

TRABAJOS DE INVESTIGACION

Medios de estudio y determinación de los oligómeros del poli (etilén tereftalato) textil y su aplicación en el caso de problemas industriales**

J. Derminot *

Instituto Textil de Francia

Traducción de Montserrat Caro

0. — RESUMEN

Para apreciar en qué medida los oligómeros de poli(etilén tereftalato) son la causa de ciertas dificultades de fabricación, han sido puestas a punto unas técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo de oligómeros (métodos gravimétrico, espectrofotométrico, cromatográfico).

Estas se aplican sobre la disolución de la extracción de los oligómeros mediante un disolvente (el dioxano). Según las condiciones, el tratamiento aísla de la fibra los oligómeros de superficie o los totales (internos + superficie) selectivamente. Por microscopía electrónica de barrido es posible observar directamente la presencia de cristales de oligómeros sobre la superficie de la fibra, especialmente después de tratamientos térmicos.

Se propone un esquema general de análisis y se aplica a casos reales (polvos en hilatura, fibras teñidas, modificadas, etc.).

RESUME

Pour apprécier dans quelle mesure les oligomères du polytéraphthalate d'éthylène glycol sont la cause de certaines difficultés de fabrication, des techniques d'analyses qualitative et quantitative des oligomères ont été mises au point (méthodes pondérale, spectrophotométrique, chromatographique).

Elles s'appliquent sur la solution d'extraction des oligomères par un solvant (le dioxanne). Selon les conditions, le traitement isole de la fibre sélectivement les oligomères de surface ou les oligomères totaux (interne + surface). Par microscopie électronique à balayage, il est possible d'observer directement la présence des cristaux d'oligomères sur la surface de la fibre, notamment après des traitement thermiques.

Un schéma général d'analyse est proposé et appliqué à des cas réels (poussières en filature, fibres teintées, modifiées, etc...).

* Instituto Textil de Francia.

** Conferencia pronunciada dentro del ciclo «Oligómeros del Poliéster» en el Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial el 9 de mayo de 1978.

SUMMARY

With the aim of appreciating in which measure the polyethyleneglycol-terephthalate oligomers are the cause of certain manufacturing difficulties, some techniques of qualitative and quantitative analyses of oligomers have been developed (ponderal, spectrophotometric and chromatographic methods).

These techniques are applied on the extraction solution of oligomers by a solvent (dioxane). According to the conditions, surface oligomers or total (interne + surface) oligomers are selectively isolated by the treatment. The presence of oligomer crystals on the fibre surface can be directly observed by electronic scan microscopy, especially after thermal treatments.

A general scheme of analysis is proposed and applied to real cases (dust in spinning, dyed, and modified fibres, etc...).

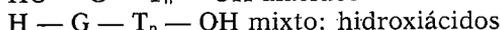
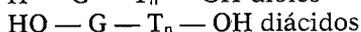
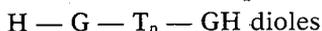
I — INTRODUCCION

Los oligómeros son polímeros de cadenas muy cortas (menos de 10 unidades monómeras). Como primeros productos de la polimerización, su proporción disminuye a lo largo de la síntesis, pero en el polímero formado queda siempre una pequeña cantidad repartida en la masa.

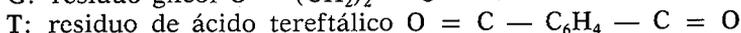
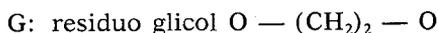
En el caso del poli(etilén tereftalato) en estado de fibra, el contenido total de oligómeros es del orden del 3 % en peso, de los cuales el 97 % son oligómeros de carácter cíclico $G - T_n$ siendo el trímero ($n = 3$) el más importante ya que representa el 75 % del total de oligómeros cíclicos.

Los oligómeros lineales están en forma de trazas y su presencia suele ser consecuencia de un proceso de degradación o de una modificación de la estructura del polímero.

Pueden ser de varios tipos:



siendo:



Dada la preponderancia del trímero cíclico, este componente es representativo del conjunto de los oligómeros.

Para apreciar en qué medida los oligómeros de una materia prima pueden ser el origen de perturbaciones durante el proceso de transformación o para evitarlos, es necesario determinar su naturaleza, su proporción, su situación en la fibra y detectarlos en el polvo, etc.

Debe distinguirse entre *oligómeros*:

- de *superficie*, los cuales, en forma de cristales, modifican el estado superficial y ocasionan problemas en las partes mecánicas de las máquinas (polvos, adherencias, abrasión) y defectos de los artículos acabados (barras en tintura, etc.).
- *internos*, los cuales son susceptibles de migrar hacia la superficie (de ahí los problemas ya enunciados) o de ser extraídos en los baños de tratamiento y reprecipitar sobre la materia o sobre las paredes de los aparatos (problemas en tintura).

Son posibles dos formas de estudio:

a) **después de su aislamiento**

La materia textil, polvos o adherencias que se recogen en el proceso de fabricación se tratan con un disolvente apropiado que extrae los oligómeros.

Según las condiciones de extracción se podrán aislar selectivamente:

- los oligómeros de superficie fácilmente accesibles: por tratamiento breve a temperatura ambiente.
- los oligómeros internos, más o menos accesibles según su emplazamiento en la estructura interna: por tratamiento prolongado a alta temperatura.

Las disoluciones de los extractos obtenidos son seguidamente analizadas cualitativa y cuantitativamente por gravimetría, cromatografía y espectrofotometría.

b) **directamente sin aislamiento**

Este método de estudio concierne únicamente a los oligómeros de superficie y comporta un examen de las fibras en un microscopio electrónico de barrido para observar los cristales superficiales.

II — TECNICAS DE AISLAMIENTO Y DE ANALISIS

Estas técnicas se han desarrollado parcialmente en una publicación anterior (1).

II.1. — Desensimaje previo de las fibras industriales o desgrasado de los residuos de fabricación a analizar

Este tratamiento es necesario ya que en el disolvente que extrae los oligómeros se solubilizan también las materias grasas presentes.

El éter de petróleo aparece como el reactivo más apropiado: solubiliza muy bien las grasas y muy poco los oligómeros (2).

La muestra (2 g) en forma cortada se sumerge en éter de petróleo (250 ml) durante 5 mn con agitación manual, se repite la operación una o dos veces con éter limpio y se deja secar la muestra al aire.

