

de las fibras de poliamida 6 mediante la técnica de solubilidad diferencial

J. Gacén*, D. Cayuela, J. Maillo, M. Tzvetkova

INTEXTER (Universitat Politècnica de Catalunya), C/ Colom 15, 08222 Terrassa (Spain)

Characterization of the Fine Structure of Polyamide 6 Fibres Through the Differential Solubility Test

Caracterització de l'estructura fina de les fibres de poliamida 6 mitjançant la tècnica de solubilitat diferencial

Recibido: 29 de mayo de 2007; revisado: 18 de enero de 2008; aceptado: 4 de febrero de 2008

RESUMEN

Se describe la puesta a punto de la técnica de solubilidad diferencial en mezclas fenol/isopropanol como parámetro de la estructura fina de las fibras de poliamida 6. Este parámetro ha permitido detectar diferencias entre sustratos de poliamida 6 del mismo tipo producidos por diferentes compañías. También se han apreciado diferencias de solubilidad diferencial en sustratos de poliamida 6 fabricados con diferentes relaciones de estirado. Los diferentes sustratos se han caracterizado también procediendo a medidas de cristalinidad (densidad) y orientación (módulo sónico).

Palabras clave: Cristalinidad. Estructura fina. Fibras sintéticas. Módulo sónico. Poliamida 6. Solubilidad diferencial.

SUMMARY

This paper describes the development of the differential solubility test in mixtures phenol/isopropanol as a parameter of the fine structure of polyamide 6 fibres. This test has allowed differences among substrates of polyamide 6 of same type produced by different companies. Differences among substrates of this fibre prepared with different draw ratios have also been detected. The different substrates have also been characterized through crystallinity (density) and orientation (sonic modules) measures.

Key words: Polyamide 6 fibres. Differential solubility test. Draw ratio. Crystallinity. Orientation.

RESUM

Es descriu la posta a punt de la tècnica de la solubilitat diferencial en barreges fenol/isopropanol com a paràmetre de l'estructura fina de les fibres de poliamida 6. Aquest paràmetre ha permès detectar diferències entre substrats de poliamida 6 del mateix tipus produït per diferents companyies. També s'han apreciat diferències de solubilitat diferencial en substrats de poliamida 6 fabricats amb diferents relacions d'estiratge. Els diferents substrats s'han caracteritzat també procedint a mesures de cristallinitat (densitat) i orientació (mòdul sònic).

Paraules clau: Cristallinitat. Estructura fina. Fibres sintètiques. Mòdul sònic. Poliamida 6. Solubilitat diferencial.

INTRODUCCIÓN

La cristalinidad y la orientación son los más importantes parámetros globales de la estructura fina de las fibras. Las regiones cristalinas y no-cristalinas de las fibras pueden estudiarse recurriendo a técnicas de difusión de rayos X, de pequeño o de amplio ángulo, espectroscopia (IR, RMN), birrefringencia y velocidad del sonido⁽¹⁾.

La estructura fina de las fibras químicas, sobre todo la de las de polímero sintético, puede estudiarse también mediante ensayos físico-químicos. Shroth⁽²⁾ ha clasificado estas técnicas en tres grupos principales atendiendo a la res-

* Autor para correspondencia.

puesta del sustrato a determinados fenómenos físico-químicos. Un grupo de ellos se refiere al comportamiento al hinchamiento o a la solubilidad de un determinado sustrato. Este comportamiento puede evaluarse a través de las técnicas del tiempo crítico de disolución (TCD) y de la solubilidad diferencial.

La solubilidad diferencial se define como el porcentaje de fibra disuelto en una determinada mezcla disolvente/no disolvente después de permanecer en contacto con ella durante un tiempo determinado a una temperatura determinada. El ensayo de solubilidad diferencial fue desarrollado por Gacén, Maillo y Baixauli, primero para las fibras de poliéster (PES)⁽³⁾ y más tarde para las fibras acrílicas (PAN)⁽⁴⁾.

