

SOLUBILIDAD DIFERENCIAL DE SUSTRATOS DE POLIAMIDA 6 TERMOFIJADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

J. Gacén*, D. Cayuela**, J. Maillo*** y M. Tzvetkova****

0. 1. Resumen

Un tejido de punto de poliamida 6 ha sido termofijado en un amplio intervalo de temperaturas (160-200°C). De los sustratos resultantes se han determinado la temperatura efectiva del tratamiento térmico, la densidad/cristalinidad y la solubilidad diferencial en mezclas fenol/isopropanol. Los resultados obtenidos muestran que la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura de termofijado suele pasar por un máximo, de modo que inicialmente aumenta al hacerlo la temperatura de termofijado para después disminuir a partir de cierta temperatura. Este comportamiento es muy diferente al de los sustratos de poliéster termofijados a diferentes temperaturas, por lo que ha sido objeto de interpretación.

Palabras clave: poliamida 6, termofijado, cristalinidad, solubilidad diferencial.

0.2. Summary: DIFFERENTIAL SOLUBILITY OF HEATSETTED POLYAMIDE 6 SUBSTRATES AT VARIOUS TEMPERATURES

A knitted polyamide 6 fabric was heatsetted in a wide temperature range (160-200°C). The effective thermal treatment temperature, the density/crystallinity and the differential solubility in phenol/isopropanol mixtures were determined based on the resulting substrates. The results obtained show that the evolution of the differential solubility according to the heatsetting temperature usually reaches a maximum, in such a way that the heatsetting temperature initially increases and then decreases from a certain temperature. This behaviour is somewhat different to that of

heatsetted polyester at different temperatures and has therefore been subject to interpretation.

Key words: polyamide 6, heatsetting, crystallinity, differential solubility.

0.3. Résumé: SOLUBILITÉ DIFFÉRENTIELLE DE SUBSTRATS DE POLYAMIDE 6 THERMOFIXÉS À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Un tricot en polyamide 6 a été thermofixé dans un large éventail de températures (160-200 °C). L'analyse des substrats résultants comprend la température effective du traitement thermique, la densité/cristallinité et la solubilité différentielle dans des mélanges phénol/isopropanol. Les résultats obtenus indiquent que l'évolution de la solubilité différentielle en fonction de la température de thermofixation passe habituellement par un maximum, de sorte que la température de thermofixation augmente au début et diminue ensuite à partir d'un certain seuil. Ce comportement étant très différent de celui des substrats en polyester thermofixés à différentes températures, il demande à être interprété.

Mots clés: polyamide 6, thermofixation, cristallinité, solubilité différentielle.

1. INTRODUCCIÓN

Los textiles fabricados con fibras sintéticas son objeto de una serie de tratamientos térmicos en varias etapas de su proceso de fabricación. El termofijado es la más importante, pues comunica al producto las características que lo hacen apto para su procesado y para su uso por el consumidor. Durante este proceso se equilibran o relajan las tensiones internas presentes en la fibra¹⁾. Según Hearle, el termofijado ocasiona cambios estructurales que conducen a un estado de mínima energía²⁾. El efecto resultante de la operación de termofijado consiste en impartir una memoria térmica al material que lo proteja de toda deformación posterior³⁾. Este tratamiento térmico mejora las propiedades del sustrato textil (aumenta la resistencia al encogimiento, elimina cualquier arruga, favorece una tintura uniforme, mejora el tacto del tejido). Se han propuesto varios mecanismos para explicar los cambios que se producen en este tratamiento térmico. Estos cambios afectan principalmente a la orientación, a la cristalinidad y a la distribución del tamaño de los cristalitos y de la orientación, en este último caso

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

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

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

**** Dra. Milena Tzvetkova, Ing. Textil. Laboratorio de Polímeros Textiles, INTEXTER (U.P.C.)

tanto del material cristalino como del material amorfo⁴⁾.

El termofijado de la poliamida 6 puede realizarse mediante la acción conjunta del calor y del agua como agente hinchante. También puede aplicarse con agua caliente y con calor seco. En este último caso las temperaturas se sitúan entre 150 y 190°C, dependiendo el tiempo de tratamiento del tipo de tejido a termofijar (20-45s). La tensión a la que se aplica el termofijado es también una variable importante del proceso. No obstante, los efectos producidos por el termofijado dependen principalmente de la interacción temperatura/tiempo, siendo más importante la influencia de la temperatura que la del tiempo.

