

Caracterización del poliéster mediante un parámetro termodinámico obtenido a partir del tiempo crítico de disolución

J. Gacén, J. M. Canal Arias
Instituto de Investigación Textil
Universidad Politécnica de Barcelona

RESUMEN

A lo largo del trabajo se ha hallado una correlación lineal excelente entre el $\ln \frac{1}{\text{TCD}}$ y $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$). A partir de la pendiente de la recta que relaciona las variables indicadas, se ha calculado el valor de la energía de activación global aparente del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD. Este nuevo parámetro se ha mostrado muy sensible a diferentes tratamientos térmicos industriales aplicados a un mismo sustrato de poliéster. La energía de activación indicada puede constituir un parámetro útil para caracterizar de una forma global la estructura fina de la fibra.

RESUME

Au long du travail on a trouvé une corrélation lineaire excellent entre le $\ln \frac{1}{\text{TCD}}$ et $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$). A partir de la pente de la droite qui raporte les variables indiquées on a calculé la valeur de l'énergie d'activation globale apparente du processus d'écroulement de la structure de la fibre, qui a lieu pendant l'essai du TCD. Ce nouveau paramètre s'est montré très sensible à différents traitements thermiques industriels appliqués à un même substrat de polyester. L'énergie d'activation indiquée peut constituer un paramètre utile pour la caractérisation d'une forme globale de la structure fine de la fibre.

SUMMARY

An excellent linear correlation between $\ln \frac{1}{\text{TCD}}$ and $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) has been found in this research work.

The apparent overall activation energy of the break-up process of the fibre structure, taking places in TCD test, has been calculated from the curve relating the variables studied. This new parameter has proved very sensible to the different industrial heat treatments applied to a given polyester substratum. This activation energy may be a useful parameter to characterize as a whole the fine structure of the fibre.

1. INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) los autores mostraron una correlación lineal entre el logaritmo del tiempo crítico de disolución del poliéster y la temperatura del ensayo expresada en °C. Mediante la determinación del TCD a diferentes temperaturas, es posible obtener una recta cuyos parámetros pueden servir para caracterizar una muestra de poliéster. De los dos parámetros de la recta de regresión, la pendiente puede ser considerado como el más significativo, ya que la ordenada en el origen corresponde al valor del TCD extrapolado a la temperatura de 0°C.

Ante la imposibilidad de obtener a partir de esta pendiente algún parámetro termodinámico del sistema fibra de poliéster-solución de fenol, los autores han creído interesante ensayar o estudiar la correlación entre el logaritmo neperiano del inverso del TCD y el inverso de la temperatura absoluta. Una buena correlación entre estos dos valores podría sugerir una relación del tipo Arrhenius, de la que se podría deducir una energía de activación característica del sistema. Esta energía de activación correspondería a la barrera de energía que el disolvente necesita vencer para producir un desmoronamiento de la cohesión interna macromolecular global de tal intensidad que el hilo no podría soportar la pesa que pende de él durante la realización del ensayo del TCD.

Tras las anteriores consideraciones, los autores han creído interesante estudiar:

- 1) la correlación entre el logaritmo natural del inverso del TCD y el inverso de la temperatura absoluta.
- 2) la interpretación del fenómeno y de los datos, de modo que se pueda deducir una energía de activación a partir de los tiempos y careciendo de las constantes de velocidad.
- 3) la evolución de la mencionada energía de activación cuando varía el sustrato por aplicación de diversos tratamientos térmicos a una muestra original, o cuando varía la concentración de fenol en la solución empleada en la medida del TCD.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Como materia prima se ha utilizado un poliéster de filamento continuo (1/150/30) no texturado, texturado y texturado y fijado, muestras 1, 2 y 3 respectivamente. De este modo ha sido posible realizar el estudio sobre un mismo sustrato original con historias térmicas diferentes, resultantes de la aplicación de tratamientos térmicos industriales capaces de modificar la estructura de la fibra.

2.2. Técnica experimental

La técnica experimental ha sido descrita con detalle por Galil (2), y los autores (1).

3. REULTADOS Y DISCUSION

3.1. Estudio de la correlación TCD-temperatura del ensayo

En los anexos I, II y III se exponen los valores del TCD medidos a las temperaturas y en las soluciones de fenol indicadas.

