

## ESTRUCTURA FINA DE FIBRAS DE POLIÉSTER DE DIFERENTE USO FINAL

J. Gacén\*, D. Cayuela\*\*, M. Tzvetkova\*\*\*, A. Manich\*\*\*\*

### 0.1. Resumen

Cinco fibras de poliéster PET para textiles de diferentes usos finales y fabricadas por una misma productora han sido caracterizadas determinando su peso molecular, cristalinidad por calorimetría diferencial, solubilidad diferencial y sorción de yodo.

Estas técnicas de caracterización se han aplicado también a un hilo continuo convencional, a otro teñible con colorantes catiónicos, ambos fabricados por la misma compañía, y a un hilo industrial cord.

**Palabras clave:** Poliéster, peso molecular, estructura fina, cristalinidad, solubilidad diferencial, sorción de yodo

### 0.2. Summary: FINE STRUCTURE OF POLYESTER FIBRES WITH DIFFERENT END USES

Five PET polyester fibres for textiles with different end uses produced by the same manufacturer were characterized by determining their molecular weight, their degree of crystallinity using differential calorimetry, differential solubility and iodine sorption. These characterization techniques were also applied to a conventional continuous yarn, to another which can be dyed using cationic dyes (both of which were produced by the same company) and to an industrial cord.

**Key words** Polyester, molecular weight, crystallinity, differential solubility, iodine sorption

### 0.3. Résumé: STRUCTURE FINE DE FIBRES DE POLYESTER DESTINÉES À DIVERS USAGES

Cinq fibres de polyester PET pour des textiles destinés à divers usages, fabriquées par le même producteur, ont été caractérisées en déterminant leur poids moléculaire, la cristallinité par calorimétrie différentielle, la solubilité différentielle et la sorption d'iode. Ces techniques de caractérisation ont été également appliquées à un fil continu conventionnel, à un autre admettant la teinture avec des colorants cationiques, tous deux fabriqués par la même entreprise, et à un fil industriel cord.

**Mots clé:** Polyester, poids moléculaire, cristallinité, solubilité différentielle, sorption d'iode

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fibras de poliéster PET son, sin duda, las más versátiles de las fibras químicas de polímero sintético. Ello les permite satisfacer las muy variadas exigencias de muy diversos campos de aplicación. Adaptando el polímero (peso molecular, copolimerización) y las condiciones del proceso de hilatura/extrusión se fabrican fibras cuya tenacidad puede variar de 25 a 95 cN/tex, su elongación del 8 a 50%, y su módulo de 250 a 1200 cN/tex.

Las de mayor peso molecular, tenacidad y módulo son principalmente utilizadas en la fabricación de productos de uso industrial. Dentro del campo de las fibras convencionales se fabrica fibra discontinua para mezclas con algodón o con lana, alguna de ellas de bajo pilling, además de hilo continuo. Otras variantes se refieren a fibras teñibles con colorantes catiónicos, teñibles con colorantes dispersos sin necesidad de transportador, o retardantes de la llama.

El amplio espectro de las propiedades de las fibras de poliéster es consecuencia de su estructura fina, y ésta de su peso molecular, composición química (homo- o co-polímero) y de la cristalinidad y orientación que resultan de la aplicación de las operaciones de estirado y estabilización térmica en unas determinadas condiciones. También debe tenerse presente que un mismo tipo de producto fabricado por diferentes compañías puede presentar diferencias muy importantes en su estructura fina, fácilmente detectables aplicando métodos fisico-químicos de caracterización.

Este estudio tiene por objeto poner de manifiesto diferencias de estructura fina en fibras

\* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén, Catedrático de Universidad de Polímeros Textiles en la E.T.S.E.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.)

\*\* Dra. en Ciencias Químicas Diana Cayuela Marín. Investigadora de la Universidad Politécnica de Catalunya, en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.)

