
Interpretación de la solubilidad diferencial del POLI(ETILENTEREFTALATO) en función de la temperatura

J. Gacén (1)
J. Maillo (2)
J. Knott (3)
U. Altenhofen (4)

RESUMEN

Se ha procedido a la determinación de la solubilidad diferencial del PET en una mezcla fenol/tetracloroetano a diversas temperaturas. De las correspondientes fracciones solubles e insolubles ha sido determinado el peso molecular medio por cromatografía de exclusión (GPC). Los resultados obtenidos permiten indicar que el aumento de solubilidad de la fibra de poliéster que tiene lugar al aumentar la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial no parece corresponder a materia de mayor peso molecular, sino a materia localizada en zonas más compactas de la fibra, las cuales se van haciendo más accesibles a la mezcla disolvente a medida que va aumentando la temperatura.

RESUME

On a procédé à la détermination de la solubilité différentielle du PET dans un mélange phénol/tétrachloréthane à diverses températures.

Des correspondantes fractions solubles et insolubles, on a déterminé le poids moyen moléculaire par chromatographie d'exclusion (GPC). Les résultats obtenus permettent d'indiquer que l'augmentation de la solubilité de la fibre de polyester qui a lieu lorsque la température de l'essai de solubilité différentielle augmente, ne semble pas correspondre à une matière à un poids moléculaire supérieur, mais à une matière localisée dans des zones plus compactes de la fibre, lesquelles deviennent plus accessibles au mélange solvant, au fur et à mesure que la température augmente.

- (1) Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Sub-Director del Instituto. Catedrático de "Polímeros Textiles" de la E.T.S.I.I. de Terrassa.
- (2) Dra. Ing. Josefina Maillo. Profesora Titular de "Polímeros Textiles" de la E.T.S.I.I. de Terrassa.
- (3) Dr. J. Knott. Centexbel - Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen (República Federal Alemana).
- (4) Dr. U. Altenhofen. Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen (República Federal Alemana).

SUMMARY

The determination of the differential solubility of PET in a mixture phenol/tetrachloroethane has been performed at different temperatures.

Of the soluble and non-soluble fractions, the average molecular weight has been measured by exclusion chromatography (GPC). The results show that the increase of solubility of the polyester fibre experienced on increasing the temperature in the differential solubility test does not seem correspond to the matter with higher molecular weight but to some matter located in more compacted areas of the fibre, which become more accesible to the solvent mixture as temperature increases.

1. INTRODUCCION

Gacén, Maillo y Baixauli, han desarrollado el ensayo de solubilidad diferencial del polietilentereftalato (PET) en mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) y puesto de manifiesto su gran sensibilidad para detectar diferencias de estructura entre sustratos de poliéster semejantes en cuanto a su historial térmico (1). A lo largo de los estudios realizados han mostrado que la curva de solubilidad de un sustrato en función de la temperatura ayuda a caracterizarlo de una forma más completa que la que se deriva del conocimiento de la solubilidad a una sola temperatura (1) (2).

La solubilidad del PET en una mezcla disolvente determinada aumenta con la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial y disminuye, a una temperatura determinada, con la intensidad del tratamiento térmico aplicado al sustrato en su proceso de fabricación o a lo largo de su manipulación térmico-textil.

Gacén y col. señalaron que el aumento de solubilidad en función de la temperatura podría atribuirse a la penetración de la mezcla en regiones cada vez más apretadas, de lo que resultaría la disolución más o menos completa de las regiones o entidades estructurales correspondientes. Sin embargo, no puede descartarse sin comprobarlo que al aumentar la temperatura se vaya procediendo a un fraccionamiento de pesos moleculares, de manera que la mayor solubilidad se debería a que especies macromoleculares de mayor tamaño pasarían a la fase disuelta a medida que aumenta la temperatura del ensayo. En el primer caso se trataría de lo que se podría denominar un "fraccionamiento morfológico", en tanto que la segunda hipótesis correspondería a un fraccionamiento de pesos moleculares.

