

---

# *El ensayo de solubilidad diferencial como método de caracterización de la estructura fina de las fibras químicas*

J. Gacén, J. Maillo, D. Cayuela, J.J. Baixauli, I. Gacén, M. Tzvetkova  
y L. Mercado  
Universitat Politècnica de Catalunya

---

*Differential solubility test as a method of characterizing the fine structure of fibers*

*L'assaig de la solubilitat diferencial com a mètode de caracterització de l'estructura fina de les fibres químiques.*

*Recibido: 8 de noviembre de 2010; aceptado: 14 de marzo de 2011*

## RESUMEN

La solubilidad diferencial es un ensayo físico-químico para la caracterización de la estructura fina de las fibras de poliéster, poliamida, acrílicas y fibras químicas de celulosa. En esta publicación se describe esta técnica, así como la influencia de las variables del ensayo. También se interpreta la curva de solubilidad diferencial vs. temperatura del ensayo. Por último, se citan ejemplos de campos de aplicación de este ensayo a diferentes grupos de sustratos de las mencionadas fibras.

**Palabras clave:** Fibras químicas, estructura fina, solubilidad diferencial

## SUMMARY

Differential solubility is a physic-chemical test for the characterization of the fine structure of textile fibres, such as polyester, polyamide, acrylics and cellulosic man-made fibres. This paper describes the differential solubility test and the influence of the main variables of this technique. The curve differential solubility vs. test temperature is in-

terpreted. Examples of the application of this test to different groups of the mentioned fibres are cited.

**Key words:** Fibers, fine structure, differential solubility

## RESUM

La solubilitat diferencial és un assaig físico-químic per a la caracterització de l'estructura fina de les fibres de polièster, poliamida, acríliques i fibres químiques de cel·lulosa. En aquesta publicació es descriu aquesta tècnica, així com la influència de les variables de l'assaig. També s'interpreta la corba de solubilitat diferencial vs. temperatura de l'assaig. Finalment, se citen exemples de camps d'aplicació d'aquest assaig a diferents grups de sustrats de les esmentades fibres.

**Paraules clau:** Fibres químiques, Estructura fina, Solubilitat diferencial

## INTRODUCCIÓN

Algunos comportamientos anómalos en la solubilización de las fibras de poliéster polietilentereftalato (PES/PET) sugirieron la existencia de una relación entre la estructura fina de la fibra y su solubilidad. Una anomalía consistía en que después de un tratamiento recomendado para eliminar el PES/PET de una mezcla con algodón, para determinar una composición cuantitativa, quedaba fibra de PES/PET sin disolver en una mezcla fenol/agua (Ph/H<sub>2</sub>O) 85/15, tras permanecer 20 min en un baño maría. Este y otros comportamientos sugirieron que la solubilización de una parte más o menos importante de la fibra de PES/PET de una mezcla con una fibra celulósica podría depender de su historial térmico y, consecuentemente, de su estructura fina (cristalinidad, orientación), dada la sensibilidad de esta a los tratamientos térmicos suficientemente intensos. Partiendo de esta hipótesis, Gacén, Maillo y Baixauli (1) estudiaron la evolución de la solubilidad de las fibras de PES/PET en mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) en función de la composición de la mezcla y del tiempo y temperatura de tratamiento. De este estudio resultó un método de caracterización de la estructura fina de las fibras de PES/PET con gran sensibilidad para detectar diferencias de estructura fina entre sustratos objeto de comparación. Diferencias de solubilidad obedecerían a estructuras finas diferentes, lo que podría ayudar a explicar comportamientos o respuestas diferentes a tratamientos textiles, tales como los de tinte (barrados), texturación, termofijado, etc.

Se eligió el par Ph/TCE porque sus mezclas son de uso corriente en ensayos de caracterización de la fibra de PES/PET (tiempo crítico de disolución, sorción de yodo, determinación del peso molecular por viscosimetría) y, sobre todo, porque la pérdida de peso que se produce en el ensayo de solubilidad parcial o diferencial no podría atribuirse a un ataque químico de los enlaces éster de las regiones preferentemente amorfas (más accesibles), como sucede al tratar esta fibra con metil-amina, utilizada por Ravens (2) al estudiar las pérdidas de peso experimentadas por sustratos de PES/PET de diferente estructura fina (amorfo desorientado, cristalino no orientado, amorfo orientado, cristalino orientado). De lo contrario el par Ph/TCE no podría ser utilizado como disolvente en la determinación del peso molecular del PES/PET por viscosimetría. Gacén, Maillo y Baixauli (1) 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.

Siguiendo un orden cronológico, los mismos autores desarrollaron la técnica de solubilidad diferencial para las fibras acrílicas (3). En este caso se recurrió a mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H<sub>2</sub>O) 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. (4) y Maillo et al. (5) 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 ensayadas (6).

Por último, Gacén y Cayuela (7) desarrollaron el ensayo de solubilidad diferencial para las fibras químicas de celulosa, utilizando disoluciones de cloruro de zinc/ácido fórmico, con diferentes concentraciones de cloruro de zinc para que resultasen valores de solubilización adecuados. Conviene recordar a este respecto que la disolución ácido fórmico del 85% / cloruro de zinc (80/20) es la utilizada en la resolución de las mezclas algodón/viscosa, por dispersión de la viscosa (8). En realidad en este ensayo se produce la dispersión total de la viscosa, lo que equivale a una solubilidad diferencial del 100%.