II.2. — Extracción de los oligómeros

II.2.1. — Relación bibliográfica

En los primeros trabajos publicados (3), (4), los autores se interesaban en conseguir extracciones lo más exhaustivas posibles (tiempos de varias semanas que comportaban el riesgo de provocar degradaciones). En realidad la cinética de extracción en relación al tiempo muestra un aumento rápido y después un retardo notable. Así, unas horas de extracción son suficientes para obtener un porcentaje representativo de los oligómeros globales (internos + superficiales) en el polímero (fig. 1).

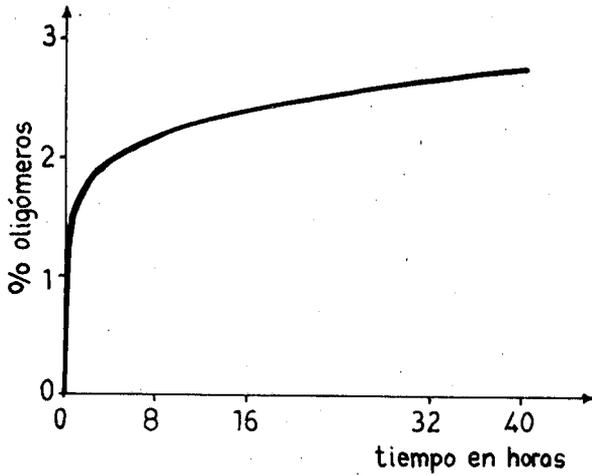


Fig. 1- Porcentaje de oligómeros de fibra de poliéster extraídos en función del tiempo. Producto extractor: dioxano.
(Valk, Loers, Küppers. MELLIAND TEXTILBERICHTE) 5/1970

Después pareció que los oligómeros de superficie instantáneamente accesibles al reactivo, se extraían fácil y rápidamente. VALK (5) demostró que un minuto en frío con dioxano era suficiente.

Se han utilizado varios disolventes:

- para los oligómeros globales, xileno, hidrocarburos clorados (sobre todo diclorometano), dioxano...
- para los oligómeros de superficie, dioxano (5).

Disolvente	Condiciones	% Extraído
Xileno	1h a 100° C	30
Diclorometano	1h a 40° (Eb)	40
Dioxano	3h a 104° (Eb)	34

Fig. 2. Oligómeros extraídos por distintos disolventes

II.2.2. — Método puesto a punto en el Laboratorio ITF (1)

Se hizo una comparación de la capacidad de extracción de los disolventes propuestos. Aunque el diclorometano parece estar dotado del mejor poder de extracción, tiene la particularidad de tener afinidad por la fibra y penetra hasta el nivel de la macromolécula (6). Por ello solubiliza además de los oligómeros, partes de fibras (fibrillas) cuando la materia está aún poco orientada (como hemos demostrado en el caso de POY [1]), lo cual es un inconveniente).

El dioxano tiene también un buen poder extractor y tiene la ventaja de utilizarse ya en un método de análisis de oligómeros globales en la industria.

Hemos seleccionado pues el dioxano como único disolvente para aislar los oligómeros «globales» (internos + de superficie) y los de superficie. Las diferentes condiciones del tratamiento permiten la separación de otros oligómeros.

II.2.2.1. — *Extracción de los oligómeros de superficie:*
Dioxano 10 mn a temperatura ambiente.

Un muestra de 200 mg se introduce en un vaso de 50 ml con 8 ml de dioxano y se agita durante 10 minutos (manualmente). Se trasvasa la muestra sobre un embudo pequeño que termina en un capilar encima de un matraz aforado de 10 ml para recoger la disolución de extracción, se deja escurrir, se lavan el vaso y el embudo que contiene las fibras con 2 ml de dioxano hasta enrasar a 10 ml.

II.2.2.2. — *Extracción de los oligómeros globales:*
Dioxano, Soxhlet, 4 horas.

Una muestra de 10 g se coloca en el extractor de un aparato Soxhlet con 300 ml de disolvente en el balón, se calienta durante 4 horas a razón de 5 ciclos cada hora.

Como se ha indicado, la disolución de extracción se recoge cuantitativamente.

II.3. — **Análisis de las disoluciones de extracción**

II.3.1. — *Métodos cuantitativos.*

Permiten conocer el contenido de oligómeros en las fibras o en la superficie de éstas y en los residuos de fabricación.

II.3.1.1. — *Relación bibliográfica.*

Los investigadores han aplicado varios métodos para la valoración de los oligómeros disueltos.

II.3.1.1.1. — *Gravimétrico:* evaporación del disolvente y peso del extracto seco.

El método es sencillo pero valora todos los productos extraíbles de las fibras (como los ensimajes residuales, etc.). Se obtiene frecuentemente un valor por exceso.

Además, la pesada requiere un cierto peso de extracto seco, lo que puede no ser conveniente para la valoración de los oligómeros de superficie de aquellas fibras en las que el contenido es muy pequeño (menos del 0,1 % del peso de la fibra).

II.3.1.1.2. — *Espectroscopía:* medida de la absorción en luz ultravioleta de la disolución de oligómeros utilizando una curva de calibración con un oligómero testigo. Valk (5) ha mostrado que la absorción (debida al anillo tereftálico) es máxima a 240 nm (figura 3a).

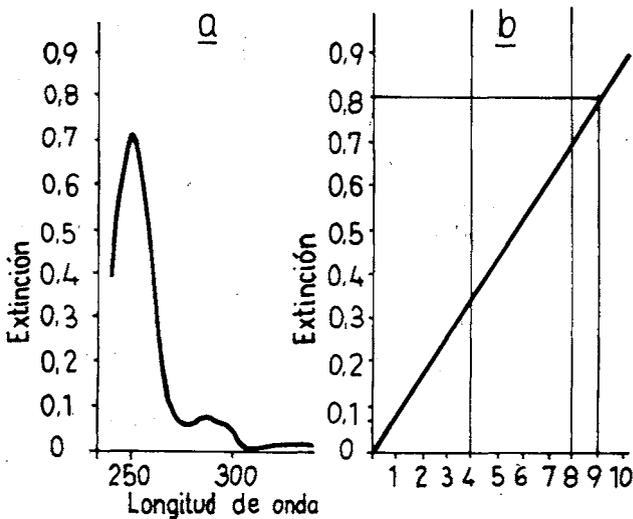


Fig.3.-Gráfica de absorción en UV y curva de calibración de oligómeros de poliéster para el caso del trímero cíclico. Disolvente: dioxano.

