



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Institut d'Investigació Tèxtil
i Cooperació Industrial de Terrassa

***MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE
CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE
POLILACTIDA***

Doctoranda: Lucila Araceli Montero Palacios
Directora: Diana Cayuela Marín

Terrassa, Julio 2012.

Dedico esta memoria a José Luis y Leticia, mis padres que me han dado siempre la oportunidad de conseguir mis sueños.

A mi esposo Jean Batiste y a toda mi familia (Montero Palacios-Gouzy), que han inspirado y acompañado a lo largo de este largo viaje y que no me han abandonado ni un solo instante.

Tan lejos y tan cerca como desde hace ya algunos años.

*Je dédie ce mémoire à José Luis et Leticia, mes parents qui m'ont
toujours donné la chance de réaliser mes rêves.*

*A Jean-Baptiste mon mari, et toute ma famille (Montero
Palacios-Gouzy), qui m'ont inspiré et accompagné tout au long de
ce périple sans m'abandonner un seul instant.*

Aussi loin et aussi près depuis déjà quelques années.

Agradecimientos

El trabajo expuesto en esta memoria ha sido realizado en el Laboratorio de Polímeros textiles del Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER) en Barcelona, España.

Agradezco al gobierno de México (CONACYT) por la beca sin la cual habría sido posible realizar mis estudios en Catalunya, España.

Deseo agradecer además a las siguientes personas que de alguna manera han intervenido para que esta tesis pudiera ir tomando sentido:

En primer lugar quisiera expresar mi agradecimiento a la Dr. Diana Cayuela Marín, por su apoyo científico además de moral. Sus consejos y orientaciones fueron de suma importancia para que se llevara a término esta tesis doctoral. El buen humor que siempre ha mostrado y que ha sido un elemento de motivación no despreciable.

A mis compañeras, la Sra. Carmen Escamilla y Montse García, por el soporte incondicional que me ha brindado.

Al Dr. Gacén, por el interés mostrado durante estos años de estancia doctoral.

A la Dra. Ascenció Riva Juan como responsable del Laboratorio de Tecnología Tèxtil Química (Físico-Química de Tintura y Acabados), por la ayuda recibida y por permitirme el uso de las instalaciones del laboratorio para la realización de la parte de tintura y biodegradación de esta tesis.

Al ingeniero José Antonio Tornero, como responsable del Laboratorio de Sistemas y procesos Textiles Mecánicos por su colaboración en el diseño y desarrollo del equipo de estabilizado.

A la Dra. Inés Algaba por su colaboración en la parte de estadística de esta tesis doctoral.

A la ingeniera Remedios Prieto y a la Sra. Paulina Ferrer por su ayuda, colaboración y consejos recibidos en la parte de tintura, biodegradación de esta tesis doctoral.

Agradezco una vez más al Lic. Ignacio Villagordo Mesa porque siempre me ha brindado la oportunidad de conseguir mis metas, porque ha confiado una vez más en mi.

A mi queridísima amiga Mani Lozano por el gran apoyo que ha dado e impulsado para que mi estancia en España fuera más venidera.

A todos mis amigos que estuvieron a mí alrededor durante este tiempo y los que desde mi México me han apoyado.

A la Universidad Politècnica de Catalunya (UPC) y al INTEXTER.

Dedicatoria

Dedico buena parte de esta tesis a esas personas especiales y muy cercanas a mí, que si no “hubieran estado en corazón y alma”, venciendo la barrera de la distancia, no me hubiera sido posible llegar a superar muchos de los obstáculos encontrados, más allá del plano profesional y académico, para llevar a feliz término este doctorado.

A ti Mamá que siempre has estado conmigo, acompañándome y guiándome como sólo una madre sabe hacerlo, por tus constantes enseñanzas y apoyo y comprensión, porque gracias a tu ejemplo avanzo cada día. Muchas gracias por que durante todo ese tiempo de lejanía física sé que siempre estuviste ahí cada mañana cada noche esperando saber de mí, por darme aliento antes de que la vorágine me alcanzara en esos momentos de lejanía. **Te amo por ser el pilar de la familia que somos...**

A ti papá gracias porque siempre me apoyas, me aconsejas, me comprendes, me estimulas, y porque al igual que mi mamá estuviste día con día aguardando para saber de mí en cualquiera que fuera el momento del día, porque me has enseñado que la fuerza no viene de la capacidad corporal, sino de una férrea voluntad. Y, por todo lo que nos brindas con todo tu amor a la familia Montero Palacios para nuestra tranquilidad y bienestar. **Mil gracias por fortalecernos como familia...**

A mi esposo Jean-Baptiste, por apoyarme tanto e impulsarme constantemente, aún sabiendo que para ello tendríamos que poner distancias mientras esto duraba.

A cada unos de mis hermanos, Heber, Yesika y Leticia, por acompañarme a la distancia y por escucharme siempre, llenos de sentimientos y respeto, por que al igual que ustedes siempre los llevo en el pensamiento constante, porque en esta nueva etapa nos seguimos fortaleciendo sin saberlo las razones por la que cada uno sigue siendo parte de “mi razón de ser”...

A mis amados sobrinos Camila, Jennifer, Luis, Salma, Sofía, Polet, Gretchen por volverme a perder otros 5 años de su hermoso crecimiento, porque además ustedes pequeñitos son lo más sagrado que tengo en mi vida.

A mi tío Camilo y mi tía Julieta que aunque ya no están conmigo los llevare siempre en mi corazón.

A mi familia Montero y Palacios porque han seguido mis logros. Y a mi nueva familia Gouzy, porque tengo la fortuna de haber adoptado una gran familia.

“En definitiva “A MI PEQUEÑA GRAN FAMILIA”, creciendo y creciendo...

... a la cual amo y respeto en estos momentos con unos sentimientos nunca vividos y que se han arraigado con tal fuerza en mi corazón y conciencia, ya que esta distancia que nos mantuvo separados me sigue permitiendo darme cuenta aun más que TODOS USTEDES, son factores importantes esenciales, por ende, de lo que he..”SIDO, SOY y SERÉ”

Siempre estaré ahí para todos ustedes,

Lucila Montero.

El interés de estudiar esta fibra reside en que se trata de un polímero biodegradable obtenido a partir de recursos anualmente renovables, además de ser una fibra que se está empezando a introducir en el mercado. Actualmente no se conoce en profundidad la variación de su estructura fina durante el procesado textil y se desea estudiar para mejorar, en lo posible, los procesos de obtención.

La determinación de la variación de la microestructura de las fibras de polilactida (PLA) durante su procesado textil y la influencia sobre las propiedades más relevantes, son parte del estudio de caracterización de esta tesis.

A lo largo de sus procesos de fabricación y manipulación químico-textil, las fibras de polilactida se someten a una serie de tratamientos térmicos, hidrotérmicos y mecánicos a los que puede ser sensible la estructura de la fibra y por lo tanto sus propiedades mecánicas y tintóreas. Esos cambios de estructura fina o microestructura pueden reflejar en modificaciones más o menos importantes de su grado de cristalinidad o de su orientación.

