

LA TEMPERATURA DE FUSION DE LAS FIBRAS SINTETICAS COMO MEDIO ANALITICO COMPLEMENTARIO

por el Prof. Ing. CARLOS MAS GIBERT

LAS FIBRAS SIMPLEMENTE ARTIFICIALES Y LAS SINTÉTICAS

Dentro del campo de las fibras químicas de uso textil, una vez distinguidos los dos grupos en que se suelen dividir: fibras artificiales y fibras sintéticas, cabe recordar que para la obtención de las del primer grupo, se parte de primeras materias que la Naturaleza ya nos da en forma polimerizada, tales como: la celulosa, para los rayones Viscosa, Cuproamoniaca y acetada, y la caseína u otras materias protéicas, para las fibras denominadas Lanital, Merinova, Fibrolana, Aralac, Ardil, Vícara, etc. En cambio, para la fabricación de las fibras del segundo grupo o sintéticas, se parte de productos químicos sencillos, sin que los metabolismos de la materia organizada, vegetal o animal, hayan intervenido en su formación, y por lo tanto, sin haber sufrido proceso alguno de polimerización importante. Tales productos, como los ésteres vinílicos, los diácidos y diaminas de bajo peso molecular, los glicoles, etc., a su vez se derivan de productos químicos todavía más sencillos, pero gracias a muy variados procesos de síntesis, pueden alcanzar estructuras macromoleculares comparables a las de muchas de las fibras simplemente artificiales y hasta a la de algunas fibras naturales.

LA FUSIÓN COMO PROPIEDAD DISTINTIVA

Una de las propiedades que distinguen más fácilmente las fibras artificiales de las sintéticas, es la facilidad con que la mayoría de estas últimas adquieren el estado pastoso, y después el de líquido fluído al ser calentadas, mientras que todas las demás, incluyendo las naturales, se descomponen antes de alcanzar de mucho su temperatura de fusión.

La diferente manera de portarse unas y otras ante el calor, es debido, además de su constitución química, a la mayor magnitud

molecular y al diferente grado de cristalinidad. Las primeras, formadas en los lentos procesos metabólicos de los cuerpos organizados del reino vegetal y animal, en comparación con las rápidas reacciones poliméricas que engendran las materias constituyentes de las fibras sintéticas y de sus estructuras moleculares más o menos orientadas y con inferior grado de cristalinidad, explica sus diferencias en el cambio de estado físico. Por otra parte, algunas fibras naturales, como la lana, acusan muchos puntos de enlace entre las cadenas moleculares vecinas, tales como los puentes cistínicos, los salinos primarios y los principales. En cambio el Nylon, por ejemplo, formado también por ésteres, no presenta grupos amínicos primarios libres, sino secundarios y, por lo tanto, unen con menor fuerza las cadenas lineales contiguas, facilitando entre otras causas, su fácil fusión.

La presencia de uno y otro tipo de enlaces en estas dos últimas fibras citadas, se demuestra por el hecho de que la lana es sensible a los cloruros de diazónico, mientras que el Nylon presenta una gran estabilidad en presencia de estos compuestos.

Por otra parte, las temperaturas de fusión de las principales fibras sintéticas, acusan diferencias muy sensibles entre ellas, según su composición, por lo que puede constituir un dato de mucho interés como medio analítico complementario.