Por otra parte, en la Tabla I están contenidos los parámetros de las rectas de regresión que relacionan el \ln del TCD con la temperatura expresada en $^{\circ}\text{C}$ y los de las rectas que relacionan el \ln del inverso del TCD con el inverso de la temperatura absoluta. Finalmente, en las Fig. 1, 2 y 3 se han representado las rectas de regresión que relacionan el logaritmo natural del inverso del TCD en función del inverso de la temperatura absoluta en soluciones de fenol-tetracloroetano de la composición indicada.

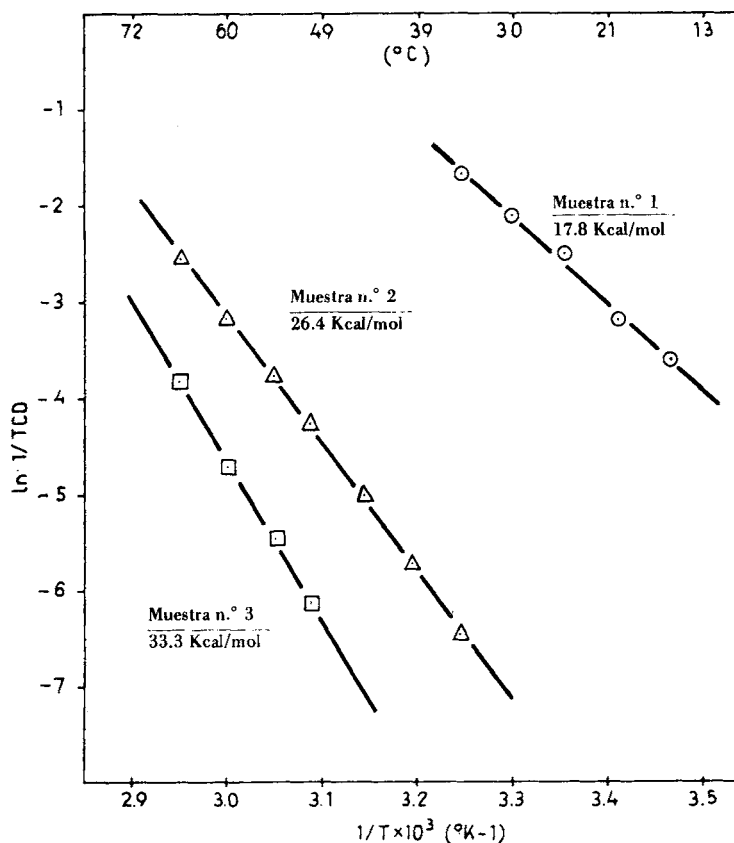


Fig.1 Relación tipo Arrhenius entre el TCD y la temperatura del ensayo.

Mezcla disolvente: 20 % fenol- 80 % tetracloroetano.

De los valores de la Tabla I se deduce que tanto los coeficientes de correlación de la recta de regresión del \ln TCD en función de la temperatura expresada en $^{\circ}\text{C}$, como los correspondientes a las rectas de regresión del $\ln 1/\text{TCD}$ en función del inverso de la temperatura absoluta son excelentes, pudiéndose observar, sin embargo, que en este último caso se suele aproximar más a la unidad.

TABLA I

Parámetros de las rectas de regresión (ln TCD, T) correspondientes a las muestras no texturada, texturada y texturada y fijada.

Muestra	Correlación (ln TCD vs T)				Correlación (ln $\frac{1}{TDC}$ vs $\frac{1}{T}$)		
	Concent. Fenol (%)	Pendiente	Ord. Orig.	Coef. Corr.	Pendiente	Ord. Orig.	Coef. Corr.
1	30	-0.088	4.564	0.9892	-7877.297	24.067	0.9886
	20	-0.1006	5.156	0.9953	-8966.642	27.443	0.9962
2	50	-0.147	10.859	0.9993	-14700.173	42.017	0.9998
	30	-0.135	10.632	0.9987	-13922.126	39.268	0.9997
	20	-0.127	10.797	0.9985	-13293.88	36.742	0.9996
3	50	-0.181	13.979	0.9985	-19282.467	54.806	0.9993
	30	-0.170	13.919	0.9975	-18534.090	51.976	0.9985
	20	-0.151	13.806	0.9995	-16740.157	45.563	0.9995

3.2. Deducción de energías globales aparentes de activación a partir de los valores del TCD a diferentes temperaturas

El desarrollo de la ecuación de Arrhenius

$$K = A \cdot \exp \left\{ - \frac{E_a}{RT} \right\}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

indica que, conociendo las constantes de velocidad de una reacción o de un proceso a diferentes temperaturas, es posible conocer la energía de activación correspondiente a partir de la pendiente de la recta (lnK VS 1/T).

