

# DESARROLLO DEL ENSAYO DE SORCIÓN DE YODO PARA LAS FIBRAS DE POLILACTIDA

L. Montero<sup>I</sup> y D. Cayuela<sup>II</sup>

## 0.1. Resumen

*El objetivo de este trabajo es la optimización del ensayo físico-químico de la sorción de yodo para la caracterización de la estructura fina de fibras de polilactida (PLA). El estudio se realiza sobre un multifilamento POY texturado mediante el proceso de falsa torsión.*

**Palabras clave:** polilactida, microestructura, sorción de yodo.

## 0.2. Summary: DEVELOPMENT OF THE ESSAY OF SORPTION BY THE FIBRES OF POLYLACTIDE

*The aim of this work is the optimization of the physical-chemical test of iodine sorption to characterize the fine structure of polylactide (PLA) fibres. The study is focused in the study of a polylactide POY multifilament yarn textured through the false twist process.*

**Key words:** polylactide, microstructure, iodine sorption.

## 0.3. Résumé: DÉVELOPPEMENT DE L'ESSAI DE TEMPS CRITIQUE DE DISSOLUTION POUR LES FIBRES DE POLYLACTIDE

*L'objectif de ce travail est l'optimisation de la technique physique-chimique du sorption d'iode pour caractériser la structure fine des fibres de polylactide (PLA). L'étude se réalise sur un multifilament de polylactide POY texturée moyennant le procès de fausse torsion.*

**Mots clés:** polylactide, microstructure, sorption d'iode.

## 1. INTRODUCCIÓN

La polilactida (PLA) es un polímero biodegradable cuyo monómero, el ácido láctico, se obtiene principalmente del almidón del maíz, producto anualmente renovable. El gran interés para introducir este polímero como fibra en el sector textil se debe a la disminución que tendría lugar en el consumo de las fibras procedentes de recursos petroquímicos, lo que se traduciría en un menor consumo de petróleo. Además, en caso de que la producción de petróleo terminara debido a la existencia de un límite físico de los recursos petroquímicos, estaría lista una nueva fibra obtenida a partir de recursos naturales. Actualmente el PLA se utiliza sobre todo en los sectores de embalaje y medicina.

Su introducción en el mercado implica tener un profundo conocimiento de sus propiedades, comportamiento y estructura. Para ello se deben optimizar y aplicar las técnicas habituales de caracterización de la estructura fina de las fibras sintéticas para esta fibra. Entre los ensayos físico-químicos de estudio de la microestructura de las fibras químicas se encuentra la sorción de yodo (SI).

Es bien conocido que la sorción de yodo es un método físico-químico de caracterización de la estructura fina de fibras sintéticas que ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de poliéster<sup>1,2,3,4</sup>) y poliamida<sup>5,6</sup>), principalmente.

La sorción de yodo fue propuesta por Schwertassek<sup>7</sup>) como método de medida del volumen libre de las fibras celulósicas. Más tarde, Sladeczek<sup>8</sup>) observó que la sorción de yodo del poliéster se ve fuertemente favorecida cuando se incluye fenol en la solución de yodo y Lacko y Galanski<sup>9</sup>) realizaron un detallado estudio de los parámetros que influyen en el proceso de sorción del yodo por el poliéster.

Gacén, Maillo y Bordás<sup>10</sup>) estudiaron la sorción de yodo en función de la temperatura del ensayo con la intención de evaluar indirectamente la distribución del volumen libre en las fibras de poliéster.

De una correcta optimización de las variables del ensayo dependerá la correcta respuesta de la sorción de yodo a las pequeñas variaciones de microestructura que pueden tener (de manera controlada o no) durante el proceso de fabricación.

I Ing. Lucila Montero Palacios, Doctoranda en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.)

II Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín, Directora de Investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya. Responsable del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.)

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materia

Los ensayos de solubilidad diferencial se han realizado sobre un multifilamento (167dtex/68 filamentos) de polilactida POY texturada por falsa torsión suministrado por Inglés Textil, S.A. El polímero inicial es polilactida de grado para fibra, con una temperatura de fusión de 165-170°C (1,4/98,6 L-/D-lactida).