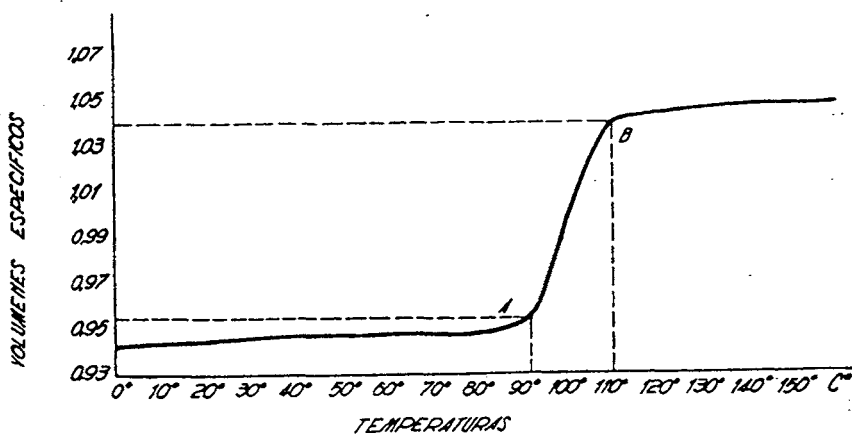
¿CÓMO DETERMINAR EL PUNTO DE FUSIÓN EN LAS FIBRAS SINTÉTICAS EN SU CAMBIO DE ESTADO GRADUAL Y PASTOSO?

Los superpolímeros que constituyen estas fibras no presentan una fusión franca, al revés de lo que ocurre con los cuerpos de magnitud molecular baja. Aquéllos pasan del estado sólido normal al de líquido fluído transparente, pasando por una serie de estados intermedios, cuyos intervalos de temperatura alcanzan valores de 5 a 20° C. de diferencia. La extensión de estos intervalos es debida a que la macromolécula está integrada por dos fases, una cristalina y otra amorfa.

Las largas cadenas de los superpolímeros alcanzan tanto a los cristales como a la parte amorfa. Al aumentar la temperatura, las partes amorfas de la molécula se separan de las partes cristalinas, adquieren una cierta movilidad y en su masa fluída funden lentamente las partes cristalinas, en orden a la magnitud de los cristales restantes, alcanzando toda la masa de forma gradual el estado amorfo y por último el de fluído transparente, a medida que aumenta la temperatura.

En consecuencia, el punto de fusión en realidad debe referirse a la temperatura en que funden los últimos cristales. Esta temperatura se podrá comprobar observando una muestra en el microscopio, mientras se va calentando entre polarizadores cruzados, apreciando el momento en que desaparecen los colores de interferencia producidos por la birrefringencia de los cristales del polímero.

En estos cambios de estado físico se observa que los volúmenes específicos aumentan de forma muy sensible a medida que la masa cristalina funde, alcanzando una estabilización después de la fusión del último cristal (punto de fusión). En consecuencia, la «dilatometría» nos proporciona otro medio para medir la temperatura de fusión de los superpolímeros. Los cambios de inclinación de las curvas formadas por estas variaciones nos indicarán las temperaturas inicial y final del proceso de cambio de estado físico, y en consecuencia, este último nos medirá el punto de fusión. (Véase figura).



A = Temperaturas de reblandecimiento inicial

B = Temperaturas de fusión del último cristal (punto de fusión)

De forma análoga se pueden determinar dichas temperaturas mediante los calores de fusión. Es curioso observar que los poliésteres tienen calores de fusión más elevados que las correspondientes poliamidas.

CAUSAS QUE INFLUYEN EN LA TEMPERATURA DE FUSIÓN DE LAS FIBRAS SINTÉTICAS

No existe una verdadera teoría que explique exactamente las variaciones que sufren los puntos de fusión de las fibras sintéticas en

función de su constitución molecular. No obstante, por regla general, aquélla varía con las siguientes condiciones :

La temperatura de fusión aumenta con:

- 1.° La magnitud molecular (grado de polimerización o peso molecular).
- 2.° El grado de cristalinidad.
- 3.° El grado de orientación de las moléculas lineales.
- 4.° El número de enlaces o fuerzas atractivas entre moléculas contiguas.
- 5.° La simetría molecular.
- 6.° La presencia de ciclos aromáticos en la cadena lineal polimérica.

La temperatura de fusión disminuye con:

- 1.° La presencia de bajos polímeros en mezcla con los superpolímeros.
- 2.° La presencia de copolímeros.
- 3.° La presencia de cadenas no saturadas.
- 4.° La inclusión de átomos de oxígeno como eslabones de cadena.
- 5.° Las ramificaciones hidrocarbúradas.
- 6.° La presencia de grupos alquilo que substituyen al hidrógeno de -NH- en las poliamidas.