\*\*\* Ing. Textil Milena Tzvetkova, becaria de la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI)

\*\*\*\* Dr. Albert Manich, Investigador del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.)

discontinuas de poliéster de diferentes usos finales fabricadas por una misma productora, así como entre un hilo continuo de poliéster textil convencional con otro teñible con colorantes catiónicos, también fabricados por una misma compañía, y con un hilo cord para uso industrial. De este modo las diferencias de estructura fina podrán ser exclusivamente atribuidas al tipo de producto, al evitarse interferencias o diferencias que podrían ser consecuencia de las peculiaridades del proceso de una determinada productora.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

- Sustrato A: fibra para hilatura algodonera, alta tenacidad y alto módulo.
- Sustrato B: fibra de muy alta tenacidad y muy bajo alargamiento, especial para hilos de coser.
- Sustrato C: fibra estándar para hilatura lanera, elevada tenacidad.
- Sustrato D: fibra de baja tendencia al pilling.
- Sustrato E: fibra de muy baja tendencia al pilling.
- Sustrato F: hilo continuo textil convencional.
- Sustrato G: hilo continuo teñible con colorantes catiónicos.
- Sustrato H: hilo industrial, cord.

La Tabla 1 contiene parámetros de los sustratos que se presentan en forma de fibra discontinua:

**TABLA 1**  
 Parámetros de los sustratos referenciados

Sustrato	Tenacidad (cN/dtex)	Elongación (%)	Módulo (10% elongación) (cN/dtex)
A	5,0-6,0	20-30	3,2-4,2
B	5,8-6,2	15-21	4,5-5,0
C	3,1-3,6	37-53	1,0-1,3
D	4,0-4,8	45-60	1,05-1,35
E	3,5-4,1	12-16	2,5-3,5

## 2.2. Caracterización

### 2.2.1. Peso molecular

Fue determinado por viscosimetría de una disolución al 0,5% en una mezcla Ph/TCE (relación 1:1 en peso), haciendo uso de las siguientes expresiones (1):

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

$$\overline{M}_n = \frac{[\eta]}{1,27 \cdot 10^{-4}}^{1,16}$$

en donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca o índice de viscosidad límite,

$\eta_{sp}$  es la viscosidad específica,

$\overline{M}_n$  es el peso molecular medio numérico.

### 2.2.2. Cristalinidad y temperatura de fusión

Las temperaturas y las entalpías de fusión de los sustratos se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer DSC-7. Las condiciones operatorias fueron las siguientes:

Temperatura inicial: 50°C  
 Temperatura final: 300°C  
 Velocidad de calentamiento: 20°C/min  
 Gas de purga: Nitrógeno (2Kg/cm<sup>2</sup>)

De los termogramas resultantes se determinó la temperatura de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a esta fusión.

A partir de la entalpía de fusión se calculó la cristalinidad mediante la ecuación:

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

Siendo  $\Delta H_{exp}$  el valor de la entalpía de fusión de la muestra y 117,6 el valor de la entalpía (J/g) correspondiente al poli(etilentereftalato) 100% cristalino (2).

### 2.2.3. Solubilidad diferencial

La solubilidad diferencial de una fibra de poliéster a una temperatura determinada es el porcentaje de fibra disuelta en una mezcla fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) después de permanecer en contacto con ella durante 30 minutos (3, 4). Cuanto mayor es la cristalinidad y/u orientación de la fibra menor es su solubilidad diferencial.

### 2.2.4. Sorción de yodo

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 hinchante<sup>(4,5)</sup>. Cuanto mayor es la cristalinidad y/u orientación de la fibra, menor es la sorción de yodo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Peso molecular

La viscosidad intrínseca de la granza de PET depende del tipo de producto o fibra a fabricar<sup>6)</sup> (Tabla 2).

La Tabla 3 contiene los valores de la viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, y del peso molecular medio numérico (Mn) de los sustratos estudiados.

**TABLA 2**

Viscosidad intrínseca y peso molecular de granza de PET para diferentes usos finales

Producto	Viscosidad intrínseca (dl/g)	Peso molecular (Kg/mol)
Fibras de bajo pilling	0,4 - 0,5	11,40 - 14,80
Fibras tipo lana	0,58 - 0,63	17,60 - 19,40
Fibras tipo algodón	0,60 - 0,64	18,30 - 19,70
Fibras tipo algodón. Alta tenacidad - alto módulo	0,63 - 0,70	19,40 - 21,90
Hilo continuo textil	0,65 - 0,72	20,10 - 11,60
Hilos técnico	0,72 - 0,90	22,60 - 29,30
Hilos cord	0,85 - 0,98	27,40 - 32,30