### 2.2. Descrudado

Antes de realizar el ensayo, la materia prima se lava con 1g/l de Sandozina NIA (Sandoz) con una relación de baño de 1/100 durante 30 minutos a 30°C. Esta disolución debe ajustarse a pH 6. Después se realiza un primer aclarado con agua a 25°C (10 minutos), y 3 aclarados más con agua destilada a temperatura ambiente durante 10 minutos cada uno, se escurre y se seca a temperatura ambiente.

### 2.3. Sorción de yodo

Se define la sorción de yodo como los miligramos de yodo por gramo de muestra que son sorbidos por la muestra después de estar en contacto a una temperatura dada durante 20 minutos con una disolución de yodo.

Salvo cuestión de detalle, el modo operatorio se basa fundamentalmente en la técnica propuesta por Lacko y Galansky<sup>9,10</sup>.

Se pesa una muestra de 0,2500 g, se introduce en un pesafiltros y se llevan ambos tubos a una estufa, en donde permanecen durante 2 horas a la temperatura de 40°C, transcurrido ese tiempo se pesa para obtener lo que se considera el peso en seco de la muestra.

Se introducen 25 ml de la solución de yodo en tubos de vidrio Pyrex de 50ml de capacidad y provistos de tapón y boca esmerilados, tras lo cual se ambientan en el termostato a la temperatura a la que se desee realizar el ensayo de la sorción. A continuación se introducen en cada tubo una muestra de 0,25 g (±1mg) de fibra manteniéndola en contacto con la solución de yodo durante 20 min. Transcurrido este tiempo se retiran los tubos del termostato y se vierte su contenido en un crisol de placa filtrante nº1, a la vez que se filtra bajo una ligera aspiración proporcionada por una trompa de agua. Seguidamente se lava la muestra con agua destilada, aplicando una ligera aspiración, hasta que las aguas de lavado aparecen totalmente incoloras soliendo ser suficiente para ello el lavado con 1 litro de agua. Se retira la muestra del crisol y se pasa a un erlrmeyer de boca esmerilada que contiene 30 ml de la solución de fenol/2-propanol 65/35 (p/p). El conjunto se ambienta en un baño termostático a 65°C hasta la disolución total de la fibra. Se retira el erlrmeyer del termostato, se enfría y se le añaden 10 ml de agua destilada y 3 g

de yoduro potásico, valorándose el yodo con una solución de tiosulfato sódico 0,01 M.

La sorción de yodo (SI) viene dada en mg de yodo sorbido por gramos de fibra y se calcula del modo que se indica:

$$SI = \frac{V \cdot 0,01 \cdot 253,82}{W}$$

en donde:

V son los ml de tiosulfato sódico consumidos en la valoración.

253,82 es el peso molecular del yodo.

W es el peso seco en gramos de la muestra.

Las condiciones específicas del ensayo son el objeto de este trabajo.

### 2.4. Solubilidad diferencial

Se define la solubilidad diferencial de la polilactida a una temperatura determinada como el porcentaje de fibra disuelta en una mezcla fenol/isopropanol (Ph/2POH) (p/p) después de permanecer en contacto con ella durante 30 minutos<sup>11,12</sup>. Cuanto mayor es la cristalinidad y/u orientación de la fibra menor es su solubilidad diferencial.

## 3. RESULTADOS

El objeto de este estudio es desarrollar la técnica físico-química de la sorción de yodo para aplicarla al posterior estudio de las variaciones de microestructura de las fibras de polilactida.

Como en el ensayo de sorción de yodo la fibra está a una temperatura dada en contacto con una solución de yodo en un medio hinchante, el primer paso en la puesta a punto es conocer el efecto producido en la microestructura de la fibra del agente hinchante con el que se va a trabajar, de manera que se asegura que la respuesta del ensayo de sorción de yodo corresponde a la estructura fina del sustrato estudiado y no a un tratamiento de plastificación/disolución que pueda ocurrir durante el ensayo. Este estudio se realiza a través de ensayos de solubilidad diferencial con diferentes niveles de fenol (agente hinchante), en presencia y ausencia de ácido acético y a diferentes temperaturas. De esta manera conoceremos la respuesta de la polilactida a la disolución en las condiciones de ensayo.