Las condiciones operatorias globales determinan aspectos como la temperatura efectiva de termofijado, deducida de los termogramas obtenidos por DSC y la estructura fina del sustrato. Las variaciones de la estructura fina relacionadas con la cristalinidad y la orientación pueden estudiarse aplicando técnicas tales como difusión de rayos X de amplio ángulo y de ángulo estrecho, birrefringencia, espectroscopia (IR, NMR), medidas de densidad y calorimetría diferencial de barrido.

Estas técnicas de estudio de la estructura fina de las fibras suelen ser complejas y requieren equipos costosos y expertos muy especializados. Por estas razones, no están al alcance de un laboratorio textil convencional. No obstante, la estructura fina de las fibras y su variación al someterlas a tratamientos térmicos puede estudiarse también aplicando técnicas físico-químicas de caracterización que destacan por su gran sensibilidad y sencillez. Entre estas técnicas se pueden citar el tiempo crítico de disolución, la solubilidad diferencial y la sorción de yodo. La aplicación de estas técnicas permite el control de calidad en laboratorios no especializados y puede ser útil en situaciones conflictivas en las que deben deslindarse responsabilidades técnicas y/o económicas. En este caso todas las partes afectadas por el problema pueden tener acceso a los mismos métodos para detectar diferencias de estructura fina (cristalinidad, orientación) entre sustratos objeto de comparación, como consecuencia de comportamientos no uniformes (tintura, arrugas, encogimiento).

La técnica de la solubilidad diferencial permite conocer el porcentaje de una determinada fibra disuelta en una mezcla disolvente/no disolvente de una composición determinada tras permanecer en contacto con ella a una determinada temperatura en un tiempo fijado. Cuando se trata de fibras de poliéster se utilizan mezclas fenol/tetracloroetano (Ph/TCE)¹¹⁾ o fenol/agua (Ph/H₂O)¹²⁾, para fibras acrílicas se recurre a mezclas dimetilformamida/agua (DMF/H₂O)¹³⁾ y en el caso de fibras de poliamida a mezclas fenol/isopropanol (Ph/2POH)¹⁴⁻¹⁵⁾.

El ensayo de solubilidad diferencial es muy sensible a la variable temperatura del termofijado

de las fibras de poliéster, de modo que cuanto mayor es esta menor es la solubilidad diferencial en una determinadas condiciones¹⁶⁻¹⁷⁾. Ello significa que la solubilidad diferencial de un sustrato de poliéster termofijado puede ser útil para conocer indirectamente la intensidad con que se ha aplicado este tratamiento térmico.

A este respecto, los autores han creído interesante aplicar el ensayo de solubilidad diferencial a sustratos de poliamida 6 termofijados en un amplio intervalo de temperaturas (160-200°C) para estudiar su respuesta las variaciones que se puedan producir en su estructura fina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Tejido de punto de urdimbre fabricado con un hilo continuo semi-mate de título 36 den/10 fil termofijado a diferentes temperaturas (160, 170, 180, 190 y 200°C) en un equipo de laboratorio de una productora de fibras.

2.2. Productos químicos

Fenol, para análisis.
2 – Propanol para análisis.

2.3. Caracterización

2.3.1. TEMPERATURA EFECTIVA DE TERMOFIJADO

A partir de los termogramas obtenidos en un equipo Perkin-Elmer DSC-7, se ha determinado la temperatura efectiva de termofijado. Esta temperatura está asociada a la fusión de los pequeños cristales que se forman durante la cristalización secundaria que tiene lugar en este tratamiento térmico. El valor de esta temperatura corresponde al máximo del pico de la endoterma previa a la fusión principal (pre-melting endothermic peak, PEP). Esta endoterma previa se refleja en los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial (DSC) y es considerada como una medida objetiva de la intensidad de un tratamiento térmico¹⁸⁾.

Las condiciones operatorias fueron:

Temperatura inicial:	50 °C
Temperatura final:	250 °C
Velocidad de calentamiento:	20 °C/min
Gas de purga:	Nitrógeno (2 kg/cm ³)

2.3.2. Densidad/Cristalinidad

La densidad de los sustratos estudiados se ha determinado en una columna de gradiente de densidades Davenport, utilizando mezclas de tetracloruro de carbono y tolueno.