El objetivo global de esta tesis es conocer, con las técnicas disponibles y las técnicas físico-químicas que se han puesto a punto, el efecto que los diferentes procesos de obtención de las fibras de polilactida producen sobre la estructura fina de esta fibra.

En concreto se estudiará la variación de la microestructura del PLA con las variables del texturado (relación de estirado y temperatura), así como tras una posterior aplicación de un proceso de estabilización térmica a todos los sustratos.

Para alcanzar este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la microestructura mediante técnicas físico-químicas de caracterización de la microestructura como el tiempo crítico de disolución, la solubilidad diferencial y la sorción de yodo.

- Comparar los resultados de la estructura fina obtenidos mediante las técnicas físico-químicas con la cristalinidad y la orientación. Para determinar la cristalinidad se recurre a las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y determinación de la densidad por columna de gradientes de densidades; para la orientación se determinará por módulo sónico.
- Conocer la variación con el procesado de parámetros mecánicos como tenacidad, elongación, módulo de elasticidad y trabajo de rotura.
- Conocer la importancia de las diferencias de estructura fina encontradas por la aplicación de pequeñas diferencias en el procesado en el proceso de tintura.
- Conocer el comportamiento al envejecimiento que sufren las fibras de PLA en diferentes condiciones de temperatura, humedad y exposición a la luz. Para ello se analiza la pérdida de resistencia (curva carga-alargamiento) y el peso molecular de estos sustratos.
- Estudio de la degradabilidad de la polilactida texturada y estabilizada.

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Definición, tipos y producción	1
1.1.1	Fibras de polilactida: definición	1
1.1.2	Aspectos generales de la polilactida	2
1.1.3	Historia de la polilactida	3
1.1.4	Otras fibras biodegradable	4
1.1.5	Productos y aplicaciones	5
1.1.6	Mercado actual	11
1.2	Obtención de la fibra de polilactida	14
1.2.1	Síntesis del monómero: ácido láctico	14
1.2.2	Polimerización	19
1.2.2.1	Policondensación	19
1.2.2.2	Polimerización por condensación azeotrópica	22
1.2.2.3	Polimerización por apertura de anillo	23
1.2.2.3.1	Polimerización catiónica por apertura de anillo	27
1.2.2.3.2	Polimerización aniónica por apertura de anillo	28
1.2.3	Transformación del polímero en fibra	29
1.2.3.1	Preparación del fundido	32
1.2.3.2	Extrusión/hilatura	33
1.2.3.3	Hilatura por fusión	34
1.2.3.5	Hilatura en húmedo	35
1.2.3.6	Hilatura por inyección seco-húmedo	36
1.2.3.7	Electrohilatura	37
1.2.4	Comportamiento reológico del PLA	39
1.2.5	Procesado	42
1.2.5.1	Estirado	42
1.2.5.2	Texturado	43
1.2.5.3	Termofijado	44
1.2.6	Proceso de flujo del PLA	46

1.2.6.1 Prefijado.....	47
1.2.6.2 Descrudado.....	47
1.2.6.3 Tintura.....	47
1.2.6.4 Fijado.....	49
1.2.6.5 Acabados.....	49
1.2.7 Mejoras del sistema de producción actual de la polilactida.....	49
1.2.7.1 Requisitos energéticos en el sistema de producción del PLA1	52
1.2.7.2 Uso de energía proveniente de combustibles fósiles	53
1.2.7.3 Emisiones de gases de efecto invernadero	56
1.2.7.4 Uso del agua	59
1.3 Estructura fina y morfología.....	60
1.3.1Cristalinidad y orientación.....	60
1.3.2Configuración de las cadenas poliméricas individuales	62
1.3.3Estructura molecular y malla cristalina.....	64
1.3.4Agrupación geométrica de las cadenas en una red cristalina.....	64
1.3.4.1 Fase α de la polilactida.....	64
1.3.4.2 Fase β de la polilactida.....	65
1.3.4.3 Fase γ de la polilactida.....	65
1.3.4.4 La mezcla racémica.....	66
1.3.5 Estructura global de la fibra. Modelo trifásico	67
1.4 Propiedades de la fibra de polilactida.....	71
1.4.1 Propiedades geométricas y estructurales.....	71
1.4.1.1 Rizado.....	72
1.4.1.2 Sección transversal.....	72
1.4.1.3 Longitud.....	72
1.4.1.4 Finura.....	73
1.4.2 Propiedades mecánicas.....	74
1.4.3 Propiedades térmicas.....	75
1.4.3.1 Inflamabilidad.....	77
1.4.4 Absorción de agua.....	78
1.4.5 Resistencia a las radiaciones UV.....	78
1.4.6 Resistencia biológica.....	78
1.4.7 Resistencia química.....	78
1.4.8 Índice de refracción.....	78
1.4.9 Densidad.....	79
1.4.10Solubilidad.....	79
1.5 Degradación de las fibras de polilactida.....	80
1.5.1 Degradación mecánica.....	81

1.5.2 Degradación a la luz.....	82
1.5.3 Fotodegradación. Antecedentes.....	82
1.5.4 Degradación térmica.....	84
1.5.5 Degradación química.....	85
1.5.6 Hidrólisis de la polilactida.....	86
1.5.7 Biodegradación.....	87
1.5.8 Degradación enzimática.....	89
1.6 Bibliografía.....	92
2. CARACTERIZACIÓN.....	101
2.1 Técnicas físico-químicas.....	101
2.1.1 Tiempo crítico de disolución.....	101
2.1.1.1 Introducción.....	102
2.1.1.2 Influencia de las variables del ensayo del TCD.....	103
2.1.1.3 Influencia de las variables del proceso de fabricación del poliéster en el TCD.....	106
2.1.2 Solubilidad diferencial.....	109
2.1.2.1 Antecedentes.....	110
2.1.2.2 Influencia de las variables de ensayo en la solubilidad diferencial.....	111
2.1.2.3 Variación de la solubilidad diferencial con los tratamientos térmicos.....	113
2.1.3 Sorción de yodo.....	114
2.1.3.1 Antecedentes.....	114
2.1.3.2 Influencia de las variables del ensayo en la sorción del yodo.....	115
2.1.3.3 Parámetros globales.....	118
2.1.3.4 Tratamientos del poliéster y sorción de yodo.....	120
2.2 Cristalinidad.....	122
2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	122
2.2.1.1 Fenómenos y transiciones detectables mediante la técnica DSC.....	122
2.2.1.2 Temperatura de transición vítrea (Tg).....	122
2.2.1.3 Cristalización fría.....	125
2.2.1.4 Temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP).....	125
2.2.1.5 Pico de fusión principal.....	126
2.2.1.6 Cálculo de la cristalinidad.....	127
2.2.2 Densidad.....	129
2.2.3 WAXS.....	131
2.3 Orientación.....	134
2.3.1 Módulo sónico.....	134
2.3.1.1 Antecedentes.....	134

