

La sorción de iodo como método de control de la modificación de la estructura de las fibras de poliéster

J. Gacén, J. Maillo, J. Bordas

Cátedra de Polímeros Textiles y Fibras Químicas
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa.

Universidad Politécnica de Barcelona

RESUMEN

A través de la sorción de iodo, se estudia la variación del volumen libre de las fibras de poliéster sometidas a tratamientos térmicos con calor seco o a tratamientos térmicos en presencia de agua y/o disolventes de uso frecuente en la industria textil o en los laboratorios de control. De la curva de sorción de iodo en función de la temperatura de termofijado, se deduce que la sorción a 65°C permite detectar diferencias estructurales ocasionadas por variaciones de la temperatura de termofijado de los artículos de lana poliéster y que la sensibilidad del procedimiento puede no ser suficiente para detectar el mismo tipo de diferencias en los artículos fibra celulósica-poliéster. Por otra parte, de la curva correspondiente se deduce que la sorción de iodo a 50°C puede utilizarse como método de control de las variaciones de la estructura y, consecuentemente, del comportamiento tintóreo que puede presentarse en la operación de texturación.

Se ha estudiado también el efecto producido en la estructura de la fibra por los tratamientos de tinción con y sin transportador, así como los ocasionados por disolventes como el percloroetileno, dioxano y cloruro de metileno. El percloroetileno actúa fijando la estructura de la fibra de modo similar a los transportadores utilizados. Por su parte, los tratamientos con dioxano y cloruro de metileno producen un aumento de la proporción de materia de bajo orden.

RESUME

La sorption d'iode permet d'étudier la variation du volume libre des fibres de polyester soumises à des traitements thermiques en chaleur sèche ou à des traitements thermiques en présence de l'eau et/ou de solvants d'usage fréquent dans l'industrie textile ou les laboratoires de contrôle. De la courbe de sorption d'iode en fonction de la température de thermofixage, on déduit que la sorption à 65°C permet de détecter des différences de structure provoquées par des variations de la température de thermofixage des articles laine/polyester; cependant, la sensibilité de la méthode n'est peut-être pas suffisante pour détecter ce même type de différences dans les articles fibres cellulósiques/polyester. D'autre part, il est possible d'utiliser la sorption d'iode à 50°C comme méthode de contrôle des variations de la structure et, par

conséquent, du comportement tinctorial des articles ayant supporté l'opération de texturation.

L'étude a en outre porté sur l'effet produit dans la structure de la fibre par les traitements de teinture avec et sans véhiculeur, ou par les traitements mettant en oeuvre des solvants tels que le perchloréthylène, le dioxane et le chlorure de méthylène. Le perchloréthylène, agit en fixant la structure de la fibre comme le font les véhiculeurs utilisés. D'autre part, les traitements avec dioxane et chlorure de méthylène produisent un accroissement du taux de matière à ordre cristalin faible.

SUMMARY

The iodine sorption allows to study the variation of the free volume of polyester fibres submitted to dry heat treatments or to that treatments in the presence of water and/or solvents that are frequently used in the textile industry or control laboratories. From the iodine sorption curve as a function of the thermofixation temperature, it is inferred that the sorption at 65°C allows to detect structure differences induced by variations of the thermofixation temperatures of the wool/polyester articles; nevertheless, the sensitivity of the method is perhaps not sufficient to detect this same type of differences in the cellulosic-polyester articles. On the other hand, it is possible to use the iodine sorption at 50°C as a control method of the variation of the structure and, consequently of the dyeing behaviour of articles having undergone the texturizing operation.

Besides the study has related the produced effect in the fibre structure by dyeing treatments with and without carrier, or by treatments using solvents as perchlorethylene, dioxane, and methylene chloride. The perchlorethylene sets the fibre structure as well as the carriers that were used. On the other hand, treatments with dioxane and methylene chloride product an increasing of rate of weak crystalline order.