En el caso de los sustratos ensayados en ausencia de ácido acético, de los resultados obtenidos de la solubilidad diferencial (Tabla 1), se aprecia que entre 5 y 100 ml/l de fenol del 90% tiene lugar una muy pequeña solubilización de la materia (alrededor del 1,5%) que debe corresponder a oligómeros presentes en la materia o a la presencia de impurezas. Otro comportamiento diferente tiene lugar a

concentraciones de 200 ml/l de fenol del 90% a una temperatura de ensayo de 40°C, en la que tiene lugar una alta disolución de la fibra (14,5%).

**TABLA 1**

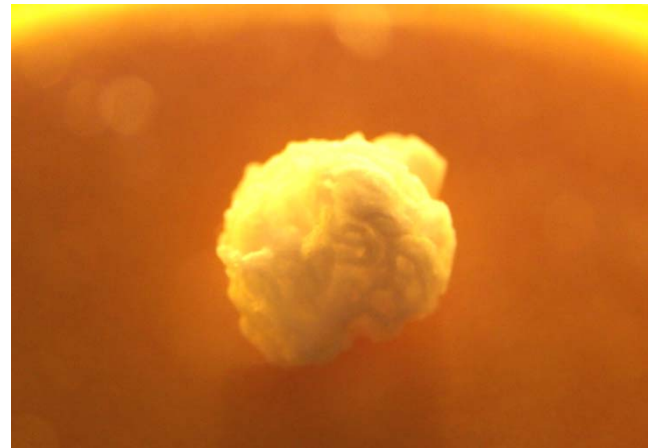
Solubilidad diferencial del PLA en diferentes concentraciones de fenol a 40°C y en ausencia de ácido acético

Ph del 90% (ml/l)	SD a 40°C (%)
5	4,0
10	1,3
20	2,1
30	0,6
40	4,8
50	1,5
100	1,3
200	14,5

Por otra parte, en la Fig. 1 se muestra una fotografía representativa de los residuos de los sustratos tratados hasta 50 ml/l fenol del 90%<sup>13)</sup>. La fibra de polilactida presenta un aspecto esponjoso en estos ensayos. A partir de esta concentración el residuo del ensayo se presenta en forma de unas "bolas" compactas del sustrato debido a su plastificación (Fig. 2). Esto se vio apoyado en el hecho de que los sustratos que contenían los porcentajes de fenol más elevados presentaban durante su lavado un aspecto viscoso o gelatinoso, lo que parece indicar que la disolución parcial de la fibra va acompañada de una plastificación de la misma.



**FIGURA 1:** Aspecto de la fibra esponjosa a baja concentración de fenol en ausencia de ácido acético.



**FIGURA 2:** Aspecto de la fibra plastificada en ausencia de ácido acético con elevada concentración de fenol.

Se han realizado también ensayos a 40°C en iguales o similares concentraciones de fenol en presencia de 100 ml/l de ácido acético. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

Como ocurría en ausencia de ácido acético, se observa una pequeña solubilidad de la materia (alrededor del 1,5%) que, como ya se comentó, puede ser debida a la eliminación de oligómeros y/o impurezas, tal y como ocurre en el mismo ensayo con otros polímeros como es el caso del poliéster.

Por otra parte, a 40°C los sustratos obtenidos tienen aspecto esponjoso hasta una concentración de 100 ml/l de fenol del 90%, y por encima de 125 ml/l se observa plastificación de la materia. La Tabla 2 también incluye estudios a 60 y 80°C.