Este parámetro permite evaluar diferencias de estructura fina entre substratos objeto de comparación para hallar la causa de comportamientos anómalos, sobre todo los relacionados con tinturas irregulares, motivadas por diferencias de orientación y/o cristalinidad. En el caso de fibras de PES pueden usarse mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) (disolvente/no disolvente)⁽⁵⁾ o mezclas fenol/agua (Ph/H₂O)⁽⁶⁾. Cuando se trata de fibras PAN se usan mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H₂O). En este estudio se han usado mezclas fenol/isopropanol (Ph/2POH) para estudiar diferencias de estructura fina entre sustratos de poliamida 6 fabricados en diferentes condiciones. Los componentes de esta mezcla fueron los seleccionados por los autores en un estudio para el desarrollo de la técnica del TCD para hilos continuos de poliamida⁽⁶⁾. En esta primera parte la técnica desarrollada se ha aplicado a hilos continuos del mismo tipo fabricados por diferentes productoras y a hilos continuos o fibras discontinuas preparados con diferentes relaciones de estirado.

EXPERIMENTAL

Materia

- Hilo continuo (70 den/18 fil, semi-mate) para realizar los ensayos previos.
- Cuatro hilos continuos (40 den/10 fil, semi-mates) del mismo tipo fabricados por diferentes productoras (sustratos A.1, A.2, A.3 y A.4).
- Cuatro hilos continuos semi-mates preparados por una misma productora con diferentes relaciones de estirado (2,75, 2,91, 3,09, 3,44) todos de 10 filamentos y títulos de 46,6, 43,9, 40,0 y 35,9 den, respectivamente (sustratos B.1, B.2, B.3, B.4).
- Un grupo de fibras discontinuas preparadas con diferente relación de estirado: 2,71, 2,76, 4,04 (3,0 den / 60 mm) (sustratos C.1, C.2, C.3).

Caracterización de la estructura fina

Solubilidad diferencial

Antes de proceder a la realización del ensayo, se lava la muestra con una disolución que contiene 1 g/l de Sandozina NIA (tensioactivo no iónico) (Clariant) (relación de baño 1/60, a 40 °C, 30 min).

A continuación se aplica un lavado con agua templada (5 min) y un lavado final con agua fría, tras lo cual se escurre y se seca a temperatura ambiente. Se pesan 0,5000 g de muestra en un pesafiltros y se introduce el conjunto en una estufa a 40 °C durante 2 horas. Pasado este tiempo se pesa para obtener lo que se considera "peso seco" de la muestra.

Se introducen 50 ml de una mezcla de Ph/2POH en un tubo de 100 ml de capacidad provisto de un tapón esmerilado que se coloca en un termostato ambientado a la temperatura del ensayo.

A continuación se introduce la muestra en el tubo y se mantiene el conjunto durante 30 min en el termostato a la temperatura correspondiente. Se retira el tubo del termostato y se vierte su contenido en un crisol de placa filtrante del nº 1, a la vez que se aplica una ligera succión producida por un trompa de agua.

Se lava la muestra no disuelta con 25 ml de la misma mezcla Ph/2POH ambientada a la temperatura del ensayo. El lavado se facilita interrumpiendo la succión durante 15 segundos y agitando el residuo con una varilla de vidrio. Se continúa la succión, se lava el residuo con 50 ml de etanol y finalmente con 1 litro de agua destilada.

Se secan el crisol y el residuo en una estufa a 105 °C hasta peso constante y se calcula la pérdida de peso experimentada por la muestra, expresándola como porcentaje de su peso seco. Los ensayos se realizaron por duplicado dada la elevada reproducibilidad del ensayo. El coeficiente de variación de series de 10 ensayos se sitúa en torno al 5%⁽³⁾.

Densidad / Cristalinidad

La densidad se determinó usando el método de flotación en una columna de gradiente de densidades Davenport basada en tetracloruro de carbono y tolueno.

Dado que en la poliamida 6 coexisten varias formas polimórficas, se consideró la densidad como índice de la cristalinidad en los sustratos correspondientes. No obstante, para hacer más comprensibles las escasas diferencias de cristalinidad en los sustratos estudiados, a lo largo de la discusión se hace mención de porcentajes de cristalinidad, de modo que, atribuyendo una densidad de 1,23 g/cm³ a la fase cristalina predominante y de 1,084 g/cm³ al material amorf⁽⁷⁾, el porcentaje de cristalinidad viene dado por la expresión:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\rho - 1,084}{1,23 - 1,084} \cdot 100$$

Entalpía / Cristalinidad

La cristalinidad se ha calculado también a partir de la entalpía de fusión. Esta se ha determinado en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7. Las condiciones de los ensayos han sido las habituales⁽⁸⁾:

- Peso de muestra: 4-4,5 mg
- Temperatura inicial: 50 °C
- Temperatura final: 250 °C
- Velocidad de calentamiento: 20 °C/min
- Gas de purga: Nitrogen 2 kg · cm⁻²

A partir de la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_m) se puede calcular su cristalinidad a partir de la expresión:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\Delta H_m}{183,2} \cdot 100$$

donde 183,2 J/g es la entalpía de fusión de un cristal perfecto de poliamida 6.