**TABLA 3**

Viscosidad intrínseca y peso molecular medio numérico de los sustratos estudiados

Sustrato	Viscosidad intrínseca (dl/g)	Mn (Kg/mol)
A	0,685	21,89
B	0,670	21,33
C	0,643	20,33
D	0,522	15,96
E	0,533	16,35
F	0,639	20,19
G	0,513	15,64
H	0,744	24,09

Estos valores confirman el menor peso molecular de las fibras de bajo pilling, aunque sensiblemente superiores a los indicados para la granza en la Tabla 2. No obstante, se sitúan dentro del intervalo (0,51–0,57) de valores indicados por Zimmer para el poliéster de bajo pilling<sup>7)</sup>.

También puede señalarse el bajo peso molecular del poliéster teñible con colorantes catiónicos, cuya viscosidad intrínseca está comprendida dentro del intervalo 0,48–0,53,

señalado también por Zimmer para este tipo de productos<sup>7)</sup>. Por su parte, el hilo cord presenta un peso molecular que se sitúa en la zona baja del intervalo de los hilos técnicos.

#### 3.2. Calorimetría diferencial de barrido

En la Tabla 4 se han recogido los resultados correspondientes a las temperaturas de fusión y a las entalpías determinadas a partir de los correspondientes termogramas, así como las cristalinidades calculadas a partir de estas últimas.

**TABLA 4**

Temperaturas y entalpías de fusión y cristalinidades de los diferentes sustratos

Sustrato	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
A	249,8	53,3	45,3
B	249,9	53,4	45,4
C	247,7 y 251,1	41,0	34,8
D	245,3 y 251,8	46,6	39,7
E	247,3	40,0	34,0
F	247,0	26,1	22,2
G	233,8 y 242,5	21,0	17,9
H	244,3 y 253,8	57,1	48,6

En esta tabla se observa que la temperatura de fusión de todos los sustratos varía en un intervalo entre 245,3 y 253,8°C, presentando siempre dos picos más o menos definidos, a excepción del sustrato G que, por tratarse de un copolímero, presenta una disminución en su temperatura de fusión (233,8 y 242,5°C).

En cuanto a la cristalinidad calculada a partir de la entalpía se observa que el sustrato G (copolímero) es el que presenta la menor cristalinidad. El segundo sustrato con menor cristalinidad es el hilo continuo textil convencional (F). Las cristalinidades mayores son las de las fibras de alta tenacidad (A y B) y el hilo cord (H).

#### 3.3. Solubilidad diferencial

La Tabla 5 contiene los valores de la solubilidad diferencial a diferentes temperaturas de todos los sustratos estudiados.

Todos han sido ensayados en una mezcla 5/95 (fenol/tetracloroetano) en intervalos de temperaturas adaptados a cada tipo de sustrato, a efectos de obtener un amplio intervalo de solubilidades.

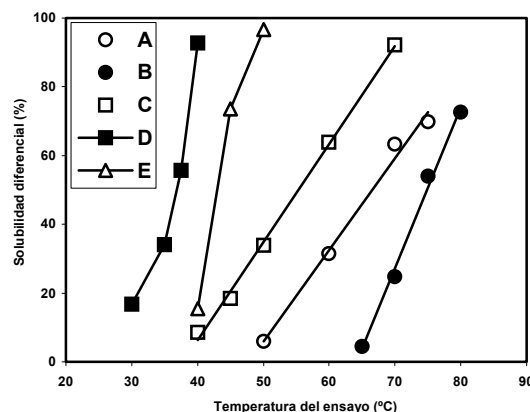
**TABLA 5**  
 Solubilidad diferencial de los diferentes sustratos

Temperatura del ensayo (°C)	Sustrato							
	A	B	C	D	E	F	G	H
10							19,8	
12,5							30,1	
15							48,8	
17,5							63,2	
20							93,7	
30			1,9	16,7		34,5		
35				34,0	1,1			
37,5				55,6				
40			8,6	92,7	15,5	45,8		
45			18,4		73,6			
50	5,9	0,8	33,9		96,7	56,7		0,2
55								
60	31,4	1,5	63,9			66,7		
65		4,4						
70	63,3	24,8	92,1					0,6
75	69,8	54,0						
80		72,6						0,6

La Fig. 1 muestra la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura de ensayo de los diferentes sustratos de fibra discontinua. Puede apreciarse que los cinco sustratos presentan evoluciones de la solubilidad diferencial claramente diferenciadas. Consecuencia de ello es que no puede seleccionarse una temperatura que permita comparar el diferente comportamiento de los cinco sustratos al ensayo de solubilidad diferencial. Esta dificultad puede soslayarse recurriendo a lo que se conoce como temperatura de media solubilidad, a la cual se disolvería teóricamente el 50% del sustrato ensayado.