Es necesario disponer de un espectrofotómetro.

II.3.1.1.3. — *Cromatográfico*: separación de los oligómeros por cromatografía en capa fina de gel de sílice fluorescente (Valk [5], Kusch [7]) o en columna de gel de sílice (Dugal [8]), y medida de la absorción, bien directamente por observación de las manchas bajo lámpara UV con referencia a unas manchas patrón, bien midiendo en espectrofotómetro, a la longitud de onda de 240 nm, la densidad de las disoluciones obtenidas eluyendo las manchas o de las disoluciones de elución de las columnas.

En la práctica la medición sólo se realiza sin problemas en el caso del trímero cíclico, ya que las proporciones de los otros oligómeros son muy pequeñas.

El método de aplicación más sencillo es el de cromatografía en capa fina (aparatos corrientes).

Generalmente tiene la ventaja de aislar muy bien los oligómeros de los productos auxiliares presentes en los extractos.

II.3.1.1.4. — *Comparación de los tres métodos*.

Las ventajas, inconvenientes y campo de aplicación propios de cada uno se resumen en la tabla siguiente (figura 4).

En realidad, cada uno de estos métodos queda justificado según el problema y el equipo disponible.

Figura 4

	De pesada	Espectro UV	Cromatografía
Aparato	normal y corriente	necesaria espectrografía	simple, pero especial
Utilización	clásica y simple	correcta manipulación de un espectro	se necesita una cierta experiencia
Reactivos	corrientes	dioxano de calidad controlada	corrientes
Materias que interfieren	principalmente colorantes	cualquier sustancia extraíble que dé un pico de 240 m	toda sustancia extraíble de RF vecino
Sustancias analizadas	oligómeros globales + sustancias extrañas eventuales	oligómeros globales referidos al trímero cíclico	cada oligómero aislado por separado
Valoración 1—oligómeros de superficie	no	sí	sí, pero prácticamente sólo el trímero cíclico
2—oligómeros totales	sí	sí	sí, pero prácticamente sólo el trímero cíclico

VALORACION

II.3.1.2. — Métodos puestos a punto (1)

II.3.1.2.1. — Método gravimétrico

Se aplica a la disolución de extracción de los oligómeros globales y emplea dioxano de calidad para análisis.

La disolución se concentra hasta sequedad utilizando medios suaves: evaporador rotativo a vacío a 50° C como máximo. Puede obtenerse una fracción alícuota para emplear el método de valoración UV en capa fina.

El residuo sólido obtenido es pastoso pues contiene productos polimerizados formados por el dioxano. Debe lavarse con 25 ml de n-butanol y recogerse seguidamente sobre un crisol de placa filtrante tarado. Se seca durante 2 horas en estufa a 110° C y queda un residuo seco, pulverulento.

Se pesa y se calcula el % de producto extraído respecto al peso de la muestra de ensayo del poliéster.

II.3.1.2.2. — Método por espectrofotometría UV

Este método es más indicado cuando se tienen disoluciones diluidas y por lo tanto se adapta muy bien al análisis de los oligómeros de superficie.

Para la medición es preciso utilizar un disolvente «transparente» al UV (dioxano de calidad para espectroscopía).

En el caso de los oligómeros de superficie, este disolvente puro debe utilizarse ya desde la extracción pues, siendo muy pequeños los contenidos a medir, la disolución de extracción (de sólo unos ml) se utiliza tal cual.

Por el contrario, cuando se extraen oligómeros globales el volumen de disolvente es demasiado elevado (300 ml) para utilizar un disolvente puro tan costoso. En este caso la extracción se realiza con dioxano de calidad para análisis. Como el extracto es bastante concentrado en oligómeros, se toma una parte alícuota y se diluye a la concentración deseada con dioxano para espectroscopía.

La concentración de la disolución a medir debe estar comprendida entre 20 y 80 g de oligómeros en 10 ml de disolución.

La medida espectrofotométrica en UV se hace a una longitud de onda de 240 nm con un aparato tipo BECKMAN modelo DK 2 utilizando una cubeta de 10 ml de capacidad y 1 cm de espesor. El contenido de oligómeros se deduce por comparación con una curva de calibración (figura 3b) que se establece previamente con oligómeros de referencia (el trímero cíclico casi puro puede obtenerse fácilmente a partir de un extracto de poliéster en el disolvente y recristalización en dimetil-acetamida, la pureza puede controlarse por cromatografía en capa fina).

II.3.1.2.3. — Método por cromatografía en capa fina

El material cromatográfico utilizado es el clásico: cubeta con tapa, capa fina de gel de sílice a la que se adiciona un reactivo fluorescente (tipo capa rápida sobre soporte ligero Merck F-254, 20 cm/20 cm que se encuentra en el comercio), jeringa graduada en μl , de 10 μl de capacidad.

La aplicación de las muestras se hace sobre una línea a 2 cm del borde de la capa y varía desde unos μl a 50 μl .

La parte baja de la capa fina se sumerge en la mezcla disolvente (A: cloroformo-éter sulfúrico 90/10) que desplaza los oligómeros cíclicos.

El disolvente tarda dos horas en alcanzar la altura prefijada de la capa arrastrando más o menos rápidamente los componentes de la disolución depositada.

Para tener una buena separación y una visualización fácil de los productos separados, las disoluciones de extracción deben llevarse a una concentración adecuada para las técnicas que se describen a continuación.

Pueden emplearse dos técnicas para localizar en el cromatograma el trímero cíclico y para su valoración:

a) valoración directa de las manchas sobre el cromatograma.

La disolución de oligómeros se deposita en un punto: algunos μl que corresponden a 0,3 - 0,5 γg de trímero cíclico.

Después de la separación con el disolvente y del secado de la placa, la situación de los oligómeros se detecta colocando el cromatograma obtenido bajo una lámpara que emita radiación UV (250 nm); los oligómeros se revelan en forma de manchas más fluorescentes que la capa cromatográfica.

Para valorar la mancha del trímero cíclico se realiza antes un cromato-

grama patrón con depósitos de diversas cantidades conocidas de trímero de referencia (0,1 a 1 γ g) en las mismas condiciones cromatográficas. Comparando visualmente bajo la lámpara UV los dos cromatogramas puede verse cuál es la mancha fluorescente patrón cuya superficie es más próxima a la del producto a valorar. Así se puede deducir el % de trímero cíclico que contiene la disolución desconocida.