El conocimiento del peso molecular de las fracciones disuelta y no disuelta en el ensayo de solubilidad diferencial puede ayudar a saber cual de los dos fenómenos es el que se presenta o predomina. Para ello se ha partido de un sustrato de poliéster y se le ha sometido al ensayo de solubilidad diferencial a diferentes temperaturas. De la fracción disuelta y no disuelta a cada temperatura se ha procedido a un análisis cromatográfico de exclusión (gel permeation chromatography) y determinado el peso molecular de las fracciones mencionadas, así como su índice de polimolecularidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materia prima

Hilo continuo de poliéster (1/150/32). El peso molecular del polímero componente se determinó por viscosimetría (3) (4) y resultó ser igual a 20.200.

Solubilidad diferencial (1)

Como mezcla disolvente/no disolvente a las temperaturas ensayadas se utilizó fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) en la proporción 5/95 en peso.

El tetracloroetano utilizado era de calidad para síntesis (Merck) y el fenol de calidad analítica (Scharlau).

Antes de proceder a la realización del ensayo, la materia prima se lava con una solución de 1 g/l de Sandozina (Sandoz) (relación de baño 1/60) a 40°C durante 30 minutos. A continuación se aclara con agua fría, con agua caliente (5 minutos) y finalmente se aplica un tercer aclarado con agua fría, se escurre y se seca a temperatura ambiente.

Se pesa una muestra de 0,5 g, se introduce en un pesafiltros y se llevan ambos a una estufa, en donde permanecen durante 2 h a temperatura de 40°C. Transcurrido este tiempo se pesa para obtener lo que se considera el peso seco de la muestra.

Se introducen 50 ml de la solución de fenol-tetracloroetano en un tubo de 100 ml de capacidad y boca esmerilada, el cual se pasa a ambientar en el termostato a la temperatura de realización del ensayo. A continuación se introduce la muestra en el tubo y se mantiene en contacto con la solución durante un tiempo de 30 minutos, se retira el tubo del termostato y se vierte su contenido en un crisol de placa filtrante del n.º 1 a la vez que se aplica una ligera aspiración proporcionada por una trompa de agua. Seguidamente, se lava la muestra con 25 ml de solución de fenol-tetracloroetano contenida en un tubo esmerilado de 50 ml de capacidad y ambientada en el mismo termostato. El lavado se facilita interrumpiendo la aspiración durante unos 15 segundos y agitando con una varilla de vidrio el residuo contenido en el crisol de placa filtrante. Se renueva la aspiración, se lava después con 50 ml de alcohol etílico y finalmente con 1 litro de agua destilada.

Se lleva a la estufa el crisol con el residuo, se seca a 105°C hasta peso constante, y se calcula la pérdida de peso experimentada por la muestra durante el ensayo expresándola en porcentaje de su peso seco.

Los ensayos se han realizado por duplicado.

Cromatografía de exclusión

Preparación de las disoluciones

De las fracciones insolubles y de las solubles precipitadas que resultaron de cada ensayo de solubilidad diferencial, se pesó la cantidad de muestra de PET necesaria para obtener 15-20 ml de una solución del 0,2% de PET en m-cresol de la calidad abajo indicada. La disolución se llevó a cabo a 120-130°C durante 1-2 horas (5).

Los componentes insolubles fueron separados por ultracentrifugación, aunque las cantidades medidas fueron tan pequeñas que se puede considerar que su presencia no influye a la concentración real de la disolución.

Análisis cromatográficos

Se realizaron con ayuda del cromatógrafo GPC-200 de la firma Waters Associates Inc. (5).

El sistema de separación estaba formado por cuatro columnas en serie de styragel y tamaños de peso de 100, 1.000, 3.000 y 10.000 nm.

Como eluyente se utilizó meta-cresol fresco, destilado en presencia de hidróxido sódico a 20 mbar y posteriormente recristalizado, en orden a obtener la pureza que el análisis cromatográfico requiere.

Temperatura de la columna: 105°C

Concentración de la solución: 0,2%

Volumen inyectado: 2 ml

Caudal de eluyente: 0,85 ml/min.

Se midieron las alturas de la curva del cromatograma y mediante un programa de cálculo se obtuvo la distribución del peso molecular. La dispersión axial no fue tenida en cuenta, ya que la distribución del peso molecular resultó ser relativamente amplia.

Los resultados corresponden al valor medio de tres determinaciones y los límites de confianza al 95 % se situaron en torno al 8 % del valor medio.