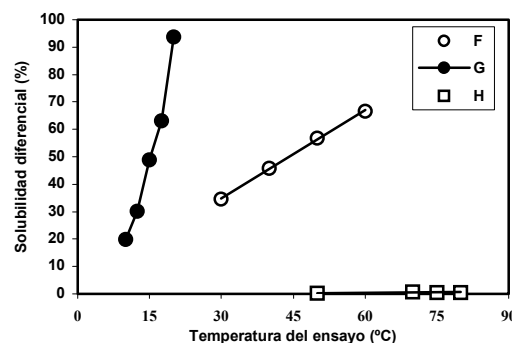
La menor solubilidad corresponde siempre al sustrato B, lo que esta de acuerdo con sus mayores tenacidad y módulo. El sustrato A es el menos soluble de los restantes, lo que concuerda también con su alta tenacidad y módulo. Los sustratos C, D y E, los tres para su uso en procesos de hilatura laneros, presentan solubilidades mucho mayores que los anteriores. El sustrato C ocupa una posición intermedia, muy por debajo de la de los sustratos D y E, cuya mayor solubilidad se explica por tratarse de fibras de poliéster de baja tendencia al pilling. Estas se fabrican partiendo de polímeros con ramificaciones que dificultan el agrupamiento e interacciones entre cadenas vecinas. Ello se traduce en una estructura fina menos compacta, con regiones amorfas más abiertas y más fácilmente penetrables por los disolventes, agentes hinchantes, reactivos y colorantes. En principio podría extrañar que el sustrato E, de muy baja tendencia al pilling, presente solubilidades diferenciales mucho menores que el sustrato D, de baja tendencia al pilling. Desconocemos las diferencias en las que se basa su diferente comportamiento al pilling; sin embargo, informaciones suministradas por la

productora indican que el sustrato E ha sido más intensamente estabilizado en la planta de producción.



**FIGURA 1:** Solubilidad diferencial de los sustratos fibra discontinua

La Fig. 2 muestra la evolución de la solubilidad diferencial de los sustratos de hilos continuos en función de la temperatura. En ella se aprecia claramente la mucho mayor solubilidad del sustrato G, teñible con colorantes catiónicos, fácilmente explicable por tratarse de un copolímero. Por el contrario se pone de manifiesto la casi nula solubilidad del sustrato H (cord), ya que ésta sólo es del 0.6% a la temperatura de 75°C. De ello se deriva que para poder detectar diferencias de estructura fina en hilos técnicos son necesarias condiciones del ensayo diferentes (mayor concentración de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente).



**FIGURA 2:** Solubilidad diferencial de los sustratos hilo continuo

Por último, la Tabla 5, muestra las temperaturas de media solubilidad de todos los sustratos estudiados. También es oportuno señalar que este parámetro sólo permite comparaciones objetivas cuando se trata de sustratos con gráficas de pendientes no muy diferentes. Ello explica que

los sustratos E y F presenten casi la misma temperatura de media solubilidad y solubilidades muy diferentes por encima y por debajo de ellas.

### 3.4. Sorción de yodo

La Tabla 6 contiene los valores de la sorción de yodo a diferentes temperaturas de todos los sustratos estudiados. El medio de sorción contenía 175 ml de fenol en 1 litro de disolución.