En esta publicación se ofrece una visión global del ensayo de solubilidad diferencial como método de caracterización de la estructura fina de las fibras mencionadas, atendiendo a las variables del ensayo, a su interpretación y a su campo de aplicación a diferentes tipos de sustratos de fibras de poliéster, poliamida, acrílicas y fibras químicas de celulosa.

## VARIABLES DEL ENSAYO DE SOLUBILIDAD DIFERENCIAL

### Fibras de poliéster

El ensayo de solubilidad diferencial consiste en la disolución parcial de una fibra de unas determinadas condiciones. Las variables más importantes de este ensayo son la temperatura a la que se realiza y la composición cuantitativa de la mezcla disolvente/no-disolvente seleccionada, ya que una combinación inadecuada de ellas conduciría a una solubilización demasiado escasa y no significativa, o a una solubilización total, más o menos inmediata, de un sustrato o fibra determinado.

Se prefieren mezclas disolvente/no-disolvente en lugar de disolventes puros porque de este modo se puede conseguir una evolución más gradual de la solubilidad al aumentar la temperatura del ensayo, y también trabajar a temperaturas inferiores a la de solidificación del disolvente, como es el caso del fenol que solidifica a 43°C. En el caso de fibras de PES/PET se recurrió directamente a mezclas Ph/TCE, ya utilizadas en el ensayo del tiempo crítico de disolución y en la determinación del peso molecular del PET por viscosimetría. Para evitar la toxicidad del tetracloroetano se han estudiado también mezclas fenol/agua (Ph/H<sub>2</sub>O), con menos capacidad de resolución (9).

En el caso 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. 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 solubilidad (1). Fijado el tiempo del ensayo en 30 min, la Fig. 1 muestra la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura, pudiéndose

apreciar un aumento gradual de la solubilidad a medida que aumenta la temperatura del ensayo.

El historial térmico de los sustratos de PES/PET condiciona su solubilidad diferencial en unas condiciones determinadas. Concretamente, 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. Ello es consecuencia del aumento de la cristalinidad/compacidad de la fibra al aumentar la temperatura de un tratamiento térmico como el termofijado. Ello significa que para obtener adecuados niveles de solubilidad en intervalos cómodos de temperatura (20-70°C) son necesarias mezclas más ricas en fenol a medida que aumenta la intensidad de los tratamientos térmicos aplicados. La disminución de la solubilidad que se presenta a medida que aumenta la intensidad de un tratamiento térmico se debe a que, 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 cristaliticos de la fibra PET a medida que aumenta la temperatura de un determinado tratamiento térmico (texturado, termofijado).

En un estudio (10) 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 otro (11) 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. Cuando los tratamientos térmicos aplicados a los sustratos de PES/PET son muy intensos se aprecia que el sustrato correspondiente pasa de ser casi insoluble a una solubilidad casi total en un estrecho intervalo de temperaturas (2,5°C) (10). Ello concuerda con la formación de grandes agrupaciones espaciales que resultarían de la aplicación de tratamientos térmicos severos a fibras estiradas, según indica la bibliografía básica (12). Aunque la curva solubilidad diferencial vs. temperatura del ensayo es muy ilustrativa, puede resultar más sencillo proponer un parámetro que ofrezca información sobre la respuesta de este ensayo a sustratos más o menos semejantes, entendiendo por tales los que pueden caracterizarse en una mezcla Ph/TCE de la misma composición. Un parámetro podría consistir en la solubilidad diferencial de los sustratos objeto de comparación a una temperatura determinada. Sin embargo ello no puede ser en el caso de sustratos de PES/PET termofijados en un amplio intervalo de temperaturas, pues las correspondientes curvas de solubilidad se disponen muy separadas o desplazadas entre sí según el eje de la temperatura del ensayo, resultando imposible caracterizar todos los resultados a través de la solubilidad diferencial a una única temperatura.

Un parámetro mucho más representativo de la globalidad del proceso de disolución parcial de la fibra en el ensayo de solubilidad diferencial puede ser la temperatura de media solubilidad, entendiendo por tal aquella a la que se disolvería el 50% del sustrato o sustratos objeto de caracterización. Este parámetro es especialmente adecuado cuando las curvas de solubilidad vs. temperatura presentan al menos cierto paralelismo. Un sustrato con una temperatura de media solubilidad más alta que la de

otro significa que es menos soluble, pues es necesaria una mayor temperatura para que su solubilidad diferencial sea del 50%.

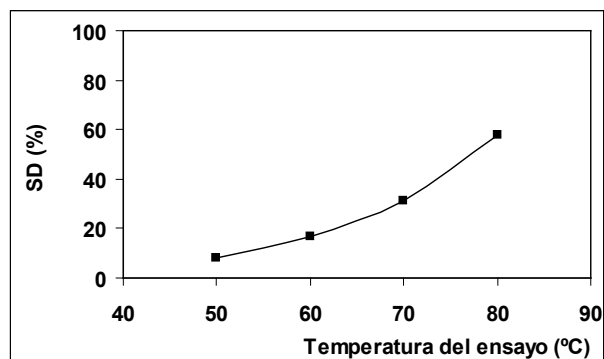


Fig. 1. Solubilidad diferencial de un poliéster no texturado en función de la temperatura, (Ph/TCE, 5/95)

#### Fibras de poliamida

Para aplicar el ensayo de solubilidad diferencial a las fibras de poliamida se recurrió a la mezcla disolvente/no-disolvente Ph/2POH seleccionada como más adecuada en el ensayo del TCD para estas fibras (6). Inicialmente se procedió a determinar la solubilidad diferencial de un hilo continuo de poliamida 6 (70 den/18 fil) a 40°C en mezclas 45/55 - 60/40 (Ph/2POH) obteniéndose los resultados representados en la Fig 2.