A partir del análisis de grupos terminales se determinaron los coeficientes **a** y **b** que mejor se adecuan a la función de calibración, y que para el PET resultaron ser:

$$a = -0,456$$

$$b = 21,918$$

$$\ln \left(\frac{M}{M^+} \right) = a \cdot \left(\frac{1}{ct} \right) \cdot V_E + b$$

en donde

M = peso molecular (kg/mol)

M^+ = 1 kg/mol

V_E = volumen de retención expresado en ct

1ct = 5 ml.

A partir de la intensidad de la señal (índice de refracción) correspondiente a cada tiempo de retención, del cual es función el peso molecular, se calcularon, a partir del programa indicado, los valores de \bar{M}_n y \bar{M}_w haciendo uso de la fórmula de los trapecios. La intensidad de la señal es proporcional al número de moléculas que de un peso molecular se están eluyendo en ese instante.

La representación del número de moléculas en función del logaritmo del peso molecular corresponde a lo que se conoce como distribución de pesos moleculares. A partir de esta distribución y haciendo uso de la fórmula de los trapecios se calcularon las integrales correspondientes a \bar{M}_n y \bar{M}_w mediante el mencionado programa cálculo.

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} n M d M}{\int_0^{\infty} n d M}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} n M^2 d M}{\int_0^{\infty} n M d M}$$

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se indican los valores de la solubilidad diferencial (fracción soluble) y de la fracción insoluble a cada una de las temperaturas ensayadas. También se indican los pesos moleculares medios numéricos (\bar{M}_n) correspondientes a las dos fracciones, así como el valor teórico del peso molecular medio numérico del sustrato objeto de estudio. Este valor se ha calculado considerando como homogéneas cada una de las dos fracciones y de acuerdo con la definición de peso molecular medio numérico.

En la Fig. 1 puede observarse que, dentro del campo experimental propio de este estudio, existe una excelente correlación lineal entre la temperatura del ensayo y el porcentaje de materia disuelta, al que Gacén, Maillo y Baixauli denominan solubilidad diferencial. También puede apreciarse que el aumento de solubilidad con la temperatura es moderada, 1,7 unidades porcentuales/ $^{\circ}\text{C}$, lo cual es propio de los sustratos de poliéster que recibe la industria textil. Cuando se trata de sustratos que han experimentado un tratamiento térmico adicional importante (texturación, termofijado) sucede que un intervalo menor de temperaturas, del orden de 15°C , el sustrato pasa de ser casi insoluble a solubilizarse en su casi totalidad (2) (6). Ello podría interpretarse como una radicalización de la estructura fina del poliéster y está de acuerdo con lo indicado por la bibliografía en el sentido de que los tratamientos térmicos aplicados a las fibras estiradas conducen a la formación de grandes agrupaciones moleculares espaciales (7).

Al estudiar la evolución del \bar{M}_n de la fracción insoluble a la temperatura del ensayo se aprecia que un aumento de ésta conduce a un aumento del peso molecular, de acuerdo con una relación que presenta una excelente linealidad (Fig.2). Estos datos condujeron a pensar en un principio que a la materia disuelta a una temperatura determinada le correspondería un peso molecular que sería tanto más elevado cuanto mayor fuese la temperatura del ensayo. Ello sugería que el aumento de solubilidad que tiene lugar al aumentar la temperatura podría corresponder a un fraccionamiento de pesos moleculares. El índice de polidispersidad de las fracciones insolubles (Fig.3) invita a pensar que esta interpretación era adecuada.

Sin embargo, se hacía difícil pensar que el aumento de solubilidad estuviese relacionado únicamente con un fraccionamiento de pesos moleculares, ya que el poli(etilentereftalato) es un polímero semicristalino que contiene una fracción importante que se presenta en forma de cristalitas de longitud muy inferior a la de una macromolécula del polímero componente de la fibra. Esto significa, según los modelos de dos o de tres fases (8) (9), que una misma macromolécula puede atravesar o formar parte de una sucesión de regiones ordenadas (cristalitas) y desordenadas o amorfas. Así pues, una fracción importante de la materia polimérica no se encontraría en condiciones de ser gradualmente extraída, en función de su tamaño molecular, sin antes haber adquirido un grado de libertad suficiente por desmoronamiento del componente cristalino del edificio o arquitectura macromolecular.

