

## DESARROLLO DEL ENSAYO DEL TIEMPO CRÍTICO DE DISOLUCIÓN PARA LAS FIBRAS DE POLIACTIDA

D. Cayuela\*, J. Maillo\*\*, L. Montero\*\*\* y J. Gacén\*\*\*\*

### 0.1. Resumen

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

**Palabras clave:** polilactida, microestructura, tiempo crítico de disolución

### 0.2. Summary: DEVELOPMENT OF THE ESSAY OF CRITICAL TIME OF DISSOLUTION FOR THE FIBRES OF POLIACTIDA

The aim of this work is the optimization of the physical-chemical test of critical dissolution time (CDT) 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, critical dissolution time

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

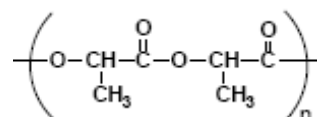
L'objectif de ce travail est l'optimisation de la technique physique-chimique du temps critique de dissolution (TCD), pour caractériser la structure fine des fibres de polylactide (PLA). L'étude se réalise sur un multifilament de polylactide POY texturé moyennant le procès de fausse torsion.

**Mots clé:** polylactide, microstructure, temps critique de dissolution

## 1. INTRODUCCIÓN

La polilactida (PLA) es un polímero biodegradable que se obtiene, principalmente, del almidón derivado del maíz.

Según el BOE del 13 de enero de 2007, se define la polilactida como la fibra formada por macromoléculas lineales que presentan en su cadena al menos un 85% (en masa) de ésteres de ácido láctico derivados de azúcares naturales, con una temperatura de fusión de un mínimo de 135°C<sup>1)</sup>.



Su obtención se realiza a partir de productos orgánicos que no aumentan la concentración del CO<sub>2</sub> atmosférico. Actualmente el PLA se utiliza sobre todo en los sectores de embalaje y medicina. La introducción de esta fibra en el sector textil disminuiría el consumo de fibras petroquímicas y, por tanto, de recursos no renovables.

Algunas de las propiedades destacables de los hilos de multifilamento de PLA son una mayor suavidad que los de poliéster debido a su menor módulo inicial, y su menor índice de refracción, lo que se traduce en una menor reflexión y en un color más intenso.

Las fibras de PLA son estables a muchos disolventes incluidos los que se utilizan en la limpieza en seco. Son sensibles a las soluciones alcalinas acuosas (NaOH, KOH) y relativamente estables a los ácidos (HCl)<sup>2)</sup>.

\* 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.)

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

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

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

Su aparición implica la optimización y aplicación de las técnicas habituales de caracterización de la estructura fina para esta fibra. Entre los ensayos físico-químicos de estudio de la microestructura de las fibras químicas se encuentra el tiempo de disolución (TCD). El TCD mide el tiempo que transcurre desde que un sustrato entra en contacto con un disolvente o mezcla disolvente/no disolvente hasta que se detecta un principio de disolución de la fibra, según el criterio convenido. Este ensayo es rápido, necesita poca cantidad de productos químicos y no necesita de material costoso o de difícil manipulación. Por ello, se suele elegir este ensayo como técnica de caracterización de la estructura fina<sup>3)</sup>, siempre que sea posible y se conozca el comportamiento a este ensayo del sustrato a analizar.

La relación entre el TCD y la estructura fina de una fibra se basa en el proceso de hinchamiento/disolución que tiene lugar a lo largo del ensayo. El disolvente se difunde en la fibra debilitando la cohesión intermolecular, de modo que las macromoléculas se distancian entre sí y se dispersan en el disolvente. El valor del TCD está lógicamente condicionado por la facilidad con que el disolvente puede acceder o interactuar con la fibra. Cuanto mayor es la cristalinidad y orientación de una fibra menos accesible es su estructura a la penetración del disolvente y mayor es el valor del TCD<sup>4,5)</sup>. Gacén ha comparado este fenómeno con el que tiene lugar en la destorsión de un hilado, ya que en este caso, al disminuir o casi desaparecer las fuerzas de rozamiento, el hilo pierde su resistencia a la tracción<sup>3)</sup>.