El desconocimiento del valor absoluto de las constantes de velocidad correspondientes al desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD no impide el cálculo del valor de la pendiente de la recta indicada.

Durante el ensayo del TCD se produce un desmoronamiento de la estructura de la fibra que va avanzando hasta que se llega a un momento en el que la cohesión intermacromolecular ya no es suficiente para soportar el peso que pende del hilo. Como es sabido, el TCD corresponde al tiempo transcurrido entre la iniciación del ensayo y la caída del peso. Considerando independientes de la temperatura los estados iniciales y finales (cohesiones intermacromoleculares globales de la materia al iniciar y al finalizar el ensayo), la velocidad media a la que va disminuyendo la cohesión intermolecular a una temperatura determinada puede expresarse del siguiente modo:

$$\frac{\Delta C}{t}$$

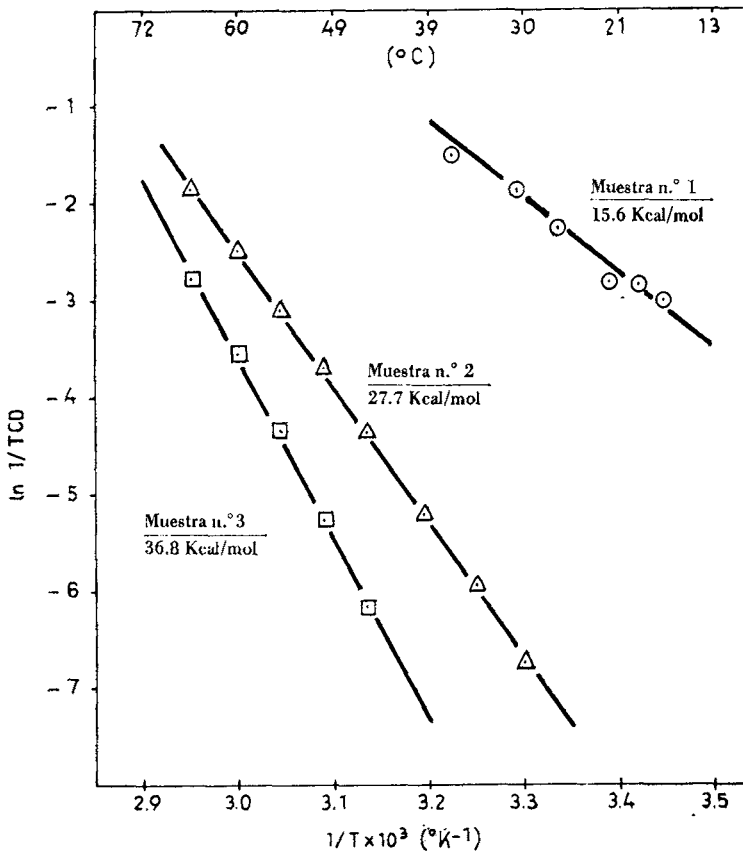


Fig. 2.- Relación tipo Arrhenius entre el TCD y la temperatura del ensayo.

Mezcla disolvente: 30 % fenol - 70 % tetracloroetano.

en donde ΔC es la variación de la cohesión intermolecular entre el estado inicial y final, y t es el TCD a la temperatura de realización del ensayo.

La pendiente de la recta que relaciona el logaritmo de la velocidad de reacción con el inverso de la temperatura puede calcularse del modo que se indica:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln \frac{\Delta C_2}{t_2} - \ln \frac{\Delta C_1}{t_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

en donde:

* $\Delta C_1 = \Delta C_2$, según la hipótesis de trabajo anteriormente expuesta, y

* t_1 y t_2 son los TCD a las temperaturas T_1 y T_2 , expresadas en °K.