Por esta razón se procedió a determinar el peso molecular medio de las fracciones disueltas a las correspondientes temperaturas del ensayo de solubilidad diferencial. A este respecto en la Tabla I y también en la Fig.2 se aprecia que el peso molecular de las fracciones extraídas aumenta con la temperatura del ensayo hasta 75°C , manteniendo a 80°C el mismo valor que a esta temperatura. El menor peso molecular de la fracción extraída a 50°C no debe extrañarse, ya que a esta temperatura se han debido separar la materia de bajo peso molecular o de peso molecular normal no localizada ni anclada en las regiones cristalinas de la fibra (materia amorfa orientada según el modelo de tres fases de Valk (9)). La materia de bajo peso molecular,

TABLA I

Solubilidad y pesos moleculares de las fracciones solubles e insolubles y la temperatura del ensayo.

Temperatura del ensayo de solubilidad diferencial	Fracción insoluble		Fracción soluble		\bar{M}_n teórico (kg/mol)
	%	\bar{M}_n (kg/mol)	%	\bar{M}_n (kg/mol)	
50	80,5	22,9	19,5	10,5	18,6
60	60,5	27,05	39,5	13,8	19,6
70	45,1	30,1	54,9	15,1	19,5
75	35,2	32,3	64,8	15,7	19,2
80	29	35,4	71	15,7	18,7

TABLA II

Peso molecular de la fracción que se disuelve al pasar de una temperatura a la temperatura inmediata superior.

Temperatura del ensayo (°C)	Fracción disuelta		Aumento de la solubilidad (%)	Peso molecular de la materia correspondiente al aumento de solubilidad (kg/mol)
	%	\bar{M}_n (kg/mol)		
50	19,5	10,5	-	-
60	39,5	13,8	20,0	19.900
70	54,9	15,1	15,4	19.910
75	64,8	15,7	9,9	20.130
80	71	15,7	6,2	15.700

aunque escasa en peso, puede suponer un número de moléculas relativamente alto que influye apreciablemente en el peso molecular medio numérico. A medida que avanza el proceso de disolución, el peso molecular de las fracciones extraídas se hace mayor a causa de la menor incidencia de los componentes de bajo peso molecular cuando aumenta la cantidad de materia disuelta, en el supuesto de que el aumento de solubilidad corresponda a materia polimérica de peso molecular prácticamente constante. El tratamiento de los datos de la Tabla I ha permitido confirmar la interpretación que Gacén y col. (1) dieron a la evolución de la solubilidad en función de la temperatura. Efectivamente, en la Tabla II y en el Anexo I se puede observar que el aumento de solubilidad que se presenta al pasar de 50 a 60°C corresponde a una materia de peso molecular 19.900 y que es prácticamente idéntico al de la materia que corresponde al incremento de solubilidad que se produce cuando la temperatura pasa de 60 a 70 y de 70 a 75°C. El peso molecular de la materia correspondiente al aumento de solubilidad que se presenta al pasar de 75 a 80 °C parece anormalmente bajo, pero indica también que las nuevas fracciones que se disuelvan a medida que aumenta la temperatura, no poseen un peso molecular creciente.

Así pues, el aumento de la solubilidad con la temperatura del ensayo no parece que pueda ser interpretado como un fraccionamiento de pesos moleculares, sino a que un aumento de la temperatura permitiría la penetración del disolvente en entidades estructurales o en zonas más apretadas o compactas, disolviéndolas total o parcialmente. Se trataría, pues, de lo que podríamos denominar un "fraccionamiento morfológico" más que de un fraccionamiento de pesos moleculares.

En un trabajo posterior se someterá el sustrato utilizado en este estudio a tratamientos térmicos moderados, de manera que la misma mezcla disolvente Ph/TCE (5/95) sea adecuada para disolver, en el mismo intervalo de temperaturas, una proporción más o menos importante de los sustratos resultantes. La comparación del peso molecular de las fracciones solubles e insolubles a diferentes temperaturas de los diferentes sustratos ayudará a completar la interpretación del ensayo de solubilidad diferencial, y sobre todo la de los diferentes valores de la solubilidad diferencial a una misma temperatura de sustratos tratados térmicamente en condiciones diferentes.

Finalmente, cabe señalar que el valor de \bar{M}_n teórico del sustrato sometido a cada ensayo de solubilidad y deducido a partir de los valores de \bar{M}_n de las fracciones insolubles y disueltas, las cuales se han considerado homogéneas a efectos de cálculo, se sitúan en un valor medio de 19.100 con variaciones que no se separan mucho del valor medio, el cual es similar al medido en la caracterización del sustrato inicial.