Aunque esta técnica es rápida y fácil, está sujeta a errores, pues la comparación visual es bastante subjetiva (diferencias de intensidad difíciles de valorar, forma no siempre regular de las manchas, cantidades depositadas muy pequeñas). A causa de estas reservas, la precisión del método no es muy buena. La experiencia muestra variaciones entre un 13 y un 20 % entre dos pruebas de una misma disolución de extracción de un determinado poliéster.

b) valoración espectrofotométrica después de recuperar la zona donde se encuentra la mancha y de extraerla con un disolvente.

Esta técnica tiene la ventaja de proporcionar una medida colorimétrica objetiva pero exige disponer de un espectrofotómetro. Como se utilizan cubetas de 10 ml de capacidad, es necesario disponer de bastante cantidad de oligómero eluido. Debe tenerse en cuenta también que el depósito sobre el cromatograma no se localiza en un solo punto, sino en una serie de pequeñas manchas idénticas y continuas repartidas sobre una línea. La mancha fluorescente a recuperar toma entonces la forma de una banda horizontal.

Prácticamente se opera como sigue:

Bajo la luz de la lámpara UV se dibuja sobre el cromatograma con un punzón el contorno de la banda fluorescente desplazada, la gel de sílice así delimitada se rasca, se recupera sobre un matraz aforado (10 ml) y se adiciona dioxano «para espectroscopía». Mediante agitación el trímero pasa de la gel al disolvente, la disolución obtenida se filtra y se mide su absorción en el espectrofotómetro a 240 nm.

Para calcular el contenido se hace referencia a una curva de calibración realizada a partir de cantidades conocidas del trímero cíclico puro que han sufrido las mismas operaciones: deposición sobre el cromatograma, desplazamiento con el disolvente de elución, recuperación del trímero de la gel, disolución y medida espectrofotométrica de la concentración resultante, todo ello para compensar las pérdidas posibles de producto durante la dilución.

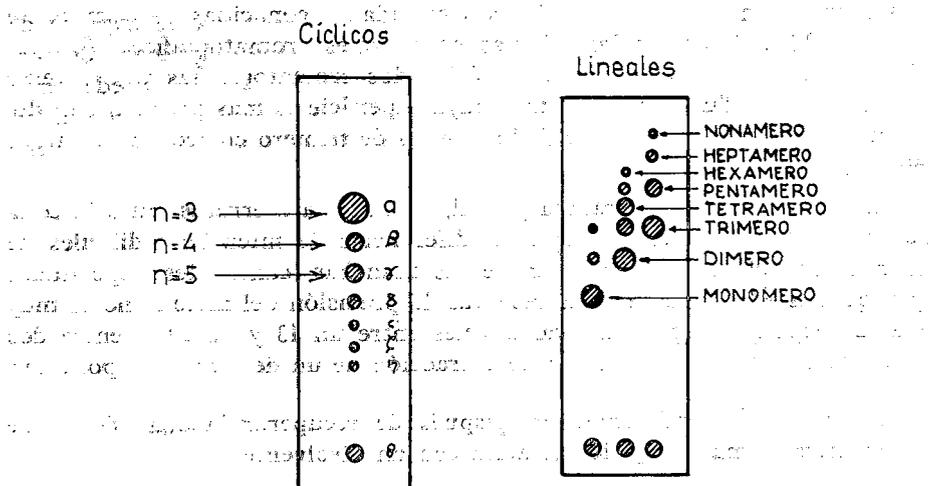
Este método es más preciso y seguro (la experiencia muestra una variación del 10 % como máximo entre valoraciones de una misma disolución de extracción).

II.3.2. — Método cualitativo: cromatografía.

Se aplica a las disoluciones de extracción del poliéster.

Se han propuesto técnicas sobre papel Zahn (9), sobre capa fina Peebles (4), Valk (5), Kusch (10), sobre columna de Sephadex Zahn y Kusch (11) o de gel de sílice Peebles (4), Dugal (8), Lang (12) y recientemente en fase gaseosa W. Berger (13).

Peebles (4) ha publicado los cromatogramas obtenidos (figura 5).



Separación cromatográfica según Peebles (2)

Fig. 5

Escogemos la *técnica sobre capa fina* que es fácil de poner a punto y exige medios sencillos. Entre las condiciones descritas en la literatura, las que parecen más eficaces son:

II.3.2.1. — *Para oligómeros cíclicos.*

— Capa fina de gel de sílice fluorescente (por ejemplo la placa ya preparada Merck F.254).

Mezclas disolventes de elución:

- A. Cloroformo-éter, 9-1 (sólo para los cíclicos).
- C. Dioxano-benceno, 1-1 y 1-10 (para los cíclicos y los dioles lineales).

Revelado: lámpara UV (emisión 254 nm).

II.3.2.2. — *Para oligómeros lineales.*

— Capa fina de gel de sílice G.F.

Mezclas disolventes:

- B. Cloroformo-etanol 9-1 para los ésteres de tipo diol.
- D. Etanol-trietilamina-glicol para los ésteres de tipo diácido.

— Capa fina de gel de sílice activada.

Mezclas disolventes:

- B. Cloroformo-etanol 9-1 para los dioles.
- E. n-propanol — NH₃ al 28% — agua 70-25-5. para los ésteres de tipo hidroxiaácido.

Con los R_F publicados por los utilizadores de estas mezclas disolventes se pueden dibujar las separaciones obtenidas (fig. 6). Los disolventes A y B, son los más usuales.