Dado que en la poliamida 6 coexisten varias formas polimórficas, la densidad puede ser considerada como un índice de la cristalinidad. No obstante, a lo largo de la discusión que sigue se hace mención del porcentaje de cristalinidad, atribuyendo una densidad del 1,23 a la fase α predominante y de 1,084 al material amorfo¹⁹. El porcentaje de cristalinidad se ha calculado según la expresión:

$$\text{Cristalinidad}(\%) = \frac{\rho - 1,084}{1,23 - 1,084} \cdot 100$$

Siendo ρ la densidad del sustrato ensayado.

2.3.3. Solubilidad diferencial

Antes de proceder a la realización del ensayo, se lava la muestra con una disolución que contiene 1 g/l de Sandozina NIA (tensoactivo no iónico) (Clariant) (relación de baño 1/60, a 40°C, 30 min).

A continuación se aplica un lavado con agua templada (5 min) y dos lavados finales con agua fría, tras lo cual se escurre y se seca a temperatura ambiente. Se pesan 0,5000 g de muestra en un pesafiltros y se introduce el conjunto en una estufa a 40°C durante 2 horas. Pasado este tiempo se pesa para obtener lo que se considera "peso seco" de la muestra. Se introducen 50 ml de una mezcla de Ph/2POH en un tubo de 100 ml de capacidad provisto de un tapón esmerilado que se coloca en un termostato ambientado a la temperatura del ensayo. A continuación se introduce la muestra en el tubo y se mantiene el conjunto durante 30 min en el termostato, a la temperatura correspondiente, agitando cada 10 minutos. Se retira el tubo del termostato y se vierte su contenido en un crisol de placa filtrante del nº 1, a la vez que se aplica una ligera succión producida por una trompa de agua. Se lava la muestra no disuelta con 25 ml de la misma mezcla Ph/2POH ambientada a la temperatura del ensayo. El lavado se facilita interrumpiendo la succión durante 15 segundos y agitando el residuo con una varilla de vidrio. Se continúa la succión, se lava el residuo con 50 ml de etanol y finalmente con 1 litro de agua destilada. Se secan el crisol y el residuo en una estufa a 105°C hasta peso constante y se calcula la pérdida de peso experimentada por la muestra, expresándola como porcentaje de su peso seco. Los ensayos se realizaron por duplicado, dada la elevada reproducibilidad del ensayo. El coeficiente de variación de series de 10 ensayos se sitúa en torno al 5%¹⁵.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos están representados gráficamente en las Figs. 1 – 4.

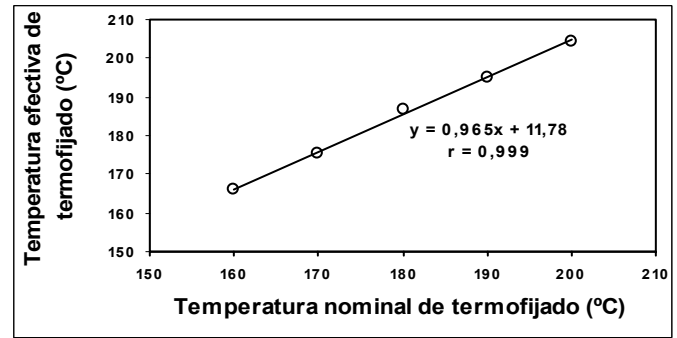


FIGURA 1: Relación entre temperatura efectiva y temperatura nominal del termofijado

En la Fig. 1 se ha representado la evolución de la temperatura efectiva en función de la temperatura nominal de termofijado. En ella se aprecia una excelente correlación lineal ($r = 0,999$) y que la temperatura efectiva de termofijado es del orden de 5°C superior a la nominal.

