

## INTERPRETACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DE LA POLIAMIDA 6

J. Gacén<sup>\*</sup>, D. Cayuela<sup>\*\*</sup>, M. Tzvetkova<sup>\*\*\*</sup> y M.A. Mójica<sup>\*\*\*\*</sup>

### 0.1. Resumen

De las fracciones no disueltas resultantes del ensayo de solubilidad diferencial de un hilo continuo de poliamida 6 en mezclas fenol/isopropanol (Ph/2POH) de diferente composición, se han determinado el peso molecular por viscosimetría y su cristalinidad por DSC. También se ha determinado indirectamente el peso molecular de la fracción disuelta en cada ensayo. Ello ha permitido interpretar la evolución de la solubilidad diferencial de las fibras de poliamida 6 en función de la temperatura del ensayo.

Los resultados obtenidos indican que el peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas en el ensayo de solubilidad diferencial aumenta a medida que aumenta el porcentaje de material disuelto, como consecuencia del aumento del contenido de fenol en la mezcla Ph/2POH. También aumenta la entalpía de fusión/cristalinidad al aumentar el peso molecular de la fracción no soluble.

**Palabras clave:** poliamida 6, solubilidad diferencial, fracción residual, peso molecular, cristalinidad

### 0.2. Summary: INTERPRETATION OF THE DIFFERENTIAL SOLUBILITY OF POLYAMIDE 6 ACCORDING TO TEMPERATURE

The molecular weight of the undissolved fractions resulting from the differential solubility test of a filament yarn of polyamide 6 in phenol/isopropanol mixtures (Ph/2POH) of different

compositions was determined by viscosimetry and their crystallinity was determined by DSC. The molecular weight of the dissolved fraction in each test was also determined. This allowed the changes in differential solubility of the polyamide 6 fibres according to temperature to be interpreted.

The results obtained show that the molecular weight of the undissolved and dissolved fractions in the differential solubility test increases with the percentage of material dissolved, as a result of the increased phenol content of the Ph/2POH mixture. The enthalpy of fusion/crystallinity also increases with the molecular weight of the insoluble fraction.

**Key words:** polyamide 6, differential solubility, residual fraction, molecular weight, crystallinity

### 0.3. Résumé: INTERPRÉTATION DE LA SOLUBILITÉ DIFFÉRENTIELLE DU POLYAMIDE 6 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

À partir de fractions non dissoutes, issues de l'essai de solubilité différentielle d'un fil continu de polyamide 6 dans des mélanges phénol/isopropanol (Ph/2POH) de différente composition, l'étude a déterminé le poids moléculaire par viscosimétrie et la cristallinité par DSC. Le poids moléculaire de la fraction dissoute dans chaque essai a également été déterminé. Cela a permis d'interpréter la solubilité différentielle des fibres de polyamide 6 en fonction de la température de l'essai.

Les résultats obtenus indiquent que le poids moléculaire des fractions non dissoutes et des fractions dissoutes dans l'essai de solubilité différentielle augmente à mesure que le pourcentage de matière dissoute augmente, suite à l'augmentation du contenu de phénol dans le mélange Ph/2POH. L'enthalpie de fusion/cristallinité augmente aussi avec l'augmentation du poids moléculaire de la fraction non soluble.

**Mots clés:** polyamide 6, solubilité différentielle, fraction résiduelle, poids moléculaire, cristallinité

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

\*\* Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín. Investigadora de la Universidad Politécnica de Cataluña. Jefa del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

\*\*\* M. Tzvetkova. Ing. Industrial

\*\*\*\* M.A. Mójica. Ing. Industrial

## 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 de cristalinidad y/u orientación en sustratos objeto de comparación, como consecuencia de diferencias de comportamiento en un procesado textil (tintura) o al uso (estabilidad dimensional o de forma).

Este ensayo físico-químico fue desarrollado por Gacén, Maillo y Baixauli, primero para las fibras de poliéster<sup>1, 2)</sup> y después para las fibras acrílicas<sup>3)</sup>. En el caso de fibras de poliéster se hizo uso de mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) (disolvente/no disolvente). Cuando se trata de fibras acrílicas se recurre a mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H<sub>2</sub>O) (disolvente/no disolvente). El ensayo de solubilidad de las fibras de poliéster en mezclas Ph/TCE es muy sensible a las variaciones de cristalinidad que se producen en los tratamientos térmicos aplicados industrialmente a estas fibras (termofijado, texturación, tintura). Cuanto mayor es la intensidad de un tratamiento térmico menor es su solubilidad diferencial<sup>4,5)</sup>. Por su parte, la solubilidad diferencial de las fibras acrílicas en mezclas DMF/H<sub>2</sub>O es esencialmente sensible al grado de relajación (encogimiento) que experimentan estas fibras en la planta de producción para estabilizarlas dimensionalmente<sup>6)</sup>.