Gacén y Canal hallaron una excelente correlación lineal entre el logaritmo del inverso del TCD del poliéster y el inverso de la temperatura absoluta. Esta muy buena correlación les sugirió una relación de tipo Arrhenius, a partir de la cual se puede deducir una energía de activación aparente característica del sistema<sup>6)</sup>.

En ensayo del TCD en sustratos de poliéster se realiza en fenol a diferentes temperaturas o, dependiendo del historial térmico del sustrato, en mezclas Ph/TCE, de cuya composición depende su capacidad de solubilización<sup>4,7,8,9)</sup>.

El ensayo de TCD ha sido también aplicado a hilos continuos de poliamida 6 y 6.6<sup>10,11)</sup> en mezclas fenol/2 propanol.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

Como materia prima se ha utilizado un hilo de multifilamento POY de 167dtex/68 filamentos texturado por falsa torsión, suministrado por la empresa Anglés Textil S. A.

### 2.2. Tiempo crítico de disolución (TCD)

El TCD se ha determinado en diferentes mezclas disolvente/no disolvente, según la técnica descrita por Gacén y Canal<sup>4)</sup>. Se prepararon anillas de hilo anudando por sus extremos un trozo de hilo de 10 cm de longitud. La anilla de hilo se suspende de un soporte de acero inoxidable y se cuelga de ella una pesa de 1 g. El conjunto soporte-anilla-pesa se introduce en un tubo que contiene una disolución determinada, previamente ambientada en el termostato a la temperatura seleccionada. Se pone en funcionamiento el cronómetro, se tapa el tubo con el tapón esmerilado y se detiene el cronómetro en el momento en el que la pesa toca la base del tubo. De cada muestra se realizaron 10 mediciones.

## 3. RESULTADOS

Para la optimización del ensayo del TCD para fibras de polilactida se ha procedido al estudio de mezclas disolvente/no disolvente, tales como fenol/isopropanol, fenol/agua, fenol/tetracloroetano, tetracloroetano, cloroformo, cloroformo/isopropanol, fenol 90%/agua. Algunas de ellas se han empleado anteriormente en el estudio de la estructura fina de diferentes polímeros textiles y otras tienen en cuenta el uso de estos disolventes en la determinación del peso molecular de PLA.

Por considerar que se trata de temperaturas razonables, la determinación del TCD en las diferentes mezclas se ha realizado en el intervalo de temperaturas entre 20 y 60°C

En las distintas mezclas se han utilizado 2 disolventes diferentes: cloroformo o fenol. El primero de ellos es un disolvente de la polilactida que se utiliza para determinar su peso molecular. Se pensó que mezclando el cloroformo con algún no disolvente de manera que disminuyera su poder disolvente, podría obtenerse una buena mezcla disolvente/no disolvente para la determinación del TCD de la polilactida. Las pruebas se han realizado con cloroformo/isopropanol (CHCl<sub>3</sub>/2POH) a 40°C en diferentes proporciones en peso. Los resultados se han recogido en la Tabla 1.

TABLA 1

TCD (s) en diferentes mezclas de cloroformo/isopropanol

CHCl <sub>3</sub> /2POH (w/w)	Temperatura del ensayo (°C)		
	30	35	40
35/65			>300
40/60			>300
45/55			>300
50/50	>300	3,15	1,21

En las tres primeras mezclas, en las que la concentración del disolvente cloroformo es menor, la anilla no se disuelve a los 5 minutos y se considera no-soluble.

En la última mezcla, CHCl<sub>3</sub>/2POH 50/50, la polilactida pasa de disolverse completamente a 35°C a ser insoluble a 30°C. La no existencia de un intervalo de temperaturas en el que la fibra tenga una disminución más o menos gradual del TCD al aumentar la temperatura de ensayo,

indica que esta mezcla no puede ser usada para caracterizar la estructura fina de las fibras de PLA.

El segundo disolvente utilizado ha sido el fenol. En este caso, se han utilizado como no disolventes el tetracloroetano (TCE), el isopropanol (2POH) y el agua. Los resultados obtenidos con varias proporciones de las mezclas y a diferentes temperaturas de ensayo se han recogido en la Tabla 2.