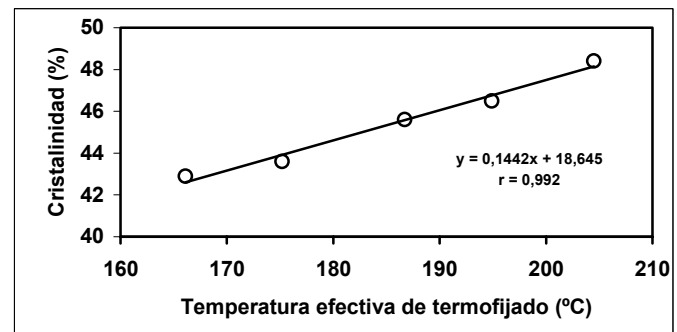


FIGURA 2: Relación entre cristalinidad y temperatura efectiva de termofijado

La Fig. 2 muestra también una excelente correlación lineal ($r = 0,992$) entre la cristalinidad y la temperatura efectiva de termofijado. La cristalinidad del sustrato no termofijado era del 36,3%, lo cual significa que el termofijado a la menor temperatura (160°C) produce un aumento de 6,5 unidades porcentuales. Por otra parte, la diferencia de cristalinidad entre los sustratos termofijados a la mayor (200°C) y a la menor temperatura (160°C), ambas nominales, es de 5,5 unidades porcentuales.

Inicialmente, la solubilidad diferencial de los sustratos termofijados a diferentes temperaturas se realizó en la misma mezcla Ph/2POH (50/50) utilizada en la puesta a punto de este ensayo para el estudio de la estructura fina de las fibras de poliamida 6. Los ensayos se realizaron a las temperaturas de 50, 55 y 60°C, resultando solubilidades diferenciales no superiores al 50%. A efectos de conseguir un mayor intervalo de solubilidades se decidió utilizar una mezcla más rica en fenol (52,5/47,5) (Ph/2POH) frente a la alternativa de aumentar la temperatura del

ensayo por encima de 60°C, por no considerarlo conveniente. Los ensayos con la nueva mezcla se realizaron a temperaturas entre 40 y 60°C, con

valores de la solubilidad diferencial entre el 3 y el 75%.

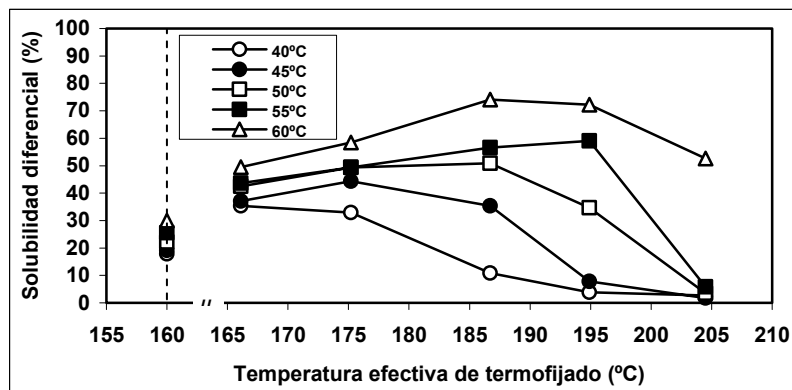


FIGURA 3: Solubilidad diferencial de sustratos termofijados a diferentes temperaturas en una mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH)

Los resultados obtenidos están representados gráficamente en la Fig. 3. En ella puede apreciarse que la solubilidad del sustrato no termofijado es siempre muy inferior a la de los termofijados a 160 y 170°C, cualquiera que sea la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. La solubilidad diferencial del sustrato no termofijado es también inferior en muchos casos a la de los sustratos termofijados por encima de 170°C. Concretamente, la solubilidad diferencial a 60°C es siempre superior a la del sustrato no termofijado. Este comportamiento parece extraño pues los sustratos termofijados poseen mayor cristalinidad que el sustrato original y, en principio, de una mayor cristalinidad (compacidad) cabría esperar una menor solubilidad diferencial, según sucede siempre con los sustratos de poliéster termofijados¹⁶). Una posible explicación podría consistir en que la operación de termofijado, además de aumentar la cristalinidad del sustrato, podría producir un agrietamiento de la estructura fina que facilitaría la penetración y la acción disolvente de la mezcla Ph/2POH. El resultado o efecto global de estos fenómenos de signo opuesto sería un aumento de la solubilidad diferencial, al predominar el aumento de solubilidad producido por el posible agrietamiento sobre la disminución propia de un aumento de la cristalinidad de los sustratos termofijados.