1. INTRODUCCION

En un trabajo previo (1) los autores han estudiado el volumen libre, a través de la sorción de yodo a diferentes temperaturas, de sustratos de poliéster destinados a diversos usos finales y formados por muestras procedentes de diferentes productoras. La curva de sorción de yodo a diferentes temperaturas se ha mostrado muy útil para distinguir entre los poliésteres standard y substandard de afinidades tintóreas diferentes, y para detectar la existencia de diferencias estructurales importantes entre flocas del mismo tipo y entre hilos de filamento continuo de las mismas características, suministrados unas y otros por diferentes productoras.

El propósito de este segundo trabajo consiste fundamentalmente en estudiar o poner de manifiesto, a través del ensayo de sorción de yodo a diferentes temperaturas, las variaciones que se producen en el volumen libre o en la estructura fina de las fibras de poliéster, cuando estas han sido sometidas a tratamientos propios de la industria textil, como posibles causas del diferente comportamiento tintóreo de los sustratos correspondientes. Los tratamientos aplicados pueden agruparse del siguiente modo: 1) tratamientos térmicos con calor seco, 2) tratamientos, hidrotérmicos o no, frecuentes en la industria textil o en los laboratorios de control.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Como materia prima se ha utilizado:

- Hilo de poliéster de fibra cortada a longitudes de corte propias de la industria lanera, muestra 1.
- Hilo de poliéster de filamento continuo (1/150/32) texturado a diferentes temperaturas, muestra 2.
- 6 hilos de poliéster de filamento continuo (1/150/32) de diferentes productoras texturados en las mismas condiciones, muestras, 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

2.2. Productos químicos y disoluciones

Se han descrito en (1).

2.3. Aparatos

El equipo necesario para determinar la sorción de iodo se indica detalladamente en (1).

2.4. Técnica experimental

Excepto en algunos detalles, el modo operatorio para determinar la sorción de iodo se basa fundamentalmente en la técnica propuesta por Lacko y Galansky (2). Una descripción completa del procedimiento puede hallarse en (1).

3: RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Influencia de los tratamientos con calor seco sobre la sorción de iodo

La muestra num. 1 de poliéster lanero ha sido tratada térmicamente sin tensión y durante 45 segundos a temperaturas comprendidas entre 100 y 230°C.