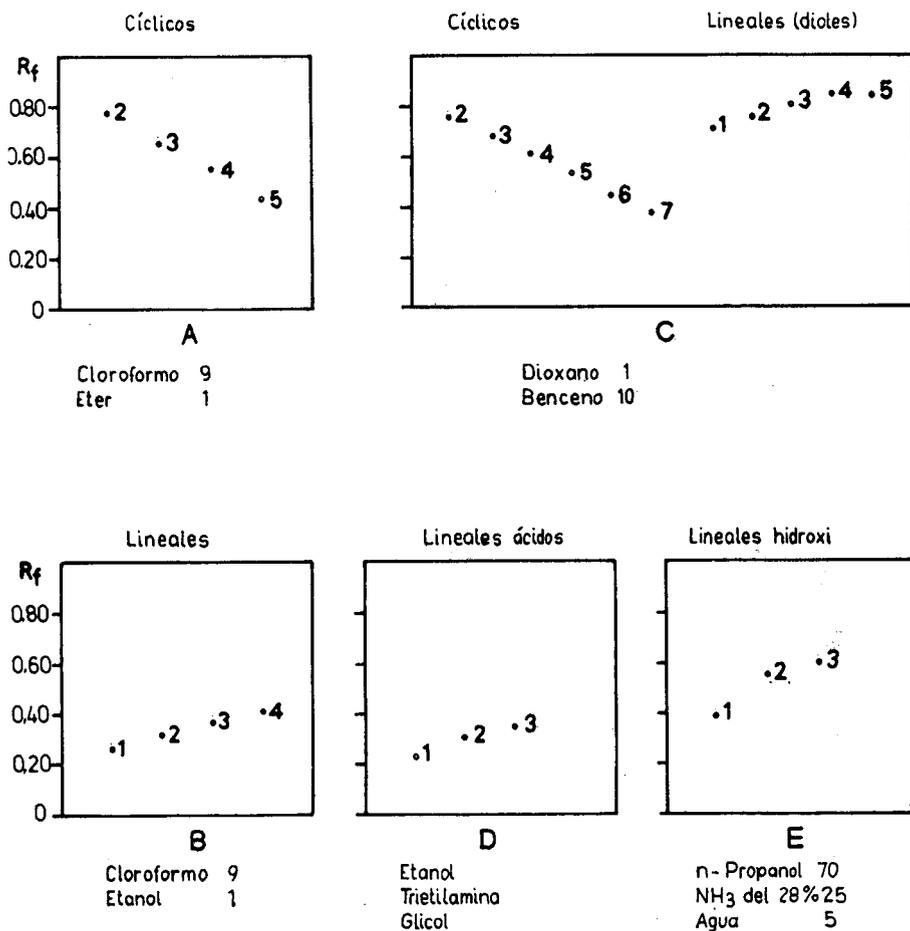


Fig. 6

II.3.3. — Revelado de los cromatogramas

— con luz UV

— en el caso de los oligómeros lineales (menos sensibles al revelado UV) reacción del ácido hidroxámico con los grupos terminales reactivos Randerath (14), Peebles (4), Mori (15).

Disoluciones necesarias:

1. Disolución al 10 % de clorhidrato de hidroxilamina.
2. Disolución de sosa al 20 %.
3. Nitrato férrico (9 H₂O) 40 g en agua destilada (600 ml) y ácido acético (400 ml).
4. Acido clorhídrico concentrado.

Después de la separación cromatográfica y de evaporar el disolvente, la capa fina se pulveriza con una mezcla a partes iguales de las disoluciones 1

y 2. Se calienta a 10-110° C durante 10 minutos, se enfría y se pulveriza con la mezcla 45 ml de la disolución 3 + 6 ml de la disolución 4.

Se obtienen manchas oscuras sobre fondo blanco.

II.3.4. — *Identificación de las manchas.*

La identificación se realiza comparando los emplazamientos revelados en el cromatograma con los oligómetros testigo cromatografiados simultáneamente o con las separaciones descritas en las publicaciones (especialmente los R_F).

III. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE LAS FIBRAS. — Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica ha permitido a diversos investigadores y especialmente SEIDEL (16), VALK (5), HAGEGE (17), KASSENBECK (18) la observación de mayores o menores cantidades de oligómeros en la superficie de las fibras de poliéster según los tratamientos disolventes o térmicos aplicados (figura 7).

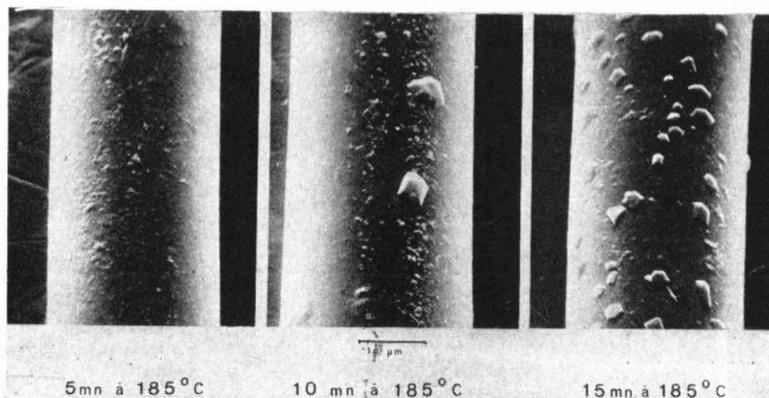


Fig. 7. Influencia de la temperatura.

También permite distinguir las formas cristalinas de los diferentes oligómeros. Estas formas han sido analizadas por Kassenbeck (18).

IV. APLICACIONES PRACTICAS

Los medios de análisis descritos pueden contribuir, por una parte, a adquirir conocimientos generales sobre la composición de los poliésteres y por otra parte, a determinar las razones de ciertos problemas de fabricación.

IV.1. — Composición de los oligómeros

IV.1.1. — *Proporciones*

Puede considerarse que los contenidos de oligómeros totales varían de 1,3 a 2 % según la materia, las proporciones de los oligómeros de superficie son muy pequeñas (del orden de 0,004 a 0,001 %) pero pueden elevarse al 0,1 % o más después de los tratamientos del poliéster.

IV.1.2. — *Distribución*

Lang (12) ha demostrado que la composición de una extracción con dioxano correspondiente al 1,5 % del peso del hilo se distribuye como sigue:

ésteres cíclicos G - T	2	1,0 %
	3	76,9 %
	4	10,4 %
	5	4,8 %
	6	3,8 %
	ésteres lineales	1,0 %
	<hr/>	97,9

Los oligómeros naturalmente presentes en el poliéster y accesibles a la extracción que son de tipo cíclico pueden considerarse representados por la proporción del constituyente mayor, el trímero.

Cuando se encuentran en cantidad más elevada de la normal los lineales son producto de la degradación hidrolítica del polímero.

IV.1.3. — *Formas cristalinas*

Las diversas observaciones efectuadas muestran que, según su tipo, los oligómeros se caracterizan por su distinta forma según se indica.