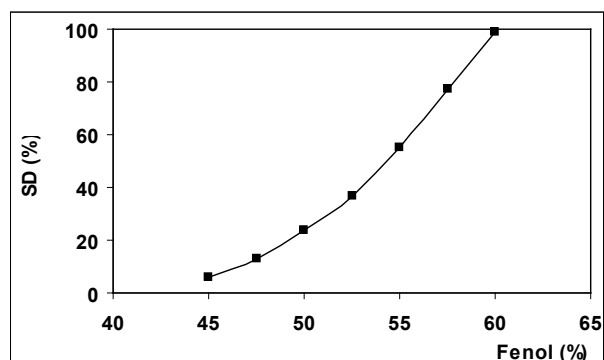
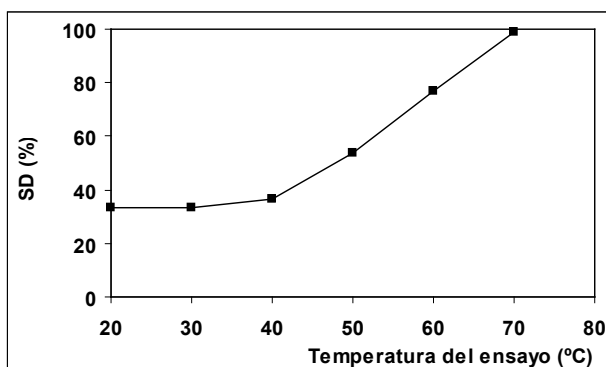


Fig. 2. Evolución de SD de a 40°C de un filamento de poliamida 6 en función de la concentración de fenol en la mezcla Ph/2POH.

En ella se puede apreciar un aumento gradual de la solubilidad a medida que aumenta el contenido de fenol en la mezcla, con un intervalo de solubilidades del 6-99%. 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% (Fig. 3). En esta figura puede apreciarse 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 40-70°C. Sorprende que la solubilidad no aumenta en el intervalo 20-40°C, sobre todo teniendo en cuenta que el nivel de solubilidad es considerable (~30%). Este mismo comportamiento se observó al emplear otras mezclas Ph/2POH. Los resultados obtenidos parecen indicar que en un intervalo 20-40°C la estructura fina del sustrato no es sensible al aumento de la capacidad disol-

vente que cabría esperar lógicamente de un aumento de la temperatura. Este fenómeno no fue apreciado al estudiar la evolución de la solubilidad diferencial del PES/PET en función de la temperatura (Fig. 1). En el caso de la fibra de poliamida 6 parece que, en el intervalo 20-40°C, la estructura fina del sustrato no es sensible al aumento de la capacidad disolvente que cabría esperar de un aumento de la temperatura del ensayo. Parece que en el proceso de solubilización se presentan dos etapas, una gobernada por la composición de la mezcla de disolvente/no-disolvente y otra por la temperatura del ensayo. A bajas temperaturas, el proceso estaría controlado por la concentración de fenol en la mezcla y no dependería apenas de la temperatura del ensayo. A temperaturas más elevadas, esta variable también influiría en el proceso de solubilización de la fibra, de modo que a mayor temperatura mayor sería la solubilidad diferencial.

Aunque la solubilidad diferencial es mucho más sensible a la variación de la composición de la mezcla disolvente/no disolvente manteniendo constante la temperatura del ensayo, para evitar la necesidad de preparar diferentes mezclas se prefirió caracterizar los diferentes sustratos empleando una sola mezcla y variando la temperatura del ensayo. La mezcla relacionada tenía una composición 50/50 (Ph/2POH), que en el caso del sustrato estudiado permite un amplio intervalo de solubilidades (12-78%) en un también amplio intervalo de temperaturas (20-70°C). No obstante, también podría ser adecuada una mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) que conduce a los resultados representados en la Fig. 3.



**Fig. 3.** Evolución de SD de un filamento de poliamida 6 en función de la temperatura del ensayo.

Tras seleccionar la mezcla 50/50 (Ph/2POH) se estudió la evolución de la solubilidad diferencial en función del tiempo para diferentes niveles de solubilidad (bajo, medio, alto). De modo similar a lo que sucede en el caso del poliéster PET, la solubilidad diferencial se mantiene casi constante a partir de un tiempo de 30 min e incluso de 15 min, por lo que se consideró adecuado el tiempo de 30 min relacionado inicialmente.

Con la fibra de poliamida 6.6 (5) se procedió de modo similar a lo realizado con la de poliamida 6 con resultados paralelos. No obstante, debe señalarse que en el caso de las fibras de poliamida 6.6 las mezclas 65/35 - 60/40 (Ph/2POH) resultaron las más adecuadas para la aplicación del ensayo de solubilidad diferencial. Se trata lógicamente de mezclas más ricas en disolvente, pues es bien conocido que en las mismas condiciones, las fibras de poliamida 6.6 son menos solubles que las de poliamida 6.

