos.

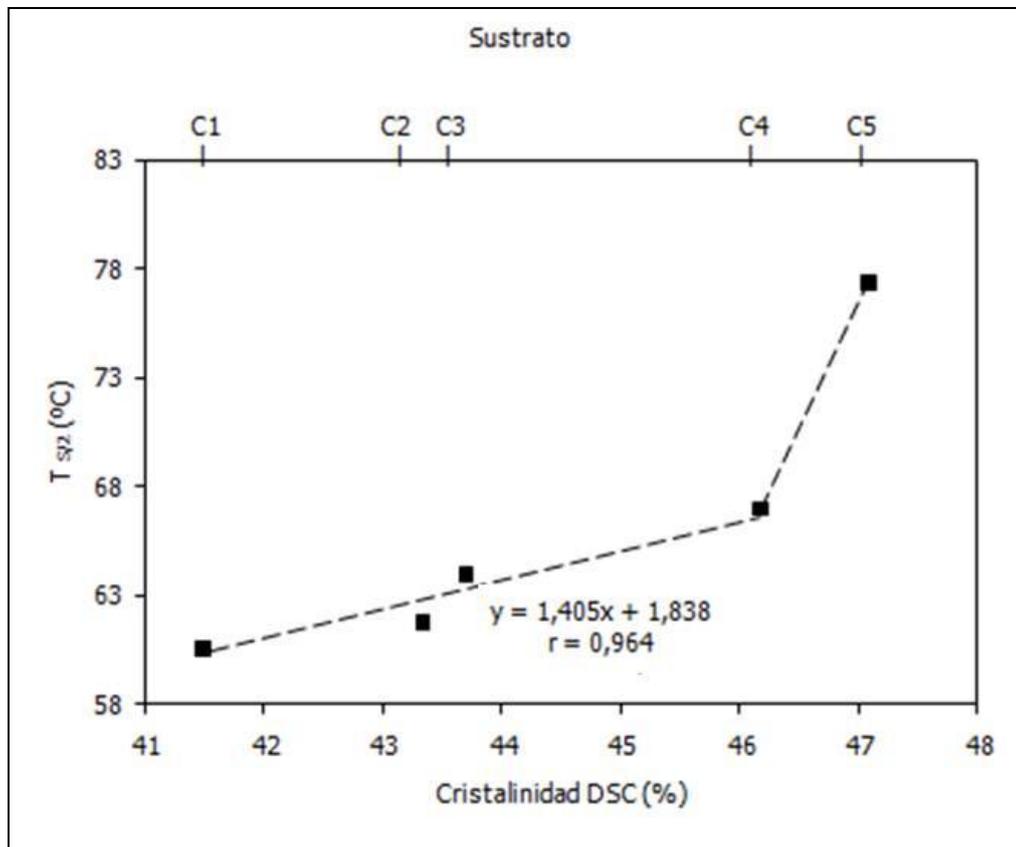


Fig. 5.71 Relación entre la $T_{S/2}$ en la mezcla Ph/H₂O 90/10 y la cristalinidad de los sustratos del grupo C

En la Fig. 5.71 se relaciona la $T_{S/2}$ con la cristalinidad para la mezcla Ph/H₂O 90/10. Para una diferencia de 5,3 unidades porcentuales en la cristalinidad para los sustratos termofijados entre 160°C (C1) y 190°C (C4), le corresponde una diferencia de 6,4°C en $T_{S/2}$. Sin embargo, para un cambio de 2,1 unidades porcentuales en la cristalinidad entre los sustratos termofijados entre 190°C (C4) y 200°C (C5) le corresponde un aumento de 10,4°C en $T_{S/2}$. Esto podría indicar un cambio en las propiedades del sustrato cuando se llega a las proximidades de 200°C, tal y como también ha resultado al comparar la solubilidad diferencial con la cristalinidad.

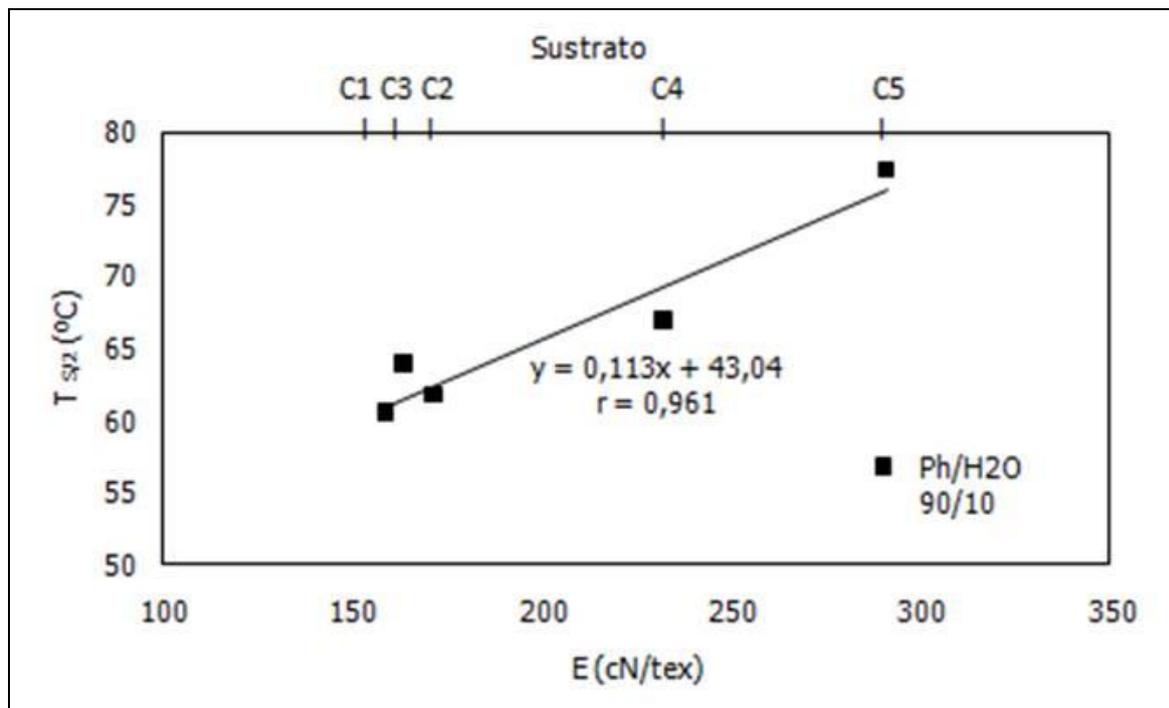


Fig. 5.72 Relación entre la $T_{S/2}$ y el módulo sónico de los sustratos del grupo C

En la Fig. 5.72 se observa una tendencia a aumentar la temperatura de media solubilidad diferencial al aumentar la orientación (módulo sónico). Esto ocurre entre los sustratos C1 y C5 en los que la solubilidad aumenta y no se contemplan los sustratos C6 y C7 en los que la orientación disminuye. En la Fig. 5.74 se representa la absorción de colorante en función de la $T_{S/2}$ 90/10 y en la Fig. y 5.75 la absorció de colorante en función de la $T_{S/2}$ 95/5.

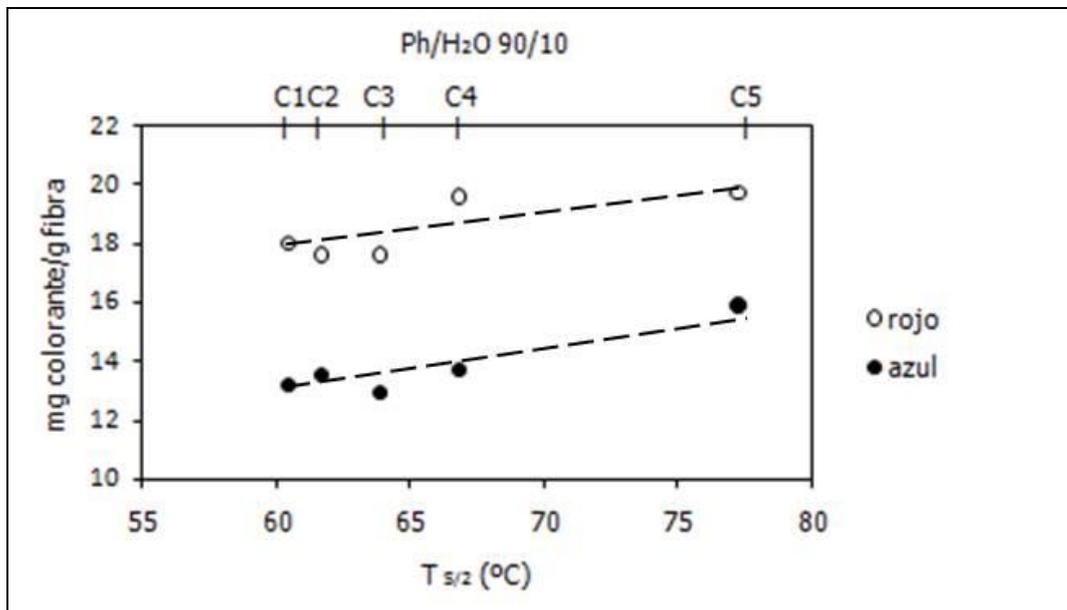


Fig. 5.73 Absorción de colorante (mg colorante/g fibra) en función de la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O 90/10 en sustratos del grupo C

En la Fig. 5.74 no se han representado los sustratos C6 y C7 porque no se disuelven en Ph/H₂O 90/10.