2.4	Curva carga/alargamiento	136
2.4.1	Introducción	136
2.4.2	Cuantificación de los parámetros de la curva carga/alargamiento	138
2.5	Peso molecular	141
2.5.1	Introducción	142
2.5.2	Cromatografía de permeación en gel	142
2.5.3	Disolventes para cromatografía en fibras	144
2.6	Espectrofotometría infrarroja	146
2.6.1	Introducción	146
2.6.2	Picos asignados para las fibras de polilactida	146
2.7	Bibliografía	148
3	EXPERIMENTAL	153
3.1	Sustrato	153
3.2	Tratamientos	154
3.2.1	Estabilizado	154
3.2.2	Tintura	156
3.2.3	Envejecimiento en cámara climática	158
3.2.4	Biodegradabilidad	160
3.3	Técnicas experimentales	162
3.3.1	Tiempo crítico de disolución	162
3.3.2	Solubilidad diferencial	164
3.3.3	Sorción de yodo	166
3.3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	168
3.3.5	Columna de gradiente de densidades	171
3.3.6	WAXS	175
3.3.7	Módulo sónico	180
3.3.8	Encogimientos	182
3.3.8.1	Encogimiento en aire caliente sin tensión	183
3.3.8.2	Encogimiento en agua caliente sin tensión	184
3.3.9	Curva carga/alargamiento	185
3.3.10	Cromatografía por permeación en gel	186
3.3.11	Espectroscopia infrarroja	191
3.3.12	Tratamiento de los resultados	197
3.4	Bibliografía	202

4	RESULTADOS	203
4.1	Puesta a punto de las técnicas físico-químicas	203
4.1.1	Lavado	203
4.1.2	Tiempo crítico de disolución	203
4.1.3	Solubilidad diferencial	211
4.1.4	Sorción de yodo	213
4.1.4.1	Pruebas previas	213
4.1.5	Bibliografía	222
4.2	Sustratos texturados	223
4.2.1	Sustratos	223
4.2.2	Curva carga/alargamiento	223
4.2.3	Caracterización de la estructura fina	228
4.2.3.1	Cristalinidad	228
4.2.3.1.1	Densidad (columna de gradiente de densidades)	228
4.2.3.1.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	230
4.2.3.1.3	Rayos X (WAXS)	250
4.2.3.2	Comparación entre la cristalinidad calculada por los diferentes métodos	253
4.2.3.3	Orientación: módulo sónico	254
4.2.4	Técnicas físico-químicas de caracterización	259
4.2.4.1	Solubilidad diferencial (SD) de los sustratos texturados	259
4.2.4.1.1	Variación de la solubilidad diferencial con las variables del procesado	263
4.2.4.1.2	Temperatura de 30% de solubilización	269
4.2.4.1.3	Relación de la SD con la cristalinidad y la orientación	271
4.2.4.2	Sorción de yodo	276
4.2.4.2.1	Variación de la sorción de yodo con las variables del proceso de texturado	276
4.2.5	Bibliografía	287
4.3	Sustratos estabilizados	289
4.3.1	Estudio de la estabilidad dimensional de los sustratos texturados	289
4.3.2	Proceso de estabilizado	292
4.3.3	Caracterización de la estructura y de las propiedades de los sustratos fijados	296
4.3.3.1	Estabilidad dimensional en seco y en húmedo	296
4.3.3.2	Curva carga/alargamiento	299
4.3.4	Caracterización de la estructura fina	304

4.3.4.1	Orientación. Módulo sónico.....	304
4.3.4.2	Cristalinidad.....	307
4.3.4.2.1	Calorimetría diferencial de barrido.....	307
4.3.5	Técnicas físico-químicas de caracterización.....	313
4.3.5.1	Solubilidad diferencial.....	313
4.3.5.2	Sorción de yodo.....	322
4.3.6	Relación entre parámetros y comparación con los sustratos texturados.....	326
4.3.6.1	Efecto de la cristalinidad en el encogimiento tras el estabilizado térmico.....	326
4.3.6.2	Efecto de la solubilidad diferencial con la cristalinidad y la orientación.....	330
4.3.6.3	Relación de la sorción de yodo con la cristalinidad y la orientación.....	332
4.3.7	Tintura.....	335
4.3.8	Bibliografía.....	339
4.4.	Envejecimiento.....	341
4.4.1	Peso molecular.....	343
4.4.2	Propiedades mecánicas.....	348
4.4.3	Cinéticas.....	353
4.4.4	Bibliografía.....	360
4.5	Biodegradabilidad.....	361
4.5.1	Peso molecular.....	363
4.5.2	Parámetros mecánicos: Curva carga alargamiento.....	365
4.5.3	Estudio comparativo de la biodegradabilidad de fibras de polilactida y algodón.....	366
4.5.4	Bibliografía.....	368
5	CONCLUSIONES.....	369
	Bibliografía por orden alfabético de autor.....	375

1.1 Definición, tipos y producción

1.1.1 Fibras de polilactida: definición

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 ¹.

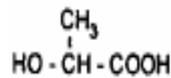


Fig. 1 Ácido láctico

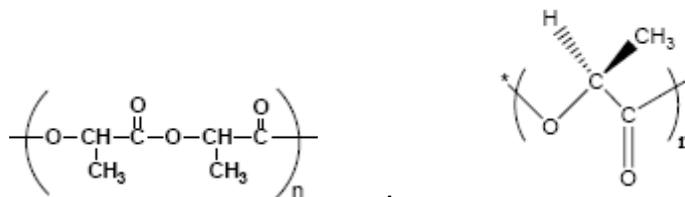


Fig. 2 Unidad estructural de la polilactida

En Estados Unidos, la *US Federal Trade Commission* (FTC) ² aprobó como nombre genérico *polylactide* (PLA). Se define la polilactida, según la FTC, como una fibra química cuya sustancia formadora está compuesta por al menos un 85% en peso de unidades éster de ácido láctico procedentes de azúcares naturales.

1.1.2 Aspectos generales de la polilactida

El mundo va evolucionando y es cada vez más sensible a la necesidad de proteger el medio ambiente, ya que estamos agotando los recursos naturales como el petróleo en finitos procesos de manera alarmante. Por ello se hace evidente la necesidad de crear nuevas vías de investigación para la fabricación de productos procedentes de recursos inagotables o sostenibles (100% renovales), que sean compostables al final de su vida útil, y tengan la menor influencia posible en el medio ambiente.

La tecnología del plástico cambió drásticamente a principios del siglo XX, cuando aparecieron los productos derivados del petróleo, que dominaron el mercado debido a su bajo coste y a su estabilidad química. Sin embargo, estas mismas propiedades contribuyen a ocasionar un gran problema ambiental: dado que el plástico es barato, se tira a la basura fácilmente, y luego permanece en el ambiente debido a su resistencia a los procesos biológicos de degradación. Pero debido al constante aumento del precio de los combustibles fósiles, a su creciente escasez y a su contribución al efecto invernadero, se han redescubierto los polímeros producidos a través de fuentes renovables, a los que se ha presentado una atención creciente a lo largo de las últimas dos décadas. Un ejemplo es el caso de la polilactida (PLA)³.

