

# Influencia de la temperatura y de la concentración de fenol en el tiempo crítico de disolución del poliéster

J. Gacén (Dr. I. I.)  
J. M. Canal Arias (Dr. I. I.)

## RESUMEN

Se ha estudiado la evolución del tiempo crítico de disolución (TCD) en función de la temperatura del ensayo y de la concentración de fenol en sus mezclas con tetracloroetano. En el primer caso se observa una excelente correlación lineal entre el log. del TCD y la temperatura de medida de este parámetro. Se ha aplicado la técnica del TCD a la distinción entre: 1) un hilo de poliéster de afinidad normal y otro hilo de las mismas características pero de afinidad desviada; 2) seis hilos de poliéster de diferentes productoras texturados en las mismas condiciones.

## RESUME

*On a étudié l'évolution du «temps critique de dissolution» (TCD) en fonction de la température de l'essai et de la concentration en phénol dans ses mélanges avec le tétrachloréthane. Dans le premier cas, on observe une excellente corrélation linéaire entre le log du TCD et la température de mesure de ce paramètre. On a appliqué la technique du TCD à la distinction entre:*

- un fil de polyester à affinité normale et un autre ayant les mêmes caractéristiques, mais à affinité modifiée*
- six fils de polyester de différents producteurs, texturés dans les mêmes conditions.*

## SUMMARY

*A study was made of the evolution of critical dissolution time (CDT) according to testing temperature and phenol concentration in mixtures with tetrachloroethane. An excellent linear correlation between the CDT log and the measured temperature of this parameter was observed in the first case. The CDT technique was applied in distinguishing between:*

- a polyester yarn of normal affinity and another yarn having the same characteristics but a modified affinity*
- six polyester yarns from different producers but textured under the same conditions.*

## 1. INTRODUCCION

El ensayo de determinación del tiempo crítico de disolución (TCD) de las fibras de poliéster propuesto por Grimm (1) ha sido bien acogido como método fisicoquímico capaz de detectar diferencias en la estructura de las fibras de poliéster. Una prueba de ello la proporciona el hecho de que Wegener y Merkle (2) han diseñado y desarrollado un aparato de registro automático capaz de medir simultáneamente el TCD de 20 muestras. En un estudio reciente Galil (3) ha procedido al estudio de algunas de las variables que intervienen en el ensayo, y ha mostrado las correlaciones existentes entre el log. del TCD y la densidad de la fibra y la absorción de colorante. La relativa abundancia de problemas que presenta la tintura de artículos de poliéster, la responsabilidad que en ellos puede tener la estructura fina de la fibra, y el conocimiento incompleto de la influencia de las variables que intervienen en el ensayo de determinación del TCD, nos ha llevado a realizar el presente estudio que comprende los siguientes apartados: 1) influencia de la temperatura del ensayo en el valor del TCD; 2) influencia de la proporción de fenol en las mezclas de fenol-tetracloroetano en el valor del TCD; 3) aplicación de la técnica del TCD como medio de detección de diferencias estructurales en varios hilos de diferentes productoras texturados en idénticas condiciones; 4) aplicación de la técnica del TCD como medio de distinción entre un poliéster de afinidad tintórea normal y un poliéster de afinidad desviada, procedentes ambos de la misma productora.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

Como materia prima se empleó:

- Hilo de poliéster de filamento continuo (1/150/32) texturado a 180 y 225°C; muestras 1-1 y 1-2.
- Tres hilos de poliéster de filamento continuo, 1/150/30, 1/150/32 y 1/65/22, de diferentes productoras texturados en las mismas condiciones, muestras 2, 3 y 4, respectivamente.
- Hilo de poliéster fibra cortada a longitudes de corte propias de la industria lanera, título del hilo 55 tex, título de la fibra 4,59 dtex, muestra 5.
- Hilo de poliéster de las mismas características que la muestra 5, pero de afinidad tintórea desviada, muestra 6.
- Seis hilos de poliéster de filamento continuo, 1/150/32, de diferentes productoras texturados en las mismas condiciones, muestras, 7, 8, 9, 10, 11 y 12.