**TABLA 6**  
 Sorción de yodo de los diferentes sustratos.

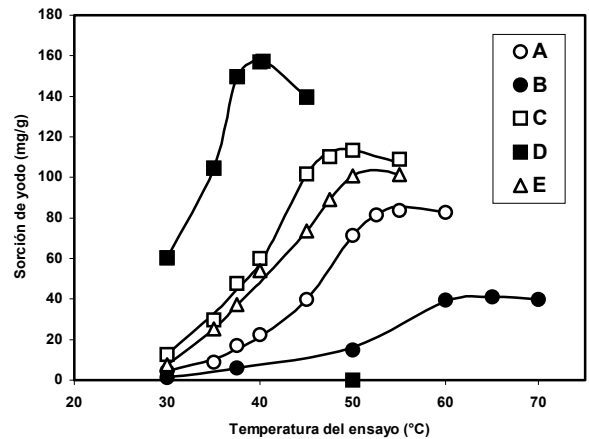
Temperatura del ensayo (°C)	Sustrato							
	A	B	C	D	E	F	G	H
5							20,5	
10							65,5	
15							132,6	
20							262,0	
25							240,8	
30	4,3	1,4	12,7	60,2	7,6	82,3	215,2	0,4
35	9,0		29,7	104,6	25,3	144,6	198,8	
37,5	16,9	5,9	47,8	149,7	37,3	175,2	187,6	1,5
40	22,3		60,0	157,1	54,0	165,0		
45	39,8		101,6	139,5	73,7	140,5		
47,5			110,3		89,2			
50	71,5	14,8	113,5		100,8			2,3
52,5	81,4							
55	83,7		108,8		101,5			
60	82,7	39,6						4,4
65		41,2						
70		39,9						7,6

La Fig. 3 muestra la sorción de yodo de los sustratos fibra en función de la temperatura. Las diferentes curvas de sorción se presentan claramente diferenciadas, ocupando los sustratos D y B las posiciones extremas, con mayores separaciones de la siguiente (sustrato C) o de la precedente (sustrato A) que las que se presentan entre las de los sustratos A, C y E. Los sustratos D

(bajo pilling) y B (muy alta tenacidad) son también los de mayor y menor solubilidad diferencial, por las razones anteriormente explicadas.

El orden en que se disponen las curvas de sorción según el eje de temperaturas es el mismo que cuando se trata de la solubilidad diferencial, con la única diferencia de que las de los sustratos C y E se presentan invertidas. La menor sorción del sustrato E con respecto a la del D ha sido también justificada en el apartado anterior.

Por el contrario no podemos explicar el comportamiento contradictorio, al menos aparentemente, de los sustratos C y E a la solubilidad diferencial y a la sorción de yodo, ya que los dos deben evolucionar lógicamente en el mismo sentido. La repetición de algún ensayo de solubilidad diferencial y de sorción de yodo ha confirmado los resultados hallados.



**FIGURA 3:** Sorción de yodo de los sustratos fibra discontinua

La Tabla 7 contiene los máximos de sorción, la temperatura a la que estos se presentan, la temperatura a la que teóricamente la sorción es la mitad de la máxima y, por último, la sorción de todos los sustratos a 37,5°C, que pueden ser útiles a efectos de comparación.

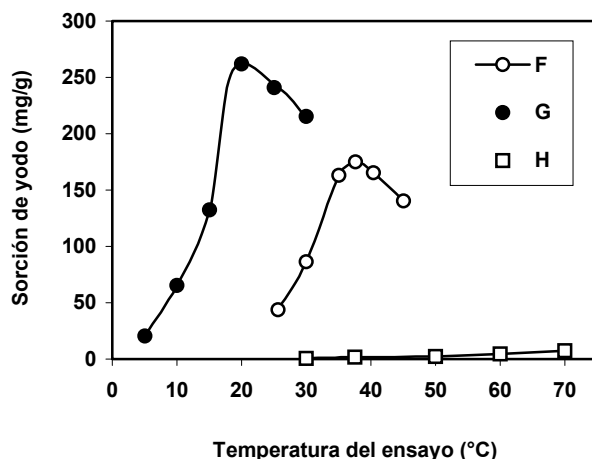
**TABLA 7**  
 Parámetros de solubilidad diferencial y de sorción de yodo de los sustratos referenciados.

