

SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DE LAS FIBRAS ACRÍLICAS. PESO MOLECULAR DE LAS FRACCIONES NO DISUELTAS Y DISUELTAS

J. Gacén*, J. Maillo**, M. Galizia***

0.1. Resumen

Se han determinado los pesos moleculares de las fracciones no disueltas y disueltas en el ensayo de solubilidad diferencial de fibras acrílicas en una mezcla dimetilformamida/agua a diferentes temperaturas. Se ha partido de dos fibras de distinta procedencia de solubilidad diferencial y peso molecular muy diferentes. Se ha observado que hasta cierto valor de la solubilidad diferencial el peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas aumenta al hacerlo también el valor de la solubilidad diferencial.

Palabras clave: fibras acrílicas, solubilidad diferencial, fracciones no disueltas, peso molecular.

0.2. Summary: DIFFERENTIAL SOLUBILITY OF ACRYLIC FIBRES. MOLECULAR WEIGHT OF DISSOLVED AND UNDISSOLVED FRACTIONS

The molecular weights of the dissolved and undissolved fractions were ascertained in the test of differential solubility of acrylic fibres in a dimethylformamide/water mixture at different temperatures. Two fibres of different origins with differential solubilities and very different molecular weights were used. It was observed that up to a given value of differential solubility the molecular weight of the undissolved and dissolved fractions increases proportionally to the value of the differential solubility.

Key words: acrylic fibres, differential solubility, undissolved fractions, molecular weight.

0.3. Résumé: SOLUBILITÉ DIFFÉRENTIELLE DES FIBRES ACRYLIQUES. POIDS MOLÉCULAIRE DES FRACTIONS NON DISSOUTES ET DISSOUTES

Nous avons déterminé les poids moléculaires des fractions non dissoutes et dissoutes dans l'essai de solubilité différentielle des fibres acryliques dans un mélange diméthylformamide/eau à différentes températures. L'étude est partie de deux fibres de provenance différente, de solubilité différentielle et de poids moléculaire très différents. Nous avons observé que, jusqu'à une certaine valeur de la solubilité différentielle, le poids moléculaire des fractions non dissoutes et dissoutes augmente quand la valeur de la solubilité différentielle augmente

Mots clé : Fibras acryliques, solubilité différentielle, fractions non dissoutes, poids moléculaire.

1. INTRODUCCIÓN

La solubilidad diferencial de una fibra se define como el porcentaje de ella disuelto en una determinada mezcla disolvente/no disolvente tras permanecer en contacto con ella a una determinada temperatura durante un tiempo fijado. Se trata de un parámetro de la estructura fina de las fibras muy sensible y útil para detectar diferencias en sustratos objeto de comparación, consecuencia de diferencias de comportamiento en el procesado textil (tintura, por ej.) o al uso (estabilidad dimensional o de forma).

Este ensayo físico-químico fue desarrollado por Gacén, Maillo y Baixauli primero para fibras de poliéster^{1,2)} y después para fibras acrílicas^{3,4)} y de poliamida⁵⁾. En el caso de las fibras de poliéster se hizo uso de mezclas fenol/tetracloroetano (disolvente/no disolvente).

Cuando se trata de fibras acrílicas se recurre a mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H₂O) y a mezclas fenol/isopropanol para las fibras de poliamida, actuando el agua y el isopropanol como no-disolventes.

La solubilidad diferencial de las fibras acrílicas en mezclas (DMF/H₂O) es esencialmente sensible al grado de relajación (encogimiento) que experimentan estas fibras en la planta de producción para estabilizarlas dimensionalmente⁶⁾.

* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén, Catedrático de Universidad jubilado.

** Dra. Ing. Josefina Maillo Garrido, Catedrática de Universidad. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.).

*** Marta Galizia, Ing. Industrial.

Por su parte las fibras acrílicas relax (no encogibles) y retráctil /encogibles), componentes de los hilos de alta voluminosidad (high bulk, HB), se comportan de modo muy diferente al ensayo de solubilidad diferencial⁷⁾.