### Fibras acrílicas

En 1983, Gacén, Maillo y Baixauli (3) adaptaron la técnica de la solubilidad diferencial como método de caracterización de la estructura fina de las fibras acrílicas (PAN). Las fibras de PES y PA corresponden habitualmente a homopolímeros y su estructura fina, tal como son fabricadas, depende principalmente de las condiciones en que se hayan aplicado las operaciones de estirado y estabilización térmica en la planta de producción. Muy diferente es el caso de las fibras de PAN por estar formadas por copolímeros para mejorar la procesabilidad del polímero (sobre todo su solubilidad) y de las fibras resultantes (facilitar su tintura). Un disolvente típico de las fibras acrílicas es la dimetilformamida (DMF). Precisamente, la solubilización total a una temperatura determinada y el tiempo que tarda una fibra en disolverse se recomendaron en su tiempo como criterio de identificación de algunas fibras acrílicas. Las variables que principalmente pueden influir en la estructura fina de las fibras de PAN pueden ser muy diversas, tales como tipo y proporción de co-monomero, método de hilatura (seco o húmedo), disolvente utilizado, condiciones del baño de coagulación en la hilatura en húmedo, condiciones del procesado post-hilatura.

Los co-monomeros más empleados para preparar copolímeros del acrilonitrilo para la fabricación de fibras de PAN son el acrilato de metilo, el acetato de vinilo y el metacrilato de metilo, por lo que se pensó en principio que tres mezclas DMF/H<sub>2</sub>O (disolvente/no disolvente) podrían comportarse adecuadamente con un buen número de fibras acrílicas de diferente procedencia. Se considera que la composición de una mezcla es adecuada cuando resultan valores de solubilidad del orden del 15-70% en un razonable intervalo de temperaturas (20-70°C). Las mezclas 97,5/2,5, 95/5 y 92,5/7,5 (DMF/H<sub>2</sub>O) resultaron adecuadas para caracterizar fibras de copolímeros, con co-monomeros de acetato de vinilo, acrilato de metilo y metacrilato de metilo respectivamente.

Como en el caso de las fibras de PES y PA, se estudió la cinética de la disolución de una determinada fibra a temperaturas que conducían a diferentes niveles de solubilización. Al contrario de lo que se observó con las fibras de PES y PA, la solubilidad de la fibra acrílica depende manifiestamente del tiempo del ensayo, sobre todo para altos niveles de solubilidad (3). Concretamente, la solubilidad de una fibra (copolímero de acetato de vinilo) en una mezcla 97,5/2,5 (DMF / H<sub>2</sub>O) a 35°C fue del orden 45% a los 20 min y del 70% a los 40 min. Por considerarlo razonable, el tiempo del ensayo se fijó en 30 min, como en el caso de las fibras de PES y PA.

### Fibras químicas de celulosa

A causa de su naturaleza no-termoplástica, la estructura fina de las fibras celulósicas no es muy sensible a los tratamientos térmicos en seco o en húmedo habitualmente aplicados en el procesado textil, como sucede con las del PES y PA. No obstante, las diferentes familias de fibras químicas celulósicas se fabrican en condiciones que conducen a productos muy diferenciados, tales como fibras de viscosa, modal, polinósicas (proceso xantato), cupro, lyocel (hilatura disolvente o hilatura en seco-húmedo en N-metilmorfolina - N - óxido (NMMO)) (13) (14).

Estas variantes difieren significativamente en su estructura fina (más o menos ordenada, más o menos orientada) y, consecuentemente, en diferentes propiedades de tracción, principalmente en húmedo, y también en su resis-

tencia o estabilidad en medios alcalinos fuertes (14). Por otra parte, un determinado tipo de fibra celulósica puede ser fabricado por diferentes productoras en diferentes condiciones, que se pueden manifestar en diferencias de estructura fina. De ello se deriva que sustratos con un comportamiento tintóreo no-uniforme pueden conducir a situaciones conflictivas cuando se tiñen mezclas de diferentes lotes. Este puede ser el caso de un producto textil fabricado con fibras celulósicas de diferentes orígenes o, incluso, fabricadas por una misma productora en condiciones involuntariamente diferentes.

Si las diferencias de estructura fina entre fibras objeto de comparación se tradujeran en diferentes solubilidades parciales o diferenciales en unas determinadas condiciones, el ensayo de solubilidad diferencial podría ser útil como un ensayo adicional en la caracterización de la estructura fina de las fibras químicas de celulosa. Son varios los sistemas disolventes de las fibras celulósicas (7), pero se pensó directamente en las soluciones cloruro de zinc/ácido fórmico que, en condiciones determinadas, se utilizan en el análisis cuantitativo de mezclas algodón/viscosa (8). También podrían utilizarse soluciones de zincato sódico también utilizada en el análisis cuantitativo de estas mezclas en la misma Norma.

La solución empleada en la Norma ISO, 80% de ácido fórmico del 85%/20% cloruro de zinc anhidro, actúa en las condiciones del ensayo dispersando el componente viscosa de la mezcla correspondiente. En realidad se puede decir que se trata de un ensayo de solubilidad diferencial con la solubilización o dispersión total de la viscosa.