Al adaptar el ensayo de solubilidad diferencial a las fibras de poliamida 6<sup>7)</sup> se hace uso de mezclas fenol/isopropanol (Ph/2POH) (disolvente/no disolvente) evitando las mezclas Ph/TCE, mucho más tóxicas. La solubilidad diferencial de una fibra de poliamida 6 en una mezcla Ph/2POH de una composición determinada aumenta al aumentar la temperatura del ensayo. También aumenta cuando, permaneciendo constante la temperatura, aumenta la concentración de fenol en esta mezcla. Ambos fenómenos pueden ser atribuidos a la penetración de la mezcla disolvente en zonas o regiones más compactas, menos accesibles a temperaturas más bajas o a mezclas menos ricas en disolvente.

En un estudio anterior se ha observado que la solubilidad diferencial de una fibra de poliamida 6 disminuye al aumentar la relación de estirado en el estirado post-hilatura<sup>7)</sup>. Ello indica que este parámetro de la estructura fina es sensible a la variación de la orientación. Actualmente se está estudiando la respuesta de esta técnica a la variable temperatura de la operación de termofijado.

Para un mejor conocimiento del significado de la evolución de la solubilidad diferencial de la fibra de poliamida 6 en función de la temperatura del ensayo o, en su caso, de la concentración de

fenol en mezclas Ph/2POH se ha creído interesante estudiar las fracciones no disueltas en el ensayo. Para ello se ha procedido a determinar su peso molecular por viscosimetría y su cristalinidad por calorimetría diferencial. También se ha determinado indirectamente el peso molecular de las fracciones disueltas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

Hilo continuo de poliamida 6 (40 dtex/10 filamentos).

### 2.2. Ensayo de solubilidad diferencial

El método experimental se ha descrito con detalle en un trabajo anterior<sup>7)</sup>. Para el estudio de las fracciones no disueltas se ha preparado una cantidad suficiente de residuos no disueltos tras aplicar el ensayo a 40°C variando la concentración de fenol en la mezcla Ph/2POH, realizándose el secado a temperatura ambiente.

### 2.3. Caracterización

#### 2.3.1. Peso molecular

Se ha determinado por viscosimetría a 25°C de una disolución de fibra residual en ácido fórmico del 85% (1g/100 ml, viscosímetro Cannon-Fenske serie 100). Partiendo de esta disolución se han preparado otras más diluidas (0,2, 0,4, 0,6 y 0,8 g/l). Aplicando la ecuación de Huggins (8), la viscosidad intrínseca ha sido calculada por extrapolación a concentración cero de la línea  $\eta_{red}$  vs.  $c$ , donde  $\eta_{red}$  es la viscosidad reducida y  $c$  la concentración (g/100 ml).

$$\eta_{red} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c$$

El peso molecular medio ha sido calculado haciendo uso de la ecuación (9):

$$[\eta] = 65,3 \times 10^{-4} M_n^{0,98}$$

#### 2.3.2. Entalpía de fusión/cristalinidad

Las entalpías de fusión de los sustratos se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer DSC-7. Las condiciones fueron las siguientes: temperatura inicial, 50°C; temperatura final, 300°C; velocidad de calentamiento, 20°C/min; gas de purga, nitrógeno (2 kg/cm<sup>2</sup>).

A partir de los termogramas resultantes se determinó la temperatura de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a esta fusión. Dado que en las fibras de poliamida 6 coexisten varias formas cristalinas, la cristalinidad de los correspondientes sustratos ha sido expresada haciendo uso de la entalpía de fusión calculada para cada uno de ellos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**TABLA 1**

Solubilidad diferencial del sustrato estudiado a diferentes temperaturas y concentraciones de la mezcla Ph/2POH

Temperatura (°C)	Ph/2POH					
	45/55	47,5/52,5	50/50	52,5/47,5	55/45	57,5/42,5
20°C			11,8	33,3	48,7	67
30°C			20,9	33,4	53,4	70,3
40°C	5,9	13,1	22,6	36,5	55,4	77,2
50°C			28,4	53,5	71,6	93,5
60°C			49,1	76,9	97,1	
70°C			77,7	98,9	99,6	

**TABLA 2**

Pesos moleculares del sustrato inicial y de las fracciones no disueltas y disueltas, así como de las disueltas al pasar de una mezcla Ph/2POH a la inmediatamente más rica en fenol