La polilactida es un polímero biodegradable obtenido del ácido láctico. Este es un material sumamente versátil y está fabricado a partir de recursos renovables, como el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón⁴. La polilactida ofrece muchas propiedades que son equivalentes o mejores que las de muchos plásticos procedentes del petróleo, que la hacen conveniente para una variedad de usos. La polilactida es un polímero fácilmente transformable que tiene muchas aplicaciones potenciales, incluyendo su uso en la industria textil y de envases. Es un material que ha adquirido una gran importancia en la industria médica, donde se viene utilizando desde hace 25 años^{5,6}.

La polilactida es la única fibra textil sintética biodegradable que se fabrica a partir de recursos anualmente renovables. Dado que las reservas de petróleo se están agotando rápidamente, la producción de textiles a partir de recursos renovables anuales es importante. Sin embargo, los textiles de polilactida tienen baja popularidad entre los consumidores, debido a algunos problemas en su procesado como resultado de la facilidad de degradación de la fibra mediante procesos de hidrólisis, lo que provoca cambios no deseados en algunas propiedades necesarias para su uso como fibra textil.⁷

El gran interés que conlleva su introducción en el sector de las fibras textiles se debe a la disminución que provocaría en el consumo de otras fibras procedentes de recursos petroquímicos, lo que se traduciría en un menor consumo de estos.

La polilactida (PLA) es el más prometedor de los polímeros biodegradables ya que en su preparación se parte de productos agrícolas que no aumentan el contenido de CO₂ atmosférico, y sus propiedades y comportamiento son superiores a los de otros polímeros biodegradables (posee las mayores temperaturas de fusión y de transición vítrea) y su precio puede disminuir mucho en el futuro⁸. La polilactida se obtiene actualmente de almidón procedente del maíz, pero en el futuro se espera utilizar también celulosa como materia prima.

La polilactida es un polímero termoplástico que pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos y que se fabrica a partir de α -hidroxiácidos*. Junto con la poliglicolida y el poli(ácido mandélico) es un polímero biodegradable y compostable. Con equipos estándar, se pueden fabricar fácilmente piezas moldeadas, films y fibras^{9,10}.

1.1.3 Historia de la polilactida

La polilactida (PLA) no es un material nuevo, se sintetiza desde hace décadas. En 1932, Wallace Carothers, científico de la empresa Dupont, produjo un producto de bajo peso molecular calentando el ácido láctico en vacío. En 1954, después de otros refinamientos, Dupont patentó el proceso de Carothers^{10, 11}.

Cargill, fue una de las primeras compañías en desarrollar extensivamente los ácidos polilácticos. Cargill comenzó a investigar la tecnología de la producción del PLA en 1987, e inició la producción de cantidades importantes en una planta piloto en 1992. En 1997, después de 15 meses de trabajar en un proyecto de investigación que usaba de manera innovadora los hidratos de carbono de las plantas como materia prima para obtener plásticos más sostenibles, el resultado fue la obtención de los materiales que se conocen hoy en día. Cargill formando una empresa conjunta con Dow Chemical Company. Inc., crearon Cargill Dow Polymers LLC (CDP).

La empresa NatureWorks, se estableció en 1997 operada por Cargill-Teijin Limited. NatureWorks LLC fue la primera compañía en ofrecer una familia de biopolímeros derivados de recursos 100% renovables, cuyos costes y rendimientos quieren competir con los materiales para embalaje y fibras a base de petróleo. NatureWorks LLC, comercializa la polilactida bajo la marca *Ingeo*TM ¹².

Hay otras empresas, sobre todo empresas japonesas, que han desarrollado polímeros termoplásticos biodegradables de polilactida (PLLA, PLLA modificada). Se trata de las

* Los poli(α -hidroxiácidos) son polímeros con puntos de fusión relativamente altos que no sufren degradación hidrolítica no enzimática al contener un átomo de carbono entre los enlaces de la cadena principal.

compañías Shimadzu, Kanebo, Mitsuitoatsu, Dai-nippon Ink. con la denominación de Lacty, Lactron (fibra) o Lacea¹³.

Shimadzu desarrolló en 1992 el polímero biodegradable Lacty partiendo del ácido láctico biodegradable para fabricar filmes y plásticos. La colaboración Shimadzu-Kanebo hizo posible la preparación de un polímero “calidad-fibra” PLA (PLLA) y más tarde Kanebo desarrolló la fibra Lactron aplicado a su propia tecnología. Ambas compañías continúan colaborando en el desarrollo de nuevos polímeros de calidad fibra procediendo a la modificación del polímero base en el sentido deseado¹³.

1.1.4 Otras fibras biodegradables

La mayoría de los plásticos y polímeros sintéticos actuales se obtienen a partir de productos petroquímicos. Los plásticos convencionales son persistentes en el medio ambiente, por lo que son una fuente significativa de contaminación ambiental. Por esta razón se hace necesario sustituir los polímeros no degradables por biodegradables.

Para examinar las posibilidades de obtener materiales poliméricos, fibras en particular, es importante comparar la polilactida con otros polímeros biodegradables, incluidos polímeros cuyas materias primas provienen de plantas. En la Tabla 1 se han recogido algunos polímeros biodegradables que se encuentran actualmente en vía de desarrollo.

Tabla 1 Polímeros biodegradables en vías de desarrollo

Polímero	Tm (°C)	Tg (°C)	Compañía	Denominación
Polilactida (PLA)	175	58	Shimadzu Kanebo Mitsuitoatsu Dainihou Ink	Lacty Lactron (fibra) Lacea
Poli-3-hidroxitilato (PHB/V)	177	2	Monsanto	Biopol
Poli-butilensuccinato (PBS)	115	-38	Showa High Polymer	Bionelle
Poli-caprolactona (PCL)	60	-60	Dai-Cell Chem	Placell
Almidón modificado	-	-	Nihon Gosei Chisso	Mater-Bi Novon

1.1.5 Productos y aplicaciones

Los textiles biodegradables tienen gran interés en diversos campos de aplicación tecnológicos de importancia. La diversificación de estas aplicaciones es tal que el polímero por sí solo puede ser muy útil en muchas aplicaciones con simples modificaciones en la estructura físico-química. En muchos casos el polímero se puede mezclar con otros componentes poliméricos o no poliméricos para llegar a tener un comportamiento deseado. La polilactida tiene unas características únicas como la biodegradabilidad o la procesabilidad termoplástica y, además, es ecológica, lo que le ofrece un potencial de aplicaciones en los plásticos cotidianos, en embalaje, en productos agrícolas y en materiales de “usar y tirar”. Por otra parte, el polímero tiene un futuro brillante también por sus aplicaciones en medicina, cirugía y productos farmacéuticos¹⁴.

La química fundamental del PLA permite el control de ciertas propiedades de las fibras que hacen que la fibra sea apropiada para una amplia variedad de aplicaciones técnicas textiles, especialmente para aplicaciones en la ropa de vestir.

La fibra puede ser transformada en telas no tejidas o en tejidos de calada o de punto. La versatilidad del filamento para ser transformado en diferentes formas y morfología, junto con sus buenas propiedades mecánicas permite una amplia gama de aplicaciones¹⁴. En la

Tabla **2** se muestran algunos sectores del mercado de la polilactida y algunas de sus aplicaciones¹⁵.