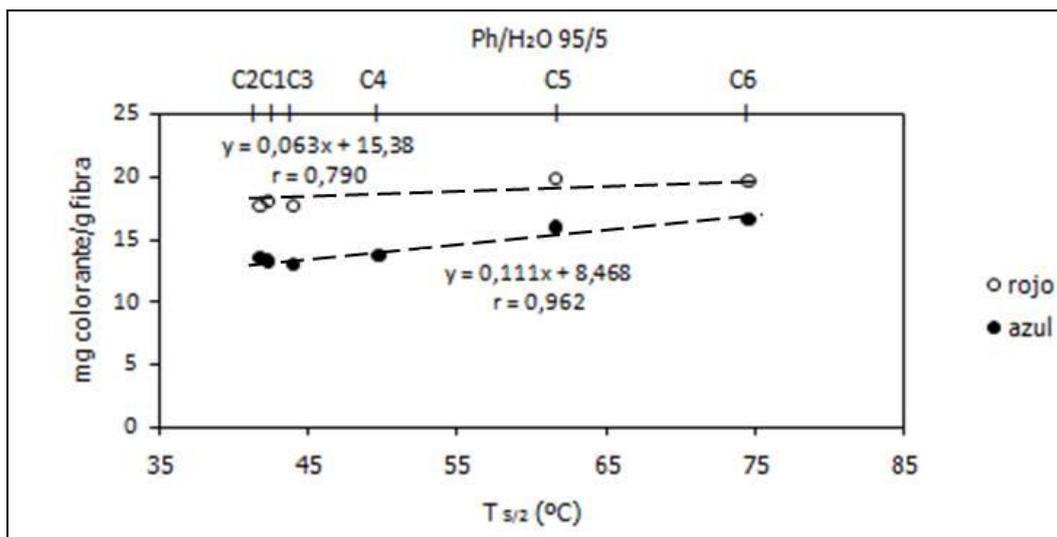


Fig. 5.74 Absorción de colorante (mg colorante/g fibra) en función de la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O 95/5 en sustratos del grupo C

En la Fig. 5.74 y en la Fig. 5.75 se observa que cuanto mayor es la absorción de colorante, mayor es la solubilidad diferencial.

Se han tenido que realizar un tratamiento más intenso con Ph/H₂O 95/5 a 75°C, con los sustratos C6 y C7, para conseguir la disolución parcial de al menos uno de ellos (C6) y así poder diferenciarlo del otro.

5.9 SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL EN FENOL/AGUA

La solubilidad diferencial del poliéster es el porcentaje de fibra disuelta, tras permanecer un tiempo determinado en una mezcla disolvente/no disolvente a una concentración y temperatura que dependerán del sustrato a estudiar.

Para analizar con mayor profundidad el proceso global de solubilidad diferencial, se han estudiado las cinéticas del ensayo de algunas de las muestras estudiadas en esta tesis.

En primer lugar, se analizan y comparan los sustratos B1 y B2 que tienen muy similares tanto la solubilidad diferencial como la cristalinidad y la orientación, tal y como se refleja en la Tabla 5.51

Tabla 5.51 SD, Cristalinidad y módulo sónico de los sustratos estudiados

Sustrato	SD (%) 45°C	Cristalinidad DSC (%)	E (cN/tex)
B1	41,3	40,1	1020
B2	41,5	44,9	1215

Los resultados obtenidos del estudio de las cinéticas se reflejan en las tablas y figuras que se muestran a continuación. En ellas, M_t es la cantidad de fibra disuelta en un tiempo t y M_∞ es la cantidad de fibra disuelta una vez alcanzada la situación de equilibrio. SD es la Solubilidad Diferencial obtenida a 45°C y en Ph/H₂O 90/10.

Tabla 5.52 Valores obtenidos en el estudio de la cinética de la solubilidad diferencial a 45°C y en Ph/H₂O 90/10 para el sustrato B1

Tiempo (min)	\sqrt{t}	SD (%)	Mt/M ∞
1	1,00	26,0	0,631
2	1,41	30,9	0,749
3	1,73	34,6	0,839
4	2,00	35,6	0,862
5	2,24	36,2	0,877
6	2,45	39,3	0,953
7	2,65	37,1	0,898
8	2,83	39,2	0,951
9	3,00	39,1	0,948
10	3,16	36,3	0,88
15	3,87	40,3	0,975
20	4,47	38,2	0,925
30	5,48	41,3	1
40	6,32	41,1	0,997
60	7,75	39,2	0,949

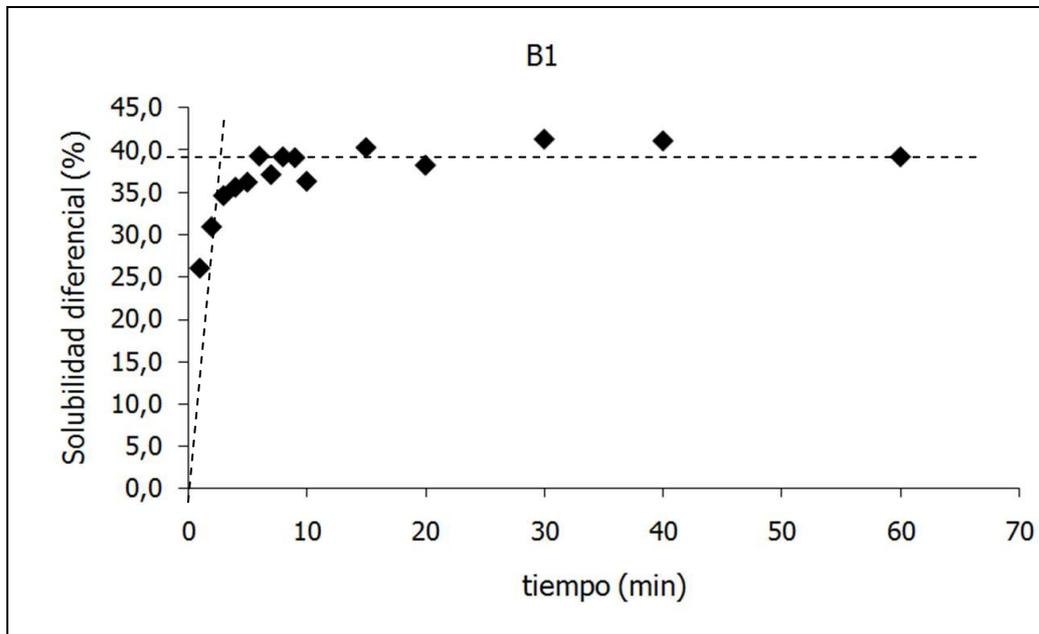


Fig. 5.75 Solubilidad diferencial a 45°C en Ph/H₂O 90/10 en función del tiempo que ha permanecido el sustrato B1 en contacto con la disolución