Vamos a repasar someramente cada una de las condiciones indicadas :

Casos en que la temperatura de fusión aumenta:

1.° Cuando los pesos moleculares no alcanzan valores superiores a los 15.000, las tenacidades de las fibras obtenidas son muy débiles y sus puntos de fusión bajos. Los poliésteres de esta magnitud no alcanzan temperaturas de fusión superiores a los 75° C. No obstante, las variaciones se van haciendo menos sensibles a medida que la magnitud molecular va adquiriendo valores de superpolímero.

2.° Cuanto más cristalina sea la estructura, mayor ligadura existirá entre los átomos y grupos de las diferentes moléculas. Las macromoléculas obtenidas sintéticamente para la obtención de fibras textiles, no adquieren totalmente una estructura cristalina, sino únicamente parcial, por lo que el calor conseguirá con mayor facilidad liberar de la rigidez de la masa sólida las partes menos ordenadas, mientras las zonas más cristalinas continúan unidas. Este fenómeno explica la fusión gradual o pastosa que presentan dichas fibras, hasta que la dispersión de estas partes cristalinas, al aumentar la temperatura, permita alcanzar su estado de fluidez.

3.° El grado de orientación de las macromoléculas entre sí, alcanzado mediante procedimientos mecánicos de estiraje, facilita las uniones entre dichas macromoléculas, y en consecuencia, aumenta el grado de cristalinidad y, con ello, la temperatura de fusión, o por lo menos, la de reblandecimiento.

4.° El número de enlaces o fuerzas atractivas, que depende en parte de las causas ya citadas y de algunas que indicaremos a continuación, como la simetría molecular, contribuyen, a igualdad de otras condiciones, a aumentar el punto de fusión.

5.° La influencia de la simetría molecular se demuestra en las superpoliamidas alifáticas, como las que constituyen el Nylon. Las formadas por ácidos dibásicos y diamidas con números pares de átomos de carbono, tienen puntos de fusión superiores a las formadas por una unidad par y otra impar. Es lógico suponer que este fenómeno es debido únicamente a la mayor o menor proximidad de los grupos residuales carboxílicos con los correspondientes amínicos, tal como se demuestra en la tabla siguiente:

Tipo de Nylon	Monómeros empleados con el ác. adípico	Temperaturas de fusión
4 . 6	Tetrametilenodiamina	276° C.
5 . 6	Pentametilenodiamina	<u>235° C.</u>
6 . 6	Exametilenodiamina	263° C.
7 . 6	Eptametilenodiamina	<u>223° C.</u>
8 . 6	Octometilenodiamina	<u>235° C.</u>
9 . 6	Nonometilenodiamina	198° C.
10 . 6	Decametilenodiamina	230° C.

Pero dicha influencia queda reflejada, además, por la diferencia de magnitud de los monómeros componentes. (Se subrayan los de monómero impar al objeto de destacar la regularidad en los descensos de los puntos de fusión).

No obstante, se suman a estos conceptos otras causas que influyen de una manera decisiva en los resultados.

6.° La presencia de ciclos aromáticos en la cadena lineal polimérica es causa de grandes aumentos en los puntos de fusión.

Ejemplos :

Polímero	Punto de fusión
$[-O(CH_2)_2 O.CO(CH_2)_6 -CO-]_n$	45° C.
$[-O(CH_2)_2 O.CO < \text{---} > CO-]_n$	264° C.
$[-O(CH_2)_2 O.CO(CH_2)_{12} -CO-]_n$	80° C.
$[-O(CH_2)_2 O.CO < \text{---} > - < \text{---} > CO-]_n$	346° C.