Las resinas de PLA pueden diseñarse a medida de los diversos procesos de fabricación, incluido el modelado por inyección, la extracción de láminas, el modelado por soplado, el termoconformado, formación de films o el hilado de fibras. La clave es el control de ciertos parámetros moleculares del proceso, como es la ramificación, el contenido en D-isómeros y la distribución de pesos moleculares. La capacidad de seleccionar la incorporación de los estereoisómeros de L-, D- o meso-lactida a la cadena principal del polímero permite al PLA adaptarse a aplicaciones específicas. La facilidad de incorporación de diversos defectos al PLA permite el control del grado de cristalización y la cristalinidad última¹⁶.

Tabla 2 Sectores de mercado y aplicaciones de la polilactida

Sector	Subsector	Aplicaciones
1	Indumentaria	Sport Moda
	Textil-hogar	Almohadas Edredones Mantas Alfombras
	No tejidos	Aplicaciones industriales y domésticas
2	Higiene	Pañales Higiene femenina
	Filtración y separación	Filtros Medios triboeléctricos
3	Aplicaciones médicas	Sustento celular
4	Termoconformados rígidos	Bandejas y tapas Envases opacos para leche Componentes electrónicos Copas
	Filmes orientados biaxialmente	Embalajes Envoltorios de caramelo
	Botellas	Botellas para productos de vida corta, como leche y aceite

El modelado por inyección de los productos resistentes al calor requieren tasas de cristalización rápidas a la que pueda llegar el PLA, normalmente contiene menos de un 1% en D-isómero y a veces con la adición de agentes de nucleación¹⁶. Estas composiciones dan altos niveles de cristalinidad que se desarrollan durante el enfriamiento rápido del ciclo de modelado. El termoformado por extrusión se optimiza con un contenido de D-isómero que no permite que haya cristalización durante las etapas del proceso de fusión, con un contenido de un 4-8% de D- empieza el rango de efectividad. Las características reológicas y propiedades físicas del PLA se pueden adaptar para utilizarse en una gran variedad de procesos y aplicaciones¹⁶.

La obtención de fibras es una de las áreas potenciales de aplicación para el PLA. El PLA es rápidamente hilable por fusión y se pueden diseñar para diversas aplicaciones. Algunos de los usos actuales incluyen fibras de relleno de fibra hueca para almohadas

y edredones, filamento continuo voluminoso (Bulk Continuous Filament, BCF) para alfombras, hilo continuo y fibra cortada para prendas de vestir, otras telas no tejidas y fibras biocomponentes. Muchas aplicaciones de fibras necesitan un polímero con gran pureza óptica (OP) para permitir altos niveles de cristalinidad para desarrollar y tener una adecuada resistencia al calor según las aplicaciones de su uso. El PLA puede ser procesado en equipos estándar de hilado de fibras termoplásticas con los perfiles adecuados de temperaturas relativas al punto de fusión. Las temperaturas de fusión de 200-240°C son las usadas habitualmente. Como con todos los procesos de fusión del PLA, se debe tener cuidado en garantizar que el material esté seco y que no absorba humedad, si no, se producirá una inaceptable pérdida de peso molecular¹⁶.

En los sectores textil, limpieza y aplicaciones médicas, la polilactida se utiliza en forma de fibra o filamento. La gama de fibras y filamentos que se fabrican actualmente se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3 Gama de fibras de polilactida que se fabrica actualmente

Tipo de producto	Ejemplos
Multifilamentos	33 dtex/12 filamentos, 66 dtex/24 filamentos, 83 dtex/24 filamentos, 83 dtex/48 filamentos, 166 dtex/48 filamentos, 33 dtex/48 filamentos.
Monofilamentos	De 422, 555, 888 y 1110 dtex.
Fibra cortada	De 1,7, 4,1, 11,0, 17,0 dtex y longitud 38, 51, 64 y 75 mm
Fibra plana	De 555, 888 y 1110 dtex
Telas no tejidas	De 20, 30, 50, 100 y 150 g/m ²

Las fibras de PLA se pueden combinar con fibras naturales o regeneradas incluidos el algodón, la lana, la seda, la viscosa, el liocel, y muchas otras fibras sintéticas como el PET y la poliamida. El PLA puede ser incluido como un componente menor (5-15%) o como una fibra principal, dependiendo de las propiedades y apariencia que se deseen. Una de las áreas de aplicación con más crecimiento es en toallitas no tejidas que contienen el 35% de PLA y un 65% de viscosa. El PLA está sustituyendo al PET en algunas aplicaciones porque tiene mayor funcionalidad, y proviene de recursos 100% renovables y también son 100% biodegradables¹⁶.

Las áreas fundamentales de aplicación de las fibras de polilactida son las mismas que para otros materiales hechos con fibras sintéticas o mezclas^{17, 18, 19, 20, 21}. Las propiedades de las fibras de la polilactida permiten crear tejidos con características funcionales para la utilización en diferentes condiciones y ropa cómoda y elegante. Son suaves al tacto (el módulo de deformación es menor que el de las fibras de

poliéster), poseen tacto agradable, estabilidad dimensional, alta resistencia al desgaste y es brillante. No contiene contaminantes nocivos que puedan causar alergias u otras reacciones en contacto con el cuerpo humano²². Las propiedades de las fibras de polilactida las hacen prometedoras para fabricar tejidos, incluida la ropa de cama y artículos de calcetería⁸.

Los materiales de fibras de polilactida también se utilizan en el sector industrial (geotextiles, filtros, fundas, ropa de abrigo, pesca), en agricultura (ropa protectora, redes para vegetales); para la producción de tejidos para el hogar (cortinas, trapos, tapicería de muebles) y en artículos médicos, sanitarios e higiénicos.

Los filmes y plásticos de polilactida se utilizan en la agricultura, para la fabricación de diferentes tipos de contenedores y envases (incluidos para productos alimentarios), platos, artículos médicos y de higiene y materiales de construcción. La polilactida se usa también en papel laminado y cartón, incluyendo materiales utilizados para el empaquetamiento de productos alimentarios⁸. La polilactida presenta características que la convierten en un polímero atractivo y versátil en el sector de los envases y embalajes. Además, su rigidez permite una reducción de espesor más eficaz comparado con los materiales de PET existentes.

Cabe destacar que la polilactida es una clara alternativa a las películas de plástico tradicional, como son la cinta adhesiva, el acetato de celulosa y el papel de vidrio, y también como capa aislante para el envasado de productos a baja temperatura y/o barrera de sabores y aromas en estructuras coextruidas en las que su combinación de propiedades permiten la simplificación de capas o la sustitución de capas específicas.

La polilactida ha tenido una gran aceptación en el sector **textil-hogar** por presentar buena resistencia a la luz UV y baja inflamabilidad, así como poca generación de humo y bajo contenido de gas tóxico mientras quema, propiedades atractivas para este sector del mercado²³. La alta resiliencia (elasticidad de volumen) encontrada en los productos de fibra rizada ha dado lugar a su aplicación como fibras de relleno; esta característica, junto con la humedad natural característica de la fibra son rasgos que amplían las oportunidades de la polilactida. Ensayos realizados por el Instituto Hohenstein ²⁴ muestran que las fibras de PLA usadas en edredones proporcionan un buen microclima entre el cuerpo y el edredón. En colchones, las fibras de PLA ofrecen características destacadas como el poder de relleno y la resiliencia después de tres años de uso simulado^{23 25}.