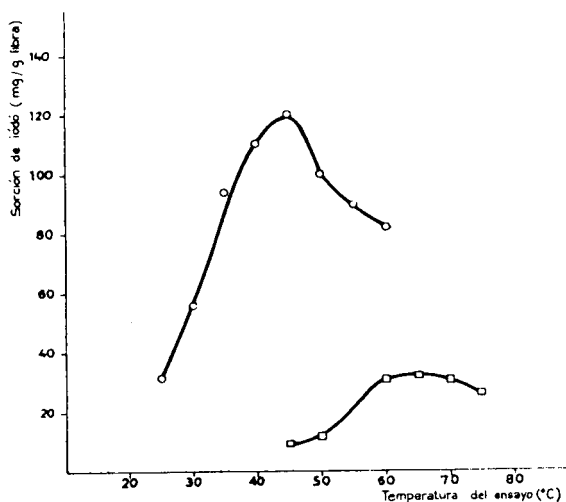


Fig. 1. Sorción de iodo del poliéster en función de la temperatura del ensayo

- Poliéster no termoficado
- Poliéster termoficado a 230 °C

En la Figura 1 se han representado gráficamente las sorciones de iodo de la muestra original y de la muestra tratada a 230°C en función de la temperatura del ensayo de sorción. Estas curvas se han determinado para orientar la elección de una temperatura común a la cual realizar los ensayos de sorción de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. En la figura se observa, como ya se indicó en el trabajo anterior (1), que los tratamientos térmicos suficientemente intensos producen una disminución de la sorción en el máximo y el desplazamiento de este máximo hacia temperaturas más elevadas. El examen de las curvas mencionadas ha recomendado realizar los ensayos de sorción a 45, 55 y 65°C. En principio, la sorción a 45°C presentará la ventaja de que en cualquier caso corresponderá al tramo ascendente de la curva de sorción y la desventaja de que la sorción de las muestras tratadas a temperaturas altas será lógicamente baja. Por otra parte, la medida de la sorción a 55 y 65°C proporcionará valores superiores en las muestras tratadas a altas temperaturas pero presentará el inconveniente de una menor sorción a las temperaturas bajas de tratamiento, ya que las temperaturas de 55 y 65°C se encontrarán en el tramo descendente de la curva de sorción, con la desventaja de que los índices de sorción a estas temperaturas de las muestras que han experimentado un tratamiento térmico suave no representaran una medida del volumen libre de la muestra, ya que, como se indica en (1), la disminución de la sorción en el tramo descendente parece ser debida a una acción conjunta del fenol y de la temperatura que conduce a un aumento de la cristalinidad.

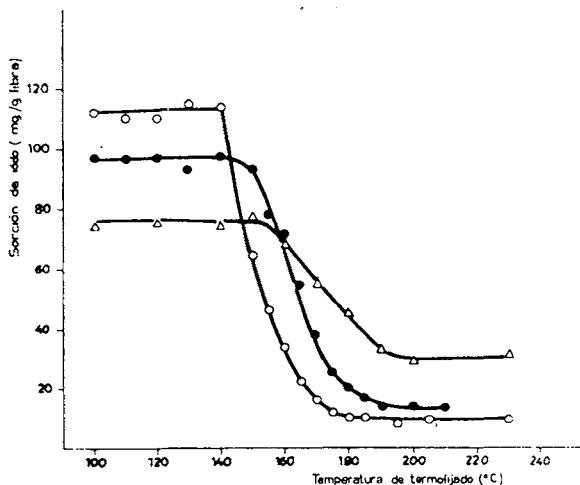


Fig. 2. Sorción de iodo del poliéster a diferentes temperaturas en función de la temperatura de termofijado

○ 45 °C ● 55 °C ▲ 65 °C

En la figura 2 se ha representado la sorción de iodo a las temperaturas de 45, 55 y 65°C por las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. El examen de esta figura permite indicar que:

- 1) Independientemente de la temperatura del ensayo de sorción, en la zona de bajas temperaturas de fijado existe un intervalo de temperaturas en el que la sorción de iodo no experimenta ninguna variación. Ello debe ser

interpretado en el sentido de que el tiempo es insuficiente para que se produzca un fijado de la estructura de la fibra.

- 2) La sorción de yodo en estas zonas disminuye al aumentar la temperatura del ensayo de sorción, lo cual indica que las temperaturas de 55 y 65°C están situadas en el tramo descendente de la curva de sorción.
- 3) Existe un intervalo de temperaturas para el cual la sorción de yodo disminuye notablemente a medida que aumenta la temperatura de fijado. Por otra parte, la disminución de la sorción en función de la temperatura es tanto más brusca cuanto menor es la temperatura de realización del ensayo.
- 4) En la zona de altas temperaturas de fijado existe un intervalo de temperaturas en el que la sorción de yodo no varía aunque aumente la temperatura del tratamiento térmico. La temperatura a partir de la cual permanece constante la sorción de yodo es tanto más alta cuanto mayor es la temperatura del ensayo. A 45°C puede estimarse en 175-180°C, a 55°C en 190°C y a 65°C en 190-200°C. Es lógico que así suceda ya que la capacidad hinchante de la solución de fenol utilizada en el ensayo de sorción aumenta con la temperatura del ensayo.
- 5) La evolución de la sorción de yodo en función de la temperatura de fijado no está de acuerdo con lo indicado por Galil (3), quien dice que la sorción de yodo disminuye hasta 180-200°C para aumentar después con la temperatura.
- 6) La realización del ensayo de sorción a la temperatura de 65°C aumenta la sensibilidad del procedimiento en el campo de las temperaturas superiores de fijado, en tanto que a 45°C parece que se mejora la sensibilidad en el campo de las temperaturas inferiores.
- 7) Teniendo en cuenta que el fijado de los artículos lana-poliéster suele realizarse a 180°C, la determinación de la sorción a 65°C permite detectar diferencias de estructura ocasionadas por variaciones de la temperatura de fijado y que pueden conducir a irregularidades tintóreas.