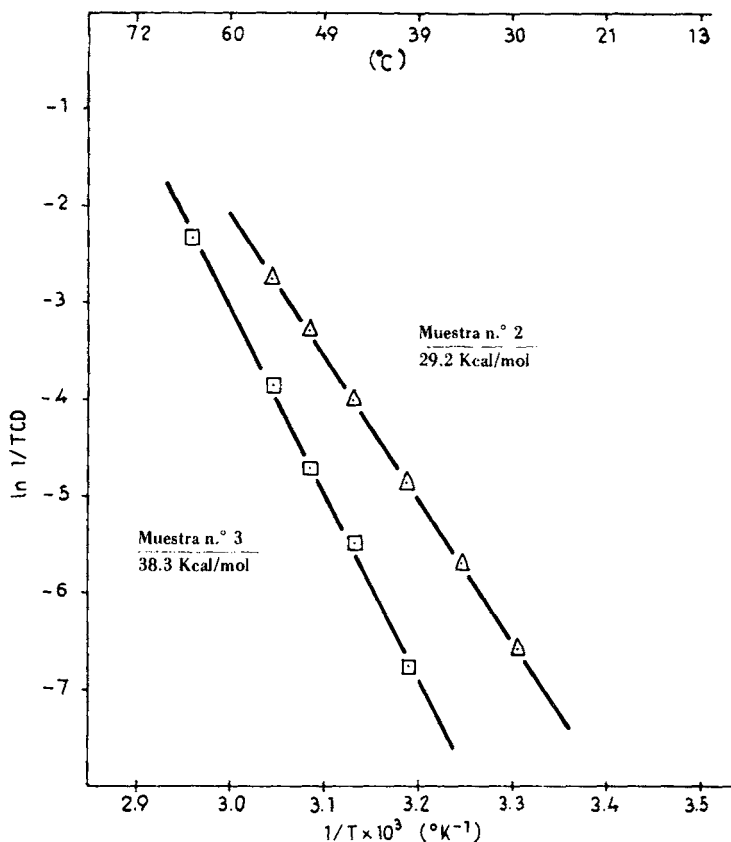


Fig.3.- Relación tipo Arrhenius entre el TCD y la temperatura del ensayo.

Mezcla disolvente : 50 % fenol-50 % tetracloroetano.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{1}{t_2} - \ln \frac{1}{t_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

y como

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$$

se tiene que

$$E_a = -R \times \operatorname{tg} \alpha \quad R = 1,9872 \text{ cal } ^\circ\text{K mol}$$

lo cual muestra que la medida del TCD a diversas temperaturas permite calcular la energía global aparente de activación del proceso, correspondiente en nuestro caso al sistema de fibra de poliéster-solución de fenol.

Las energías de activación dadas en este trabajo deben considerarse en sentido termodinámico estricto como «aparentes», puesto que no se determi-

nan directamente a partir de las constantes de velocidad y los procesos que están involucrados en el desmoronamiento de la estructura de la fibra son complejos y diversos. Sin embargo, este parámetro aporta bases de comparación respecto a un sistema general de referencia.

3.3. Evolución de la energía de activación aparente en función de la historia térmica del sustrato

En la Tabla II puede observarse la evolución de las energías globales de activación al variar el sustrato (materia no texturada, materia texturada y materia texturada y fijada) y la concentración de fenol en la mezcla fenol-tetracloroetano.

TABLA II

<i>Muestra</i>	<i>Concentración Fenol</i>	<i>Energía de activación (kcal/mol)</i>
1	20	17,8
	30	15,6
2	20	26,4
	30	27,7
	50	29,2
3	20	33,3
	30	36,8
	50	38,3

De esta tabla se deduce que la aplicación de un tratamiento de texturación implica un incremento importante de la barrera de energía que es necesario superar para producir el desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD. También puede observarse que la aplicación de un tratamiento de fijado a la muestra texturada supone a su vez un importante aumento adicional de la energía de activación aparente del proceso. Ambos incrementos son lógicos ya que tanto la texturación como el fijado conducen al establecimiento de una estructura más cerrada que exigirá una mayor aportación de energía para que se produzca el derrumbamiento estructural que tiene lugar durante el ensayo del TCD.