Módulo sónico

La velocidad del sonido se midió en un Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M. Morgan Co. Inc.). La velocidad del sonido se calculó midiendo el tiempo transcurrido entre el pulso sónico transmitido a través de los filamentos y su recepción a una distancia determinada.

El módulo sónico se calculó en función de la velocidad del sonido:

$$E = C^2 \cdot 11,3$$

donde

E: es el módulo sónico expresado en g/den.

C: es la velocidad del sonido en km/s.

El módulo sónico está relacionado con la orientación de las cadenas macromoleculares a lo largo del eje de un filamento. Cuanto mayor es la velocidad del sonido mayor es la orientación.

Esta técnica no se puede aplicar a sustratos presentados en forma de fibra discontinua.

RESULTADOS

Condiciones del ensayo de solubilidad diferencial

La solubilidad diferencial de las fibras de PES en mezclas Ph/TCE se suele determinar a varias temperaturas en una mezcla de composición determinada. De este modo se obtiene mayor información que cuando se determina a una sola temperatura, sobre todo cuando se trata de comparar sustratos de estructura fina no muy diferente. Para elegir una composición adecuada se puede proceder a determinar la solubilidad diferencial a una temperatura moderada (por ej. 40 °C) en mezclas de diferente composición. La mezcla elegida es la que a esta temperatura da un nivel de solubilidad apreciable (20-40%). También puede ser conveniente una mezcla que permita determinar la solubilidad diferencial a diferentes temperaturas de sustratos de estructura fina muy diferente, de modo que en una misma gráfica se pueda representar la solubilidad de los diferentes sustratos en función de la temperatura. Por ejemplo, en sustratos de PES termofijados a temperaturas efectivas entre 162 y 231 °C se usó una mezcla 30/70 (Ph/TCE) a temperaturas entre 25 y 75 °C, de modo que cuanto mayor es la intensidad del tratamiento térmico a mayores temperaturas se realizó el ensayo de solubilidad diferencial⁽⁹⁾. Una vez elegida una mezcla que a 40 °C conduce a niveles apreciables de solubilidad, se procede a realizar ensayos a temperaturas inferiores y/o superiores a ella, de manera que resulte un amplio intervalo de solubilidades. En el caso del PES la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura depende de la estructura fina de los sustratos ensayados, pero siempre se aprecia un aumento progresivo de la solubilidad diferencial a medida que aumenta la temperatura del ensayo.

En el caso de la PA 6 se ha procedido inicialmente a determinar la solubilidad diferencial a 40 °C en mezclas 45/55 - 60/40 (Ph/2POH). Los resultados obtenidos están representados en la Fig. 1, en la que se puede apreciar una evolución creciente rápida a medida que aumenta el contenido de fenol en la mezcla, con un intervalo de solubilidades del 6 al 99%.

A continuación se determinó la solubilidad diferencial en una

mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) a temperaturas entre 20 y 70 °C, resultando solubilidades entre el 33 y el 99%, según puede apreciarse en la Fig. 2. En esta figura puede observarse también que los valores de la solubilidad se mantienen casi constantes entre 20 y 40 °C y que aumentan pronunciada y casi linealmente en el intervalo de temperaturas de 40 y 70 °C.

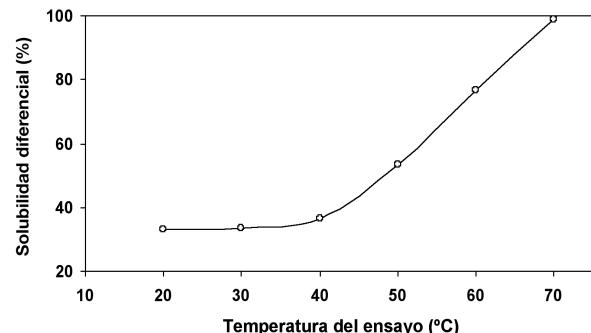


Figura 2. Evolución de la solubilidad diferencial de un hilo continuo de poliamida 6 en una mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) en función de la temperatura del ensayo.