La propagación de la llama y el tiempo de extinción son propiedades de considerable interés en el sector del menaje. Los ensayos de inflamabilidad indican que el valor del LOI (Índice Límite de Oxígeno) para las fibras de polilactida está entre el 24 y el 28%. Este valor es superior a las fibras de PET no tratadas, algodón, rayón y acrílicas y equivalente a fibras proteínicas naturales como la lana.

Aunque la polilactida no es un polímero no inflamable, la fibra tiene buenas características de auto-extinción; continua quemando durante dos minutos después de retirar la llama, y quema produciendo poca generación de un humo blanco. También tiene una mayor LOI (índice de oxígeno limitante) en comparación con de la mayoría de las otras fibras, lo que significa que es más difícil de arder, ya que requiere un mayor nivel de oxígeno²³.

Los tejidos realizados con fibras de polilactida han pasado también pruebas de inflamabilidad como la NFPA 701, que cubre los requisitos de seguridad contra incendios de textiles usados en decoración interior en edificios públicos. Los productos típicos son pañería, cortinas, recubrimientos de pared y toldos²³.

La resistencia al manchado de la polilactida BCF (*Bulk Continuous Filament*) ha conducido al uso de fibras de polilactida en alfombras. Actualmente, se usan en las alfombrillas del Toyota Prius en Japón y en moquetas de uso doméstico e institucional²³.

Los **productos no tejidos** son el mayor sector de aplicación de las fibras de polilactida. Incluye telas no tejidas, higiene y filtración, entre otros. Dentro de este sector, las aplicaciones más importantes son alfombras, higiene y geotextiles compostables, que permiten controlar la erosión de la tierra y las plantas así como la protección de la cosecha. Bajo condiciones correctas de temperatura y humedad, los tejidos de polilactida son completamente compostables. Sin embargo, bajo condiciones de almacenamiento y de uso normales, los tejidos tienen una durabilidad suficiente para satisfacer los diferentes requisitos del mercado y de la cadena de suministro²³.

En los recientes años ha habido un significativo crecimiento en el **sector de la limpieza e higiene**, lo que conlleva a la introducción de nuevos productos de manera rápida, sobre todo en mercados como el de la higiene personal y del hogar. Este sector incluye: higiene femenina, limpieza facial, tratamiento de hemorroides, etc. así como tratamientos funcionales (antimicrobiales, limpiadores, abrasivos, etc.).

La mayoría de los artículos de limpieza en mojado están formados por mezclas de celulosa, viscosa o rayón y una fibra sintética como poliéster o polipropileno²³. Las fibras de polilactida muestran una alta capilaridad en comparación con estas fibras sintéticas. Esta propiedad conduce a incrementos en la sorción de líquidos. El mercado de artículos de limpieza es extremadamente sensible al precio, pero las recientes fluctuaciones en el precio del petróleo junto con la evolución en la producción de fibras de polilactida ha dado lugar a que las diferencias entre las fibras de origen petroquímico y las fibras de polilactida se estrechen²³.

La polilactida también puede usarse en **aplicaciones médicas**, más concretamente para el cultivo de diferentes órganos humanos. Este proceso implica el cultivo y el crecimiento de células vivas, que provienen de órganos humanos, sobre un soporte textil. El soporte está hecho de fibras biodegradables y absorbibles que se producen a su vez a partir de polímeros biocompatibles y degradables. Las principales fibras bioabsorbibles usadas en los injertos son la polilactida y la poliglicolida (PGA). Estos se pueden usar individualmente o copolimerizados. Variando las proporciones de PLA y PGA se altera el grado de degradación y el tiempo de retención de fuerza de la fibra. Estas propiedades pueden variarse según los requisitos específicos de cada aplicación médica. Los polímeros biodegradables proporcionan un sustento celular hasta que las células son capaces de secretar su propia matriz extracelular. La polilactida es un polímero biocompatible que se degrada por simple hidrólisis y que ha sido aprobada por la FDA (Food and Drug Administration) para ciertas aplicaciones médicas. Los materiales bioabsorbibles son gradualmente metabolizados y eliminados del cuerpo una vez cumplida su función²³. También es de gran interés su aplicación en suturas²³.

La polilactida presenta características que la convierten en un polímero atractivo y versátil en el **sector de envases y embalajes**²⁶. Actualmente, se fabrican termoconformados rígidos que poseen un extraordinario brillo y transparencia, y relativa facilidad de transformación mediante extrusión y termoconformado, lo que permite su uso en aplicaciones tanto convencionales como de llenado y sellado. Además, su rigidez permite una reducción de espesor más eficaz comparado con los materiales de PET existentes.

Cabe destacar que la polilactida es una clara alternativa a las películas de plástico tradicionales, como son el celofán, el acetato de celulosa y el papel cristal, y también como capa aislante para envasado de productos a baja temperatura y/o barrera a sabores y aromas en estructuras coextruídas en las que su combinación de propiedades permite la simplificación de capas o la sustitución de capas específicas.

Además, la polilactida es especialmente idónea para aplicaciones que necesitan una vida corta de almacenaje y que utilizan técnicas de llenado en frío, como el agua sin gas, los zumos frescos, las bebidas lácteas, los aceites comestibles y otras aplicaciones afines²⁷.

Se puede utilizar en la fabricación de artículos de menaje de usar y tirar, como vasos para bebidas frías, cuencos, platos y cubertería. La ventaja del menaje fabricado con polilactida es su compostabilidad, ya que se puede recoger junto con los residuos de comida para ser trasladado a una instalación de compostaje industrial adecuada. Los vasos ofrecen además gran brillo y transparencia, resistencia y una excelente impresión. Otras aplicaciones son las cajas plegables y los envases blíster, estos últimos muy utilizados en el sector del almacenaje.

La introducción de la polilactida supone una solución técnica y económica a las grandes cantidades de embalajes usados en las ciudades, ya que al final de su vida útil, la polilactida se degrada por hidrólisis, formando productos naturales e inofensivos para el medioambiente. En 1993, se vendieron 7850 toneladas de embalajes de plástico en Estados Unidos²⁸. Al final de su uso, esta gran cantidad de embalajes produjeron un impacto visual en el paisaje y una amenaza para la vida marina. La mortalidad de vida marina estimada por este motivo supera los 100.000 animales marinos y de 1 a 2 millones de aves marinas. La polilactida tiene un tiempo de degradación en la naturaleza de entre seis meses a dos años en comparación con 500-1000 años que tarda en degradarse un plástico convencional, como es el caso del poliestireno (PS) y del polietileno (PE)²⁸.