**TABLA 2**

Solubilidad diferencial en presencia de 100 ml/l de ácido acético a diferentes temperaturas

Ph 90% (ml/l)	SD (%)		
	40°C	60°C	80°C
5	3,6	1,8	0,9
10	2,6	2,2	2,9
20	1,7	2,4	3,3
30	1,4	3,3	1,6
50	1,2	1,4	0,3
100	1,7	0,5	0,8
125	1,5	-	-
150	1,4	-	-

Los sustratos que se obtienen de los ensayos de solubilidad diferencial hasta 50 ml/l de fenol 90% realizados tanto a 40, como a 60 u 80°C en presencia de 100 ml/l de ácido acético tienen un aspecto "normal" o esponjoso, es decir, la fibra no plastifica (Tabla 3) y presentan valores de solubilidad diferencial bajos, debidos a los fenómenos ya indicados anteriormente. A partir de 100 ml/l de fenol 90%, en los ensayos realizados a 60 y 80°C el sustrato plastifica.

Es decir, el límite de concentración que se podrá utilizar en el ensayo de sorción de yodo para que la fibra no plastifique y no se disuelva es de 50 ml/l de fenol 90% o de 100 ml/l de fenol 90% si no superamos los 40°C.

Además, en la Fig. 3 se pueden comparar las fibras tratadas en el ensayo de solubilidad diferencial con 100 ml/ de fenol 90% a 40°C en presencia y en ausencia de ácido acético y se observa claramente la necesidad de incluir el ácido acético en los ensayos de solubilidad diferencial para evitar la plastificación.



**FIGURA 3:** Aspecto de la fibra en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de ácido acético.

En la Tabla 3 se ha recogido la apreciación visual del aspecto de las fibras de polilactida después de haber sido ensayadas con la técnica de solubilidad diferencial a diferentes temperaturas, con diferentes concentraciones de fenol 90% y en ausencia y presencia de ácido acético.

**TABLA 3**

**Solubilidad diferencial. Evaluación visual de las fibras de PLA**

Ph 90% (ml/l)	CH <sub>3</sub> COOH (ml/l)	SD		
		40°C	60°C	80°C
5	0	Esponjosa		
10	0	Esponjosa		
20	0	Esponjosa		
30	0	Esponjosa		
40	0	Esponjosa		
50	0	Esponjosa		
100	0	Plastificada		
200	0	Plastificada		
5	100	Esponjosa	Esponjosa	Esponjosa
10	100	Esponjosa	Esponjosa	Esponjosa
20	100	Esponjosa	Esponjosa	Esponjosa
30	100	Esponjosa	Esponjosa	Esponjosa
50	100	Esponjosa	Esponjosa*	-
100	100	Esponjosa*	Plastificada	-
125	100	Plastificada	Plastificada	-
150	100	Plastificada	Plastificada	-

\*Degradada

Por tanto, la disolución para el ensayo de sorción de yodo deberá cumplir, como mínimo, las siguientes condiciones:

- Máximo de 50 ml de fenol del 90% por litro de disolución
- Necesario el uso de 100 ml de ácido acético por litro.

La optimización del método de sorción de yodo continua con la optimización de la concentración de yodo y de yoduro potásico de la mezcla, el volumen de fenol necesario para hinchar la muestra sin disolverla (máximo 50 ml/l) y la cantidad de ácido acético necesaria para que el comportamiento total de la mezcla sea la adecuada.

Se han estudiaron dos condiciones iniciales: las correspondientes a la sorción de yodo

en sustratos de poliamida<sup>13)</sup> y las correspondientes al poliéster<sup>14)</sup>.

En el primer caso (poliamida) las condiciones iniciales de trabajo son:

- Diferentes concentraciones de fenol 90% (de 5 a 200 ml/l),
- 100 ml/l ácido acético,
- 300 ml/l de solución de yodo 0,1M (conteniendo 20 g/l de KI),
- Diferentes temperaturas de ensayo.

Los ensayos realizados en estas condiciones de sorción de yodo muestran una muy baja o nula absorción. El motivo puede ser que la concentración de yodo es excesivamente baja (Tabla 4).

**TABLA 4**

Resultados de las pruebas previas en polilactida con las condiciones de sorción de yodo de poliéster con diferente proporción de fenol.