**TABLA 2**

TCD (s) en diferentes mezclas de fenol con un no disolvente de filamentos de polilactida texturada

Mezcla	(w/w)	Temperatura del ensayo (°C)		
		20	30	40
Ph/TCE	10/90	1,2		
	5/95	1,2		
	2,5/97,5	1,2		
	0/100	1,2		
Ph/H <sub>2</sub> O	90/10	1,4		
	70/30	1,3		
	50/50	Disolución no miscible		
	7,5/92,5	-	131	82
	6,5/93,5		87	90
Ph/2POH	55/45	>300	27,6	6,5
	50/50		>300	22,6
	45/55			>300

De los resultados obtenidos se deduce que no se puede utilizar la mezcla de fenol con TCE ya que todas las proporciones Ph/TCE, incluso el TCE 100%, disuelven el PLA a 20°C. Con las mezclas Ph/2POH y Ph/H<sub>2</sub>O sí que se han obtenido valores de TCD que pueden ser válidos para utilizar alguna de estas mezclas en la caracterización de la estructura fina de las fibras de polilactida. Por ello,

se han estudiado con mayor profundidad para determinar cuál presenta un mejor comportamiento al ensayo físico-químico del TCD. Para ello se han realizado ensayos a diferentes temperaturas de ensayo con las mezclas anteriormente estudiadas. Los resultados se han recogido en la Tabla 3 y representado en las Fig. 1 y 2.

**TABLA 3**

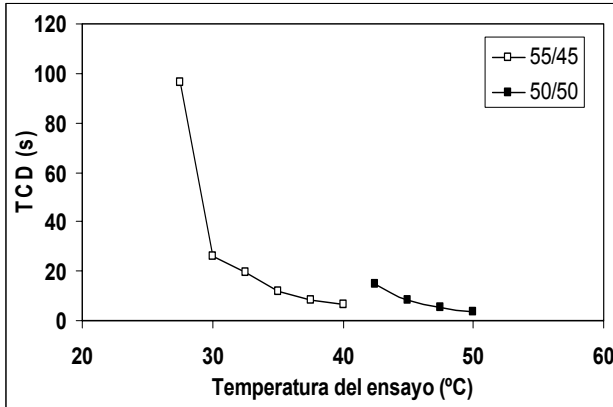
TCD (s) en diferentes mezclas fenol/isopropanol y fenol/agua de filamentos de polilactida texturada

Mezcla	Temperatura de ensayo (°C)												
	20	25	27,5	30	32,5	35	37,5	40	42,5	45	47,5	50	55
55/45	>5'	96,6	25,8	19,8	11,6	8,2	6,3						
PH/2POH <sup>a</sup>	50/50							>5'	14,6	8,1	5,5	3,3	
	45/55											>5'	8,9
PH 90%/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	10/100	154	110	111	83	61,2	35,6	14	16,6				

<sup>a</sup> Las proporciones de estas mezclas se expresan en peso

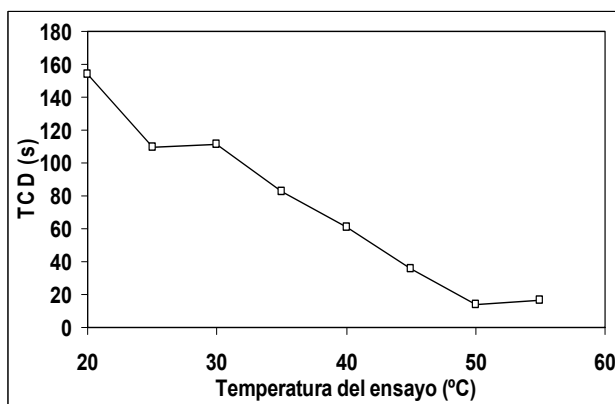
<sup>b</sup> La proporción de esta mezcla se expresa en volumen

En las mezclas Ph/2POH, el sustrato de PLA estudiado pasa de ser no soluble a una temperatura de ensayo a ser soluble a la temperatura inmediatamente superior. A partir de esta, el TCD del sustrato disminuye al aumentar la temperatura del ensayo.