Por otra parte, y tal como cabía esperar, cuanto mayor es la temperatura del ensayo mayor es también la solubilidad diferencial, cualquiera que sea la temperatura de termofijado. Igualmente es interesante señalar que la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo depende mucho de la temperatura a la que se ha termofijado el sustrato.

La evolución de las curvas de solubilidad diferencial vs. temperatura de termofijado es muy diferente según sea la temperatura del ensayo. Excepto cuando este se realiza a 40°C, las curvas

presentan un máximo más o menos definido. Ello significa la presencia de un tramo en el que la solubilidad diferencial a una determinada temperatura aumenta al hacerlo también la temperatura de termofijado y la de otro tramo en el que sucede lo contrario. Como se ha sugerido, el aumento de la solubilidad al aumentar la temperatura de termofijado se debería a que el efecto producido por un posible agrietamiento de la estructura fina de la fibra predominaría sobre el descenso de la solubilidad que cabría esperar de una mayor cristalinidad/compacidad. Lo contrario sucedería en el tramo descendente de la curva.

En la Fig. 3 se aprecia con claridad que cuanto mayor es la capacidad disolvente de la mezcla Ph/2POH utilizada (mayor temperatura del ensayo) a mayor temperatura tiende a presentarse el máximo de la curva solubilidad diferencial vs. temperatura de termofijado. Ello significa que cuanto mayor es la temperatura del ensayo mayor es el intervalo de temperaturas de termofijado en el tramo ascendente de la curva. Esto parece indicar que cuanto mayor es la capacidad disolvente de la mezcla utilizada mayor es la influencia que el posible agrietamiento de la estructura fina produciría en la operación de termofijado, aumentando la solubilidad diferencial en detrimento del descenso de la solubilidad que cabría esperar de una mayor cristalinidad al aumentar la temperatura de termofijado.

Sucede también que sólo cuando el ensayo se realiza a 40°C la solubilidad diferencial disminuye al aumentar la temperatura de termofijado. De ello se deriva que un valor de la solubilidad diferencial mayor que otro no significa necesariamente que el sustrato correspondiente haya sido termofijado a una menor temperatura, al contrario de lo que sucede siempre con los sustratos de poliéster termofijados a diferentes temperaturas¹⁶). Este comportamiento de los sustratos de poliamida 6

termofijados excluye la aplicación de esta técnica para conocer o dictaminar cual de dos sustratos termofijados, objeto de comparación, ha sido tratado a mayor o menor temperatura.

Teniendo en cuenta la peculiaridad de las curvas de solubilidad diferencial vs. temperatura de termofijado, se ha creído interesante ampliar este estudio para disponer de una información más completa de la respuesta del ensayo de solubilidad diferencial a la variación de la temperatura de termofijado de los sustratos de poliamida 6. Para ello se ha procedido a estudiar la evolución de la solubilidad diferencial de los mismos sustratos variando la composición de la mezcla Ph/2POH y manteniendo constante la temperatura del ensayo.

En este caso los sustratos termofijados han sido ensayados en condiciones en las que la

capacidad disolvente depende de la concentración de fenol en la mezcla Ph/2POH a una determinada temperatura, en lugar de depender de la temperatura del ensayo utilizando la misma mezcla Ph/2POH.

Se han utilizado mezclas 50/50, 52,5/47,5 y 55/45 (Ph/2POH) y los ensayos se han realizado a 55°C. Las solubilidades obtenidas oscilan entre el 0,5 y el 98% y están representadas gráficamente en la Fig. 4. Sobre el eje de ordenadas se han representado los valores de la solubilidad del sustrato no termofijado en las diferentes mezclas Ph/2POH. En esta Fig. 4 puede apreciarse que los sustratos termofijados a 160-180°C presentan siempre una solubilidad muy superior a la del sustrato no termofijado cualquiera que sea la composición de la mezcla disolvente/no-disolvente.