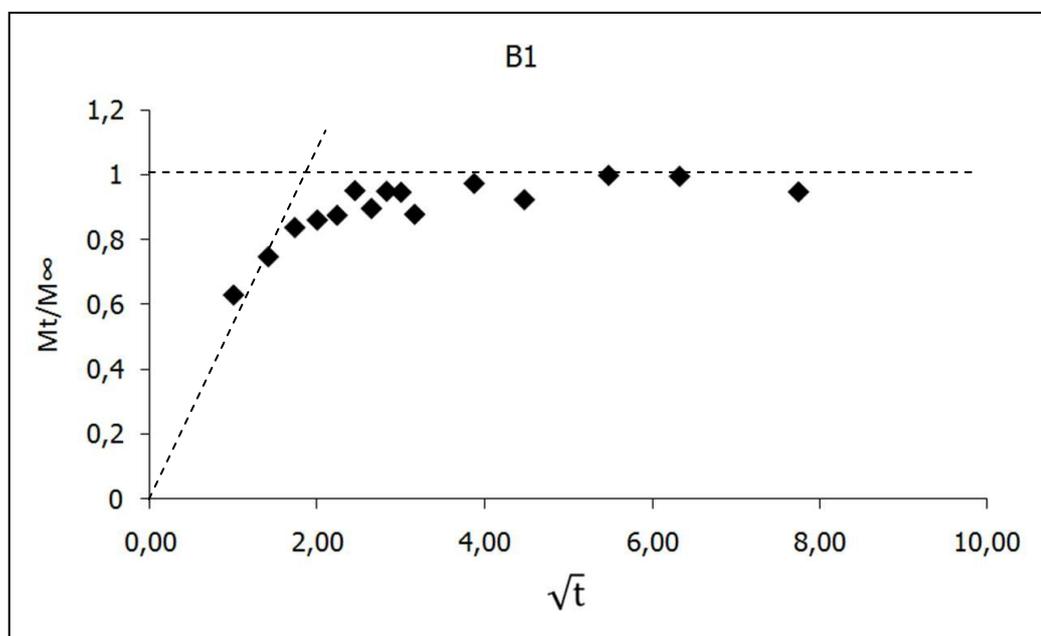


Fig. 5.76 Fracción de la fibra ya disuelta respecto a la fibra disuelta en el equilibrio, en función de la raíz cuadrada del tiempo, para el sustrato B1

Tabla 5.53 Valores obtenidos en el estudio de la cinética de la solubilidad diferencial para el sustrato B2

Tiempo (min)	\sqrt{t}	SD (%)	Mt/M ∞
1	1,00	31,3	0,721
2	1,41	37,3	0,860
3	1,73	37,4	0,863
4	2,00	34,8	0,804
5	2,24	41,8	0,963
6	2,45	40,4	0,931
7	2,65	36,2	0,834
8	2,83	37,6	0,867
9	3,00	42,8	0,986
10	3,16	43,0	0,991
15	3,87	43,4	1
20	4,47	39,9	0,919
30	5,48	41,5	0,957
40	6,32	42,3	0,975
60	7,75	41,2	0,950

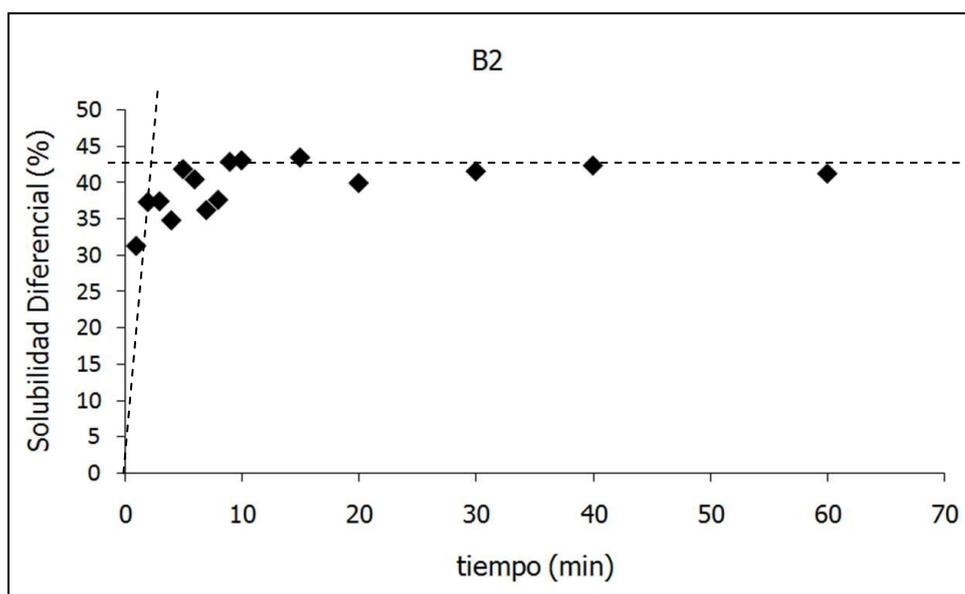


Fig. 5.77 Solubilidad diferencial a 45°C en Ph/H₂O 90/10 en función del tiempo que ha permanecido el sustrato B2 en contacto con la disolución

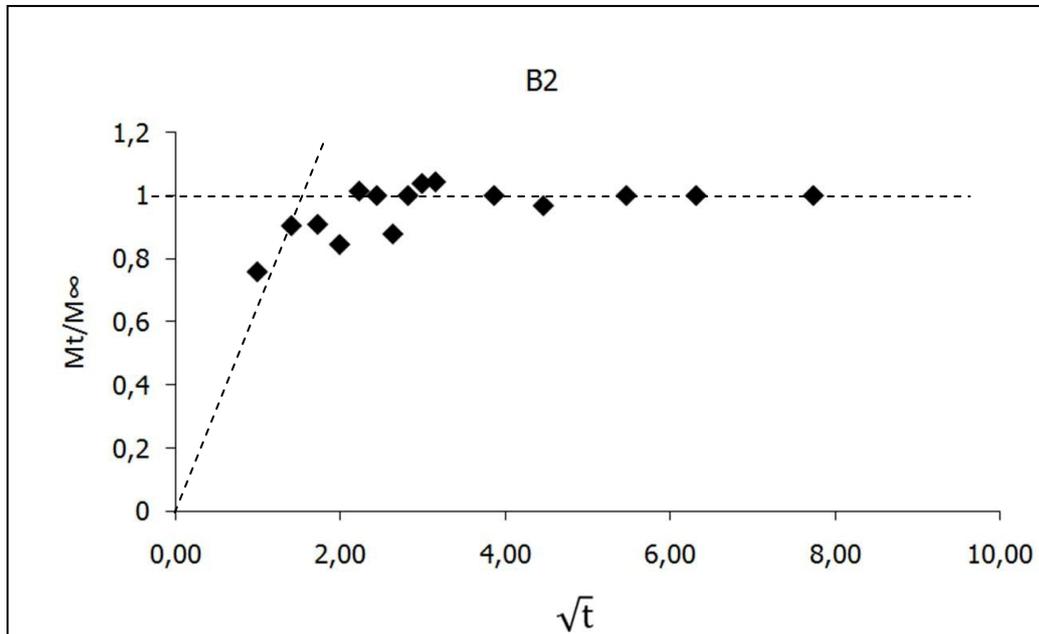


Fig. 5.78 Fracción de la fibra ya disuelta respecto la fibra disuelta en el equilibrio, en función de la raíz cuadrada del tiempo, para el sustrato B2

Para los 2 sustratos estudiados se observa que en las gráficas en las que se ha representado M_t/M_∞ en función de \sqrt{t} , el primer tramo, para tiempos cortos, se podrían asimilar a una recta que pasa por el origen, por lo que se corresponderían con la ecuación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \sqrt{t}$$

El coeficiente de difusión estaría incluido en la constante k , pendiente de la recta del tramo inicial de la gráfica.

Si se representan los primeros puntos de los valores de M_t/M_∞ , se obtienen las rectas de la Fig. 5.79 y los valores de k de la Tabla 5.54

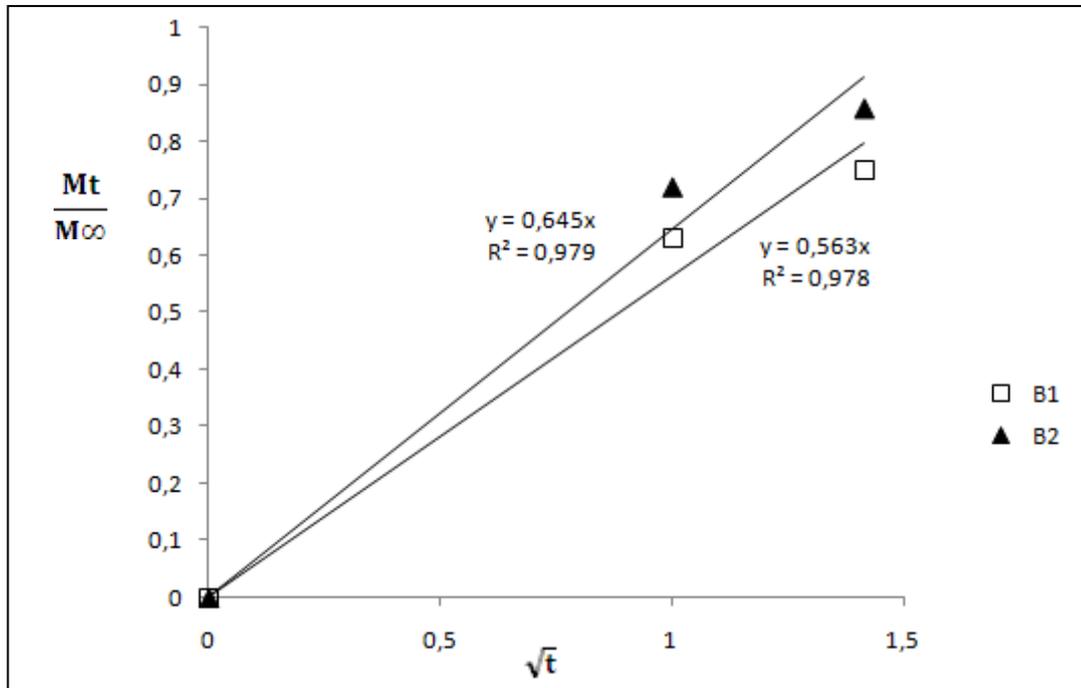


Fig. 5.79 M_t/M_∞ en función de \sqrt{t}

Tabla 5.54 Valores de k

Sustrato	k	Recta de regresión	r
B1	0,563	$y=0,563x$	0,989
B2	0,645	$y=0,645x$	0,989