Concentración Ph/2-POH (w/w)	Solubilidad diferencial (%)	Material no disuelto (%)	$\bar{M}_n$ fracción no disuelta (Kg/mol)	$\bar{M}_n$ fracción disuelta (Kg/mol)	$\bar{M}_n$ fracción disuelta al aumentar [Ph] (Kg/mol)
Original	-	100	18,39	-	-
47,5/52,5	11,8	88,2	20,05	10,85	10,85
50/50	21,5	78,5	20,63	13,17	16,33
52,5/47,5	37,7	62,3	21,98	14,81	16,69
55/45	59,9	40,1	23,74	15,98	18,45
57,5/42,5	75,8	24,2	24,87	16,98	22,2

La Tabla 1 contiene los valores de la solubilidad diferencial del sustrato estudiado, a diferentes temperaturas y concentraciones de la mezcla Ph/2POH. En ella puede apreciarse que para las mezclas de composición 52,5/47,5 – 57,5/42,5 (Ph/2POH) la solubilidad varía poco en un amplio intervalo de temperaturas del ensayo (20-40°C). Cuando se trata de la mezcla 50/50 (Ph/2POH) un fenómeno similar tiene lugar en el intervalo 30-50°C.

En la misma Tabla 1 se aprecia que, manteniendo constante a 40°C la temperatura del ensayo, variando la composición de la mezcla Ph/2POH se produce un aumento gradual de la

solubilidad diferencial (6,0–77,2%). Este aumento es lineal en el intervalo de composiciones de mezclas 50/50 – 57,5/42,5 (Ph/2POH). Este comportamiento ha aconsejado preparar sustratos no disueltos a 40°C variando la concentración de fenol en la mezcla. En un estudio anterior (10) sobre las fracciones no disueltas de la fibra de poliéster en mezclas Ph/TCE se procedió a mantener constante la composición de la mezcla y a variar la temperatura del ensayo, ya que, a diferencia de lo que sucede con la fibra de PA 6, se produce un aumento gradual de la solubilidad diferencial en un amplio intervalo de solubilidades

La Tabla 2 contiene datos sobre:

- el porcentaje de material disuelto y no disuelto en cada ensayo de solubilidad diferencial,
- el peso molecular medio numérico de la poliamida 6 no disuelta o residual,
- el peso molecular medio numérico de la fracción de poliamida 6 disuelta en cada ensayo,
- el peso molecular medio de la fracción de poliamida 6 que se disuelve al pasar de una mezcla Ph/2POH de composición determinada a la inmediatamente más rica en fenol.

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

$$M_n = \sum \frac{n_i}{n} M_i$$

donde  $n_i$  es el número de moles de la fracción de peso molecular  $M_i$ . Para ello se consideran “monodispersas” las fracciones residual y disuelta en cada ensayo de solubilidad diferencial.

El peso molecular de la fracción de poliamida que se ha disuelto al pasar de una determinada mezcla a la inmediatamente más rica en fenol se ha calculado según se indica en el siguiente ejemplo:

La fracción 0,377 disuelta en una mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) se ha desglosado en 0,215, fracción disuelta en la mezcla inmediatamente menos rica en fenol (50/50), y 0,162 que corresponde al aumento de solubilidad que se ha producido como consecuencia del aumento de la concentración de fenol del 50 al 52,5%. El peso molecular X de esta fracción de 0,162 g puede ser calculado según la expresión:

$$18,39 = \frac{1}{\frac{0,215}{13,17} + \frac{0,162}{X} + \frac{0,623}{21,98}}$$

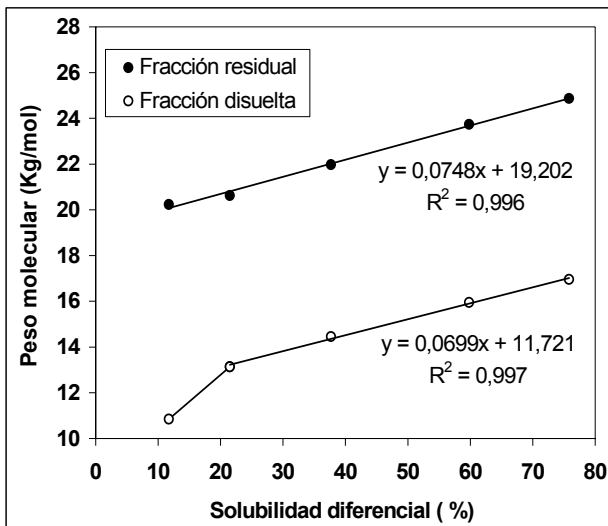
donde 18,39 es el peso molecular del sustrato utilizado, 0,215 es la fracción disuelta en la mezcla 50/50 (Ph/2POH) y 13,17 kg/mol su peso

molecular, y 0,623 es la fracción no disuelta en la mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) y 21,98 kg/mol su peso molecular.