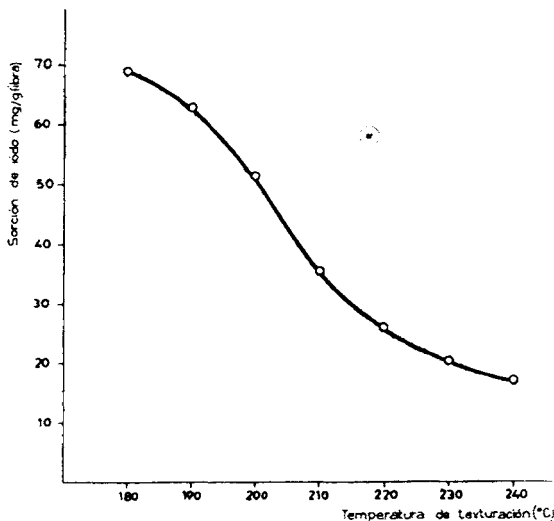


Fig. 3. Sorción de yodo (50 °C) del poliéster en función de la temperatura de texturación

- 8) Como quiera que los artículos algodón-poliéster se suelen fijar a 200°C, el ensayo de sorción de iodo en las condiciones en que se ha realizado carece de sensibilidad para detectar diferencias de estructura ocasionadas por variación de las condiciones de fijado. Por otra parte, pensamos que la sensibilidad podría mejorarse aumentando la concentración de la solución de fenol utilizada en el ensayo de sorción.

La figura 3 muestra la evolución de la sorción de iodo a 50°C en función de la temperatura de texturación. La materia empleada corresponde a un hilo de multifilamentos texturado industrialmente a diferentes temperaturas. Como puede observarse, la sorción de iodo puede utilizarse como método de control de las variaciones estructurales producidas por la operación de texturación, las cuales pueden conducir a irregularidades en los artículos posteriormente teñidos. La sensibilidad del procedimiento en un intervalo de temperaturas más amplio que el correspondiente a un termofijado en rame en las condiciones mencionadas debe atribuirse a que:

- 1) La texturación se realiza sobre materia no fijada.
- 2) El tiempo de texturación es muy bajo, por lo que el fijado de la estructura producido a una temperatura determinada es muy inferior al que resultaría de la aplicación de un tratamiento en rame a la misma temperatura y en las condiciones mencionadas.

La figura 4 contiene los tramos ascendentes de las curvas de sorción de seis hilos de filamento continuo texturados del mismo título y del mismo número de filamentos, muestras 3, 4, 5, 6, 7 y 8, pudiéndose observar que la

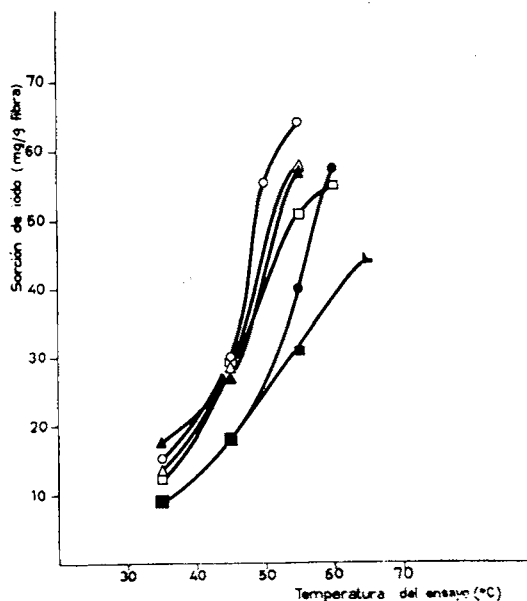


Fig. 4. Curvas de sorción de iodo de varios hilos de poliéster procedentes de diversas productoras y texturados en las mismas condiciones
 ○ ● ▲ ▲ □ ■ muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente

cantidad y distribución del volumen libre puede ser muy diferente y, consecuentemente, conducir a comportamientos tintóreos y a propiedades mecánicas diferentes.

3.2. Influencia de los tratamientos hidrotérmicos y con disolventes sobre la sorción de yodo

La muestra 1 fue sometida a tratamientos de tintura en ausencia de colorante, a tratamientos de desmontado después de haber experimentado una tintura sin colorante, y a tratamientos con diversos disolventes orgánicos.

3.2.1. Tratamientos de tintura

3.2.1.1. Tintura sin colorante a 100°C, con o sin transportador

La muestra se sometió a un pre-lavado, a una tintura en un baño que carecía de colorante y a un lavado reductor en las condiciones que se indican:

Pre-lavado

Carbonato sódico (g/l)	2
Lissapol ND (g/l)	1
Relación de baño	1/40

Tintura

La materia se introdujo en un baño previamente calentado a 60°C, se subió la temperatura hasta la ebullición en 20 min. y se mantuvo ésta durante 1 hora.

La receta del baño era:

Matexil LA-OPE (Transportador) (g/l)	6'5
Irgasol PL (dispersante) (g/l)	2
pH	5-6'5
Relación de baño	1/15

En el tratamiento en ausencia de transportador el baño no contenía Matexil LA-OPE.

Lavado reductor

Hidróxido sódico, 36°Bé (ml/l)	2
Hidrosulfito sódico (g/l)	2
Ekalina FS (g/l)	2
Tiempo (min)	15
Relación de baño	1/40

3.2.1.2. Tintura sin colorante a 130°C (sin transportador)

El prelavado y el lavado reductor se efectuó como se indicado en 3.2.1.1.

El tratamiento de tintura en ausencia de colorante se efectuó del siguiente modo:

La materia se introdujo en un baño previamente calentado a 60°C, a continuación se subió la temperatura a 130°C en 30 min. y se mantuvo durante 1 hora. Pasado este tiempo se enfrió rápidamente a 90°C, se retiró la materia, y ésta se lavó con agua destilada, se centrifugó y se secó al aire. El baño contenía 2 g/l de Irgasol PL, el pH era 5-6'5 y la relación de baño 1/15.

3.2.2. Tratamientos de desmontado

3.2.2.1. Desmontado a 100°C con transportador

Una parte de la materia tratada a 100°C en ausencia de colorante y en presencia de transportador se sometió al siguiente tratamiento de desmontado.

Hidróxido sódico, 36°Bé, (ml/l)	2'5
Hidrosulfito sódico (g/l)	2
Dilatina PA (transportador) (ml/l)	2'5
Relación de baño	1/40

La materia se introdujo a 60°C y en 20 min. se calentó a ebullición manteniéndose esta temperatura a lo largo de 1 hora. A continuación se retiró la materia del baño caliente y se lavó con agua destilada. Finalmente, la muestra se trató durante 20 min. con una solución de 10 g/l de Liógeno DFT a 100°C, se lavó con agua, se centrifugó y se dejó secar al aire.

3.2.2.2. Desmontado a 130°C sin transportador

Una parte de la materia tratada a 130°C en ausencia de colorante y de transportador fue sometida al siguiente tratamiento de desmontado.