Se observa que el primer tramo de las cinéticas M_t/M_∞ en función de \sqrt{t} , da una recta. Esto confirma que para tiempos cortos,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \sqrt{t}$$

Esta ecuación es equivalente a las ecuaciones de Wilson¹⁹ para la difusión tintórea o a las ecuaciones de Korsmeyer^{20,21} o Higuchi²² para administración de fármacos mediante matrices poliméricas. En todos los casos se trata de modelos en los que el fenómeno depende de la difusión.

En el caso de la solubilidad diferencial, la mezcla disolvente/no disolvente debe penetrar en la estructura de la fibra y, una vez en su interior disolverla parcialmente. La misma disolución arrastrará la fibra disuelta hacia el exterior de la fibra, fuera de su estructura y

se mezclará con la disolución utilizada, favoreciendo la disolución de más cantidad de fibra. Que las fibras se disuelvan en mayor o menor medida, dependerá de las variables del ensayo: temperatura, concentración de la mezcla disolvente/no disolvente y del tiempo que la fibra esté en contacto con la disolución.

Tanto el proceso de penetración en la fibra como el de expulsión al exterior de la fibra, son procesos gobernados por la difusión. Se trata de una difusión en estado no estacionario, ya que hasta que alcanza el equilibrio, el porcentaje de fibra disuelta depende del tiempo que ha permanecido el sustrato en contacto con la mezcla disolvente/no disolvente, Ph/H₂O en el estudio realizado.

Bibliografía capítulo 5

- ¹ Gacén, J. i Maillo, J., “Variación de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos”, Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
- ² Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M. i Manich, A.M., “Differences of Fine Structure in Different Products of Polyester Fibres”, *Man-Made Textiles in India*, maig 2002, p.168.
- ³ Gacén, J., Cayuela, D., Manich, A. y Gacén, I., “Diferencias de estructura fina en un mismo tipo de hilo de poliéster fabricado por una misma productora en diferentes condiciones”, *Boletín Intexter (UPC)*, 2000, nº118,p.37-40.
- ⁴ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Bou, J. y Gacén, I., “Modificación de los parámetros del polímero en el termofijado del poliéster a diferentes temperaturas”, *Boletín Intexter (UPC)*1999, nº116, p.33-38.
- ⁵ Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M., Manich, A., “Estructura fina de fibras de poliéster de diferente uso final”, *Boletín Intexter (UPC)*2002, nº122, p.7-12.
- ⁶ Daubeny, R. P., Bunn, C. W. and Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, p. 226.
- ⁷ Yagpharov, M. Sh., *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 23, 1982, p.111.
- ⁸ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Gacén, I., “Pysico-chemical analytical techniques for evaluation of polyester heatsetting”, *Journal of the Textile Institute* 93 (2002) 29–42.
- ⁹ Marvin, D.N., *J.S.D.C.*, 70, 1954, p.16.
- ¹⁰ Dumbleton, J.H., Bell, J.P., and Murayama, T., *J. Appl. Polym.Sci.*, 12, 1968, p.249.
- ¹¹ Valk, G. and Bunthoff, H., *Chemiefasern Textilindustrie*, 29/81, 1979, p.334.
- ¹² Leube, H., *Book of Papers, AATCC Nat. Tech. Conf.*, Boston, US, 1980, p.169.
- ¹³ Gacén, I., tesis doctoral, UPC, 2004
- ¹⁴Gacén, J., Canal, J.M., Maillo, J., Cayuela , and Gacén, I., “Dyeing behaviour of polyester heat-set at different temperatures: separate and competitive dyeing”, *Coloration Technology*, 120, 2004, p.97-100

- ¹⁵ Merian, E., Carbonell, J., Lerch, U. and Sanahuja, V., J.S.D.C., 79, 1963, p.505
- ¹⁶ Schreiner, G., Textiltechnik, 28, 1978, p.780
- ¹⁷ Cayuela, D., Montero, L., Judith Díaz, J., Inés Algaba, I., and Manich, A., "Microstructure variations of polylactide fibres with texturing conditions", aceptado para publicar en Textile Research Journal.
- ¹⁸ Maillo, J., Puente, P., Gacén, J., Correas, A., "Comportamiento tintóreo y diferencias de estructura fina en fibras acrílicas relajadas a diferentes condiciones", Revista de la industria textil, septiembre 1998, nº361, p.48-56.
- ¹⁹ Wilson, A. H. Philosophical Magazine, vol.39, 1948, p. 48.
- ²⁰ Korsmeyer, R.W., Lusting, S.R., Peppas, N.A., "Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. I. Mathematical modeling", Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition 24, 1986, p.395-408.
- ²¹ Korsmeyer, R.W., von Meerwall, E., Peppas, N.A., "Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. II. Verification of theoretical models", Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition 24, 1986, p. 409-434
- ²² Higuchi, T., "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions", J. Pharm. Sci. 50, 1961, p. 874-875.

CONCLUSIONES

En este capítulo se comentan las conclusiones a las que se ha llegado teniendo en cuenta las condiciones experimentales de este estudio. En primer lugar se determinan las conclusiones generales del estudio para después comentar las conclusiones particulares correspondientes a cada uno de los grupos de sustratos estudiados.

Conclusiones generales

1. El uso de una mezcla no clorada fenol/agua (Ph/H₂O) en el ensayo físico-químico de la solubilidad diferencial es adecuada para la determinación de diferencias de estructura fina en los 3 grupos de sustratos estudiados
2. Estudiado el error del método, se considera que el método es aceptable en cuanto a su reproducibilidad
3. Para obtener niveles de solubilidad diferencial aceptables, es necesario ajustar la concentración Ph/H₂O y temperatura de ensayo, para cada grupo de sustratos a comparar

Conclusiones particulares

Fibras de una misma productora, para distintos usos finales, presentadas en forma de floca

4. Las mezclas Ph/H₂O con las concentraciones en peso 87,5/12,5, 90/10 y 92,5/7 diferencian bien todas las muestras a una misma temperatura de ensayo (60°C, 50°C y 40°C respectivamente). En el último caso la diferencia entre los sustratos A4 (bajo pilling) y A5 (muy bajo pilling) es mayor si se trabaja a 35°C

5. Ordenados del sustrato que más se disuelve al que se disuelve menos, los sustratos quedan del modo siguiente: $A4 > A5 > A3 > A1 > A2$, siendo A1 (alta tenacidad y alto módulo), A2 (muy elevada tenacidad y bajo alargamiento), A3 (alta tenacidad), A4 (bajo pilling) y A5 (muy bajo pilling)
6. Para un mismo sustrato, cuanto más alta es la concentración de fenol en la mezcla utilizada, menor es la temperatura de media solubilidad. La relación entre ambos valores es lineal
7. En todos los casos se consigue una mayor diferenciación con la mezcla Ph/TCE 5/95, aún así, las diferencias obtenidas con mezclas Ph/H₂O también permiten una buena diferenciación en un menor rango de temperaturas de ensayo, más económico, cómodo y seguro
8. Existe una buena relación lineal entre la temperatura de media solubilidad en Ph/TCE 5/95 y la temperatura de media solubilidad en Ph/H₂O a todas las concentraciones ensayadas
9. No parece existir una relación entre la cristalinidad y la temperatura de media solubilidad. Esto se debe a que la solubilidad diferencial detecta diferencias en la estructura fina de la fibra en su conjunto, que incluye tanto la cristalinidad como la orientación
10. El sustrato A4 (bajo pilling) es el que absorbe más colorante tanto para el colorante rojo como para el azul. En los sustratos A1 (alta tenacidad y alto módulo) y A3 (alta tenacidad) es donde se aprecia mayor diferencia entre la absorción de colorante rojo y la absorción de colorante azul. En los sustratos A2 (muy elevada tenacidad y bajo alargamiento), A4 y A5 (muy bajo pilling), la absorción es similar para los dos colorantes.
11. En sustratos con parecida cristalinidad, como los sustratos A4 y A3, con el colorante rojo se obtiene una absorción de colorante mucho más diferenciada que con el colorante azul. Esto también se aprecia, aunque en menor medida, con los sustratos A2 y A1. Por otro lado, la relación entre absorción de colorante y cristalinidad es la misma con ambos colorantes, para los sustratos A4, A5 y A2.
12. Se observa una tendencia a aumentar el colorante absorbido cuando aumenta la solubilidad diferencial