Según la anterior expresión  $X = 14,81$  kg/mol, suponiendo siempre que, por aproximación, se trata de fracciones "monodispersas".

De los valores de la Tabla 2 se deduce que el peso molecular del material no disuelto aumenta con la concentración de fenol y, por tanto, con el porcentaje de material disuelto (solubilidad diferencial).

También se aprecia un aumento del peso molecular del material disuelto y del peso molecular del material que se ha disuelto al pasar de una concentración de fenol a la inmediatamente superior. Las diferencias extremas de  $M_n$  en las fracciones residuales son del orden de 6,5 kg/mol (24,87–18,38), de unos 6,1 kg/mol (16,96–10,85) en las fracciones disueltas y de 11,4 kg/mol (22,27–10,85) para los aumentos de solubilidad que se producen al pasar de una determinada concentración de fenol a la inmediatamente superior.



**FIGURA 1:** Relación entre los pesos moleculares de las fracciones residuales y no disueltas en función de la solubilidad diferencial

En la Fig. 1 se han representado los pesos moleculares de las fracciones residuales y disueltas en función de la solubilidad diferencial. En ella puede apreciarse una excelente correlación lineal entre el peso molecular de las fracciones residuales y la solubilidad diferencial. Lo mismo sucede cuando se trata de las fracciones disueltas, si se prescinde del valor más bajo de la solubilidad diferencial. Ello es fácilmente explicable puesto que inicialmente debe separarse el material de peso molecular más bajo, incluido el monómero y los oligómeros, siempre presentes en las fibras de poliamida 6 (1 - 3%)<sup>11)</sup>.

La simultaneidad del incremento del peso molecular de las fracciones disueltas y del aumento del porcentaje de solubilidad indica que se produce cierto fraccionamiento del polímero a medida que aumenta la concentración de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente. Por otra parte, cabe esperar que no todo el material separado o disuelto en una mezcla de composición determinada lo sea únicamente en función de su peso molecular, ya que, por tratarse las fibras de poliamida 6 de un polímero semicristalino, según los modelos de dos o tres fases una misma macromolécula puede atravesar o formar parte de una sucesión de regiones ordenadas (cristalitos) y desordenadas o amorfas<sup>12)</sup>. Ello significaría que a medida que aumenta la concentración de fenol en la mezcla se va disolviendo también material localizado en regiones más compactas, a las que sería menos accesible en mezclas con menor capacidad disolvente.

**TABLA 3**

Entalpía y temperaturas de fusión de las diferentes fracciones no solubles

$M_n$ Kg/mol)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_i$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_f - T_i$ (°C)
18,24	62,7	213,7	219,2	223,6	9,9
20,15	88,9	214,4	219,5	224,1	9,7
20,72	92,7	214,5	219,8	223,8	9,3
21,82	106,0	213,5	220,5	224,3	10,8
23,89	115,0	210,4	221,1	225,6	15,2
24,84	117,0	212,3	222,4	227,2	14,9

La Tabla 3 contiene los valores del peso molecular del sustrato inicial y de las fracciones no disueltas en una determinada mezcla Ph/2POH. También contiene los valores de la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), la temperatura inicial de fusión ( $T_i$ ), la temperatura del pico de fusión ( $T_m$ ), la temperatura final de fusión ( $T_f$ ) y el intervalo de fusión ( $T_f - T_i$ ) de los correspondientes sustratos. En cuanto a la entalpía de fusión, cabe indicar que ofrece una medida global de la cristalinidad de una fibra de poliamida 6, en la que coexisten varias formas cristalinas, cada una de ellas con su correspondiente  $\Delta H_m$ .

En la Fig. 2 se ha representado gráficamente la evolución de  $\Delta H_m$  en función del peso molecular de la correspondiente fracción no disuelta. En ella se aprecia que la entalpía/cristalinidad de las fracciones no disueltas aumenta con el peso molecular de estas. El aumento se produce linealmente según dos tramos rectos, el último de pendiente mucho menor.