**FIGURA 1:** TCD de PLA en mezclas Ph/2POH

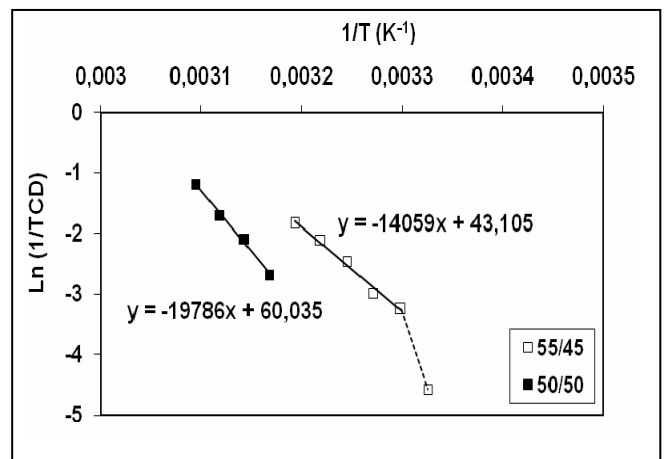
Por otra parte, el uso de la mezcla Ph/H<sub>2</sub>O parece no producir una disminución clara del TCD con la temperatura del ensayo, ya que se presentan valores semejantes a temperaturas vecinas; por ejemplo, el valor TCD es prácticamente igual a 25 y 30°C y a 50, 55 y 60°C (este último no incluido en la Tabla). Debe hacerse constar que los resultados aquí presentados corresponden a una de las tres tandas de ensayos realizadas y, en ninguno de los casos, la disminución del TCD al aumentar la temperatura de ensayo presentaba una respuesta experimental que correspondiera a la estructura fina del sustrato. Incluso no existía reproducibilidad entre los valores el TCD de las diferentes tandas realizadas al comparar una misma temperatura de ensayo.



**FIGURA 2:** TCD de PLA en mezclas Ph/H<sub>2</sub>O

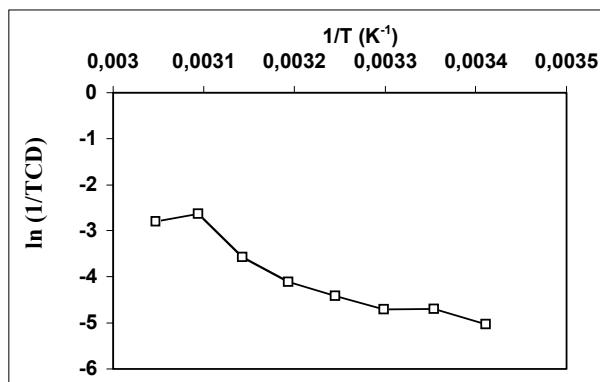
En las Fig. 3 y 4 se ha representado, para las mezclas Ph/2POH y Ph/H<sub>2</sub>O, respectivamente, el valor del logaritmo del inverso del TCD en función del inverso de la temperatura absoluta, según los estudios realizados por Gacén y Canal con sustratos de poliéster<sup>6)</sup>.

En el caso de la mezcla Ph/2POH 50/50 se observa una excelente correlación lineal de tipo Arrhenius entre ambos valores. También es buena la correlación lineal de estos valores cuando se analiza la mezcla Ph/2POH 55/45 si se exceptúa el valor correspondiente al TCD a la menor temperatura de ensayo. El valor de la energía de activación calculada a partir de la pendiente de las dos rectas es de 165 y 117 kJ/mol, para las mezclas Ph/2POH 50/50 y 55/45, respectivamente. El menor valor de la energía de activación en la mezcla con un mayor contenido en fenol concordaría con la mayor facilidad con que el disolvente podría acceder o interactuar con la fibra mediante una mezcla de mayor capacidad disolvente.