Parámetro	Sustrato							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Temperatura de media solubilidad (%)	66,0	74,3	55,6	37,0	43,0	43,5	15,0	-
Sorción máxima (mg/g)	83,0	41,2	113,5	157,1	101,5	178,3	262,0	-
Temperatura de máxima sorción (°C)	55	65	50	40	52,5	35	20	-
Temperatura de media sorción (mg/g)	45	53	39	33	40	30	15	-
Sorción de yodo a 37,5°C (mg/g)	16,9	5,9	47,8	149,7	37,3	-	-	-

En la Fig. 4 se ha representado la sorción de los hilos continuos, sustratos F y G, así como lo del hilo industrial cord. En ella destaca la sorción mucho mayor del hilo teñible con colorantes catiónicos frente a la del hilo continuo textil convencional, tal como se ha apreciado al tratar de la solubilidad diferencial. Ello es debido a una menor regularidad de la cadena polimérica que se traduce en una menor cristalinidad y en regiones amorfas más abiertas.

Al comparar conjuntamente las gráficas de la solubilidad diferencial y de la sorción de yodo de todos los sustratos se observa que las pendientes de las líneas correspondientes a los sustratos D y G, los de mayor solubilidad y sorción, son las de mayor pendiente. Ello podría interpretarse en el sentido de que se trata de materiales con una menor proporción de regiones intermedio, que conduciría a un rápido aumento de la solubilidad y de la sorción de yodo en un estrecho intervalo de temperaturas

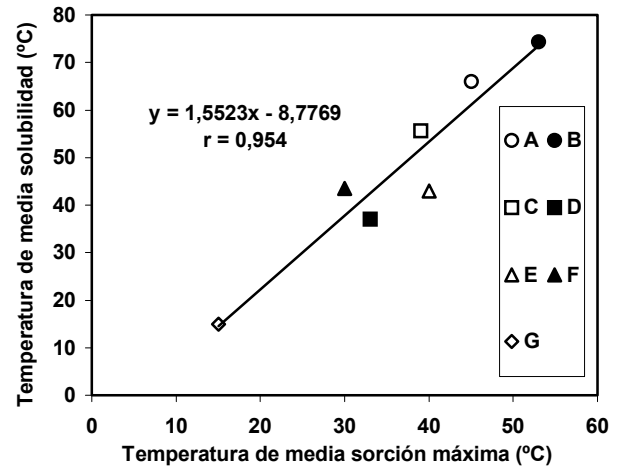
La Fig. 4 muestra también la escasa sorción del hilo industrial cord, cuyos valores se han representado sobretodo para destacar sus grandes diferencias de estructura fina en relación con la de los sustratos textiles.



**FIGURA 4:** Sorción de yodo de los sustratos hilo continuo

La Fig. 5 muestra una aceptable correlación lineal ( $r = -0,95$ ) entre la temperatura de media solubilidad y la temperatura a la que teóricamente la sorción de yodo es igual a la mitad de la sorción máxima. La correlación es la misma al considerar los siete sustratos (A-G) que cuando sólo se tienen en cuenta los que se presentan en forma de fibras.

Entre la sorción máxima y la temperatura a la que se presenta existe una excelente correlación lineal ( $r = -0,999$ ) incluso cuando se tiene en cuenta la totalidad de los sustratos.



**FIGURA 5:** Temperatura de media solubilidad en función de la temperatura de media sorción máxima.

#### 4. CONCLUSIONES

**4.1.** Se han apreciado diferencias muy importantes en la estructura fina de diferentes tipos de fibras discontinuas de poliésteres fabricados por una misma productora.

**4.2.** También se han observado grandes diferencias entre un hilo continuo convencional y otro teñible con colorantes catiónicos, ambos procedentes de la misma productora.

**4.3.** El hilo industrial cord posee una estructura fina tan diferente de los demás sustratos que conduce a sorciones y solubilidades diferenciales bajísimas en los intervalos de temperaturas idóneos para los sustratos fibra discontinua o hilo continuo.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Griehl y Neue, Faserforschung und Textiltechnik, 5, p. 423 (1954)
- Van Krevelen, "Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure", Elsevier, (1976)
- Gacén, Maillo y Baixauli, Melliand Textilberichte, 61, p. 187 (1980)
- Gacén y Maillo, "Variaciones de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", Universitat Politècnica de Catalunya, (1994)
- Gacén, Maillo y Bordas, Bull. Scientifique ITF, 6, p. 155 (1977)
- Fourne, Man-Made Fiber Year Book, 1992, p. 29 (1992)
- Gries, Chemical Fibres International, 48, Diciembre, p. 508 (1998)