Fibras de una misma productora para un mismo uso final, utilizando distintos procesos de obtención, presentadas en forma de hilo multifilamento semi-mate

13. 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.
14. Ordenados del sustrato que más se disuelve al que se disuelve menos, los sustratos quedan del modo siguiente: B2>B1>B4>B5>B3, siendo B1 (74/24, proceso *Spin Drawn*, hilatura-estirado, velocidad de recogida 3500 m/min) , B2 (50/24, proceso *Spin Drawn*, hilatura-estirado, velocidad de recogida 3500 m/min), B3 (74/24, hilo POY posteriormente estirado en un equipo Zinser), B4 (74/24, hilo LOY procesado convencionalmente, estirado post-hilatura) y B5 (74/24, hilo POY estirado convencionalmente)
15. Existe una buena relación lineal entre la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/TCE 5/95 y la solubilidad diferencial en la mezcla Ph/H₂O 90/10. Además las temperaturas de media solubilidad de la mezcla Ph/TCE 5/95 y de la mezcla Ph/H₂O 90/10, se relacionan linealmente para los sustratos del mismo título, siendo T_{S/2} mayor en Ph/H₂O 90/10
16. El orden de cristalinidad DSC de los sustratos estudiados, de mayor a menor cristalinidad, es el siguiente: B3>B2>B4>B1>B5
17. El orden de orientación, expresado como módulo sónico, de mayor a menor es el siguiente: B2>B4>B1>B5>B3
18. 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
19. Existe una tendencia a aumentar la solubilidad diferencial al aumentar la orientación. Esto podría explicarse debido a que una mayor orientación podría ayudar a la penetración del disolvente, facilitando la disolución de las fibras, lo que explicaría producir huecos facilitando la disolución de las fibras, lo que explicaría el aumento de la solubilidad diferencial al aumentar la orientación
20. Comparando los sustratos elaborados por distintos procesos, que tienen el mismo título, se observa que el sustrato B3 es el que absorbe más colorante, tanto en el colorante rojo como en el azul. En los sustratos B1, B4 y B5, la diferencia de absorción entre los dos colorantes es pequeña

21. Si se comparan los sustratos elaborados por el mismo proceso y de distinto título, B1 y B2, se observa mayor absorción de colorante azul que de rojo para ambos sustratos, aunque para B2 la diferencia de absorción es mayor
22. 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.

Tejidos termofijados a distintas temperaturas. Hilo de trama

23. La mezcla 85/15 Ph/H₂O es, de entre las mezclas fenol/agua, la que diferencia mejor entre los sustratos termofijados a las menores temperaturas
24. La mezcla 90/10 Ph/H₂O es, de entre las mezclas fenol/agua, la que diferencia mejor entre los sustratos termofijados entre 170 y 200°C. Como estas temperaturas son las temperaturas de termofijado más usuales, esta mezcla 90/10 Ph/H₂O se considera como la más adecuada para el estudio de la estructura fina del poliéster termofijado
25. La composición 95/5 Ph/H₂O diferencia bien estructuras finas resultantes de tratamientos térmicos muy intensos
26. Para una misma composición de la mezcla Ph/H₂O se observa que las temperaturas T₂₀ y T₄₀ aumentan al aumentar la temperatura a la que se ha termofijado el tejido
27. La mezcla Ph/H₂O diferencia mejor que la mezcla Ph/TCE 5/95 entre sustratos termofijados a temperaturas elevadas, a partir de 190°C, pero tiene menor sensibilidad para diferenciar sustratos termofijados a bajas temperaturas, hasta 180°C.
28. Para todos los sustratos, la entalpía total, y por tanto la cristalinidad, aumenta de manera lineal al aumentar la temperatura efectiva de termofijado, mientras que con el módulo sónico (orientación) sólo se observa una tendencia a aumentar la temperatura de media solubilidad, cuando la orientación de la fibra aumenta. No se observa que exista una relación entre el módulo sónico y la cristalinidad

-
29. A medida que aumenta la cristalinidad, disminuye la solubilidad diferencial. Esto se debe a un aumento en la compacidad de la fibra. Además se observa una perfecta relación entre la temperatura de media solubilidad, tanto en Ph(TCE 95/5 como en Ph/H₂O 90/10 con la cristalinidad
 30. Excepto para los sustratos C3, termofijado a 180°C y C6, termofijado a 210°C se observa una tendencia a aumentar la temperatura de media solubilidad diferencial al aumentar la orientación (módulo sónico)
 31. Para todos los sustratos, la absorción obtenida en el colorante rojo es mayor que la obtenida con el azul. En ambos casos se obtiene mayor absorción de colorante en los sustratos termofijados a las temperaturas más elevadas, y la menor absorción la consigue el sustrato C3, termofijado a 180°C

Bibliografía general por orden de autor

Albrecht, W., *Chemiefasern*, 20, 1970, p.387.

Aldaba, M., Antó, J., Cayuela, D. y Morales, C., "Medida de la birrefringencia óptica en las fibras textiles. Parte 1. Demostración teórica", *Boletín Intexter (U.P.C.)* 2006, nº 130, p. 57 – 62.

Aly El-Shiekh, *Textile Research Journal*, may 1974, p.343.

Baird, M.E.; Hatfield, P. y Morris, G.T.; *J. Textile Institute*, 47, 1956, p.181.

1Bhavsar, H.P. y Bhaabharawala, *Colourage*, Julio 1979, p.35.

Bunnschweiler, D. y Hearle, J., *Textile Horizons*, Junio 1992, p 24.

Cayuela, D. "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 1994.

Cayuela, D. "Resumen de la tesis doctoral Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", *Boletín Intexter*, 1995, nº 107, p.65-68.

Cayuela, D. y Gacén, J. "Estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la variación de la cristalinidad de un poliéster POY Texturado", 1996, *Boletín Intexter (U.P.C.)* nº 110, p.37-47.

Cayuela, D. y Gacén, J. *Thermal Analysis*, Vol.41, 1994, p. 1599.

Cayuela, D., "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament de Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 1994.

Cayuela, D., Montero, L., Judith Díaz, J., Algaba, I., and Manich, A., "Microstructure variations of polylactide fibres with texturing conditions", aceptado para publicar en *Textile Research Journal*.

Cegarra, J., Valldeperas, J., "Afinidad tintórea del poliéster", Instituto de Investigación Textil - Universidad Politécnica de Barcelona, p. 23, any 1975.

Daubeny, R. P., Bunn, C. W. and Brown, C. J., Proc. Roy. Soc. A, 1954, p. 226.

Derminot, J., "Medios de estudio y determinación de los oligómeros del poli (etilén tereftalato) textil y su aplicación en el caso de problemas industriales", Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial, 1979, nº 75, p. 9-28.

Diccionario de la lengua española, vigésima segunda edición

Dumbleton y Murayama, Indian Textile Journal, Junio 1988, p. 273.

Dumbleton, J.H., Bell, J.P., and Murayama, T., J. Appl. Polym.Sci., 12, 1968, p.249.

Farrow, G., Ravens, D.A.S. y Ward, I.M.; Trans. Faraday Society, nº57, 1961, p.150.

Gacén J., Cayuela, D., Tzvetkova, M. i Manich, A.M., "Differences of Fine Structure in Different Products of Polyester Fibres", Man-Made Textiles in India, maig 2002, p.168.

Gacén y Maillo, "Variaciones de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.

Gacén, I., "Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Enginyeria Tèxtil i Paperera, 2004.

Gacén, J. and Cayuela, D., J. Textile Institute, 100, nº 7, October 2009, p. 607.

Gacén, J. Canal, J.M., L'Industrie Textile, nº 1053, febrero 1976, p. 116-120.

Gacén, J. i Maillo, J., "Variación de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.

1Gacén, J. y Canal, J.M.; Bull. Scientifique ITF, Vol. 5, nº 17, 1976, p.17.