Hidróxido sódico, 36°Bé, (ml/l)	2'5
Hidrosulfito sódico (g/l)	2
Irgasol PL (g/l)	2
Relación de baño	1/40

La materia se introdujo en el baño previamente calentado a 60°C y en 30 min. se subió a 130°C, después de mantener esta temperatura durante 30 min., el baño se enfrió a 90°C, se retiró la muestra y se lavó con agua destilada. A continuación la muestra se trató a 100°C durante 20 min con una solución de 10 g/l de Liógeno DTF. Finalmente se lavó con agua, se centrifugó y se secó al aire.

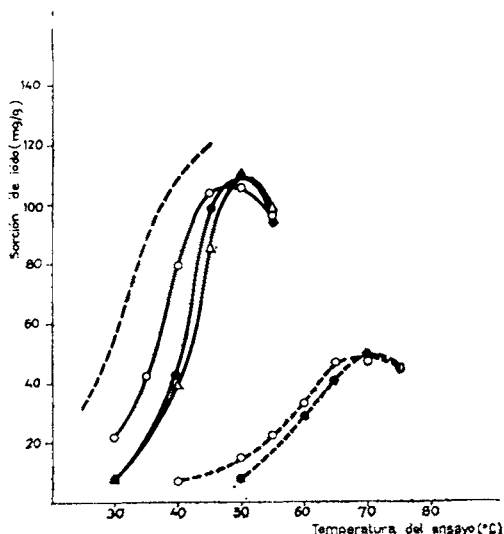


Fig. 5. Curvas de sorción de yodo del poliéster a diferentes tratamientos. Línea continua: ○ ● Δ, curvas 2, 3 y 4 respectivamente. Línea discontinua: — — — ○ ●, curvas 1, 5 y 6 respectivamente

En la Figura 5 se han representado las curvas de sorción de iodo a diferentes temperaturas de:

- La materia original (tramo ascendente) (curva 1).
- La materia original sometida a un tratamiento de tintura sin colorante a 100°C, en ausencia (curva 2) o en presencia (curva 3) de un transportador.
- La materia correspondiente a la curva 3 y sometida posteriormente a un tratamiento de desmontado a 100°C con transportador (curva 4).
- La materia original sometida a un tratamiento de tintura a 130°C en ausencia de transportador (curva 5).
- La materia correspondiente a la curva 5 y sometida posteriormente a un tratamiento de desmontado a 130°C sin transportador (curva 6).

El análisis de las curvas mencionadas permite indicar que:

- 1) El tratamiento a 100°C en ausencia de carrier produce, en todo el intervalo de temperaturas, una variación importante de la sorción de iodo que se manifiesta en una disminución del volumen libre del sustrato, lo cual indica que a lo largo del tratamiento se ha producido un fijado importante de la estructura de la fibra.
- 2) El mismo tratamiento a 100°C en presencia de transportador produce una importante variación adicional de la sorción de iodo a 30 y 40°C, mientras que la sorción en ambos máximos 45-50°C es prácticamente la misma para los dos sustratos. Ello indica que el tratamiento con transportador ha producido un fijado que se manifiesta en la menor sorción a 30 y 40°C pero que no es lo suficientemente intenso para impedir que la estructura de la fibra se abra durante la realización del ensayo de sorción a 45 y 50°C. La comparación de ambas curvas permite deducir cuantitativamente el componente de fijado producido por el transportador y la diferente distribución del volumen libre de los dos sustratos.
- 3) La aplicación de un tratamiento de desmontado con transportador a 100°C no modifica sensiblemente la sorción de iodo a las diferentes temperaturas de la muestra tratada a 100°C en presencia de transportador. Ello implica, lógicamente, que la estructura fina del sustrato apenas se ha modificado y que las propiedades tintóreas de la muestra no han variado.
- 4) Aunque se ha realizado en ausencia de transportador, el tratamiento a 130°C produce una disminución del volumen libre de la muestra mucho mayor que el producido por el tratamiento a 100°C con transportador. Por otra parte, el fuerte desplazamiento del máximo de sorción hacia temperaturas superiores (1) es también un indicio del grado de fijado experimentado por el sustrato.
- 5) La muestra resultante de la aplicación de un tratamiento de desmontado a 130°C sobre la materia tratada a 130°C presenta una ligera disminución de la sorción de iodo a las temperaturas ensayadas.