El aumento de la solubilidad que acompaña a un aumento del contenido de fenol en la mezcla disolvente/no-disolvente puede atribuirse a la penetración de la mezcla en regiones más ordenadas o compactas que conduciría a una disolución más o menos completa de estas regiones o entidades estructurales, en las que la mezcla no podría penetrar para concentraciones de fenol más bajas. De modo similar, el aumento de solubilidad producido por un aumento de la temperatura del ensayo puede atribuirse también a la penetración de una determinada mezcla en regiones más compactas que se traduciría en una mayor o menor disolución de estas regiones. De este modo, a medida que aumenta la temperatura del ensayo, se va disolviendo material localizado en estas zonas más compactas. En la Fig. 2 sorprende que en el intervalo 20 - 40 °C la solubilidad diferencial casi no aumenta al aumentar la temperatura del ensayo, sobre todo teniendo en cuenta que el nivel de la solubilidad diferencial es considerable (~30%). Ello puede significar que en este intervalo, la estructura fina del sustrato estudiado no es sensible al aumento de la capacidad disolvente de una determinada mezcla que acompaña a un aumento de la temperatura del ensayo. Este fenómeno no fue observado cuando se estudió la influencia de la temperatura del ensayo en la solubilidad diferencial del PES⁽⁹⁾. Para profundizar en este comportamiento no esperado se ha considerado interesante determinar la solubilidad diferencial a varias temperaturas (20-70 °C) en mezclas de diferentes condiciones (50/50 - 57,5/42,5 (Ph/2POH)). Los resultados están indicados en la Tabla I, en la que puede

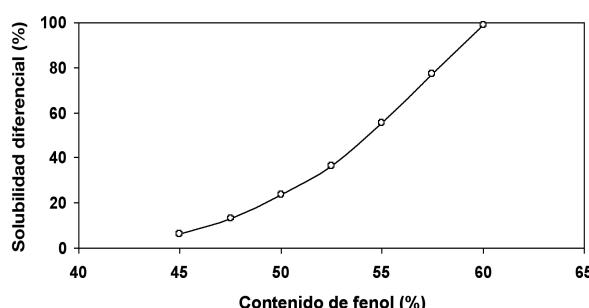


Figura 1. Evolución de la solubilidad diferencial a 40 °C de un hilo continuo de poliamida 6 en función del contenido de fenol en la mezcla Ph/2POH.

TABLA I

Solubilidad diferencial en función de la composición de la mezcla (Ph/2POH) y de la temperatura del ensayo.

Temp. del ensayo (°C)	Composición de la mezcla Ph / 2 POH			
	50/50	52,5/47,5	55/45	57,5/42,5
20	11,8	33,3	48,7	67,0
30	20,9	33,4	53,4	70,3
40	23,6	36,5	55,4	77,2
50	28,4	53,5	71,6	93,5
60	49,1	76,9	97,1	-
70	77,9	99,0	-	-

apreciarse que cuando se mantiene constante la temperatura del ensayo la solubilidad diferencial aumenta gradualmente al aumentar la concentración en la mezcla. Este aumento es lineal con excelentes coeficientes de correlación ($r = 0,99$) y pendientes muy similares (0,10 – 0,15). Al considerar la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura, manteniendo constante la composición de la mezcla Ph/2POH, se aprecia que aumenta poco o permanece constante en un primer intervalo de temperaturas y que aumenta gradual y pronunciadamente en un posterior intervalo de temperaturas. También en este caso el aumento es lineal ($r = 0,99$) con líneas de pendientes muy similares (0,40 – 0,47). Igualmente sucede que en las mezclas más ricas en Ph el inicio del aumento pronunciado de la solubilidad se presenta a una temperatura más baja (40 °C) que cuando se usa la mezcla 50/50 (Ph/2POH) (50 °C).

Este comportamiento se podría explicar en el sentido de que hay dos etapas condicionantes del fenómeno de solubilización: la composición de la mezcla y la temperatura del ensayo. A bajas temperaturas, el factor que controlaría el proceso sería la concentración de fenol en la mezcla y no dependería apenas de la temperatura del ensayo, siendo la solubilidad diferencial mayor cuanto mayor es la concentración de fenol en la mezcla. A temperaturas más elevadas de ensayo, esta influye también en el proceso de solubilización de la fibra, de manera que a mayor temperatura, mayor solubilidad diferencial.