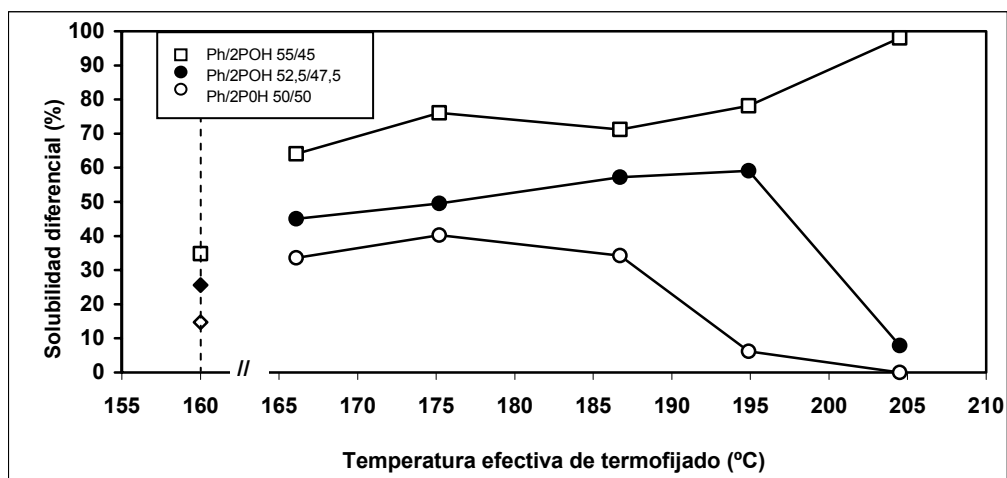


FIGURA 4: Solubilidad diferencial de sustratos termofijados a diferentes temperaturas en mezclas Ph/2POH de diferente composición

En la Fig. 4 puede observarse también que las curvas correspondientes a las mezclas 50/50 y 52,5/47,5 (Ph/2POH) son similares a las de las Fig. 3, ya que ambas presentan un máximo más o menos definido, la primera a la temperatura de termofijado de 170°C y la segunda a la temperatura de 190°C. En la mezcla 50/50 (Ph/2POH) la solubilidad diferencial disminuye bruscamente cuando la temperatura nominal de termofijado pasa de 180 a 190°C y en la mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) al pasar de 190 a 200°C. Como sucede al variar la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial, la temperatura de termofijado a partir de la cual disminuye la solubilidad diferencial al aumentar esta temperatura es tanto mayor cuanto mayor es la capacidad disolvente de la mezcla.

En el caso de la mezcla 50/50 (Ph/2POH) la solubilidad diferencial aumenta en el intervalo de temperaturas de termofijado de 160-180°C, lo cual sugiere que un posible agrietamiento producido por la operación de termofijado compensa sobradamente la disminución que cabría esperar de un aumento de la cristalinidad/compacidad

experimentado por el sustrato en este intervalo de temperaturas de termofijado. Cuando se trata de la mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) el intervalo de temperaturas de termofijado en el que la solubilidad diferencial aumenta al aumentar la temperatura de termofijado es todavía más amplio (160-190°C).

En el caso de la mezcla 55/45 (Ph/2POH) se advierte que la solubilidad diferencial aumenta continuamente en todo el intervalo de temperaturas de termofijado.

Por último, se puede señalar que, como cabía esperar, la solubilidad diferencial de un sustrato termofijado a una temperatura aumenta al aumentar la capacidad disolvente, en este caso la proporción de fenol en la mezcla disolvente/no-disolvente.

A modo de resumen puede decirse que el comportamiento a la solubilidad diferencial de sustratos de poliamida 6 termofijados a diferentes temperaturas es similar cuando se utiliza una sola mezcla disolvente y los ensayos se realizan a diferentes temperaturas, que cuando se realizan a

una única temperatura variando la composición de la mezcla disolvente/no disolvente.

4. CONCLUSIONES

4.1. Se ha apreciado una excelente correlación lineal entre la temperatura efectiva y la temperatura nominal de termofijado, así como entre la cristalinidad y la temperatura efectiva de termofijado.

4.2. Como cabía esperar, la solubilidad diferencial de un sustrato termofijado a una determinada temperatura aumenta al aumentar la temperatura del ensayo manteniendo constante la composición de la mezcla disolvente/ no-disolvente, o al aumentar la concentración de fenol en esta mezcla permaneciendo constante la temperatura del ensayo.

4.3. La solubilidad diferencial del sustrato no termofijado, en contra de lo que cabría esperar, dada su menor cristalinidad, es siempre inferior a la de los termofijados a 160 y 170°C. Este comportamiento se ha explicado atendiendo a un posible agrietamiento de la estructura fina que produciría un aumento de la solubilidad diferencial, compensando sobradamente la disminución que cabría esperar de un aumento de la cristalinidad.