Dado que la capacidad dispersante del componente viscosa debe estar relacionada con la concentración de cloruro de zinc en la solución de ácido fórmico, pareció razonable pensar que rebajando la concentración del 20% podrían resultar diferentes niveles de solubilidad de la viscosa, manteniendo constantes las demás variables del ensayo. De confirmarse esta hipótesis, la curva solubilidad diferencial vs. concentración de cloruro de zinc podría ser trazada para una determinada fibra química celulósica. Por otra parte, como las diferentes familias de fibras químicas celulósicas presentan importantes diferencias en su estructura fina, era de esperar que estas diferencias se tradujesen en respuestas variadas al ensayo de solubilidad diferencial para una determinada concentración de cloruro de zinc.

Las condiciones propuestas para el ensayo de solubilidad diferencial de las fibras químicas de celulosa fueron las señaladas en la Norma ISO, variando la concentración del cloruro de zinc y manteniendo constantes la temperatura (40°C) y el tiempo del ensayo (2,5 h). No obstante, cabe indicar que este tiempo podría reducirse readaptando las condiciones del ensayo.

## INTERPRETACIÓN DE LA CURVA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL VS. TEMPERATURA DEL ENSAYO

El aumento de la solubilidad de una fibra que se produce al aumentar la temperatura del ensayo en una determinada mezcla disolvente / no-disolvente podría atribuirse a la penetración de la mezcla en regiones globalmente más apretadas o compactas, que se traduciría en una más o menos mayor disolución del material localizado en estas regiones. Así pues, a medida que aumenta la temperatura

del ensayo se va disolviendo material localizado en regiones más compactas.

Cuando se mantiene constante la temperatura del ensayo y va aumentando el contenido de disolvente en la mezcla disolvente / no-disolvente sucedería, de modo similar, que el aumento de la solubilidad sería consecuencia de la penetración de la mezcla en regiones más ordenadas o compactas que conduciría a la disolución más o menos completa de regiones o entidades estructurales en las que la mezcla no podría penetrar en el caso de mezclas menos ricas en disolvente. Este sería el caso del aumento de la concentración de fenol en las mezclas Ph/2POH cuando se trata de fibras de poliamida o de la concentración de cloruro de zinc cuando se trata de fibras químicas de celulosa.

Para una mejor comprensión del significado de la evolución de la solubilidad diferencial de la fibra de PES/PET al aumentar la temperatura del ensayo, se estudiaron las correspondientes fracciones no disueltas determinando su peso molecular por viscosimetría y su cristalinidad por calorimetría diferencial (15).

Se partió de un hilo continuo (150 den / 30 fil) y del mismo hilo tratado térmicamente en las condiciones propias de una tintura a alta temperatura (130°C). Del hilo original se determinó la solubilidad diferencial a 30-80°C en una mezcla 5/95 (Ph/TCE). La solubilidad diferencial del hilo tratado térmicamente se determinó a 47,5 – 53,5°C en una mezcla 12,5/10/87,5 (Ph/TCE). A las temperaturas señaladas se obtuvo una disolución gradual y suficiente del sustrato correspondiente.

En el caso del hilo original los resultados obtenidos mostraron que los pesos moleculares tanto de las fracciones no-disueltas como de las disueltas (calculado este indirectamente) aumentan con la temperatura del ensayo de solubilidad. Concretamente, el peso molecular de la fracción no-disuelta a 30°C (93,5%) fue de 22,06 kg/mol y el de la disuelta (6,5%) 12,36 kg/mol, mientras que el peso molecular de la fracción no-disuelta a 80°C (20,3%) fue de 26,89 kg/mol y el de la disuelta (79,7%) 19,98 kg/mol. También aumenta la cristalinidad de las fracciones no-disueltas, pues la insoluble a 30°C era del 45% y el de la no-disuelta a 80°C, era del 56,2%.

En el caso del sustrato tratado térmicamente, los pesos moleculares de las fracciones no-disueltas y disueltas, y la cristalinidad de las fracciones no-disueltas permanecen constantes al aumentar la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. Precisando más, el peso molecular de la fracción no-disuelta a 47,5°C (94,5%) fue de 20,88 kg/mol y 21,90 el de la disuelta (5,5%), mientras que la cristalinidad de la fracción disuelta fue del 50,6%. En cuanto a los pesos moleculares de la fracción no-disuelta (2,8%) y disuelta (97,2%) a 53,5°C fueron 20,84 y 20,99 kg/mol respectivamente, y la cristalinidad del material no-disuelto fue del 49,9%.

Como puede apreciarse, se presentan dos comportamientos diferentes. En el caso del sustrato original, a medida que aumenta la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial se va separando material con pesos moleculares crecientes, a diferencia de lo que sucede con el sustrato tratado térmicamente. Este diferente comportamiento podría atribuirse a que el sustrato tratado térmicamente poseería una estructura fina mucho más uniforme, de modo que su mayor compacidad dificultaría la separación selectiva de material con mayor peso molecular a medida

que la fibra se va disolviendo gradualmente al aumentar la temperatura del ensayo.