Aunque la solubilidad diferencial es más sensible a la variación de la composición de la mezcla manteniendo constante la temperatura del ensayo, para evitar la necesidad de preparar diferentes mezclas, los sustratos a caracterizar se han estudiado empleando una sola mezcla y variando la temperatura del ensayo. Teniendo en cuenta los valores de la Tabla I, la mezcla elegida ha sido la de composición 50/50 (Ph/2POH), que permite un amplio intervalo de solubilidades (12 - 78%) en un también amplio intervalo de temperaturas (20 - 70 °C).

Cinética del proceso de disolución

Después de seleccionar la mezcla 50/50 (Ph/2POH) se ha estudiado la evolución de la solubilidad diferencial en función del tiempo en sustratos con diferentes niveles de solubilidad. Los resultados obtenidos, representados en la Fig. 3, muestran que la solubilidad diferencial permanece casi constante a partir de un tiempo de 30 min e incluso de 15 min para los niveles bajo y medio de solubilidad estudiados. Ello sugiere que es adecuado el tiempo de 30 min inicialmente elegido para el ensayo.

Solubilidad diferencial de diferentes grupos de fibras de poliamida 6

Sustratos del mismo tipo y diferente procedencia

La Tabla II contiene los valores de la solubilidad diferencial de sustratos del mismo tipo fabricados por diferentes productoras para las mismas aplicaciones. También incluye los valores de la temperatura de media solubilidad, entendiendo por tal aquella a la que se disolvería teóricamente al 50% del sustrato ensayado. Esta temperatura puede ser considerada como un parámetro global del proceso de disolución de la fibra en función de la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. En la Tabla II se indican también los valores de la

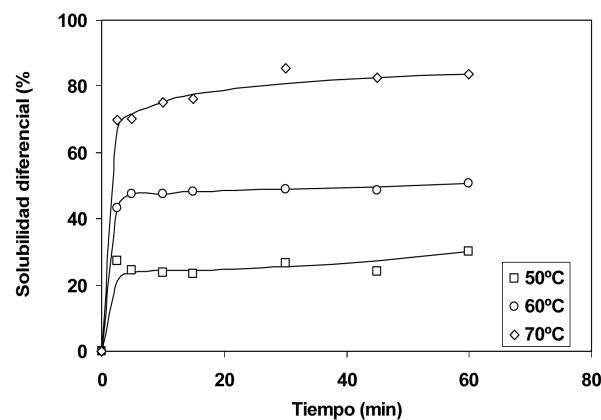


Figura 3. Cinéticas a diferentes temperaturas del proceso de disolución del ensayo de solubilidad diferencial.

densidad (cristalinidad) y del módulo sónico (orientación de estos sustratos).

Al analizar los valores de esta tabla se puede apreciar que los sustratos A.1 y A.4, presentan la misma temperatura de media solubilidad (~58 °C) y que lo mismo sucede con los sustratos A.2 y A.3 (~61 °C). No obstante cuando el ensayo de solubilidad diferencial se realiza a 50 y 55°C se obtienen valores bien diferenciados para todos los sustratos, de modo que el A.3 es el menos soluble y el A.4 el más soluble.

Las densidades de los diferentes sustratos oscilan entre 1,1414 y 1,1434 g/cm³, lo que corresponde a cristalinidades entre 39,3 y 40,7%. La cristalinidad determinada por calorimetría diferencial de barrido, a partir de las entalpías de fusión, oscilan entre 35,0 y 37,2%, lo que significa una diferencia similar. Por otra parte, es bien conocido que los valores calculados de la cristalinidad dependen de la propiedad medida (densidad, entalpía).

La mayor cristalinidad es la del sustrato A.3 que es el de menor solubilidad diferencial, lo cual parece lógico. Por su parte, el módulo sónico oscila entre 58,4 y 67 g/den. Aunque menores en el caso de la cristalinidad, las diferencias entre estos parámetros de la estructura fina pueden ser consideradas significativas. La ausencia de una relación definida entre cualquiera de ellos y los valores de la solubilidad diferencial no debe extrañar pues fueron preparados por diferentes productoras en las condiciones propias de su proceso de fabricación con sus múltiples variables.

TABLA II
Solubilidad diferencial de hilos continuos del mismo tipo y diferentes procedencias.