### 2.2. Productos químicos

Fenol químicamente puro, Scharlau .  
Tetracloroetano, químicamente puro, Merck.

### 2.3. Aparatos

- Termostato, precisión  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .
- Baño termostático transparente.
- Tubo de vidrio pyrex provisto de boca y tapón esmerilado. Dimensiones del tubo: 13 cm de longitud y 3 cm, de diámetro.
- Soporte de alambre de acero inoxidable.
- Cronómetro.

### 2.4. Técnica experimental

El TCD se determinó en fenol 100 % o en mezclas de fenol-tetracloroetano a diferentes temperaturas, siguiendo aproximadamente las orientaciones de Galil (3).

En un baño termostáticamente controlado, se introdujo un tubo de vidrio. Se prepararon anillas de hilo anudando por sus extremos un trozo de hilo de 10 cm de longitud. La anilla de hilo se suspende del soporte de acero inoxidable y se cuelga de ella un peso de 1 g. El conjunto soporte-anilla-peso se introdujo en el tubo que contiene la disolución a la temperatura deseada, se puso en marcha el cronómetro, se tapó el tubo con un tapón esmerilado y se detuvo el cronómetro en el momento en que el peso tocó la base del tubo. De cada muestra se hicieron 10 mediciones. En la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo experimental.

Para asegurar una buena reproducibilidad se adoptaron las siguientes precauciones:

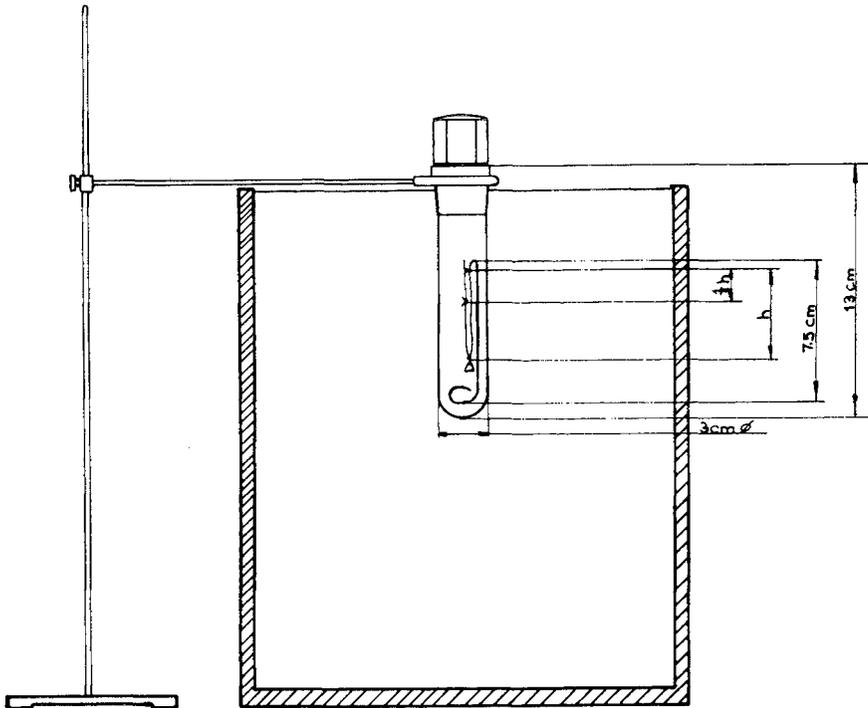


Fig. 1.- Esquema del dispositivo experimental.

1. el soporte de acero inoxidable debe quedar totalmente cubierto por el disolvente o mezcla disolvente.
2. el nivel del baño termostático ha de ser superior al del disolvente;
3. realización de las medidas con el tubo tapado;
4. colocación de la anilla de modo que el nudo esté aproximadamente situado en la misma posición.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Influencia de las condiciones del ensayo sobre el tiempo crítico de disolución

##### 3.1.1. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura del ensayo sobre el tiempo crítico de disolución se ha estudiado sobre tres muestras de un poliéster texturado a diferentes temperaturas (180 y 225°C) y fijadas a la misma temperatura (170°C), muestras 1-1 y 1-2, respectivamente.