La solubilidad diferencial de una fibra acrílica en una determinada mezcla (DMF/H₂O) aumenta gradualmente con la temperatura del ensayo^{3,4)}. Del mismo modo que se hizo con las fibras de poliéster¹⁾ y de poliamida⁵⁾, se ha creído interesante estudiar las fracciones no disueltas para un mayor conocimiento del ensayo de solubilidad diferencial y de la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo. Para ello se ha procedido a determinar el peso molecular de las fracciones no disueltas e, indirectamente, el de las fracciones disueltas.

Dado que las fibras acrílicas de diferente procedencia pero del mismo tipo pueden tener pesos moleculares muy diferentes, se ha partido de dos sustratos que corresponden a los de mayor y menor peso molecular de los ocho caracterizados en un estudio anterior⁸⁾.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

-Peinado de fibra acrílica (comonomero acetato de vinilo) (sustrato A)

-Cable de fibra acrílica (comonomero acetato de vinilo) (sustrato B).

2.2. Caracterización

2.2.1. Ensayo de solubilidad diferencial

El método experimental se ha descrito con detalle en un trabajo anterior³⁾. Para el estudio de las fracciones no disueltas se ha preparado una cantidad suficiente de material no disuelto, tras aplicar el ensayo en una mezcla 95/5 (DMF/H₂O) variando la temperatura. El secado de las fracciones no disueltas se realizó a temperatura ambiente.

2.2.2. Peso molecular

De los sustratos A y B originales se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones utilizando DMF como disolvente. Las concentraciones fueron 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 g/l. Se usó un viscosímetro Ubelhode ST-75 y los tiempos de vertido se midieron a 25°C, previa ambientación en un baño termostático. A partir del tiempo de vertido del disolvente y de las disoluciones correspondientes se calcularon las viscosidades relativa, específica y reducida, según las siguientes expresiones:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{viscosidad relativa}$$

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{viscosidad específica}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad \text{viscosidad reducida}$$

donde t_0 y t corresponden a los tiempos de vertido del disolvente y de cada disolución.

Las mencionadas viscosidades están relacionadas con la viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, (η), a través de la expresión:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red} = (\eta) + \kappa_1 (\eta)^2 c \quad (\text{Huggins})$$

Esta relación permite conocer el valor de κ_1 y, por ello, calcular la viscosidad intrínseca a partir de una única disolución de polímero.

Conocida la velocidad intrínseca, el peso molecular fue determinado según la ecuación de Cleland y Stockmayer⁹⁾ para el poliácridonitrilo homopolímero.

$$(\eta) = 2,33 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0,75}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 contiene los datos correspondientes a las concentraciones y viscosidades relativas de las diferentes soluciones. También contiene el valor de la constante κ_1 , la viscosidad y el peso molecular de los sustratos A y B.

En esta Tabla 1 puede apreciarse que los sustratos A y B poseen un peso molecular medio muy diferente. Como ya se ha indicado en la introducción, estos sustratos corresponden a los de peso molecular más alto y más bajo de ocho fibras acrílicas caracterizadas en un estudio anterior⁸⁾. Puede observarse que también difieren en el valor de la constante κ_1 .

Ello no debe extrañar puesto que corresponden a copolímeros del acrilonitrilo de composición química lógicamente diferente, dada su diferente procedencia. La diversidad de valores de esta constante fue puesta de manifiesto en el estudio mencionado⁸⁾. Ello no sucedería si en lugar de fibras de copolímeros diferentes se tratase de fibras de homopolímeros, como suele ser en el caso de las fibras de poliamida 6 ó 6.6 y poliéster.

Conocido el valor de κ_1 de cada sustrato, ha sido posible calcular la viscosidad intrínseca y, por tanto, el peso molecular de las diferentes fracciones no disueltas en el ensayo de solubilidad diferencial.