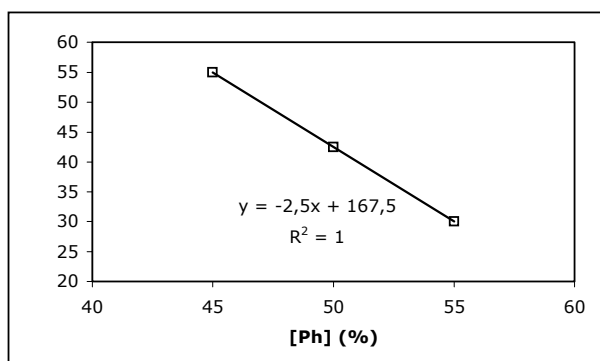
**FIGURA 3:** Representación tipo Arrhenius de PLA en mezclas Ph/2POH

Por otra parte, la representación del valor del logaritmo del inverso del TCD en función del inverso de la temperatura absoluta, de los valores del TCD de PLA en la mezcla Ph/H<sub>2</sub>O 90/10 no conduce a ninguna relación tipo Arrhenius. Ello reitera lo ya indicado a lo comentado en la discusión de los valores del TCD a diferentes temperaturas de ensayo en el sentido de que esta mezcla parece no responder de manera reproducible a la estructura fina del sustrato estudiado.



**FIGURA 4:** Representación tipo Arrhenius de PLA en mezclas Ph/H<sub>2</sub>O

Analizando con más profundidad los resultados correspondientes a las mezclas Ph/2POH, se observa que cuanto mayor es la concentración de fenol en la mezcla, a menor temperatura tiene lugar el cambio del comportamiento del sustrato de no soluble a soluble. De hecho, en la Fig. 5 se observa que la disminución de esta temperatura con la concentración de fenol en la mezcla de ensayo es lineal, siendo excelente el coeficiente de correlación lineal.



**FIGURA 5.** Relación entre Tg de la PLA en la mezcla del ensayo en función de la concentración de fenol

Este fenómeno puede relacionarse con una temperatura de transición vítrea (Tg) del PLA en el medio de ensayo, de manera que cuanto mayor es la concentración del disolvente fenol en la mezcla, a menor temperatura tiene lugar el inicio de la movilidad de las macromoléculas de polímero, es decir, mayor es la facilidad del disolvente a difundirse en la fibra debilitando la cohesión intermolecular, de modo que sería la temperatura a la que se iniciaría el movimiento de las macromoléculas que permitiría su distanciamiento entre sí y su dispersión en el disolvente<sup>4,5</sup>.

## 4. CONCLUSIONES

En las condiciones propias de este estudio se han llegado a las siguientes conclusiones:

**4.1.** Las mezclas fenol/isopropanol 50/50 ó 55/45 son apropiadas para la determinación del TCD en sustratos de PLA.

**4.2.** La energía de activación del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra es menor en la mezcla con mayor proporción en fenol.

**4.3.** La temperatura a la que se inicia la solubilización del PLA en una mezcla de una determinada composición se puede considerar como la temperatura de transición vítrea en el medio del ensayo de manera que disminuye al aumentar la concentración de fenol en la mezcla.

## 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 Inglés 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. BOE núm. 12, 13 de enero del 2007, p. 1812.
2. Gacén, J., Nuevos desarrollos en fibras químicas, Ed.: Terrassa UPC-Universitat Politècnica de Catalunya (2000).
3. Gacén, J., The Indian Textile Journal, p. 118, January (1987).
4. Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF, Vol. 5, Nº 17, p. 17, Febrero (1976).
5. Dièval, F., Mathien, D., Viallier, P., Durand, B., Textile Research Journal, 71, p. 239 March (2001).
6. Gacén, J. y Canal, J.M., Bull. Scient. ITF, Vol. 7, Nº 28, p. 427, Noviembre (1978).
7. Gacén, J., Canal, J.M., Boletín Intexter, Nº 82, p. 61, Enero – Julio (1982).
8. Galil, F., Textile Research Journal, p. 615 October (1973).
9. Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Tintoria, Nº 5, p. 28 (2000).
10. Gacén, J., Cayuela, D. y Tzvetkova, M., AATCC REVIEW, Vol. 4, p.21 (2004).
11. Tzvetkova, M. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (2005).