ésteres cíclicos

- n = 2 prismas exagonales
- n = 3 placas rectangulares columnas exagonales
- n = 4 bastoncillos
- n = 5 agujas cortas y gruesas
- n = 6 agujas largas y delgadas
- n = 7 agujas

ésteres lineales
de tipo diácido

- n = 1 plaquitas
- n = 2 forma laminar
- n = 3 forma laminar
- n = 4 forma esférica
- n = 5 forma granular

IV.1.4. — *Propiedades*

Los oligómeros cíclicos, debido a su constitución, tienen carácter inerte (sin afinidad tintórea, poco solubles). Así, el trímero es insoluble en agua por debajo de 100° C, muy poco soluble por encima de esta temperatura (1 a 5 mg/litro de 100 a 150° C); es más soluble en los disolventes (en percloroetileno 0,5 g/l a 20° C, 6 a 7 g/l a ebullición 121° C. Además, sus formas cristalinas tienen ángulos y aristas vivas, susceptibles de actuar como abrasivos en la superficie de las fibras. De estas propiedades particulares resulta que los oligómeros cíclicos tendrán tendencia a quedar en forma de placas sobre la superficie y a provocar principalmente una modificación de las fricciones interfibras.

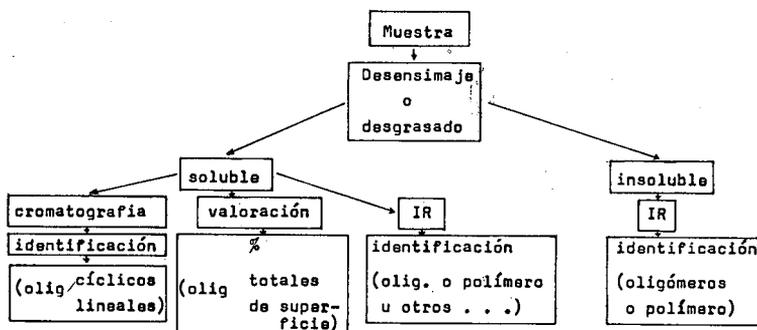
Los lineales son lo contrario: proporciones bajas o muy bajas, formas cristalinas suaves, reactivos debido a los grupos terminales hidróxido y car-

boxilo (solubilidad en agua). Por consiguiente no se quedan en la superficie, pero pasan a los baños sin riesgo de precipitar sobre la fibra y no presentan ningún problema. En definitiva las propiedades de estos componentes mayoritarios que son los oligómeros cíclicos son más desfavorables para el trabajo de la materia y pueden sin duda explicar en muchos casos las dificultades encontradas en la Industria.

IV.2. — Ejemplos de estudios analíticos útiles a la Industria

El laboratorio del ITF se ha encargado de analizar las materias y residuos de las diferentes etapas de fabricación con el fin de ayudar a la Industria a aclarar ciertos problemas y solucionarlos.

El esquema de análisis que conviene aplicar generalmente puede resumirse así:



Esquema 1

IV.2.1. — Problemas en hilatura (polvos y adherencias principalmente)

IV.2.1.1. — Después de una preparación de hilatura de un poliéster teñido, se había observado en el Intersecting residuos en proporción superior a la normal.

Visiblemente, estos residuos contenían ensimajes y colorantes.

Se siguió el esquema de trabajo siguiente:

a) Desensimaje (éter de petróleo).

Se eliminaron un 12 % de materias grasas y colorantes.

b) Examen del residuo desensimado.

— en microscopio óptico: se observaban partículas coloreadas incrustadas de sustancias con facetas incoloras; no se observaban trozos de fibras de poliéster pero sí trazas de otras fibras (lana, algodón) atribuibles sin duda a residuos de otras partidas de hilatura.

— análisis cualitativo.

directamente: por espectrografía infrarroja, el espectro, se identificaba con el trímico cíclico.

después de extracción: por cromatografía, el cromatograma revelaba la presencia del trímico cíclico y restos de colorantes (figura 8).

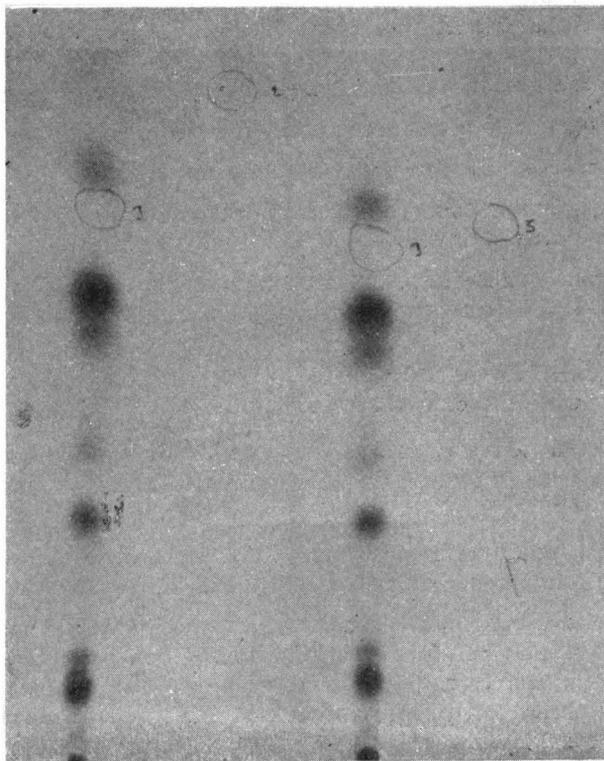


Fig. 8. Columna 1.^a de la izquierda, Extracto en Dioxano (polvo); columna 2.^a, Testigo (Dímero); columna 3.^a, Extracto Dioxano (polvo); columna 4.^a, Testigo (Trímero).

— análisis cuantitativo (valores relacionados respecto al peso del residuo desensimado): se realizó después de extracción del residuo desensimado con disolventes (dioxano o diclorometano) 1 hora a ebullición.

La fracción soluble contiene los oligómeros que se valoran en los siguientes porcentajes:

30 a 40 % mediante el método espectrofotométrico, 47 % mediante el método de pesada.

La fracción insoluble contiene los constituyentes del residuo del desensimado que no son oligómeros. Su peso es del 51 %.

- c) En conclusión, los residuos en Intersecting estarían, alrededor de la mitad, cargados de oligómeros aglutinados con la fracción de colorantes no fijados, de materias grasas que provienen de ensimaje o de otros orígenes, de fibras extrañas, etc. Esta proporción de oligómeros relativamente alta incita a pensar que el motivo del incremento de polvos sería la presencia de estos elementos cercanos al poliéster y en consecuencia, *la estructura del polímero sería en gran parte responsable del problema de fabricación.*

IV.2.1.2. — Estudio de una muestra de *polvos depositados sobre un porta anillos* después de la fabricación de un hilo *no teñido* poliéster-fibrana 66-34.