En la tabla 1 se indican los valores del TCD y el coeficiente de variación, en tanto que en la figura 2 se representa el log. del TCD en función de la temperatura de realización del ensayo y se incluyen las ecuaciones de las rectas de regresión que relacionan estos valores para cada muestra.

Del examen de la figura 2 se deduce que, para las dos muestras estudiadas, el log. de TCD evoluciona linealmente con la temperatura del ensayo en el intervalo de temperaturas estudiado.

La tabla 2 contiene los datos correspondientes a la evolución del TCD de tres procedencias, texturados y fijados en las mismas condiciones, muestras 2, 3 y 4, en función de la temperatura del ensayo y empleando como disolvente una mezcla de fenol-tetracloroetano. De los datos de esta tabla se deduce que la observación anterior es válida y que cuanto menor es la temperatura del ensayo más se acusan las diferencias del TCD entre las diferentes muestras.

TABLA I  
Efecto de la temperatura del ensayo sobre el T.C.D.  
Disolvente: Fenol 100 %

<i>Muestra referencia</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>TCD (sec.)</i>	<i>C.V. %</i>
1-1	45	>660	—
	50	356,3	3,0
	55	181,0	4,4
	60,5	68,0	15,0
	65,5	23,2	6,0
	70,5	10,7	7,5
1-2	45	>1.200	—
	60	186,5	1,3
	66	92,3	1,0
	72	45,6	2,7

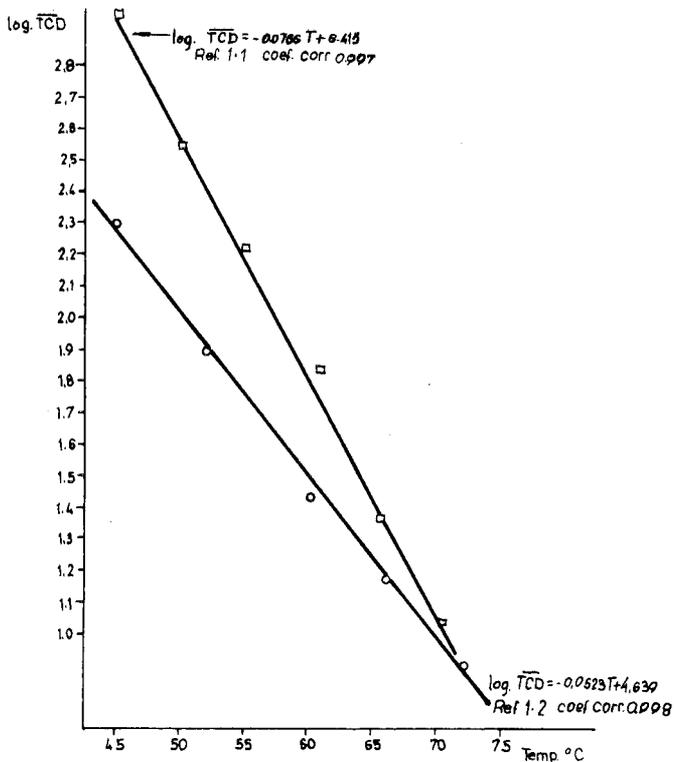


Fig. 2.- Representación del  $\log. \overline{TCD}$  frente a la temperatura del ensayo.

TABLA II

**Influencia de la temperatura del ensayo sobre muestras texturadas de distintas procedencias**

**Disolvente: Fenol-tetracloroetano 32,9 %**

Muestra referencia	Temperatura del ensayo (°C)					
	40	45	50	55	60	65
2	576,2	310,3	156,4	73,2	29,6	17,3
3	396,4	219,7	93,9	39,5	20,4	11,6
4	419,5	223,9	108,3	51,6	26,1	15,4

**Coefficientes numéricos de las rectas de regresión:  $\log TCD = a + bT$**

Muestra	a	b	Coefficiente de correlación
2	5,3047	-0,0629	0,998
3	5,1562	-0,0637	0,997
4	4,9846	-0,0590	0,999

De los datos de las tablas 1 y 2 se deduce que el TCD aumenta bruscamente al disminuir la temperatura de realización del ensayo, por lo que los ensayos a temperaturas relativamente bajas pueden considerarse muy recomendables cuando se trate de distinguir entre muestras similares. De los diferentes coeficientes de variación, puede observarse que el ensayo posee una excelente reproducibilidad. También puede observarse que la correlación entre el log del TCD y la temperatura de medida es independiente de la concentración de fenol en la mezcla disolvente.