Sustrato	Temperatura del ensayo (°C)					T _{1/2s} (°C)	Densidad (g/cm ³)	Módulo Sónico (g/den)
	50	55	60	65	70			
A.1	26,3	38,6	55,0	68,8	88,9	57,9	1,1414	58,4
A.2	24,5	31,4	46,8	67,7	83,8	60,8	1,1418	63,7
A.3	20,0	26,2	46,3	64,6	79,3	61,0	1,1434	62,6
A.4	36,2	44,6	55,9	69,5	86,3	57,4	1,1418	67,0

Sustratos preparados con diferentes relaciones de estirado

Hilo continuo (B.1 – B.4)

El estirado es una operación del proceso de fabricación de las fibras químicas posterior a la extrusión en la que los filamentos extruidos se alargan a un determinado número de veces su longitud original (relación de estirado). En esta operación aumenta la orientación de las macromoléculas según el eje de la fibra, mejora la estructura cristalina y, en su caso, se induce la cristalinidad en fibras amorfas o escasamente cristalinas (PES). El resultado es una estructura fina similar a la de las fibras naturales. Tras el estirado las fibras químicas adquieren propiedades (tenacidad, elasticidad, baja elongación) que las hacen aptas para su procesado textil y para el uso final de los productos textiles correspondientes⁽¹⁰⁾. La relación de estirado aplicada influye en la estructura fina de las fibras químicas, sobre todo en su orientación.

En la Fig. 4 se ha representado la solubilidad diferencial a diferentes temperaturas en una mezcla 50/50 (Ph/2POH) de hilos continuos preparados con diferentes relaciones de estirado (B.1 – B.4). En ella puede apreciarse que las solubilidades a 55 - 65 °C evolucionan bastante paralelamente, de modo que cuando la relación de estirado pasa de 2,75 a 2,91 la solubilidad diferencial disminuye un 8 - 10%. La solubilidad es prácticamente la misma para las relaciones de estirado de 2,91 y 3,09, y disminuye entre el 15 y el 25% cuando aumenta de 3,09 a 3,44. Las variaciones que se producen son superiores al error experimental y, aunque no son muy elevadas, su significación aumenta al repetirse cuando el ensayo se realiza a diferentes temperaturas. En la misma Fig. 4 puede apreciarse también que las líneas que representan la evolución de la solubilidad a 45 y 50 °C en función de la relación de estirado son prácticamente coincidentes, lo que confirma lo indicado anteriormente en el sentido de que, por debajo de cierta temperatura, el valor de la solubilidad diferencial casi no depende de esta variable del ensayo.

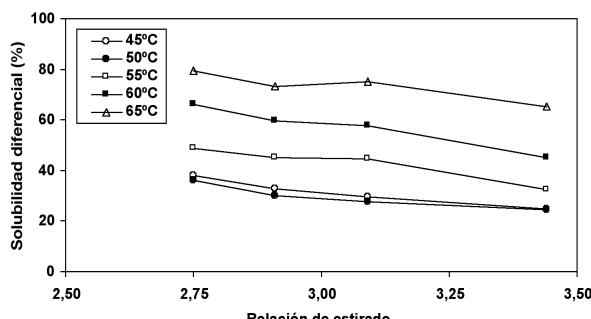


Figura 4. Solubilidad diferencial a diferentes temperaturas en función de la relación de estirado.

La menor solubilidad de los sustratos preparados con mayores relaciones de estirado debe lógicamente atribuirse a su estructura fina más orientada y compacta que dificultaría la penetración de la mezcla disolvente / no disolvente.

En la Fig. 5 se ha representado la temperatura de media solubilidad en función de la relación de estirado. En ella se puede apreciar que esta temperatura aumenta mucho con la relación de estirado, excepto cuando esta pasa de 2,91 a 3,09. Como es bien conocido una mayor temperatura de media solubilidad significa un sustrato menos soluble como consecuencia de una estructura fina más compacta.

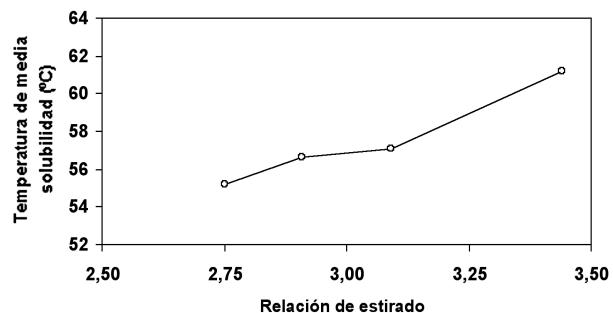


Figura 5. Temperatura de media solubilidad en función de la relación de estirado.