TABLA 1
 Viscosimetría y peso molecular de los sustratos referenciados

Sustrato	Concentración (g/100 ml)	Viscosidad relativa	κ_1	Viscosidad Intrínseca (dl/g)	Peso molecular (Mw) (kg/mol)
A	0,1980	1,316	0,343	1,452	114,68
	0,3690	1,698			
	0,5940	2,102			
	0,7920	2,584			
	0,9897	3,170			
B	0,1990	1,210	0,541	0,952	65,32
	0,3980	1,455			
	0,5960	1,735			
	0,7950	2,076			
	0,9940	2,428			

La Tabla 2 contiene los valores de la solubilidad diferencial de los sustratos A y B en una mezcla 95/5 (DMF/H₂O) a diferentes temperaturas. En la Fig. 1 se han representado los correspondientes valores en función de la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. En ella se puede apreciar la mucha mayor solubilidad del sustrato B para una determinada temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. En la representación gráfica se observa también una relación lineal entre la solubilidad diferencial y la temperatura del ensayo, con coeficientes de correlación de 0.98 en ambos casos. La mayor solubilidad del sustrato B puede cuantificarse con un solo valor haciendo uso de la temperatura de media solubilidad ($T_{1/2}$). Esta corresponde a la temperatura a la que teóricamente se disolvería el 50% del sustrato. Cuanto menor es $T_{1/2}$ mayor es la solubilidad de una fibra. Los valores de $T_{1/2}$ para los sustratos A y B son 25,0 y 35,2 °C, respectivamente.

El peso molecular de las fracciones no disueltas en el ensayo de solubilidad se ha calculado preparando una disolución de 0,5 g/l, de la cual se ha determinado la viscosidad específica y la viscosidad reducida. Puesto que se conoce la constante κ_1 de los sustratos A y B, se ha podido calcular la viscosidad intrínseca y, a partir de ésta, \bar{M}_w , aplicando la ecuación Cleland y Stockmayer.

El peso molecular de las fracciones disueltas se ha calculado indirectamente partiendo de la expresión:

$$M_w = \sum_i \frac{m_i}{m} M_i$$

en donde m^i es la masa de la fracción i de peso molecular M^i . Para ello se han considerado "monodispersas" las fracciones residual y disuelta en cada ensayo de solubilidad diferencial.

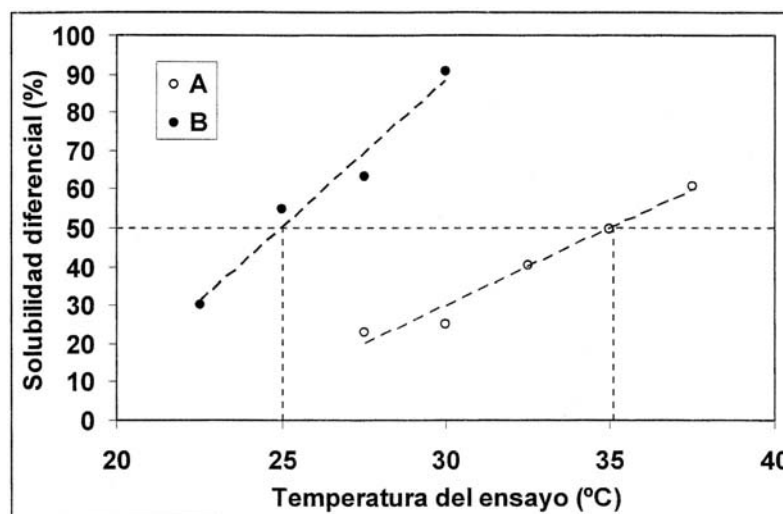


FIGURA 1: Solubilidad diferencial de los sustratos A y B en función de la temperatura de ensayo.

TABLA 2
 Solubilidad diferencial (%) de los sustratos referenciados. Mezcla 95/5 (DMF/H₂O)

Sustrato	Temperatura del ensayo (°C)							T ½ s
	22,5	25	27,5	30	32,5	35	37,5	
A	--	--	22,9	25,2	40,1	49,5	60,6	25,0
B	30,0	54,8	63,0	90,5	--	--	--	35,2

Las Tablas 3 y 4 contienen datos sobre:
 -el porcentaje de material disuelto y no disuelto en cada ensayo de solubilidad diferencial,
 -el peso molecular medio en peso de la fracción de los sustratos A y B no disueltos,
 -el peso molecular medio en peso de la fracción de las fibras A o B disueltas en cada ensayo.