CONCLUSIONES

De los resultados de este estudio se deduce que el aumento de solubilidad de la fibra de poliéster que tiene lugar al aumentar la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial en una mezcla de fenol/tetracloroetano no parece corresponder a materia de mayor peso molecular, sino a materia localizada en zonas más compactas de la fibra, las cuales se irían haciendo accesibles a la mezcla disolvente a medida que va aumentando la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Gacén, J. Maíllo, J. y Baixauli, J. J.; *Melliand Textil berichte*, (Febrero 1980), p. 187.
- (2) Gacén, J. Maíllo, J. y Baixauli, J. J.; *Melliand Textil berichte*, (Mayo 1983), p. 352.
- (3) Griehl, W. y Neue, S.; *Faserforschung und Textiltechnik*, **5** (1954), p. 423.

- (4) Gacén, J.; Revista de la Industria Textil, n° 202, (Noviembre 1982), p. 33.
- (5) Wortmann, F. J., Altenhofen, U. y Zahn, H.; Textilveredlung, **15**, (Abril 1980), p. 120.
- (6) Gacén, J. y Maillo, J.; Resultados pendientes de publicación.
- (7) Goodman, I.; "Synthetic Fibre-Forming Polymers", The Royal Institute of Chemistry, Londres, 1968.
- (8) Hearle, J.W.S.; J. Polymer Science, **28**, (1958), p. 342.
- (9) Valk, G., Jellinek, G. y Schröder, U.; Textile Research Journal, (Enero 1980), p. 46.

Fig. 1.- Solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo.