Casos en que la temperatura de fusión disminuye:

1.° Análogamente a lo que ocurre con la presencia de impurezas en los compuestos orgánicos sencillos, la presencia de bajos polímeros, aunque se encuentren en pequeña proporción, pueden producir descensos importantes en el punto de reblandecimiento de los altos polímeros. No obstante, en este caso, una vez alcanzado aquel grado, pueden experimentarse fenómenos de solidificación si se mantiene durante algún tiempo estas temperaturas mínimas, debido a nuevas polimerizaciones experimentadas entre las moléculas de diferente magnitud. Como consecuencia, puede ocurrir que durante una serie de fusiones y solidificaciones sucesivas de la misma masa, los puntos de fusión en cada nuevo ensayo vayan aumentando, siempre que no ocurran descomposiciones profundas.

2.° Los copolímeros disminuyen el grado de cristalinidad, y en consecuencia disminuyen el punto de fusión en comparación con la de los homopolímeros formados con cada uno de los monómeros separadamente; aunque esta influencia en algunos casos puede ser muy pequeña, especialmente cuando las formas cristalinas de cada uno de los homopolímeros presentan suficiente analogía para poder formar cristales mixtos.

3.° Cuando se presentan cadenas no saturadas, los enlaces múltiples, generalmente dobles, entre carbonos de la cadena principal, rebajan sensiblemente los puntos de fusión.

4.° Los átomos de oxígeno, cuando forman parte, como eslabones, en las cadenas poliméricas, aumentan la flexibilidad de la molécula, y en consecuencia, rebajan los puntos de fusión en comparación con los polímeros de cadenas simplemente hidrocarbурadas. Aunque la cohesión que produce el oxígeno es superior al de un eslabón carbonoso, la flexibilidad antes mencionada compensa sobradamente a estas fuerzas cohesionales.

Ejemplo :

Polímero	Punto de fusión
$[-O(CH_2)_2 O.CO - < \text{---} > -CH_2 - < \text{---} > -CO-]_n$	220° C.
$[-O(CH_2)_2 O.CO - < \text{---} > -O - < \text{---} > -CO-]_n$	152° C.

5.° Las ramificaciones hidrocarbурadas en la cadena principal de un superpolímero le comunican una irregularidad estereoquímica manifiesta, debido a las ramificaciones establecidas en direcciones opuestas y a veces asimétricas, que dificultan la formación de estructuras cristalinas, y en consecuencia, facilitan la fusión.

6.° Cuando los grupos alquilo substituyen a los hidrógenos de los grupos —NH— en las superpoliamidas, los puntos de fusión disminuyen considerablemente. Ello es debido a la imposibilidad de que dichos grupos establezcan los puentes de hidrógeno.

Ejemplo :

Polímero	Punto de fusión
$[-NH-(CH_2)_{10}-CO-]_n$	182° C.
$[-N.CH_3-(CH_2)_{10}-CO-]_n$	60° C.

ALTERACIONES POSIBLES DE LOS SUPERPOLÍMEROS DURANTE EL TIEMPO EMPLEADO EN LOS ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN.

Cuando la operación efectuada para determinar el punto de fusión de una fibra sintética no se lleva a cabo con cierta celeridad o cuando las fusiones se repiten sobre una misma muestra, pueden encontrarse valores bastante discrepantes, debido a ciertos fenómenos que pueden ocasionar cambios en la estructura del polímero, y con ello modificar la temperatura de cambio de estado físico.

Uno de los fenómenos más frecuentes, es la formación de nuevos polímeros por reagrupación de macromoléculas de diferente magnitud con formación de nuevos cristales, cuyo punto de fusión no corresponde a la de su composición inicial.

También pueden experimentarse fenómenos de oxidación en contacto del aire, y también de descomposiciones térmicas provocadas al alcanzar temperaturas muy superiores a las de fusión, observándose que después de un enfriamiento y nueva fusión, no se alcanzan las mismas temperaturas que en el primer cambio; esto puede ser debido, no solamente a las modificaciones de composición química, sino también a la velocidad de enfriamiento, ya que ésta debe estar de acuerdo con la velocidad de cristalización, si se quiere que ésta alcance un grado equivalente a la que poseía el producto que se ensaya antes de ser sometido a la calefacción y enfriamiento extemporáneo. En estos casos, lo mejor es, después de haber llevado a cabo cada uno de los ensayos exploratorios convenientes, tomar nueva

muestra del producto original, ya que tratándose de fibras textiles, la orientación cristalina conseguida en los estirajes modifica también este comportamiento.

PRÁCTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN DE LAS FIBRAS SINTÉTICAS.

Estas determinaciones no pueden llevarse a cabo de la misma forma rudimentaria con la que se consiguen resultados satisfactorios para productos de bajo peso molecular. La simple observación ocular nos daría resultados muy erróneos si se tratase de superpolímeros; en consecuencia, precisa recurrir por lo menos a observaciones microscópicas que nos detecten el preciso momento en que empiezan los fenómenos de reblandecimiento, así como cuando se alcancen la fluidez y transparencia propias de la fusión total. Algunas veces será muy conveniente tomar nota de estos dos valores para deducir no solamente el tipo de fibra objeto del ensayo, sino la utilidad que con ella se puede sacar dentro de las aplicaciones a que puede ir destinada.

En nuestro «Laboratorio de Cooperación Industrial y de Investigación Textil» de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa, se dispone a tal efecto, de un aparato de origen alemán, el «WEKA», equipado con un cilindro colector, de tal manera que, tanto la substancia a ensayar como el termómetro, se encuentran en el mismo campo térmico, con lo que pueden tomarse directamente los resultados, sin necesidad de una muestra testigo para la calibración. La cámara indicadora de la temperatura está plateada para evitar cualquier retraso o posibles errores por pérdidas de calor.

El instrumento posee un microscopio de proyección de tal manera, que puede observarse, y a grandes aumentos, cualquier cambio que acompañe a la muestra retenida en un porta-cubre objetos sumergidos en el cilindro calefactor, calentado mediante una resistencia eléctrica cuya intensidad se gradúa mediante un reostato. Un filtro de polarización nos indica el momento en que dejan de aparecer los colores de interferencia debido a birrefracción de los cristales. Un termoelemento substituye al termómetro, con lo que se consigue eliminar totalmente la inercia de éste y permite que la determinación del punto de fusión sea mucho más rápida. La calefacción no deberá sobrepasar un aumento de temperatura superior a los 4-5° C. por minuto.

En la práctica, se toma un manojo de 6 a 10 fibras cortadas a una longitud máxima de 5 mm., se aprisionan entre porta y cubre objetos, procurando que ocupen su parte central y se colocan en el cilindro calefactor del aparato. Se enfoca bien el microscopio hasta

que se perciba una imagen detallada sobre la pantalla del proyector. Se inicia la calefacción, alcanzando de momento aumentos de temperatura de unos 5° C. por minuto, como máximo, se observa el momento en que empiezan a deformarse las fibras por reblandecimiento, se anota la temperatura, y a partir de este momento se reduce la calefacción al objeto de alcanzar incrementos de 1° C. por minuto aproximadamente. Se toma nota de las temperaturas a medida que van apareciendo nuevas deformaciones y la turbidez de la masa va siendo cada vez menor, hasta que por fin desaparecen los fenómenos de interferencia cromática que coinciden con la transparencia total de la masa fundida ; en este momento, el termómetro de dilatación o el termoelemento eléctrico, nos indica la temperatura real de fusión de la masa que componía las fibras ensayadas.

BIBLIOGRAFIA

- Teintex*: Abril 1955; febrero y noviembre 1958.
Jor. of Polymer Science: Núm. 116, 1959.
Jor. of Polymer Science: Núm. 151, 1959.
Folleto de W. Kauhasen: *Berlin-Lichterfelde*, 1959.
R. Hill: *Tecnología de las fibras artificiales*, 1958.
R. W. Moncrieff: *Fibras artificiales*, 1953.
Boletín del *Institut Textil de France*, Junio 1954.
Textile World: Septiembre 1957.