De modo similar (16) se procedió con un hilo continuo de poliamida 6, con resultados similares a los obtenidos con el hilo paralelo de PES/PET original. En este caso se prepararon fracciones no-disueltas tratando el hilo de poliamida 6 a 40°C durante 30 min en mezclas Ph/2POH de diferentes composiciones, con solubilidades entre el 11,8% (mezcla 47,5/52,5 Ph/2POH) y el 75,8% (mezcla 57,5/42,5 Ph/2POH). Los pesos moleculares del material no-disuelto fueron, respectivamente, de 20,05 y 24,87 kg/mol, y los del material disuelto de 10,85 y 16,98 kg/mol, respectivamente. También sucedió que la cristalinidad del material no-disuelto aumentaba al hacerlo la solubilidad diferencial del sustrato, además de hacerlo el peso molecular de las sucesivas fracciones no-disueltas y disueltas.

También se estudió el peso molecular de las fracciones no-disueltas y disueltas en el ensayo de solubilidad diferencial de fibras acrílicas. Se utilizaron dos fibras acrílicas de pesos moleculares muy diferentes 114,3 kg/mol, fibra A, y 65,1 kg/mol, fibra B, ambas preparadas con copolímeros que contenían acetato de vinilo como co-monomero. El ensayo de solubilidad diferencial se realizó usando una mezcla 95/5 (DMF/H<sub>2</sub>O) a temperaturas entre 27,5 y 37,5°C (fibra A) y entre 22,5 y 30°C (fibra B), con solubilidades diferenciales entre el 23,9 y el 60,6% (fibra A) y entre el 30% y el 90,5% (fibra B).

De los resultados obtenidos se dedujo que el peso molecular de la fracción no-disuelta en el ensayo realizado a menor temperatura (menor solubilidad diferencial) es bastante mayor que el de los sustratos originales, concretamente 121,6 frente a 114,3 kg/mol en el caso de la fibra A, y de 76,5 frente a 65,1 kg/mol cuando se trata de la fibra B. Ello indica que en la primera fracción disuelta se separa principalmente material de bajo peso molecular. Por otra parte, el peso molecular de las fracciones no-disueltas es siempre bastante mayor que el de las disueltas (calculado este indirectamente), sobre todo en el caso de la fibra B, en cuyo caso cuando la solubilidad diferencial es del 30%, el peso molecular de la fracción no-disuelta es de 76,5 frente 38,6 kg/mol el de la fracción disuelta. Por último se apreció que el peso molecular de las fracciones no-disueltas casi no variaba al aumentar el valor de las solubilidad diferencial en ambas fibras A y B. En cuanto al peso molecular de las fracciones disueltas, permanecía también constante, excepto en el caso de la primera fracción disuelta, que, para ambas fibras, era sensiblemente inferior.

## CAMPOS DE APLICACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL

La técnica de la solubilidad diferencial de las fibras de PES/PET es especialmente sensible a los tratamientos térmicos aplicados a estas fibras en la planta de producción (estabilización térmica) y en el procesado textil (texturación, termofijado, tinte) que producen variaciones de cristalinidad. Aunque en menor medida, también es sensible a las variaciones de orientación, sobre todo en el estirado que sigue a la hilatura. Con ello se desea indicar que defectos o irregularidades ocasionados, sobre todo, por tratamientos térmicos en condiciones uniformes o diferentes pueden ser explicados a través de diferentes respuestas al ensayo de solubilidad diferencial en sustratos objeto de composición. Diferentes respuestas correspon-

derían a diferencias de estructura fina, a las que se podría atribuir el origen o causa de un determinado defecto de fabricación.

Son diversos los estudios en los que se ha aplicado esta técnica para caracterizar y/o distinguir entre diversos tipos de sustrato. Más adelante, se tratará de alguno de ellos más explícitamente, pero en esta publicación se citarán algunos de ellos, concretamente los que hacen referencia a:

- Sustratos estabilizados a diferentes temperaturas en la planta de producción, en seco (18) o en húmedo (19).
- Productos del mismo tipo y campo de aplicación (hilo continuo o fibra cortada fabricados por diferentes productoras (1).
- Sustratos del mismo tipo fabricados por una misma productora según diferentes procesos de fabricación (20).
- Diferentes tipos de productos fabricados por una misma productora (21).
- Sustratos texturados por el proceso FTF (falsa torsión fijada) variando la temperatura del primer horno (22).
- Sustratos termofijados en diferentes condiciones de temperatura y/o tiempo (23) (24), partiendo en su caso, de sustratos de diferente estructura fina (25) (26).
- Sustratos estabilizados o termofijados a diferentes temperaturas teñidos posteriormente a alta temperatura (27) (28).
- Sustratos sometidos a diferentes tensiones a temperatura ambiente (29).

Conviene señalar ya en esta publicación que un sustrato con menor solubilidad diferencial que otro posee una mayor estabilidad dimensional que este último. Por el contrario, una mayor o menor solubilidad diferencial no significa una mayor o menor absorción de colorante en sustratos teñidos. Ello se debe a que la solubilidad diferencial de un sustrato de PES/PET disminuye siempre al aumentar la temperatura de termofijado, mientras que la evolución de la absorción de colorante vs. temperatura de termofijado pasa por un mínimo más o menos definido, más allá del cual la absorción de colorante aumenta con la temperatura de termofijado (30).