1.1.6 Mercado actual

La facilidad de su procesado en fundido junto con el amplio abanico de propiedades y el hecho de proceder de un recurso renovable, ha conducido a las fibras de PLA a una gran aceptación en una gran variedad de sectores comerciales. También se estima un aumento global de la demanda de la fibra, y eso creará una oportunidad para la viabilidad de materiales alternativos. El total del negocio de la fibra en el 2002 se estimó en unos 55 millones de toneladas, y las proyecciones sugieren que eso podría aumentar a 83 millones de toneladas en el año 2015. Especialmente relevante dentro de estas cifras es el crecimiento de las fibras sintéticas, ya que se estima pasar de 33 millones de toneladas del 2002 a 57 millones de toneladas para el año en 2015, y que la mayoría de fibras creadas serán de materiales sintéticos, principalmente de PET^{23,29}.

La población mundial así como la demanda de las fibras se incrementan, así que es lógico pensar en introducir en el mercado un producto como la polilactida que, a su vez, es respetuoso con el medio ambiente. Hoy en día aproximadamente el 50% de fibras presentes en el mercado proceden del petróleo, está claro que sin las fibras sintéticas no sería posible cubrir toda la demanda de fibras, particularmente sólo con fibras naturales (principalmente algodón).

Según datos recogidos por la empresa Oerlikon Textil y CIRFS/ Fiber Organon, durante el año 2009 las fibras sintéticas dominaron el mercado de las fibras textiles, estimando una producción mundial del 57%, seguida del algodón 36%, las fibras químicas celulósicas con un 5%, la lana con un 2%, de una producción total de 70.526 (1000 ton).

Tabla 4 Consumo global de fibras químicas durante el 2009

2009 en 1,000 t/año	Miles de toneladas	± en% vs 2008
Celulósicas	3.796	+7,7%
Sintéticas	40.338	+3,7%
Poliéster	31.929	+5,3%
Poliamida	3.488	-1,4%
Polipropileno	2.545	-6,5%
Acrílicas	1.949	+4,4%
Otras	427	-6,6%
TOTAL	44.134	+4,0%

El consumo de las fibras naturales en 2009 fue de un total de 26.392 (1000 ton), estimando un consumo para el algodón de 25.191 (1000 ton), seguida de la lana con 1.099 y la seda 102 (1000 ton).

El consumo mundial de fibras textiles ha aumentado en los últimos años, ya que alcanzaron niveles récord en el 2010. El déficit de algodón produjo un fuerte aumento en los precios del algodón en 2010, y los precios de lana fina también aumentaron fuertemente. La demanda mundial de fibras textiles se ha recuperado después de la caída del 7% en la demanda en 2008 provocada por la crisis financiera mundial. El consumo mundial total de fibras se incrementó en un 4% en 2009 y un 5% en 2010, según datos de la Asociación Europea de fibras artificiales (CIRFS), la Organización Internacional de Textiles de Lana (IWTO) y la Federación Comité Asesor del Algodón (CCIA). Como resultado, el consumo mundial de fibra se considero en 75.100 millones de kilogramos en 2010, 2.000 millones de kilogramos por encima del nivel en el año 2007 (68.433) antes de la inducida caída de la crisis financiera global. Es también el nivel más alto de la historia de consumo de fibra textil.

Según datos de MarketsandMarkets, dada la fuerte demanda y el crecimiento esperado del mercado de PLA, muchas empresas se han embarcado en la producción de ácido polilactico, con mayor capacidad de producción y construcción de nuevas plantas. Por ejemplo, Purac (Países Bajos) inició en Tailandia una planta de ácido láctico en el año de 2007 con una capacidad de 100.000 ton/año. La producción de ácido láctico equivalente que se incorpora con esta planta de ácido láctico tiene una capacidad de producción de 75.000 ton/año.

La demanda mundial de PLA se estimó en 248,8 kilo toneladas en 2010 y se espera que alcance los 870,8 kilos toneladas en 2016, aumentando la tasa de crecimiento anual de 20,8% desde 2011 hasta 2016. En términos de ingresos, la demanda se estimo en un valor de 1.119,0 millones de dólares en 2010 y se espera llegar a

3.831,3 millones de dólares en 2016, con una tasa de crecimiento anual de 18,7% desde 2011 a 2016.

La demanda de PLA en Europa se espera que alcance los 1.432,9 millones de dólares en 2016, creciendo anualmente del 18,3% desde 2011 a 2016.

Entre las mayores empresas productoras de polilactida (PLA) se encuentran Natureworks, Purac, Galactic, entre otras³⁰:

Natureworks LLC, ubicada en Blair, Nebraska, EE.UU sigue siendo el mayor productor mundial de PLA, con una capacidad anual de 140,000 toneladas métricas de biopolímero de polilactida comercializados bajo la marca Ingeo™. En 2003, se construye la instalación más grande de fabricación de ácido láctico para alimentar a la planta de polímero. En 2009, se abrió un laboratorio de investigación para nuevas aplicaciones. Además se anuncia abrir una segunda planta de fabricación en Tailandia, donde se planea llegar a producir hasta 280,000 toneladas/año, a pesar de un posible aumento en los costos de la materia prima. Esta planta de Ingeo, está programada para entrar en funcionamiento en el año 2015.

Por otra parte como se mencionó, otra de las empresas líderes en el mercado es Purac, de origen Holandés. Esta empresa se encuentra actualmente en conversación con la empresa tailandesa Indorama Ventures, para la construcción de una nueva planta de PLA en la ciudad de Rayong, Tailandia. Se espera que la instalación comience con una capacidad inicial de 10.000 ton/año y que expanda su producción a 100.000 toneladas.

La empresa Galactic con sede en Bélgica es otro proveedor líder en el mercado mundial de ácido láctico y cuenta con sedes de producción en Europa, Asia y América. En el año 2007, Galactic y Total Petrochemicals establecen Futerro, una empresa asociada con participaciones 50/50 para desarrollar una tecnología para la producción de PLA a partir de recursos vegetales renovables. En 2010, Futerro inauguró sus 1.500 toneladas/año de PLA en la planta piloto en Escanaffles, Bélgica.

La compañía también desarrollo el concepto de reciclaje de PLA para proporcionar una opción de fin de vida de los residuos de PLA, ofreciendo la posibilidad de volver directamente al monómero de ácido láctico por hidrólisis de la polilactida.

1.2 Obtención de la fibra de polilactida

1.2.1 Síntesis del monómero: ácido láctico

El monómero básico de la polilactida es el ácido láctico, el cual fue descubierto por el químico sueco Scheele en 1780 en la leche agria y se comercializó por primera vez en 1881. Se utiliza en muchos procesos de alimentación como condimento, acidulante e inhibidor bacteriano. La capacidad de retención de agua lo hace adecuado para usos como humectante en formulaciones cosméticas³¹. El ácido láctico se puede obtener mediante fermentación o síntesis química, aunque predomina la obtención por fermentación^{10, 32, 33, 34}.