1Gacén, J. y Canal, J.M.; Bull. Scientifique ITF, Vol. 7, nº 28, 1978, p.427.

Gacén, J., "Aspectos de las fibras químicas", 1990, UPC, Terrassa, 3ª edición.

Gacén, J., "Fibras de Poliéster. Evolución y futuro", 1983, Boletín Intexter (U.P.C.) nº 84, p. 9-21.

- Gacén, J., "Fibras de poliéster" 2ª Edición Ampliada, Ed. UPC, Terrassa, 1991.
- Gacén, J., "Fibras de prestaciones específicas", 2001, Boletín Intexter (U.P.C.) nº 119, p. 59-65.
- Gacén, J., "Fibras textiles. Propiedades y descripción", UPC, Terrassa, 1991, p. 25-32.
- Gacén, J., Bol. Intextar, 1982, Nº 82, p.9-19.
- Gacén, J., Canal, J.M., Maillo, J., Cayuela, D., and Gacén, I., "Dyeing behaviour of polyester heat-set at different temperatures: separate and competitive dyeing", Coloration Technology, 120, 2004, p.97-100
- Gacén, J., Canal, J.M., Valldeperas, J., Teintex, abril 1977, p. 187-194.
- Gacén, J., Cayuela, D. and Tzvetkova, M., AATCC Review, October 2004, p. 21.
- Gacén, J., Cayuela, D. y Tzvetkova, M., "Viscosimetría de las fibras de poliéster", Bol. Intexter, 2001, nº 120. p. 25-30.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Bou, J. y Gacén, I., "Parámetros del polímero en el termofijado del poliéster", Bol. Intexter, 1999, nº 116, p.33-38.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. and Gacén, I.: Journal Textile Institute, 93, Part 1, nº 1, 2002, p. 29.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. y M. Tzvetkova, "Solubilidad diferencial de poliamida 6 termofijados a diferentes temperaturas", 2006, Boletín Intexter (U.P.C.) nº 130, p.45-50.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J. y Tzvetkova, M., Afinidad LXV, 533, Enero-Febrero 2008, p. 26.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Bou, J. y Gacén, I., "Parámetros del polímero en el termofijado del poliéster", Bol. Intexter, 1999, nº 116, p.33-38.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Bou, J. y Gacén, I., "Modificación de los parámetros del polímero en el termofijado del poliéster a diferentes temperaturas", Boletín Intexter (UPC)1999, nº116, p.33-38.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Gacén, I., "Physico-chemical analytical techniques for evaluation of polyester heatsetting", Journal of the Textile Institute 93 (2002) 29–42.

Gacén, J., Cayuela, D., Manich, A. y Gacén, I., "Diferencias de estructura fina en un mismo tipo de hilo de poliéster fabricado por una misma productora en diferentes condiciones", Boletín Intexter (UPC), 2000, nº118,p.37-40.

Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M., Manich, A., "Estructura fina de fibras de poliéster de diferente uso final", Boletín Intexter (UPC)2002, nº122, p.7-12.

Gacén, J., Maillo J. y Barón, J. A., Enero 1989, p.12.

Gacén, J., Maillo, J. et Baixauli, J. J.; Bull. Scient. ITF, Vol. 9, nº 34, 1980,141.

Gacén, J., Maillo, J. et Bordas, J.; Bull. Scient. ITF. Vol. 6, nº 23,1977, 167.

Gacén, J., Maillo, J. y Baixauli, J.J., Melliand Textilberichte, febrero 1980, p.187.

Gacén, J., Maillo, J. y Baixauli, J.J., The Indian Textile Journal, November 1984, p. 75.

Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D. and Rodríguez, M.T., Melliand Textilberichte, August 1993, p. 797.

Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Baixauli, J.J., Gacén, I., Tzvetkova, M. y Mercado, L., "El ensayo de solubilidad diferencial como método de caracterización de la estructura fina de las fibras químicas", Afinidad LXVII, 550, Noviembre - Diciembre 2010, p. 421-428.

Gacén, J., Maillo, J., et Bordas, J.; Bull. Scient. ITF, Vol. 6, nº 23, 1977, 155.

Gacén, J., Naik, A., Cayuela, D. y Islas, A.M., "Parámetros de tracción del poliéster (PET) en función de su peso molecular", boletín Intexter (U.P.C.) 2006. nº 129, p. 35-38.

Gacén, J., Revista de la Industria Textil, nº 158, mayo 1978, p.91.

Gacén, J., Revista de la Industria Textil, nº 174, enero 1980, p.43.

Gacén, J., "Métodos sencillos de caracterización de la fibra de poliéster", Bol. Intextar 1982, nº 82, p.17.

Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, 1980, p. 187.

Gacén,J.; Bol. Intextar, 1982, Nº 82, p.9.

Galil, F.; Textile Research J.; 43, 1973, p.615.

- Gilabert, E.J., "Química textil. Tomo I. Materias Textiles", Ed: Universidad Politécnica de Valencia, 2002, p.174.
- Gordon Cook, J., Hand Book of Textile Fibres, vol.2, Man-made fibres, Merrow, 1968, p. 354-423.
- Gorlack, H., Chemiefasern, octubre 1966, p. 800.
- Griehl, W. y Neue, S; Faserforschung und Textiltechnik, 5, 1954, p.423.
- Grunewald, K.H.; Chemiefasern, 12, 1962, p. 853; ibidem 18, 1968, p.862.
- Hearle, J.W.S., y Peters, R.H., "Fibre Structure", The Textile Institute, Butterworths, Manchester, London, 1963.
- Higuchi, T., "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions", J. Pharm. Sci. 50, 1961, p. 874-875.
- Hill, R.; "Tecnología de las fibras artificiales de polímero sintético", Aguilar, Barcelona, 1953.
- ICI Fibres, Standard Test Method 1168B, "The determination of carboxil and groups in Terylene polymer", Enero 1978.
- ISO 1833. Textile binary fibre blends. Quantitative chemical analysis and quantitative analysis by manual separation. Method 3. International Organization for Standardization.
- ISO 2076: 2010. Textiles – Man-made fibres – Generic names.
- Karata, Iwawa y Kamada; "Polymer Handbook", edit. Braudrup y Immergut, Wiley, pág. IV 1- IV 72, 1996.
- Knox, B. H., Weigmann, H.-D. i Scott, M.G., Textile Research Journal, Marzo 1974, p.203.
- Korsmeyer, R.W., Lusting, S.R., Peppas, N.A., "Solute and pentrant diffusion in swellable polymers. I. Mathematical modeling", Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition 24, 1986, p.395-408.
- Korsmeyer, R.W., von Meerwall, E., Peppas, N.A., "Solute and pentrant diffusion in swellable polymers. II. Verification of theoretical models", Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition 24, 1986, p. 409-434

Lacko, V. y Galansky M., *Textilia*, Nov. 1972, p.47-52.

Leube, H., *Book of Papers, AATCC Nat. Tech. Conf.*, Boston, US, 1980, p.169.

Lewin, M., y Pearce, E. M., "Handbook of Fiber Science and Technology: Fiber Chemistry", Volume IV, Marcel Dekker, INC., 1985.

Ludewig; "Polyester Fibres", Wiley, London, 1971, p. 126.

Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J. y Mercado, L., *Revista de Química Textil*, no 180, Octubre/Diciembre 2006, p. 55.

Maillo, J., Puente, P., Gacén, J., Correas, A., "Comportamiento tintóreo y diferencias de estructura fina en fibras acrílicas relajadas a diferentes condiciones", *Revista de la industria textil*, septiembre 1998, nº361, p.48-56.

Manual del equipo Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co., Inc).

Marvin, D.N., *J.S.D.C.*, 70, 1954, p.16.

Maynard, W. M., *Am. Dyest. Rep.*, Septiembre 1980, p.34.

McIntyre, J.E., "Synthetic fibres: nylon, poliester, acrylic, polyolefin", Woodhead publishing in textiles. The Textile Institute. CRC Press, Cambridge, 2005, p. 95.

Meares, P., "Polymers: Structure and Bulk Properties", van Nostrand, Reinhold, London, 1965.

Merian, E., Carbonell, J., Lerch, U. and Sanahuja, V., *J.S.D.C.*, 79, 1963, p.505

Morgan, P.W.: *J. Macromolecular Science, Chem*, A 15 (6), 1981, p. 113.

Morton, W. R. y Hearle, J.W.S., "Physical Properties of Textile Fibres", The Textile Institute, Heinemann, London, 1975, 2a edición.

Naik, A., "Hilatura. Técnicas actuales" 2ª edición, Ed: UPC, Terrassa, 1991.