Ph 90% (ml/l)	Temperatura (°C)		
	40	60	80
5	No absorbe suficiente yodo para valoración.		
10			
20			
30			
50	No absorbe suficiente yodo para valoración	-	
100	En la SD con 50 ml la fibra se degrada y con 100 ml de Ph 90% la fibra plastifica.		
150	No absorbe suficiente yodo para valoración	-	
200	En la SD con 150 ml la fibra se degrada y con 200 ml de Ph 90% la fibra plastifica.		

Se observa que para concentraciones de 5 a 30 ml/l de pH 90% a temperaturas de 40, 60 y 80°C hay una muy baja absorción de yodo lo que no permite su valoración. Para las concentraciones de 50 y 100 ml/l tampoco existe una buena absorción de yodo, pero como en el estudio de solubilidad se pudo observar que para esta primera concentración la fibra se degrada y con 100 ml de Ph 90% la fibra plastifica (lo mismo ocurrió para concentraciones más elevadas de 150 y 200 ml/l de fenol 90%), esta opción se descarta y se

estudian las condiciones de yodo y yoduro potásico del ensayo de sorción yodo empleadas para el poliéster. Es decir, las condiciones iniciales de trabajo son:

- 50 ml/l fenol 90%,
- 100 ml/l ácido acético,
- 127 g/l de yodo,
- 200 g/l de yoduro potásico

Se realizó un ensayo a 60°C dando una sorción de yodo de 62,4 mg/g. Al ser este valor adecuado para este ensayo, según la experiencia previa con poliéster y poliamidas, se continuó el estudio en estas condiciones a diferentes temperaturas de tratamiento.

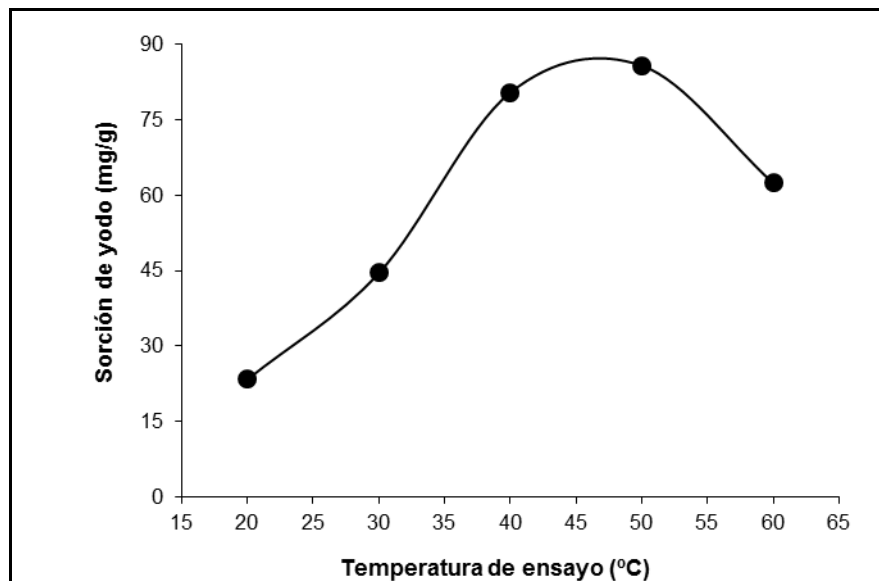
En la Tabla 5 y en la Fig. 4 se representan los valores de la sorción de yodo entre 20 y 60°C

del sustrato estudiado. La representación de la sorción de yodo en función de la temperatura de ensayo es una curva en la que aumenta la sorción de yodo al aumentar la temperatura del ensayo hasta que llega a un máximo a partir del cual disminuye la sorción.

**TABLA 5**

Evolución de la sorción de yodo con la temperatura del ensayo

Temperatura (°C)	Sorción de yodo (mg/g)
20	23,4
30	44,6
40	80,5
50	85,8
60	62,4



**FIGURA 4:** Evolución de la sorción de yodo con la temperatura del ensayo.

Así, resulta que las condiciones óptimas para el ensayo de sorción de yodo son:

50 ml Ph 90% + 100 ml/l de CH<sub>3</sub>COOH + 127 g I<sub>2</sub>/+ 200 g/l KI

Se necesita aplicar esta y las otras técnicas a diferentes sustratos de PLA para poder determinar el significado físico de este comportamiento, aunque se cree que puede ser paralelo al de las fibras de poliéster.