De los valores de la Tabla 3, se deduce que el peso molecular de la fracción no disuelta del sustrato A en el ensayo realizado a 27,5 °C es bastante superior al del sustrato original, lo que significa que el peso molecular de la fracción disuelta es mucho menor que el del sustrato original. Por otra parte, los pesos moleculares de las fracciones no disueltas a las temperaturas de 32,5 y 37,5 °C son bastante similares al de la fracción no disuelta a 27,5 °C. También se observa

que el peso molecular de la fracción no disuelta a 37,5 °C es bastante mayor que el de las fracciones no disueltas a temperaturas más bajas.

La Tabla 4 muestra que la evolución del peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas del sustrato B en función de la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial es bastante similar a la señalada para el sustrato A. Concretamente, el peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas a 25 y 27,5°C son similares.

A modo de resumen parece deducirse que en el ensayo de solubilidad diferencial a 27,5°C (sustrato A) o a 22,5°C (sustrato B) se produce cierto fraccionamiento del polímero, lo cual no tiene lugar en los ensayos de solubilidad diferencial a temperaturas superiores.

TABLA 3
 Pesos moleculares del sustrato inicial y de las fracciones no disueltas y disueltas. Sustrato A

Temperatura del ensayo (°C)	Solubilidad diferencial (%)	Material no disuelto (%)	Mw Fracción no disuelta (kg/mol)	Mw Fracción disuelta (kg/mol)
Original	--	100,0	114,35	
27,5	22,9	77,1	121,64	89,81
30,0	25,2	74,8	112,67	119,34
32,5	40,1	59,9	120,47	105,21
35,0	49,5	50,5	118,88	109,73
37,5	60,6	39,4	126,36	106,54

TABLA 4
 Pesos moleculares del sustrato inicial y de las fracciones no disueltas y disueltas. Sustrato B

Temperatura del ensayo (°C)	Solubilidad diferencial (%)	Material no disuelto (%)	Mw Fracción no disuelta (kg/mol)	Mw Fracción disuelta (kg/mol)
Original	--	100,0	65,14	
22,5	30,0	70,0	76,5	38,63
25,0	54,8	45,2	80,8	52,22
27,5	63,0	37,0	81,0	55,8
30,0	90,5	9,5	--	--

4. CONCLUSIONES

4.1. La solubilidad diferencial de las fibras acrílicas A y B estudiadas aumenta gradual y linealmente al aumentar la temperatura del ensayo en una mezcla 95/5 (DMF/H₂O).

4.2. La solubilidad diferencial del sustrato B es mucho mayor que la del sustrato A. Concretamente sus temperaturas de media solubilidad son 25 y 35,2 °C, respectivamente.

4.3. El peso molecular de la fracción no disuelta en el ensayo de solubilidad a la menor temperatura es bastante mayor que los sustratos A o B originales.

4.4. Por el contrario, el peso molecular de las correspondientes fracciones disueltas es mucho menor que la de los sustratos A o B originales.

4.5. El peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas al aumentar la temperatura del ensayo no parecen variar al aumentar la solubilidad diferencial por encima del 23% (sustrato A) o del 30% (sustrato B).

5. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli; *Melliand Textilberichte*, 187, Febrero (1980).
2. J. Gacén, J. Maillo; *J. Textile Institute*, 86, 527 (1995).
3. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli, *The Indian Textile*, 75, J. November (1984).
4. J. Gacén, J. Maillo, J.J. Baixauli; *The Indian Textil J.*, 81 January (1985.)
5. J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo, A. Naik y M. Tzvetkova, 3rd AUTEX Conference, Gdansk (Polonia), Actas Junio (2003).
6. J. Gacén, J. Maillo, M. Pepió y J.J. Baixauli; *J.Soc.Dyers and Colourists*, **101**, 325, October (1985).
7. J. Maillo, J. Gacén y J. Barón, *Chemiefasern/Textilindustrie*. **39/91**, 398 (1989).
8. J. Gacén, J. Maillo y M. Galizia, *Tintoria*, 30, Mayo (1999).
9. R.L. Cleland y W.H. Stockmayer; *J. Polymer Science*, **17**, 473 (1995).