La excelente correlación señalada sugiere que, fijando una concentración de fenol, parece interesante seleccionar dos, o mejor tres, temperaturas de medida para poder obtener la recta de regresión correspondiente a una muestra, lo que permite conocer la evolución del TCD a diferentes temperaturas intermedias y, por tanto, distinguir con precisión las diferencias que puedan existir entre las muestras. La función de la concentración de fenol obedece a una función del tipo:

### 3.1.2. Influencia de la concentración de fenol

Los valores resultantes del estudio de la influencia de la concentración de fenol en mezclas fenol-tetracloroetano a las temperaturas indicadas se han representado gráficamente en la figura 3. La materia utilizada corresponde a un hilo de poliéster de fibra cortada de uso corriente en la industria lanera, muestra 5. El análisis de la figura permite indicar que, a las temperaturas estudiadas, en la evolución del TCD en función de la concentración de fenol existen tres zonas bien diferenciadas: una primera zona en la que el TCD disminuye con la concentración de fenol, una zona en la que el TCD permanece constante al disminuir la concentración de fenol, y una última zona en la que el TCD aumenta de una manera muy pronunciada al disminuir la proporción de fenol en la mezcla disolvente.

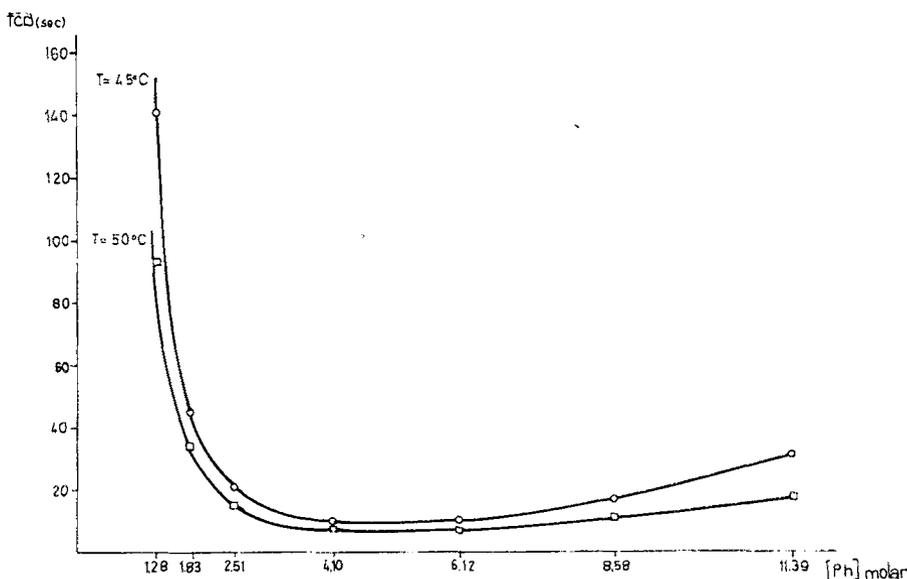


Fig. 3.- Influencia de la concentración de fenol sobre el  $\overline{TCD}$ .

Considerando únicamente las dos últimas zonas, la evolución del TCD en función de la concentración de fenol obedece a una función del tipo:

$$y = a + b e^{-cx}$$

en donde:  $y$  es el tiempo crítico de disolución, y  $x$  es la concentración molar de fenol en las mezclas fenol-tetracloroetano.

Los valores de los diferentes coeficientes para las tres isotermas realizadas, junto con los coeficientes de correlación, se indican en la tabla III.