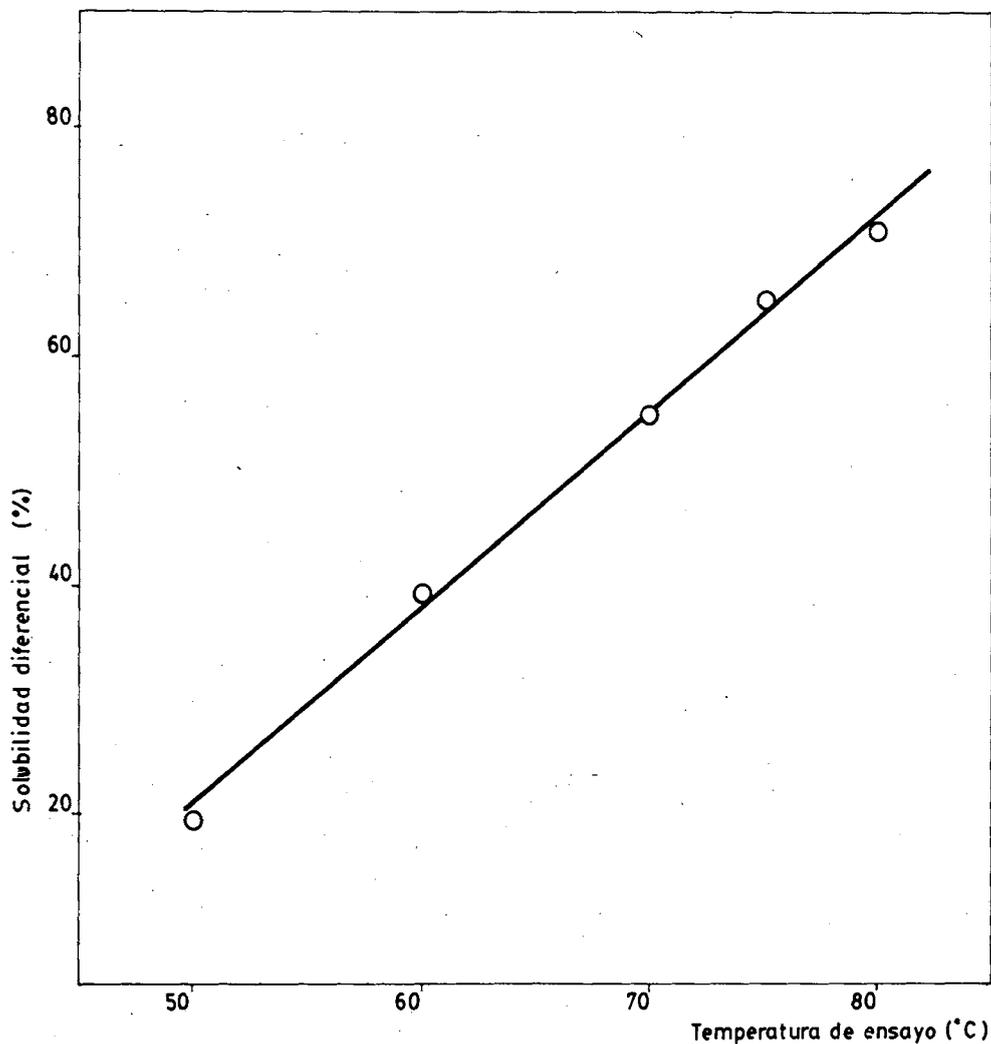


Fig. 2.- Peso molecular medio numérico en función de la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial.

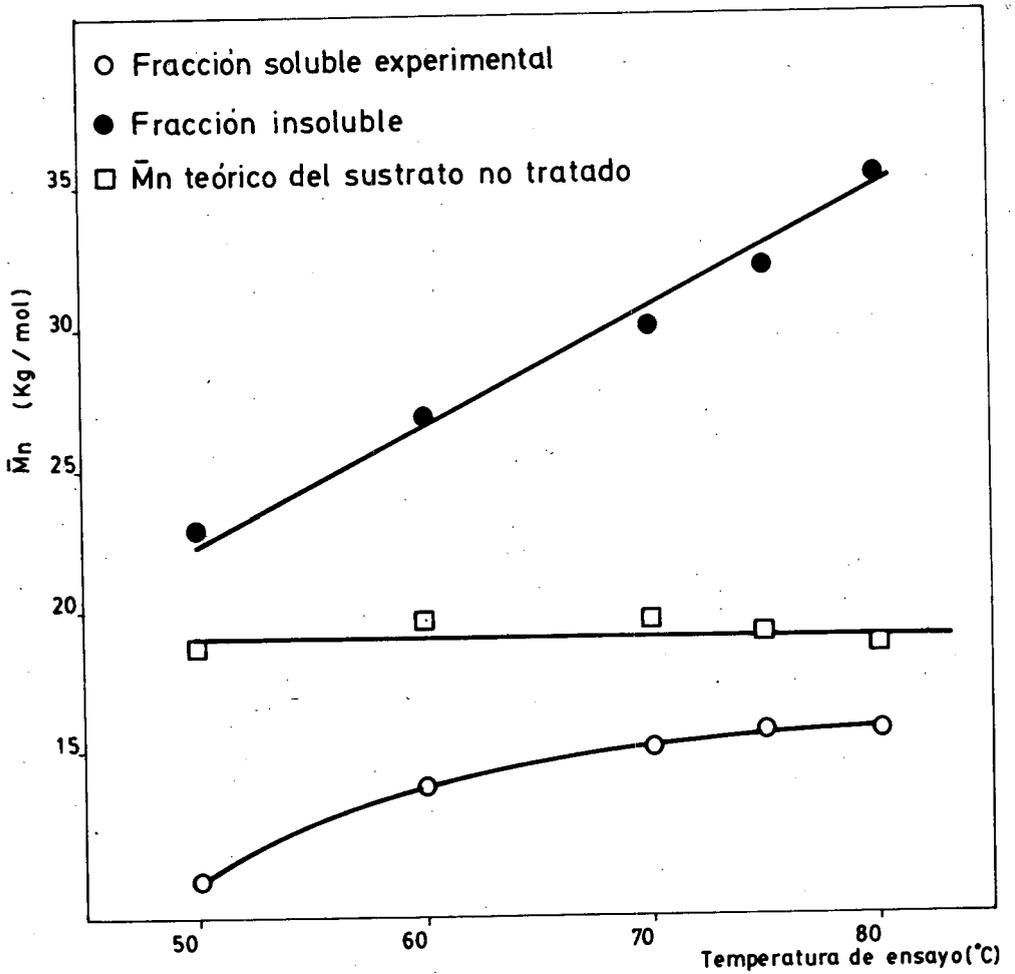


Fig. 3.- Índice de polidispersidad del peso molecular de la fracción insoluble a la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial.