Por otra parte, cabe indicar que las diferencias entre las energías de activación correspondientes a diferentes estados del sustrato se mantienen para todas las concentraciones de fenol estudiadas, y que los bajos TCD de la muestra no texturada han impedido determinar este parámetro en la solución de fenol al 50%.

En cuanto a la influencia de la variación de la concentración de fenol en la mezcla fenol-tetracloroetano, en las muestras 1 y 2 no parece que se presente una incidencia manifiesta, mientras que en la muestra 3 parece que la energía de activación aumenta con la concentración de fenol.

De lo indicado se deduce con claridad que la energía de activación aparente determinada del modo indicado constituye un parámetro muy sensible a los tratamientos térmicos corrientes en la manipulación industrial de los hilos de poliéster. Consecuentemente este parámetro es utilizable para cuantificar diferencias entre partidas y entre tratamientos, diferencias que por el solo hecho de existir revelan diferencias en la estructura morfológica, que darán lugar o no, a diferentes comportamientos tintóreos.

4. CONCLUSIONES

1. Existe una excelente correlación lineal entre el $\ln(1/TCD)$ del poliéster y el inverso de la temperatura absoluta del ensayo.
2. A partir de la pendiente de la recta que relaciona las variables indicadas, es posible calcular el valor de la energía de activación global aparente del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD.
3. Para todas las concentraciones de fenol estudiadas, el valor de la energía de activación mencionada es muy sensible a diferentes tratamientos térmicos industriales aplicados a un mismo sustrato de poliéster.
4. La energía de activación indicada puede constituir un parámetro útil para caracterizar de una forma global la estructura fina de la fibra.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a los Dres. Cegarra y Puente sus valiosos comentarios y a la Srta. M. Cortada su ayuda en el trabajo experimental.

ANEXO I Datos determinaciones TCD

<i>Muestra</i>	<i>Conc. Fenol %</i>	<i>Temp. Ensayo (°C)</i>	<i>TCD</i>	<i>±(95%)</i>
1	30	17	20.4	4.4
		22	16.2	2.2
		23.3	11.3	1.1
		24	12.0	2.0
		26.1	9.5	1.4
		30.3	6.4	0.2
		34.6	4.5	0.3
		19.2	17.1	2.8
	20	15.4	37.0	6.5
		20.2	24.6	3.0
		25	12.6	1.3
		30	8.2	0.4
		34.9	5.4	0.6

ANEXO II y ANEXO III
Datos determinaciones TCD

<i>Muestra</i>	<i>Conc. Fenol %</i>	<i>Temp. Ensayo (°C)</i>	<i>TCD</i>	<i>±(95%)</i>
	50	29.5	720.7	19.3
		34.8	294.8	10.0
		40.3	130.6	3.4
		46.3	55.0	2.5
		51.1	27.2	1.0
		55.3	15.9	1.3
2	30	29.9	834.9	62.9
		34.6	374.7	16.9
		39.7	182.6	6.9
		45.9	76.9	3.9
		50.7	40.0	0.9
		55.3	22.2	0.8
		60.4	11.8	0.6
		65.8	6.3	0.2
	20	34.9	625.6	18.7
		40	307.1	14.2
		45	150.1	5.1
		50.7	71.4	1.4
		54.8	42.8	2.2
		59.9	23.2	0.9
		65.7	12.8	0.4
	50	40.3	866.6	53.7
		46.3	244.4	22.7
		51.1	109.7	6.1
		55.3	46.9	3.5
		59.9	21.4	2.3
		64.7	10.3	0.3
3	30	45.9	469.2	21.2
		50.7	193.9	7.9
		52.2	143.4	5.7
		57.6	54.7	2.6
		55.3	76.7	3.0
		60.4	34.7	1.3
		65.8	16.0	0.6
	20	50.7	458.7	14.0
		54.8	230.7	11.6
		59.9	112.1	8.1
		65.7	46.0	2.6

6. BIBLIOGRAFIA

1. Gacén, J.; Canal Arias J. M.; Bull. Scient. I.T.F., V. 5, n.º 17, (1976), p. 17.
2. Galil, F., Textil Res. J. (1973), 615.