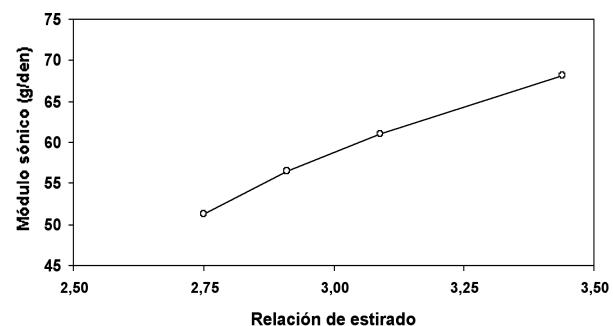


Figure 6. Módulo sónico en función de la relación de estirado.

En la Fig. 6 se puede apreciar la gran sensibilidad del módulo sónico a la variación de la relación de estirado. Ello es lógico pues este parámetro está especialmente relacionado con la orientación de las macromoléculas y/o entidades estructurales según el eje de la fibra. El módulo sónico se sitúa entre 51,3 y 68,2, con una diferencia del 33% entre las relaciones de estirado extremas. El módulo sónico evoluciona según dos tramos rectos, de pendiente algo menor el correspondiente al intervalo de mayores relaciones de estirado.

Por su parte, la Fig. 7 muestra la relación entre el módulo sónico y la temperatura de media solubilidad, observándose dos tramos lineales rectos, el primero de mayor pendiente, lo que significa una mayor sensibilidad de este parámetro a la variación de la temperatura de media solubilidad. También se ha determinado la densidad de los sustratos B.1 – B.4 habiéndose obtenido valores entre 1,1439 y 1,1450 g/cm³, que corresponden a cristalinidades entre 41,0 y 41,8%. Diferencias similares se han apreciado al determinar la cristalinidad por calorimetría diferencial. Esta esca-

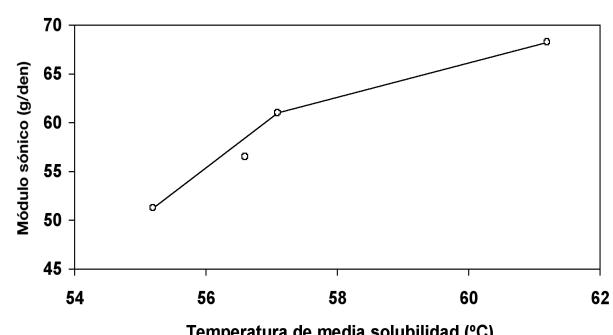


Figura 7. Módulo sónico en función de la temperatura de media solubilidad.

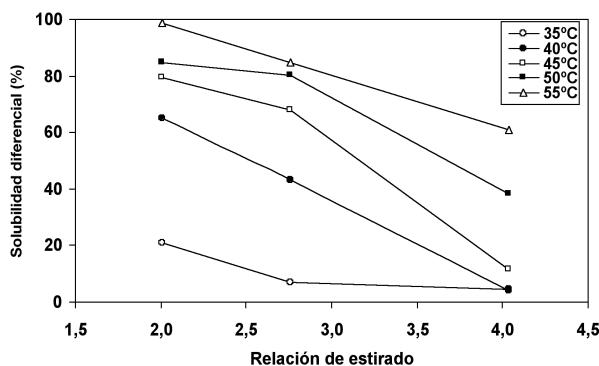


Figure 8. Solubility differential in function of the drawing ratio in a discontinuous fiber.

This variation means that the drawing ratio, in the studied interval, only slightly influences the crystallinity of the resulting substrates. Given the small variation of density, no representation has been made of density as a function of drawing ratio. However, it is interesting to note that density, even minimally, increases as drawing ratio increases.