Las fibras de PA 6 y 6.6, del mismo modo que las de PES, se caracterizan por su termoplaticidad, lo que significa que su estructura fina es sensible a la intensidad de los tratamientos térmicos que se les aplica. También las diferencias de orientación (estirado por post-hilatura) pueden conducir a diferencias de estructura fina suficiente para conducir a comportamientos irregulares (defectos de fabricación). Los tratamientos térmicos más habituales en los productos de PA son los de fijado o termofijado (calor seco o húmedo), los de texturación (PA 6.6) y los de tinte.

La técnica de la solubilidad diferencial se ha aplicado para detectar diferencias de estructura fina en sustratos de poliamida, tales como:

- Hilos continuos de PA 6 del mismo tipo y campo de aplicación fabricados por diferentes productoras (4).
- Hilos continuos y fibra cortada de PA 6 preparados con diferentes relaciones de estirado (4).
- Sustratos de PA 6.6 texturados a diferentes temperaturas (5).
- Sustratos de PA 6 (31) y PA 6.6 (32) termofijados a diferentes temperaturas.

Cuando se trata de sustratos de PA 6.6 texturados o termofijados a diferentes temperaturas, una menor solubilidad diferencial equivale a una mayor temperatura de tratamiento correspondiente. No obstante la sensibilidad de la técnica es inferior a cuando se trata de fibras de PES/PET. Ello podría atribuirse a que estas últimas presentan una importante proporción de materia de orden intermedio que puede conducir a un intervalo más amplio de posibilidades en lo que a su estructura fina se refiere. Los sustratos de PA 6 termofijados a diferentes temperaturas presentan la peculiaridad de que a una mayor solubilidad no les corresponde siempre una menor temperatura de termofijado (31). Ello se explicará en una publicación posterior.

La aplicación de la técnica de solubilidad diferencial para detectar diferencias de estructura fina en productos de fibras acrílicas es más limitada que cuando se trata de fibras de PES/PET y PA. Ello se debe principalmente a que las acrílicas se termofijan después de la operación de tinte, pues de lo contrario, como consecuencia de su hidrotermoplaticidad, en la tinte desaparecerían los efectos del termofijado. Ello significa que la aplicación del termofijado en condiciones no uniformes o diferentes no es una fuente de irregularidades, como es el caso de los productos de PES y PA. Las fibras acrílicas por presentarse en su casi totalidad en forma de hilo discontinuo no son objeto de texturación para obtener hilos con efectos especiales (elasticidad y/o voluminosidad), de modo que esta operación tampoco puede dar lugar a irregularidades. Las principales diferencias de estructura fina en los productos de fibras acrílicas proceden de la aplicación de la etapa de relajación o estabilización en diferentes condiciones en la planta de fabricación, que conducen a solubilidades diferenciales tanto más bajas cuanto mayor es la estabilización.

Por otra parte, y como particularidad, las fibras acrílicas pueden estabilizarse o fijarse en la planta de producción en un estado metaestable que, tras un tratamiento térmico adecuado experimentan un importante encogimiento (~20%) de modo que si se preparan hilados con mezclas de fibras encogibles (retráctil) y fibras estabilizadas convencionalmente (relax), resultan hilos voluminosos (high bulk, HB) tras someterlos a tratamientos térmicos (vaporizado, calor seco, tinte) que provocan el encogimiento del componente retráctil (33).

Como principales estudios en los que se ha aplicado la solubilidad diferencial a las fibras acrílicas se citan los referidos a:

- Fibras acrílicas del mismo tipo y diferentes procedencia (34).
- Fibras relajadas o estabilizadas a diferentes temperaturas en la planta de producción (35).
- Sustratos relajados a diferentes temperaturas tras someterlos a la operación de tinte (memoria térmica) (36).
- Solubilidad diferencial de hilados de mezclas de fibras acrílicas relax/retráctil de diferente composición, así como tras someterlos a diversos procesos de voluminización (37) (38) (39) (40).
- Diferencias de estructura fina entre fibras relax y retráctil, preparadas partiendo de un mismo sustrato (3).
- Influencia del proceso de hilatura en la solubilidad diferencial de las fibras acrílicas (41).

En el caso de las fibras químicas celulósicas, la técnica de la solubilidad diferencial se puede aplicar para detectar