El residuo examinado contenía visiblemente materias grasas.

El análisis, siguiendo el esquema general, ofreció los siguientes resultados.

- por desensimaje se elimina un 34,2 % de materias grasas.
- el residuo desgrasado observado con microscopio óptico reveló la presencia de trozos de fibras de poliéster al lado del conglomerado.
- después de hacer una extracción con dioxano, se analizó por una parte el extracto seco (los oligómeros), por otra parte el resto insoluble (fibras + ?).
- en espectrografía IR: el extracto seco dio el espectro del trímero cíclico. La parte insoluble dio el espectro del poliéster.
- en cromatografía sobre capa fina con los dos sistemas disolventes especializados se detectó la presencia de oligómeros cíclicos y de oligómeros lineales.

La valoración por espectrofotometría UV de las disoluciones del extracto dio un 3,6 % de trímero cíclico respecto al peso del residuo desensimado.

— Concluyendo, estos polvos aparecen principalmente constituidos por materias grasas y por pequeñas cantidades de poliéster. La proporción de oligómeros en este caso es muy pequeña (algún %). Sin embargo, la presencia de oligómeros lineales, en proporciones más altas que la normal, significaría una *degradación del poliéster*.

En consecuencia, el estado degradado de la materia de poliéster trabajado y el porcentaje alto de productos grasos, y no la presencia de los oligómeros, serían la causa para explicar los residuos en el porta-anillo.

IV.2.1.3. — *Consecuencias de la acción térmica por frotamiento.*

En el proceso de optimización de la hilatura a gran velocidad del poliéster puro, con el sistema de fibras largas empleado por ITF-NORD (19) se ha insertado un anillo anti-balón para guiar el hilo durante el bobinado. Cuando este anillo es metálico se observa particularmente en el comienzo del enrollado, un fuerte calentamiento de la materia por frotamiento sobre este dispositivo. Resulta una neta disminución de la resistencia del hilo. Si el anillo se recubre con teflon este inconveniente queda suprimido.

La sensibilidad de los métodos de análisis se puso a prueba sobre los hilos obtenidos mediante estos dos dispositivos:

— Valoración de los oligómeros de superficie:

0,014 % para hilo/anillo teflon

0,039 % para hilo/anillo metálico.

— Examen de superficie:

- bajo microscopio óptico las fibras «anillo metálico» aparecen deformadas y presentando accidentes: hinchamientos, encogimientos, desgarraduras (fig. 9).

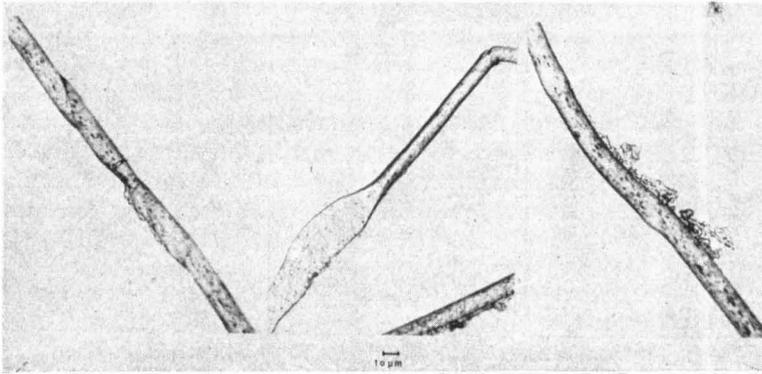


Fig. 9. Poliéster abradido.

— por microscopía electrónica de barrido, las deformaciones son aún más claras (fig. 10).

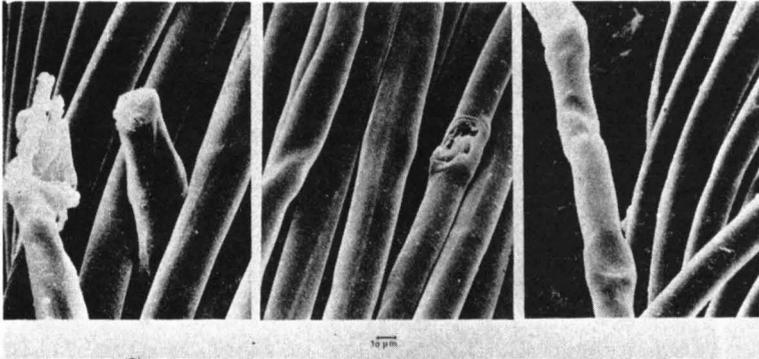


Fig. 10. Poliester abradido.

En conclusión, los resultados del análisis confirman el interés del recubrimiento de teflon y la acción desfavorable del anillo metálico (el triple de oligómeros de superficie y perturbaciones físicas de la superficie).

De esta forma queda demostrado que los métodos de estudio propuestos son aptos para revelar perturbaciones de la estructura del polímero en particular por este efecto térmico.

IV.2.2. — *Problema de la tintura*: pérdida de resistencia de un hilo poliéster-viscosa 67-33.

El objeto del análisis era verificar si las proporciones de oligómeros eran normales o no:

- desensimaje
- extracción de los oligómeros totales y valoración del extracto (los oligómeros)
 - por espectrofotometría en UV de la disolución 0,70 %
 - por peso del extracto seco 0,98 %

- extracción de los oligómeros de superficie y valoración del extracto por espectrofotometría 0,025 %

En conclusión, el contenido en oligómeros globales del poliéster se presenta más bajo de lo normal y la concentración de los oligómeros de superficie es quizás un poco elevada. Estas variaciones, aunque no muy importantes, sugieren que el poliéster ha podido sufrir un tratamiento de acabado especial que ha tenido como efecto el bloqueo de la estructura (haciendo los oligómeros internos menos accesibles a la extracción y a la migración) y conduciendo al defecto señalado.

IV.2.3. — Caso de *hilos industriales* que han sufrido *tratamientos experimentales de ennoblecimiento*.

Se nos han suministrado tres muestras para su comparación:

- 1: hilo industrial testigo
- 2: hilo 1 modificado por un tratamiento después de acabado (mejora al uso.
- 3: hilo 2 tratado con un agente antioligómeros.

El análisis se ha hecho únicamente sobre *oligómeros de superficie* (pues no se disponía más que de pequeñas muestras).