Nissen, D., *Dissertation, Technische Hochschule Aachen*, 1972.

Pierce, N.C.; *Textile Progress*, vol.3. n 167 1, 1971, p. 38-60.

Pohl, H.A., *Analytical Chemistry*, 26, 1954, p. 1614.

Pohl, H.A., *J. American Chemical Society*, 73, 1951, p. 5660.

- Prevorsek y al., *Textiles Research J.*, febrero 1977, p.107.
- Puente, P., *Boletín Intextar*, nº 16-17, Octubre 1963, p. 15.
- Ravens, D. A. S., *Polymer*, nº1, 1960, p.375.
- Sawatari, C., Abumiya, N. Inoue, K. i Matsuo, M., *Textile Res. J.*, Desembre 1983, p.783.
- Schmack G., Schreiber R., Veeman W.S., Hofmann H., Beyreuther R., *J.Appl Polym Sci*, Vol. 66, 1997, p. 377.
- Schreiner, G., *Textiltechnik*, 28, 1978, p.780
- Schroth, R., *Faserforschung und Textiltechnik*, 19, 1968, p.258-264.
- Sladeczek, A., *Unveroffentlicher Berichtans dem Wollforschungsinstitut in BRNO.*
- Szego, L.; *Textilia*, abril 1972, p. 11.
- Takeda, H., Ehara, M. i Sakai, Y., *Textile Res. J.*, 1991, Vol. 61, nº7, p.429.
- Tetzlaff, G., Dahman, M. i Wulfhorst, B., "Fibre tables according to P.-A. Koch: Polyester fibres", *Chemiefasern/ Textilindustrie*, Vol. 43/95, Nº9, Juny 1993, p. 513 i Setembre 1993, p. E113.
- Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1995, Vol.A-26, p. 193.
- Valk, G. and Bunthoff, H., *Chemiefasern Textilindustrie*, 29/81, 1979, p.334.
- Van Krevelen, "Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure", Elsevier, 1976.
- Wilson, A. H. *Philosophical Magazine*, vol.39, 1948, p. 48.
- Yagpharov, M. S., *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 23, 1982, p.111.
- Ziabicki, A.; *Man-Made Fibers. Science and Technology*. Vol.1, Wiley, New-york, p. 169-237.
- Zimmerman, H.; *Faserforschung und Textiltechnik*, 19, 1988, p.372.

Páginas web

www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/072/htm/sec_7.htm,
30/03/05.

www.pslc.ws/spanish/petsyn.htm 30/03/05.

http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts115.html 21/10/2008.

<http://www.erhardt-leimer.com/index/en/Sistemas+introdutores+de+ramas+tensores+para+textiles+ELFEED--3156.html> 19/01/2012.

<http://www.monforts.de/Ramas-tensoras-Montex.35.0.html?&L=5> 19/01/2012.

<http://www.brueckner-textil.de/index.php?id=496&L=3> 24/01/2012

<http://www.chemtax.com/web/news/N20080702.php?lang=sc> 24/01/2012

ANEXO 1

ESTADÍSTICA

	Sistema de Gestión de la Calidad
Càlculs de l'error de l'assaig de solubilitat diferencial	Maig 2005 Página 1 de 1

Assaig: Solubilitat diferencial

Condicions: Ph/H₂O; 92,5/7,5

Sustrato: D (baix pilling)

	1er dia	2n dia	3er dia	Global
Réplica 1	62,39	61,4	64,24	
Réplica 2	66,98	63,76	62,88	
Medias	64,6850	62,5800	63,5600	#iDIV/0!

	(Y _{ij} -Y _{..})	(Y _{ij} -Y _{..}) ²	Y _{ij} - Y _{i.}	(Y _{ij} - Y _{i.}) ²	Y _{i.} - Y _{..}	(Y _{i.} - Y _{..}) ²
	-1,2183	1,4843	-2,2950	5,2670	1,0767	1,1592
	3,3717	11,3681	2,2950	5,2670	-1,0283	1,0575
	-2,2083	4,8767	-1,1800	1,3924	-0,0483	0,0023
	0,1517	0,0230	1,1800	1,3924		
	0,6317	0,3990	0,6800	0,4624		
	-0,7283	0,5305	-0,6800	0,4624		
suma		18,6817		14,2437		2,2190

k = 3	n = 2
--------------	--------------

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	grados de libertad	Varianza
Diferents dies	4,4380	2	2,219016667
Mateix dia	14,2437	3	4,747883333
Total	18,6817	5	3,736336667

"Sigma" diferents dies =	1,4896	"Sigma" mateix dia =	2,178963821
"Sigma" total =	1,9329606		

ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UNA MEZCLA FENOL/AGUA EN EL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DEL POLIÉSTER

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	2	129,37	64,685	10,53405
Columna 2	2	125,16	62,58	2,7848
Columna 3	2	127,12	63,56	0,9248

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,438033333	2	2,219016667	0,46736967	0,665745027	9,552081792
Dentro de los grupos	14,24365	3	4,747883333			
Total	18,68168333	5				

	Sistema de Gestió de la Qualitat
Càlculs de l'error de l'assaig de solubilitat diferencial	Maig 2005 Pàgina 1 de 1

Assaig: Solubilitat diferencial

Condicions: Ph/H₂O; 92,5/7,5

Substrat: E (Molt baix pilling)

	1er dia	2n dia	3er dia	Global
Rèplica 1	51,13	52,1	55,77	
Rèplica 2	52,1	52,17	54,67	
Mitjanes	51,6150	52,1500	55,2200	52,9950

	(Y _{ij} -Y _{..})	(Y _{ij} -Y _{..}) ²	Y _{ij} - Y _{i.}	(Y _{ij} - Y _{i.}) ²	Y _{i.} - Y _{..}	(Y _{i.} - Y _{..}) ²
	-1,8650	3,4782	-0,4850	0,2352	-1,3800	1,9044
	-0,8950	0,8010	0,4850	0,2352	-0,8450	0,7140
	-0,8650	0,7482	-0,0200	0,0004	2,2250	4,9506
	-0,8250	0,6806	0,0200	0,0004		
	2,7750	7,7006	0,5500	0,3025		
	1,6750	2,8056	-0,5500	0,3025		
		0,0000		0,0000		
		0,0000		0,0000		
		0,0000		0,0000		
		0,0000		0,0000		
		0,0000		0,0000		
		0,0000		0,0000		
suma		16,2144		1,0763		7,5690

k = 3 n = 2

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	grados de libertad	Varianza
Diferents dies	15,1381	2	7,56905
Mateix dia	1,0763	3	0,35875
Total	16,2144	5	3,24287

"Sigma" diferents dies = 2,7512 "Sigma" mateix dia = 0,5989574
 "Sigma" total = 1,80079705

ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UNA MEZCLA FENOL/AGUA EN EL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DEL POLIÉSTER

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	2	103,23	51,615	0,47045
Columna 2	2	104,3	52,15	0,0008
Columna 3	2	110,44	55,22	0,605

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	15,1381	2	7,56905	21,0983972	0,017100958	9,552081792
Dentro de los grupos	1,07625	3	0,35875			
Total	16,21435	5				