4.4. La solubilidad diferencial en función de la temperatura de termofijado evoluciona de una manera muy diferente según sea la temperatura del ensayo y/o la composición de la mezcla disolvente Ph/2-POH. Las curvas correspondientes presentan casi siempre un máximo más o menos definido.

4.5. En el intervalo de temperaturas de termofijado situado a la izquierda del máximo predomina el aumento de solubilidad atribuido a un posible agrietamiento sobre la disminución de la solubilidad que cabría esperar de un aumento de la cristalinidad. En el intervalo de temperaturas situado a la derecha del máximo prevalece la disminución de la solubilidad ocasionada por un aumento de la cristalinidad/compacidad de los sustratos correspondientes.

4.6. La temperatura de termofijado a la cual se presenta el máximo en la curva solubilidad diferencial vs. temperatura de termofijado es tanto mayor cuanto mayor es la capacidad disolvente de las condiciones del ensayo (mayor contenido de fenol en la mezcla Ph/2POH manteniendo constante la temperatura del ensayo, o mayor temperatura del ensayo conservando constante la composición de la mezcla).

4.7. Sólo cuando se utiliza la mezcla 52,5/47,5 (Ph/2POH) a 40°C, la solubilidad diferencial disminuye al aumentar la temperatura de termofijado.

4.8. En contra de lo que cabría esperar, una solubilidad diferencial más baja que otra no significa necesariamente que el sustrato correspondiente se haya termofijado a una temperatura superior.

4.9. Esta circunstancia significa que la aplicación del ensayo de solubilidad de las fibras de

poliamida 6 no permite conocer con certeza cual de dos sustratos objeto de comparación ha sido termofijado a una mayor o menor temperatura.

5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio forma parte del Proyecto MAT 2001-2229 financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología dentro del Programa de Materiales.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Glawe, A., Melliand (English), 1-2, E29 (1999)
2. Hearle, J.W.S., "The Setting of Fibres and Fabrics" (Edited by J.W.S. Hearle and L.W.C. Miles) Merrow: Watford (1971)
3. Monsanto, "Textured Yarn Technology", Volume I, Monsanto Chemicals USA (1987)
4. Mukhopadhyay, S.K., "Advances in Fibre Science", p. 115, The Textile Institute, Manchester (1992)
5. Valls, C., de "Tints i Aprestos Valls", comunicación privada.
6. Gacén, J., "Fibras de Poliamida", p. 108, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa (1986)
7. Shrolli, W. "Man-Made Fibres Science and Technology", Vol. 2, p. 291 (Edited by M.F. Mark, S.M. Atlas and E. Cernia) Wiley, New York (1968)
8. Tsuruta, M., Koshimo, A., Tagawa, T., and Karishita, T., J. Appl. Polymer Sci., 9, p. 3, 11, 25, 31, 39, 45, 55, 69, 81, 91 (1965)
9. Koshimo, A., Tagawa, T. Tsuruta, M. and Shimoyama, T., J. Appl. Polymer Sci., 9, p. 117, 129, 139 (1965)
10. Gordon Cook, J., en "Handbook of Textile Fibres. Man-Made Fibres", p. 277, Merrow, Durham (1984)
11. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli; Melliand Textilberichte, p. 187, Febrero (1980)
12. D. Cayuela, J. Gacén, J. Maillo, M. Amreim y L. Montero; 5th Internacional Istanbul Textile Conference. Proceedings, May (2005)
13. J. Gacén, J. Maillo y J.J. Baixauli; Melliand Textilberichte, February p. 275 (1985)
14. J. Gacén, D. Cayuela, M. Tzvetkova y M.A. Mojica; Afinidad, Vol. 61, No 513, Septiembre - Octubre p. 417 (2004)
15. M. Tzvetkova; Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, (2005)
16. J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo and I. Gacén, J. Text. Inst., 93, Part 1, No 1, p. 29 (2002)
17. I. Gacén; Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (2004)
18. G. Heidemann and H. Berndt, Chemie/Faser/ Textilindustrie, 24/76, p. 46.
19. H. Arimoto; J. Polymer Science, A-Z, p. 2283 (1964)