3.2.3. Tratamientos con disolventes

La muestra 1 fue tratada durante 1 hora con los productos que se indican:

<i>Agente</i>	<i>Temperatura del tratamiento (°C)</i>
Agua	100
Matexil LA-OPE (10 g/l) (transportador)	100
Dilatina BN (10 g/l) (transportador)	100
Percloroetileno	100
Dioxano	100
Cloruro de metileno	40

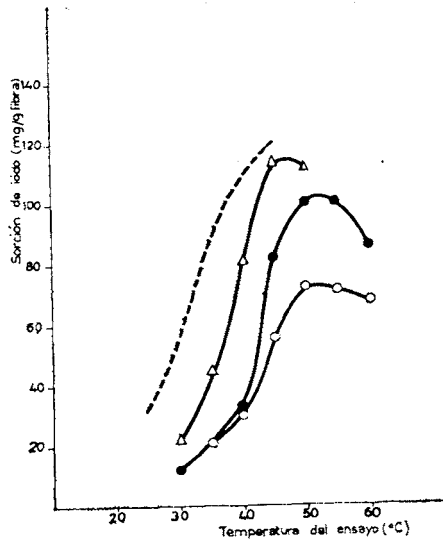


Fig. 6. Curvas de sorción de iodo del poliéster sometido a diferentes tratamientos a 100 °C. Línea discontinua: muestra original. O, Dilatina BN; ●, Material LA-OPE; Δ, Agua

Las correspondientes curvas de sorción de iodo están contenidas en las figuras 6 y 7, las cuales contienen también la curva de sorción (tramo ascendente) de la muestra original con el fin de facilitar la evaluación de la modificación producida por los diferentes tratamientos. Del examen de ambas figuras puede deducirse que:

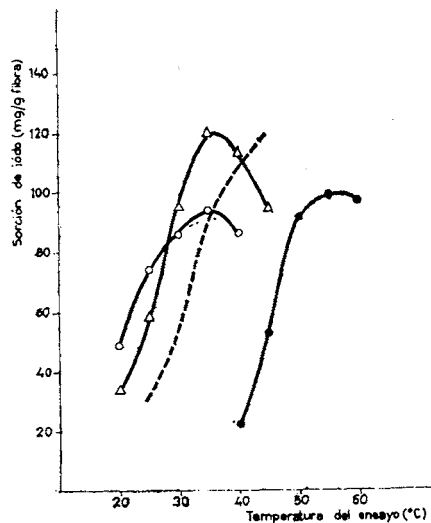


Fig. 7. Curvas de sorción de iodo del poliéster sometido a diferentes tratamientos. Línea discontinua: muestra original. Δ, Cloruro de metilo; O, Dioxeno; ●, Percloruro