En cuanto a las temperaturas iniciales y finales de fusión parece que la primera disminuye y

la segunda aumenta a partir del cierto valor del peso molecular. De ello se deriva que en los sustratos de pesos moleculares superiores a 20,63 kg/mol el intervalo de fusión aumenta al hacerlo también el peso molecular. La disminución de la temperatura de inicio de la fusión y el aumento de la temperatura del final de la fusión puede estar relacionada con una mayor amplitud en la distribución del tamaño de las laminillas (lamellas) cristalinas. La presencia de cristales que funden a mayor temperatura significa también la presencia de cristales que han fundido a mayor temperatura a lo largo del ensayo de DSC.

Así pues, además de aumentar el peso molecular de las fracciones no disueltas, al aumentar la solubilidad diferencial de un sustrato se presenta también un aumento de cristalinidad.

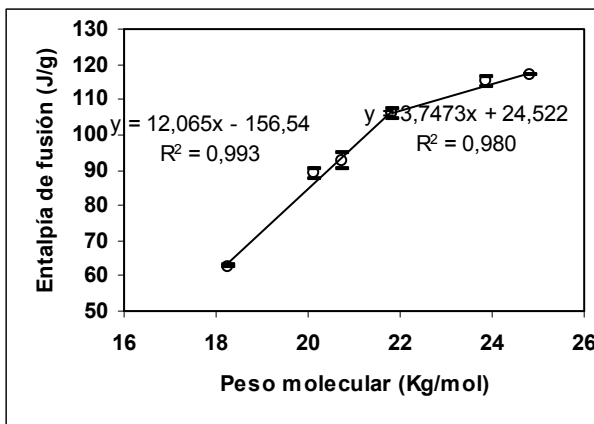


FIGURA 2: Relación entre la entalpía de fusión y el peso molecular del sustrato

#### 4. CONCLUSIONES

4.1. La solubilidad diferencial de las fibras de poliamida 6 a 40°C aumenta gradualmente en un amplio intervalo (12-76%) al aumentar la concentración de fenol en una mezcla Ph/2POH.

4.2. El peso molecular de las fracciones no disueltas y disueltas en el ensayo de solubilidad diferencial aumenta a medida que también aumenta el porcentaje de material disuelto, como consecuencia del aumento de la concentración de fenol en la mezcla Ph/2POH. También aumenta con la solubilidad diferencial el peso molecular del material que se ha disuelto al pasar de una determinada concentración de fenol a la inmediatamente superior.

4.3. El aumento del peso molecular de las fracciones disueltas que tiene lugar al aumentar la

solubilidad diferencial indica que se produce cierto fraccionamiento de pesos moleculares del polímero a medida que aumenta la concentración de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente.

4.4. La fracción no soluble en el ensayo de solubilidad diferencial es más cristalina cuanto mayor es la proporción de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente.

4.5. A medida que aumenta la concentración de fenol en la mezcla del ensayo de solubilidad diferencial, se va disolviendo material localizado en regiones más compactas, a las que no son accesibles mezclas con menor capacidad disolvente.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del Proyecto MAT2001-2229 financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología dentro del Programa de Materiales.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Gacén, J. Maillo y J. J. Baixauli, *Melliand Textilberichte*, 187, (Febrero 1980)
2. J. Gacén y J. Maillo, *J. Textile Institute*, **86**, 527 (1995).
3. J. Gacén, J. Maillo y J. J. Baixauli, *Melliand Textilberichte*, Febrero, 127 (1985)
4. J. Gacén, J. Maillo y J. A. Barón, *Melliand Textilberichte*, 12, Enero (1989)
5. J. Gacén, J. Maillo, D. Cayuela y M. T. Rodríguez, *Melliand Textilberichte*, 22, Agosto (1993).
6. J. Gacén y J. Maillo, *J. SOc. Dyers and Colourists*, **109**, 76, Febrero (1993).
7. J. Gacén, D. Cayuela, J. MAillo, A. Naik y M. Tzvetkova, 3rd Autex Conference, Gdansk, Actas ,204 (2003).
8. J. B. Kisinger, en "Enciclopedia of Polymer Science and Technology", Eds. H. F. Mark, N. Gaylord y N. M. Bikales, Interscience, New Cork, **14**, 721 (1971).
9. W. Schefer, *Textilveredlung*, 106, marzo (1975).
10. J. Gacén, D. Cayuela e I. Gacén, *J. Textile Institute*, Vol. 90, Part 1, nº 2, 264 (1999).
11. H. Koslowski, en "Dictionary of Man-Made Fibers" Internacional Bussiness Press Publications, 135.
12. D. C. Prevorsek, R. H. Butter, Y. D. Kwon, G. E. R. Lamb y R. K. Sharma, *textile Res. J.*, 107, Febrero (1977).