**TABLA III**  
**Coefficientes de las ecuaciones de ajuste del TCD en función de la concentración molar de fenol**

Temperatura °C	Coeficientes			Coeficiente de correlación
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
45	11,316	2.844	—2,4	0,9995
50	8,230	1.438	—2,8	0,9999
55	5,065	475	—1,8	0,9999

Las zonas de las gráficas para las cuales el TCD disminuye con la concentración de fenol, disminución que es más acusada a bajas temperaturas de medida (véase también tabla VI), pensamos que podrían estar relacionadas con una menor facilidad de asociación de las moléculas de fenol cuando éstas se encuentran en presencia de moléculas de tetracloroetano, lo cual afectaría a la penetración del disolvente en algunas zonas de la fibra y al desmoronamiento estructural previo a la rotura.

De la figura 3 se deduce que la utilización de concentraciones de fenol se manifiesta particularmente interesante cuando se deba distinguir entre muestras de hilo similares entre sí, lo cual no sería posible empleando disoluciones concentradas de fenol, pues los valores del TCD serían muy parecidos.

#### **4. APLICACION DE LA TECNICA DEL TCD COMO MEDIO DE DETECCION DE DIFERENCIAS ESTRUCTURALES EN LAS FIBRAS DE POLIESTER**

Con el fin de ilustrar las posibilidades de la técnica del TCD y haciendo uso de las deducciones derivadas del estudio de la influencia de la concentración de fenol y de la temperatura del ensayo, se creyó interesante proceder a la determinación del tiempo crítico de disolución de: 1) dos hilos, uno de ellos de afinidad tintórea normal y el otro de afinidad tintórea desviada; 2) hilos de diferentes procedencias texturados en idénticas condiciones.

#### 4.1. Hilos de poliéster de diferente afinidad tintórea

La misma productora que proporcionó el poliéster lanero de afinidad normal (AN), muestra 5, suministró también una muestra de hilo de poliéster de las mismas características pero de afinidad desviada (AD), pues aceptaba menos cantidad de colorante que el hilo de afinidad normal. El TCD se determinó en las condiciones de concentración de fenol y temperaturas indicadas en la tabla IV.

TABLA IV  
Influencia de la concentración de fenol y de la temperatura del ensayo sobre el TCD de dos muestras de diferente afinidad tintórea

Concentración de fenol (M/%)	6,126/43,88		4,104/442,74		2,511/32,92		1,837/13,44		1,286/8,77	
	AN	AD	AN	AD	AN	AD	AN	AD	AN	AD
Temperatura (°C)										
45	10,2	10,9	10,3	11,6	21,0	24,4	45,3	64,3	141,4	255,5
50	7,4	7,9	7,9	8,6	14,8	17,1	34,2	45,9	92,9	152,1
55	5,4	5,1	5,2	5,8	9,9	9,8	20,1	24,5	51,9	75,4

De los datos de la tabla IV se deduce con claridad que las dos muestras de poliéster poseen un TCD perfectamente diferenciable cuando éste, se determina en una solución del 13,44 % de fenol a las temperaturas de 45 y 50°C, o en una solución del 8,77 % a cualquiera de las temperaturas estudiadas.

Teniendo en cuenta que el grado de cristalinidad era del 39,28 % para la muestra de afinidad desviada y del 41,91 % para la de afinidad normal, puede concluirse que la técnica del TCD es muy sensible a las variaciones de la estructura fina de las fibras poliéster.

#### 4.2. Hilos de poliéster de diferentes procedencias texturados en idénticas condiciones

Se utilizó como materia prima, seis hilos de filamento continuo del mismo título e idéntico número de filamentos, muestras, 7, 8, 9, 10, 11 y 12, de seis productoras diferentes, texturados a 220°C y fijados en el segundo horno a 170°C. El TCD se determinó en las condiciones de concentración de fenol y temperatura indicadas en las tablas V y VI.