ANEXO 2



Azul Resolin FBL

Coefficiente de difusión 3,9

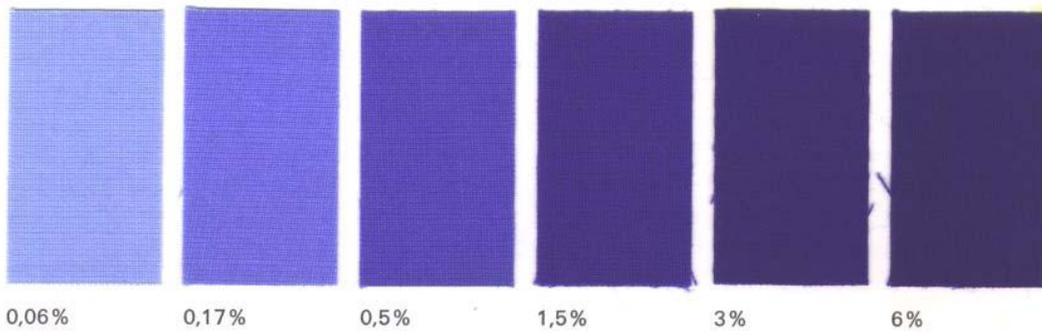
Azul Resolin FBL

= 100 partes

Procedimiento Resolin S Grupo B

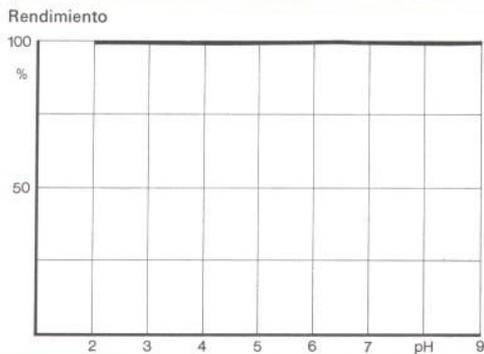
Azul Resolin FBL líquido 50%

= 200 partes



Solidez a la luz			Solidez a la termofijación						Test térmico		Poder de migración				Cobertura de las diferencias de texturización
Intensidad de tipo norma	Luz diurna	Xenotest	1/8 Int. tipo			1/4 Int. tipo			1/8 ln. ti.	1/4 ln. ti.	sin producto auxiliar 130°C	Levegal HTN 130°C	Levegal HTN Levegal PT 130°C	Levegal PT 98°C	
			30 seg. a 150°C	30 seg. a 180°C	30 seg. a 210°C	30 seg. a 150°C	30 seg. a 180°C	30 seg. a 210°C	Comienzo de la sublimación °C	Comienzo de la sublimación °C					
1/25	6-7	6-7													
1/12	6-7	6-7													
1/6	7	6-7	5	5	4-5	5	4-5	4							
1/3	7-8	6-7	5	4-5	3-4	4-5	3	2	185	168	4	5	5	5	5
1/1	8	7	5	5	-	5	3-4	-							
2/1	8	7													

Dependencia del pH



Observaciones:

Colorante azul, dotado de poder de montaje muy bueno; proporciona tinturas de muy alta solidez a la luz; colorante de combinación

Azul Resolin FBL

Solidez al agua (prueba fuerte)	Solidez al lavado		Solidez al sudor		Solidez al agua de mar	Sol. al batan. alcalino (prueba fuerte)	Solidez al frote		Solidez al planchado		Solidez al decatizado		Solidez al vaporizado con sobrepresión (plisado)		
	lavado mec. a 40°C	lavado mec. a 95°C	alcalino	ácido			en seco	en mojado	en seco	en mojado	a (0,5 atm.)	b (1,5 atm.)	5 min. a 108°C	10 min. a 115°C	20 min. a 130°C
5 5 5 5	5 5 5 5	4-5 3 4 -	5 5 5 5	5 5 5 5	5 5 5 5	5 5 5 5	5 5	5 5	In- mediata- mente 4 R a las 4 horas 5	5 5	5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4-5 4 4-5
Solidez a los ácidos (ácido sulfúrico)	Solidez a los álcalis	Solidez a la sobretintura		Solidez al blanqueo con peróxido (2)	Solidez al blanqueo con hipoclorito (prueba fuerte)	Solidez al blanqueo con clorito (prueba fuerte)	Solidez al mercerizado	Solidez al agua clorada de piscinas	Solidez a la limpieza en seco	Solidez al óxido de nitrógeno	Procedimiento Permanent-Press				
		neutra	con ácido sulfúrico								Cambio de la tonalidad	Solidez a la luz 1/1 Int. tipo	Estabilidad térmica 1/1 In. tip.	Estabilidad térmica 1/2 In. tip.	
5	5	4-5 2 3 2-3	4-5 2 3 2-3	5 4-5 4-5	5	1 5 5	5 5	5	5	5	poco más turbio	8	=	4 T 2 2-3	4 AT 3 4
Sensibilidad frente			Idoneidad para la tintura de			Manchado de las fibras acompañantes									
Dureza cálcica (20° d.a.)	Hierro	Cobre	Acetato	Triacetato	Poliacrilonitrilo	Algodón	Rayón viscosa	Poliamida	Poliacrilonitrilo	Lana					
5	5	1	+	+	+	Manchado 3	4	1	3	2					
						Aclarado con Blankit 3	5	1	3	4					

Rojo brillante Foron E-2BL granulado

Rojo brillante Foron E-2BL líquido

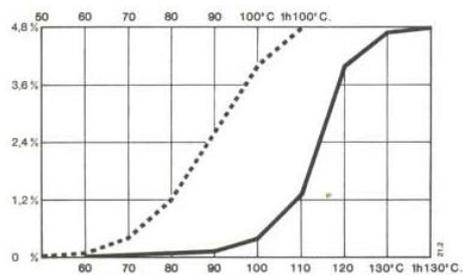


100 partes granuladas = 200 partes líquidas

Como elemento único para matices brillantes. Los restos de transportador no volátil reducen ligeramente la solidez a la luz.

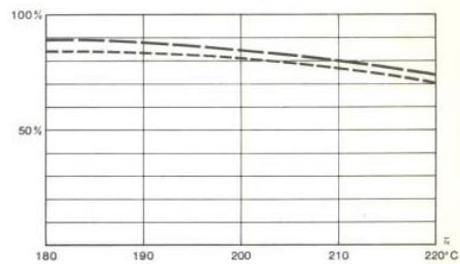
Luz de día ISO	Luz de xenón ISO	Fadeómetro AATCC	Calor seco ISO		Vaporizado a presión ISO		Procedimiento de tintura			Colorante granulado
			150°C	180°C	108°C	115°C	Thermosol ¹	Alta temperatura (100% poliéster)	Transportador (100% poliéster)	
			N	P	N	P	g/l	%	%	Dacrón+ 54
7	7	7	5	5	5	5	2	0,096	0,096	
			5	5	5	5				
			5	4	5	4-5				
7	7	6-7	5	5	5	4-5	11	0,8	0,8	
			5	3-4	5	4				
			5	2	5	3-4				
6-7T	7-8	6	5	4	5	3-4	27	2,4	2,4	
			5	2-3	5	3				
			5	1-2	5	1-2				
6TB	6	6	5	3-4	5	3-4	-	4,8	4,8	
			5	2	5	2-3				
			5	1	5	1-2				

Curva de subida



..... Procedimiento con transportador
 ———— Procedimiento a alta temperatura

Curva Thermosol



———— 100% poliéster 36 g/l
 - - - - - poliéster/algodón 27 g/l

¹ g/l se refiere a la mezcla poliéster/algodón 67/33%: absorción de baño del 60%

Rojo brillante Foron E-2BL granulado Rojo brillante Foron E-2BL líquido

Propiedades		Solideces		N	P	Al	L
Matiz a la luz artificial	más amarillo, más puro	Lavado 3, 60 °C ISO		5	5	5	5
Corroibilidad	2	Lavado 4, 95 °C ISO		5	3-4	5	
Reserva del algodón		Sudor ISO ácido		5	5	5	5
procedimiento a alta temperatura	3-4	alcalino		5	5	5	5
procedimiento Thermosol	4-5	Agua ISO		5	5	5	5
Reserva de la lana	3	Agua de mar ISO		5	5	5	5
procedimiento con transportador	+	Batanado					
procedimiento Thermosol	+	ISO alcalino		5	5	5	5
Temperatura de fijación óptima (procedimiento Thermosol)	170-180 °C	Blanqueo con hipo- clorito ISO	débil fuerte	5 5			
Poder de migración (procedimiento por agotamiento)	2-3	Sobretintura ISO	neutra ácido sulfúrico	5 5	3-4 3-4	4-5 4-5	3-4 4
Cobertura de diferencias de afinidad	4-5	Disolventes ISO	bencina percloroetileno tricloroetileno	5 5 5	5 5 4	5 5 5	5 5 5
Apresto Permanent-Press (Ensayo KORATRON)	no apropiado	Frote ISO	seco humedo	5 5			
		Desmanchado ISO		5			
		Metales en el baño de tintura ISO	sales de hierro				algo más claro

Aptitud para la tintura de otras fibras químicas

	Aptitud	Matiz comparado con la tintura sobre poliéster	Solideces de la máxima intensidad de color alcanzable o a 1/1 de la IS Luz Lavado 3, 60 °C ISO de día				
			N	▲	Al	L	
Acetato	hasta 0,4%	igual	5-6	4-5	3-4	5	4-5
Triacetato	hasta 1,5%	igual	5-6	4	2-3	4-5	3-4
Triacetato (alta temperatura)	apropiado	igual	5-6	4	2-3	4-5	3-4
Poliamida 6 (Perlon ⁺)	hasta 1%	más azul	6	2-3	2	4	2-3
Poliamida 66 (Nylon)	hasta 1%	más azul	6	3	3	4-5	3
Poliacrilonitrilo (Dralon ⁺)	hasta 0,3% (1/12 IS)	más azul	6	3	5	5	5
Polipropileno (Polycrest ⁺ SDR-25)	hasta 1,5% (1/25 IS)	igual	4	5	5		¹

▲ Sanarado sobre la misma materia

¹ Ensayo de champú