diferencias de estructura fina en situaciones conflictivas, como puede ser el caso de defectos de fabricación producidos por mezclas de partidas de una misma productora o de diferentes procedencias (viscosa, fibra cortada o hilo continuo). También puede ser útil como ensayo complementario de identificación de la fibra lyocel dado su mucha menor solubilidad diferencial en relación con cualquier familia de fibras químicas celulósicas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli: *Melliand Textilberichte*, February 1980, p. 187.
2. D.A.S. Ravens, G. Farrow and I.M. Ward: *Trans Faraday Soc.*, 1961, 57, p. 150.
3. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli: *The Indian Textile Journal*, November 1984, p. 75.
4. J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo y M. Tzvetkova: *Afinidad LXV*, 533, Enero-Febrero 2008, p. 26.
5. J. Maillo, D. Cayuela, J. Gacén y L. Mercado: *Revista de Química Textil*, No 180, Octubre/Diciembre 2006, p. 55.
6. J. Gacén, D. Cayuela and M. Tzvetkova: *AATCC Review*, October 2004, p. 21.
7. J. Gacén and D. Cayuela: *J. Textile Institute*, 100, No 7, October 2009, p. 607.
8. ISO 1833. *Textile binary fibre blends. Quantitative chemical analysis and quantitative analysis by manual separation. Method 3.* International Organization for Standardization.
9. D. Cayuela, J. Gacén, J. Maillo, M. Amreim y L. Montero: *Revista de Química Textil*, Septiembre/Noviembre 2008, p. 55.
10. (10) J. Gacén, J. Maillo, D. Cayuela and M<sup>a</sup>. T. Rodríguez: *Melliand Textilberichte*, August 1993, p. 797.
11. (11) J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo and I. Gacén: *Journal Textile Institute*, 93, Part 1, No 1, 2002, p. 29.
12. (12) I. Goodman: "Synthetic Fibre-forming Polymers" *The Royal Institute of Chemistry*, London, 1968, p. 17.
13. (13) W. Albrecht, M. Reintjes and B. Wulfhorst: "Lyocell fibers", *Chemical Fibers International*, 47, 1997, p. 289.
14. (14) W. Albrecht, B. Wulfhorst and H. Kütter: "Regenerated cellulose fibers", *Chemiefasern/Textilindustrie* 41 (93), 1991, E11.
15. (15) J. Gacén, D. Cayuela and I. Gacén, *J. Textile Institute*, 90, Part 1, No 2, 1999, p. 264.
16. (16) J. Gacén, D. Cayuela, M. Tzvetkova y M.A. Mójica: *Afinidad*, 61, No 513, Septiembre-Octubre 2004, p. 417.
17. (17) J. Gacén, J. Maillo y M. Galizia: *Bol. INTEXTER*, No 174, Julio-Septiembre 2005, p. 61.
18. (18) J. Gacén, J. Maillo, G. Olmos y J.J. Baixauli: *Bull. Scient. I.T.F.*, Vol. 12, No 47, 3er trimestre 1983, p. 21.
19. (19) J. Maillo, D. Cayuela, J. Gacén, E. Estrenger and A.M. Sitges: *Indian J. Fibre & Textile Research*, Vol. 29, June 2004, p. 200.
20. (20) J. Gacén, D. Cayuela, A. Manich e I. Gacén: *Bol. INTEXTER*, No 118, Julio-Diciembre 2000, p. 37.
21. (21) J. Gacén, D. Cayuela, M. Tzvetkova and A. Manich: *Man-Made Textiles in India*, Vol. XLV, No 5, May 2002, p. 168.
22. (22) J. Gacén, J. Maillo, datos no publicados.

- 
23. (23) J. Gacén, J. Maillo, A. Naik and D. Cayuela: *Melliand Textilberichte*, Mai 1991, p. 20.
  24. (24) J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo and I. Gacén: *J. Textile Institute*, Vol. 93, Part 1, No 1, p. 2002.
  25. (25) J. Gacén, J. Maillo and J.A. Baron: *Melliand Textilberichte*, January 1989, p. 12.
  26. (26) J. Gacén, J. Maillo, D. Cayuela and M.T. Rodríguez: *Melliand Textilberichte*, August 1993, p. 797.
  27. (27) J. Gacén, J. Maillo and I. Gacén: *Coloration Technology*, Vol. 117, January 2001, p. 35.
  28. (28) J. Gacén, D. Cayuela, J.M. Canal and I. Gacén: *Coloration Technology*, Vol. 119, 2003, p. 19.
  29. (29) J. Gacén, J. Maillo, A. Naik and D. Cayuela: *Tintoria*, Enero 1993, p. 51.
  30. (30) J.H. Dumbeton, J.P. Bell and T. Murayama: *J. Appl. P- Sci*, Vol. 12, 1968, p. 249.
  31. (31) J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo y M. Tzvetkova: *Revista de Química Textil*, No 186, Enero-Marzo 2008, p. 54.
  32. (32) J. Maillo, D. Cayuela, J. Gacén y L. Mercado: *Revista de Química Textil*, No 180, Octubre- Diciembre 2006, p. 55. (33) J. Gacén: *Fibras Acrílicas*, 2ª Edición ampliada, Universitat Politècnica de Catalunya, 1987.
  33. (34) J. Maillo, J. Gacén and P. Puente: *American Dyestuff Reporter*, June 1997, p. 34.
  34. (35) J. Gacén, J. Maillo and J.J. Baixauli: *Melliand Textilberichte*, February 1985, p. 127.
  35. (36) J. Gacén and J. Maillo: *J. Soc. Dyers and Colorists*, Vol. 109, February 1993, p. 76.
  36. (37) J. Maillo, J. Gacén and J.A. Baron: *Chemiefasern/Textilindustrie*, Vol. 39/91, April 1989, p. 398.
  37. (38) J. Gacén and J. Maillo: *Chemiefasern/Textilindustrie*, Vol. 41/93, August 1991, p. 908.
  38. (39) J. Gacén and J. Maillo: *Chemiefasern/Textilindustrie*, Vol. 42/94, July-August 1992, p. 594.
  39. (40) J. Gacén and J. Maillo: *J. Textile Institute*, Vol. 85, 1994, p. 225.
  40. (41) J. Gacén, J. Maillo, A. Manich and M. Ussmane: *Tintoria*, Febrero 1998, p. 42.