- 1) El tratamiento con agua a 100°C produce una modificación de la sorción de iodo o del volumen libre de la fibra muy similar a la que resulta de aplicar un tratamiento de tintura a 100°C en ausencia de transportador.
- 2) Los dos transportadores utilizados modifican la estructura de la fibra de poliéster mucho más que el agua. Hasta 40°C la sorción de iodo por ambos sustratos es la misma, pero a partir de 45°C la muestra tratada con Dilatina se presenta como más fijada según se deduce de su menor sorción de iodo. Comparando la curva de la figura 5 correspondiente a la tintura sin colorante en presencia de transportador (Matexil LA-OPE) con la de la figura 6 que corresponde también a un tratamiento con el mismo tipo de transportador, se observa una menor sorción en esta última. Ello debe atribuirse a que la mayor concentración de transportador, 10 g/l frente a 6'5 g/l, produce un mayor grado de fijado en la estructura de la fibra.
- 3) La sorción de iodo de la muestra tratada con percloroetileno puede considerarse comprendida entre las correspondientes a los tratamientos con los dos transportadores.
- 4) La disminución del volumen libre producida por los transportadores y el percloroetileno puede atribuirse (4) al hecho de que, en las condiciones de realización de los tratamientos, estos productos plastifican la fibra de poliéster mucho más que el agua, con la consiguiente disminución de la temperatura de transición vítrea, de manera que estos tratamientos u otros más suaves producen un gran aumento de la movilidad de los segmentos de la cadena macromolecular localizados en las regiones de menor orden o de ordenación intermedia con la creación de las condiciones adecuadas para que se presente un incremento de la cristalinidad a expensas de estas regiones, lo que, en nuestro caso, se traduciría en una disminución del volumen libre que se refleja en una menor sorción de iodo.
- 5) Por su parte, el cloruro de metileno y el dioxano producen un incremento de la sorción de iodo a bajas temperaturas. Opinamos que ello puede ser debido a que se produce un desorden en la estructura de la fibra, el cual se traduce en un incremento de la proporción de materia de bajo orden. El fenómeno puede ser interesante ya que la sorción de iodo podría predecir la modificación de las propiedades tintóreas de las fibras de poliéster a través de tratamientos con estos o otros productos para poder efectuar la operación de tintura en ausencia de transportador o a temperaturas más bajas.

4. CONCLUSIONES

- 1) La curva que relaciona la sorción de iodo con la temperatura de termofijado está constituida por un tramo lineal, un tramo descendente y un último tramo lineal que se inicia a una temperatura tanto más elevada cuanto mayor es la temperatura a la cual se realiza el ensayo de sorción.
- 2) La determinación de la sorción de iodo a 65°C permite detectar diferencias de estructura producidas por variaciones en la temperatura de fijado de los artículos lana-poliéster. Por otra parte, la sensibilidad del ensayo puede no ser suficiente para detectar las diferencias razonables que se pueden producir en el fijado de los artículos de fibra celulósica-poliéster.
- 3) Como consecuencia de la materia prima utilizada y de la duración del proceso, la sorción de iodo puede utilizarse como método de control de las variaciones estructurales producidas en la operación de texturación.

- 4) La aplicación de un idéntico proceso de texturación a hilos de multifilamentos del mismo título y número de filamento conduce a hilos en los que la proporción y distribución del volumen libre puede ser muy diferente.
- 5) La tintura a 100°C con transportador produce un considerable grado de fijado de la estructura de la fibra de poliéster, como se deduce de la disminución de la sorción de iodo. La tintura a 130°C sin transportador produce un efecto de fijado mucho mayor que el que se deriva de la tintura a 100°C con transportador.
- 6) Los tratamientos con transportadores y con percloroetileno producen una disminución del volumen libre, mientras que los tratamientos con dioxano y cloruro de metileno producen un aumento de la proporción de materia de bajo orden.
- 7) La determinación de la sorción de iodo puede ser útil para predecir la modificación de las propiedades tintóreas del poliéster producida por tratamientos con disolventes impartidos con vistas a facilitar la operación de tintura en el sentido de prescindir del transportador o de teñir a temperaturas más bajas.

BIBLIOGRAFIA

1. Gacén, J.; Maillo, J.; Bordas, J.; I.W.T.O., Comité Technique, Rapport n.º 16, Bale.
2. Lacko, Galansky, M.; *Textilia*, 47-52, Nov. 1972.
3. Galil, F.; *Tex. Res' Journal*, 43, 615-623 (1973).
4. Gacén, J., Canal Arias, J. M., *L'Industrie Textile* n.º 1053. 116-120. Feb. 1976.