- extracción de oligómeros de superficie.
- valoración de la disolución del extracto mediante espectrofotometría en UV.

- 1 = 0,035 %
- 2 = 0,056 %
- 3 = 0,035 %

— análisis cualitativo por cromatografía en capa fina con los dos sistemas disolventes (A y B) adecuados para los oligómeros cíclicos y los lineales (fig. 11).

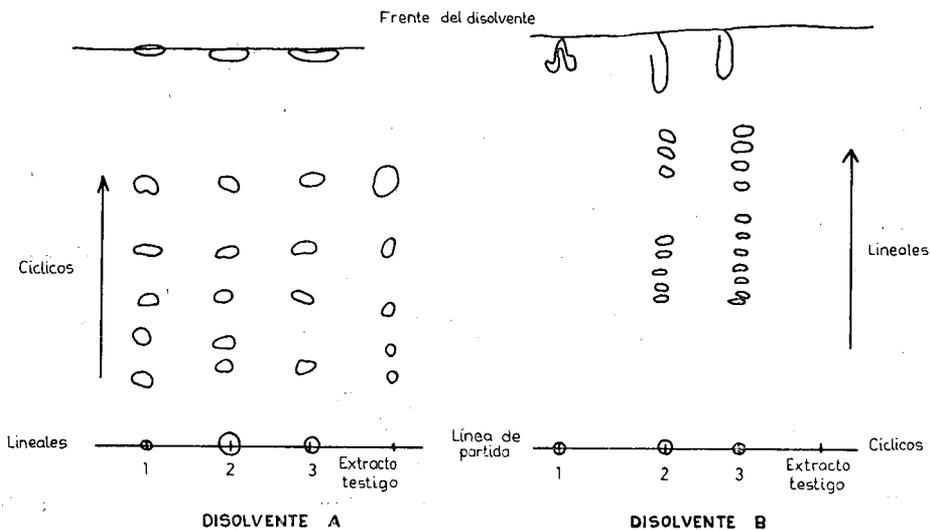


Fig. 11

Conclusiones

En el caso del hilo modificado (referencia 2) el contenido más elevado de oligómeros de superficie y la formación de oligómeros lineales (que no migran en el disolvente A, pero sí en el disolvente B) indican que este tratamiento ha provocado una cierta rotura de cadenas largas de poliéster, de ahí el mayor riesgo de migración de los oligómeros y de las dificultades en el proceso de fabricación.

Mediante el tratamiento antioligómeros (referencia 3), se rebaja el contenido de oligómeros de superficie, lo que indica que este tratamiento ha sido eficaz para reducir la movilidad de los oligómeros del hilo modificado (referencia 2).

V. — CONCLUSION

A través de estos dos casos prácticos y reales, la aplicación de los métodos de análisis propuestos ha ofrecido la ventaja de revelar la posibilidades de los diferentes métodos:

- extracciones selectivas.
- valoraciones por vía gravimétrica, espectrofotométrica o cromatográfica.
- métodos físico-químicos de identificación (cromatografía, espectrografía IR).
- microscopía: óptica y electrónica de barrido para visualización del estado de la superficie de las fibras para *investigar las causas de ciertos problemas de fabricación con miras* a remediarlos o evitarlos. Como demuestra uno de los ejemplos, los oligómeros no son siempre la causa del problema.

Además, las determinaciones cuantitativa y cualitativa de los oligómeros resultan ser un medio suplementario para seguir las variaciones de la estructura del polímero después de ciertos tratamientos y especialmente los térmicos.

De todo ello se deduce el evidente interés para la industria de estas técnicas, la mayor parte de las cuales son de realización sencilla.

AGRADECIMIENTOS

El autor da las gracias a todos los que le han ayudado a realizar este trabajo en el Instituto Textil de Francia.

El autor también da las gracias a J. Cegarra, Director del Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial que le ofreció la posibilidad de pronunciar esta conferencia durante el «Seminario sobre oligómeros del Poliéster» el 9 de mayo de 1978 en Terrassa.

BIBLIOGRAFIA

1. J. DERMINOT, N. ALLARD. — Bull. Scient. ITF, Vol. 5, n.º 19, 1976, 215-29.
2. E. KACZMAREK. — Estudio interlaboratorios ITF, ver referencia (1).
3. I. GOODMAN, B. F. NESBITT. — Polymer, Vol. 1, 1960, 384-96.
4. L. H. PEEBLES, M. W. HUFFMAN, C. T. ABLETT. — J. of Polym. Sc. Part. A. 1, Vol. 7, 1969, 479-96.
5. G. VALK, E. LOERS, P. KUEPPERS. — Mell. Textilber. 51, 1970, 504-8.

6. A. PARISOT. — FIATCC - Munich 1972, Teintex, Octobre 1972, 537. Teinture et Apprêts, 1973, n.° 136, 43-73.
7. P. KUSCH, G. BOHM. — Textil Praxis int., 1972, 485-7.
8. S. DUGAL, H. KRUSSMAN, G. STEIN. — Textil Praxis int. 1973, 345-7.
9. H. ZAHN, KNIKAHE. — Makrom. Chemie, Vol. XXIII, n.° 1, 1957, 31-53.
10. P. KUSCH. — Textil Veredlung, 1973, n.° 3, 149.
11. H. ZAHN, P. KUSCH. — Z. Ger. Textilindustrie 1967, n.° 11, 880.
12. B. LANG, H. MAKART. — Mell. Textilber. Aoû 1975, p. 647-51.
13. W. BERGER, E. TUCEK. — Fasergorschung und Textiltechnik, 1974, 25, n.° 7, 289-93.
14. K. RANDEPATH. — Thinlayer Chromatography 1963, ed. Verlag Chemie Academic Press, p. 203.
15. S. MORI, S. IWASAKI, M. FURUSAWA, T. TAKEUCHI. — J. Chromatogr. 62, 1971, 109-13.
16. B. SEIDEL. — Zeit. Physiko. Chem. Neue Folge 1959, 19, 3-4.
17. J. DERMINOT, R. HAGEGE, J. JACQUEMART. — Bull. Scient. ITF, V. 5, n.° 20, Nov. 1976, 355-74.
18. P. KASSENBECK, H. MARFELS. — Lenzinger Berichte, 1977, folge 43, 1-11.
19. J. EDME. — Industrie Textile, n.° 1045, 1975.