Así, si se hiciera una analogía a los estudios de Gacén et al. para el poliéster<sup>15)</sup>, en la curva de sorción de yodo de la polilactida se han encontrado 2 tramos<sup>10)</sup>. En el primero de ellos, la sorción de yodo es muy sensible a la variación de la temperatura, de modo que a aumentos unitarios de la temperatura les corresponden aumentos de sorción mucho más pronunciados que en el tramo anterior. A continuación, tras pasar por un máximo, más o menos definido, la sorción de yodo disminuye al aumentar la temperatura del ensayo. En el caso del poliéster se encontraba, además, un tramo inicial en el que la sorción de yodo aumentaría escasa o moderadamente al aumentar la temperatura del ensayo. Este tramo no se ha estudiado debido a que se necesitarían temperaturas de ensayo demasiado bajas.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de la sorción de yodo se estudió optimizando la concentración de yodo y de yoduro potásico de la mezcla, el volumen de fenol necesario para hinchar la muestra sin disolverla y la cantidad de ácido acético necesario para que el comportamiento total de la mezcla fuera adecuada. Las condiciones óptimas del ensayo a las que se ha llegado han sido (por litro):

- 50 ml de fenol 90%
- 100 ml de ácido acético glacial
- 127 g yodo
- 200 g yoduro potásico

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto MAT2007-66569-C02 financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia en su programa de Materiales.

Los autores desean agradecer a la empresa Anglés Textil, S.A. la aportación del sustrato de PLA utilizado en este trabajo.

Se desea expresar el agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de los Estados Unidos Mexicanos (CONACYT) por la beca de la que es beneficiaria la Ing. Lucila Montero.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Gacén, J.; Mailló, J.; Naik, A. and Cayuela, D. *Melliand Textilberichte*, p. 347, May 1991.

2. Gacén, J.; Cayuela D.; Mailló, J. and Rodríguez, M.T. *Melliand Textilberichte*, p. 797, August 1993.
3. Gacén, I. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
4. Gacén, J., Cayuela, D. y Mailló, J., *Journal of the Textile Institute*, Desembre 2002, vol. 93, p. 29-42.
5. Mailló, J., Cayuela, D., Gacén J. y Mercado, L., *Revista de Química Textil*, N°180, 2006, p. 55-60.
6. Mailló, J., Fernández, O., Mercado, L., Cayuela, D. y Gacén, J., *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology*, April 2006, Vol. 55 N° 4, p189-196
7. Schevertassek, K. *Faserforschung Textiltech*, vol. 10, p. 387, 1957.
8. Sladeczek, *Uveroflentlicher Berichtans von Wollforschungsinstitut Conference Proc.*, vol. 2, p. 20, Res. Inst. of Wool & Knitwear, Ernlo Czech Repub., 1960.
9. Lacko, V. and Galanski, M. *Textilia*, p. 47, November 1972.
10. Gacén, J.; Mailló, J. and Bordas, J. *Bull. Scient. ITF*, vol. 6, N° 23, p. 155, August 1977.
11. Gacén, Mailló y Baixauli, *Melliand Textilberichte*, 61, p. 187, 1980.
12. Gacén y Mailló, "Variaciones de la estructura fina de las fibras de poliéster en los tratamientos térmicos", Ed: Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
13. Vallejo, E., Tesis doctoral: "La sorción de yodo como método físico-químico de caracterización de la estructura fina de las fibras de poliamida 6. Comparación con las propiedades tintóreas", UPC, 2008, p. 159.
14. Gacén, I., Tesis doctoral: "Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tinte posterior. Tinte competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas", UPC, 2004, p. 184.
15. Gacén, J., Mailló, J., Cayuela, D. y Gacén, I., *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, Enero 2008, vol. 65, núm. 537, p. 342-349.