Fibra discontinua (C.1 - C.3)

The Fig. 8 shows the differential solubility at different temperatures in the same 50/50 (Ph/2POH) mixture of discontinuous fibers prepared with different drawing ratios. It can be appreciated that the solubility decreases as the drawing ratio increases, as a consequence of the greater difficulty of penetration of the mixture in structures increasingly oriented. The evolution of differential solubility as a function of drawing ratio depends much on the temperature of the test, so that it is linear for temperatures of 40 and 55 °C, so that when the test is carried out at 45 and 50 °C, two segments are observed, being the slope much greater for the corresponding to drawing ratios between 2,76 and 4,04. On the other hand, in Fig. 9 the relationship has been established between the average solubility temperature and the drawing ratio, appreciating logically that as the drawing ratio increases, so does the average solubility temperature. It can also be observed that the unitary increase is greater when passing from a drawing ratio of 2,01 to 2,76. Also, the values of density/crystallinity of these substrates have been determined, showing that they do not vary when increasing the drawing ratio, with a constant density of 1,1466, which corresponds to a crystallinity of 42,5%.

The very small or null variation of density/crystallinity when increasing the drawing ratio, allows deducing that the decrease in differential solubility that is presented when increasing the drawing ratio is due to the increase in orientation of the fiber, which hinders the penetration of the mixture solvent. This means that, in a greater or lesser extent, the technique of differential solubility permits detecting fine structure differences produced by variations in orientation.

CONCLUSIONS

In the experimental conditions of this study, it can be concluded that:

- 1) The differential solubility of polyamide 6 fibers in Ph/2POH mixtures increases more gradually and progressively

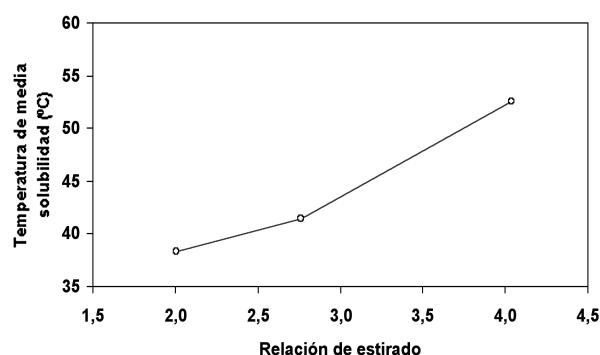


Figure 9. Average solubility temperature in function of the drawing ratio.

when maintaining constant the temperature of the test, increasing the concentration of phenol in the mixture, which maintains constant the composition of the mixture. However, for practical reasons, it has been decided to determine the differential solubility of the substrates used in function of temperature, maintaining constant the composition of the Ph/2POH mixture, having chosen the 50/50 (Ph/2POH) mixture.

- 2) Substrates of the same type, prepared by different manufacturers for the same application fields, present differential solubilities appreciably different, so that the average solubility temperatures oscillate between 57,4 and 61,0 °C.
- 3) The differential solubility of continuous threads and discontinuous fibers prepared with different drawing ratios decreases as the drawing ratio increases.
- 4) Keeping almost constant the density/crystallinity of the substrates (continuous threads, discontinuous fibers) prepared with different drawing ratios, the decrease in solubility that is presented when increasing the drawing ratio must be attributed to the corresponding increase in orientation.
- 5) The test of differential solubility of polyamide 6 in Ph/2POH mixtures allows detecting fine structure differences due to orientation differences.

AGRADECIMIENTOS

This study forms part of the Project MAT 2001 - 2229 financed by the Ministry of Science and Technology within the Materials Program.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁽¹⁾ F. Fourne: «Synthetic fibres», Hanser Publishing, Munich, 1998, p. 725.
- ⁽²⁾ R. Schroth: *Faserforschung und Textiltechnik*, Vol. 19, 1968, p. 258.
- ⁽³⁾ J. Gacén, J. Maillo and J.J. Baixauli: *Melliand Textilberichte*, February 1980, p. 187.
- ⁽⁴⁾ J. Gacén, J. Maillo and J.J. Baixauli: *Melliand Textilberichte*, February 1985, p. 275.
- ⁽⁵⁾ D. Cayuela, J. Gacén, J. Maillo, M. Amreim and L. Montero: «5th International Istanbul Textile Conference», May 2005, Proceedings.
- ⁽⁶⁾ J. Gacén, D. Cayuela and M. Tzvetkova: *AATCC Review*, October 2004, p. 21.
- ⁽⁷⁾ H. Arimoto: *J. Polymer Science*, A-2, 1964, p. 2283.
- ⁽⁸⁾ D. Cayuela and J. Gacén: *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 41, 1994, p. 1599.
- ⁽⁹⁾ I. Gacén: Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- ⁽¹⁰⁾ H.J. Koslowski: «Dictionary of Man-Made Fibers», International Business Publishers, Frankfurt and Main 1998, p. 65.