TABLA V  
Influencia de la concentración de fenol sobre el TCD de seis muestras de diferentes productoras texturadas en condiciones idénticas. Temperatura del ensayo 55°C

Concentración de fenol (%)	100	69,93	35,19	23,41	15,71	11,85
Muestra						
7	87,6	66,9	73,3	120,3	211,0	432,7
8	64,7	48,7	40,7	87,1	144,0	269,3
9	88,1	67,5	74,3	104,3	206,4	507,8
10	93,0	65,3	66,1	121,9	207,4	444,0
11	132,9	84,8	102,9	161,4	326,1	6.303
12	126,6	84,9	101,6	139,7	331,9	5.968

TABLA VI

**Influencia de la concentración de fenol y de la temperatura sobre el TCD de seis muestras de diferentes productoras, texturadas en condiciones idénticas**

Muestra	Concentración fenol (%)	72,85	50,03	35,19	26,47	18,59
	Temperatura (°C)					
7	63	27,8	22,7	28,3	47,1	68,8
	70	11,7	11,3	13,7	22,1	33,5
8	63	19,1	16,0	18,0	28,7	49,2
	70	9,2	8,3	9,6	13,2	23
9	63	29,4	26,7	29,5	45,3	66,9
	70	12,5	12,2	14,4	22,3	33,3
10	63	26,5	24,8	26,9	40,8	68,9
	70	11,6	10,1	12,8	20,2	34,4
11	63	39,1	35,1	41,2	58,2	90,4
	70	17,6	17,0	19,3	25,4	44,2
12	63	37,8	34,9	41,9	55,4	88,0
	70	19,8	18,0	20,9	26,4	40,1

De los datos de las tablas V y VI se deduce con claridad que, independientemente de las concentraciones de fenol y temperatura del ensayo, las seis muestras estudiadas se pueden clasificar en tres grupos bien diferenciados:

- a) Muestras 11 y 12, que poseen un TCD alto prácticamente idéntico.
- b) Muestras 7, 9 y 10, cuyo valor del TCD es intermedio y muy similar.
- c) Muestra 8, la cual posee un TCD más bajo.

De los valores contenidos en estas tablas y a efectos de aplicación práctica del TCD, se puede deducir también que la realización del ensayo a concentraciones de fenol del 16 % y a 55°C permite distinguir inconfundiblemente el TCD de los tres grupos de muestras.

Por otra parte, a partir de los datos de las tablas V y VI se han obtenido las rectas de regresión logaritmo TCD/temperatura del ensayo, a la concentración de fenol del 35,19 % habiéndose obtenido para las seis muestras coeficientes de correlación superiores a 0,999.

## 5. CONCLUSIONES

1. El TCD constituye una técnica analítica muy sencilla y muy idónea para detectar diferencias estructurales entre fibras de poliéster.
2. La relación entre el logaritmo del TCD y la temperatura del ensayo es de tipo lineal y presenta un excelente coeficiente de correlación.
3. Teniendo en cuenta la excelente correlación indicada, creemos interesante seleccionar dos, o mejor tres, temperaturas de medida suficientemente separadas para poder obtener la recta de regresión correspondiente a una muestra. Ello permite conocer el TCD a temperaturas intermedias y, por tanto, distinguir con precisión las diferencias que puedan existir entre muestras objeto de comparación.
4. Se ha hallado una función matemática sencilla que relaciona el TCD con la concentración de fenol para un amplio intervalo de concentraciones.
5. Variando la temperatura o la composición de la mezcla disolvente del ensayo, o ambas a la vez, se pueden separar mucho las diferencias del TCD entre muestras objeto de comparación.
6. La aplicación de la técnica ha permitido distinguir con gran claridad entre un poliéster de afinidad normal y otro de afinidad desviada.
7. Muestras de hilos, del mismo título y número de filamentos, de diferentes productoras y texturados en las mismas condiciones presentan valores del TCD que pueden diferir mucho entre sí.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. J. Cegarra y al Dr. Parisot (Institut Textile de France) por sus valiosos comentarios, y a la Srta. María Cortada por su ayuda en el trabajo experimental.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Grimm, H. Faserforsch Textiltech **14**, 81 (1963).
- (2) Wegener, W., Merkle, R. Textil Praxis **26**, 531-534, 659-602 (1971).
- (3) Galil, F. Tex. Res. J. **43**, 615-23 (1973).
- (4) Gacén, J., Canal Arias, J.M., Comunicación presentada en el 10.º Congreso F.I.A.Q.C.T., Barcelona (1975).