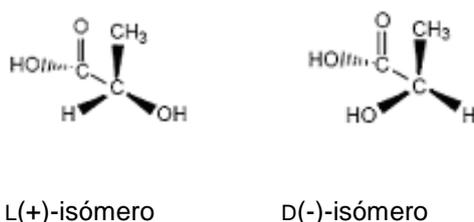


Fig. 3 Estructura química de L(+)-isómero y D(-)-isómero

El ácido láctico es un compuesto incoloro de fórmula $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, es un líquido viscoso y no volátil, su masa molecular es de 90,08 g/mol. El ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiónico) es el hidroxiaácido más simple que contiene un átomo de carbono asimétrico y existe en dos configuraciones ópticamente activas, dextrógira y levógira, frecuentemente denominadas D(-) y L(+) ácido láctico. Cada una de las dos configuraciones tiene diferentes efectos a la luz polarizada, el isómero L(+)- gira en el plano de la luz polarizada en el sentido de las agujas del reloj, el isómero D(-)-, gira en el sentido contrario^{14, 35, 36}.

El ácido láctico es inofensivo en grandes cantidades en mamíferos y humanos. Es sumamente soluble en agua. Se descompone fácilmente a la biosfera con formación de moléculas de agua y CO_2 , que no son nocivos para el medio ambiente. Además, los seres humanos y otros mamíferos producen el L(+)-enantiómero, mientras que los dos enantiómeros juntos, el D(-)- y el L(+)-enantiómero (Fig. 3), sólo se producen en sistemas bacterianos¹².

El biopolímero PLA ha encontrado diversas aplicaciones ya que presenta un amplio rango de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L(+).

El ácido láctico se puede fabricar tanto por fermentación de carbohidratos como por síntesis química. La vía química o petroquímica de obtención del ácido láctico se observa en la Fig. 4, donde el ácido láctico producido por esta vía es una mezcla racémica ópticamente activa de L(+)- y D(-)- enantiómeros. La producción petroquímica del monómero va a prevalecer hasta fines de 1990, cuando se va a economizar el proceso de fermentación¹³.

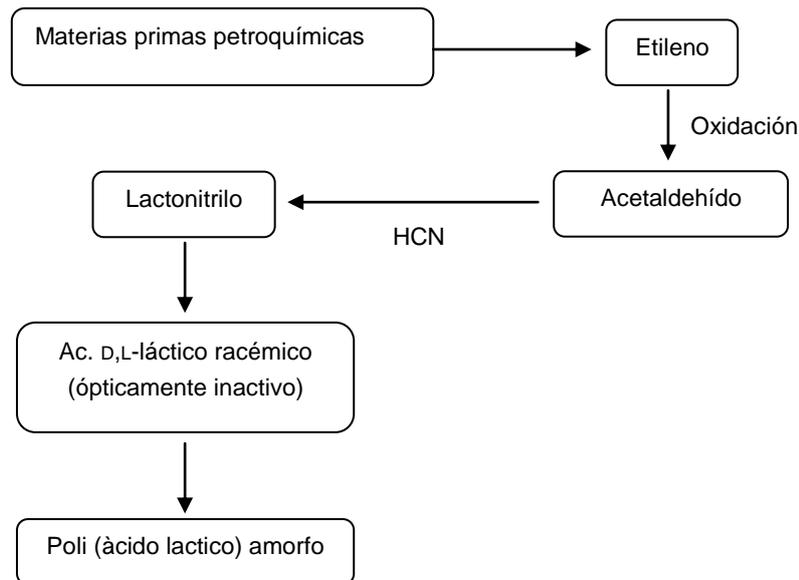


Fig. 4 Vía de obtención petroquímica del ácido láctico

La mayoría de los productores mundiales producen el ácido láctico por fermentación bacteriana de carbohidratos, usando organismos homolácticos como, por ejemplo, varias familias optimizadas o modificadas del género *Lactobacilli*, que únicamente forman ácido láctico. Los organismos predominantes en la producción del L(+)-isómero son el *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* y *L. salivarius*. Para obtener el D(-)-isómero o mezclas de ambos, se utilizan familias de *L. delbrueckii*, *L. jensenii* o *L. acidophilus*⁹. Estas bacterias se clasifican como homofermentivas, produciendo ácido láctico, con una relación de 1,8 moles de ácido láctico por mol de hexosa (más del 90% del ácido láctico se produce a partir de la glucosa). Estas familias conducen a grados de conversión altos a partir de alimentos almacenados en unas condiciones de fermentación estándar, es decir, a pH bajo o neutro, temperatura alrededor de 40°C y baja concentración de oxígeno^{37, 38}.

Los diferentes tipos de carbohidratos que se pueden utilizar en la fermentación dependen de la familia de *Lactobacillus*. Normalmente, la mayoría de estos azúcares simples se obtienen de subproductos agrícolas. Azúcares como la glucosa, la maltosa y la dextrosa se pueden obtener del almidón del maíz y la patata⁹, la sacarosa de la

caña de azúcar y la remolacha³⁷ y la lactosa del suero del queso³⁹. Junto con los carbohidratos, los organismos requieren proteínas y otros complejos nutrientes como, por ejemplo, vitamina B, aminoácidos y nucleótidos, que pueden obtenerse del licor extraído del maíz, la flor del algodón o de la flor de soja.

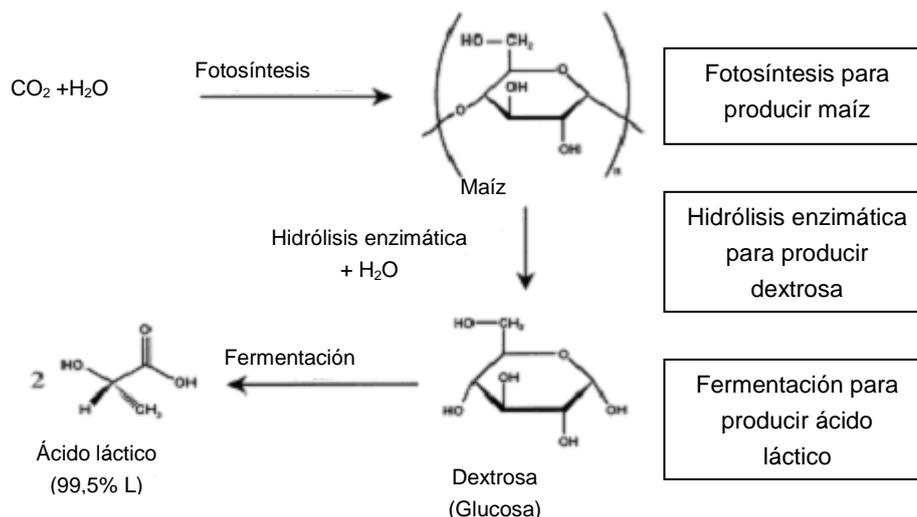


Fig. 5 Síntesis del ácido láctico

Las diversas etapas de producción del ácido láctico son (1) fermentación, (2) eliminación de los restos de biomasa y proteínas, (3) recuperación y purificación (Tabla 5) del ácido láctico, (4) concentración del ácido láctico, y (5) eliminación del color. La mayoría de los procesos de producción del ácido láctico se basan en la fermentación de una disolución acuosa de dextrosa con adición continua de una base, como es el hidróxido de calcio, para mantener un pH neutro. La bacteria presente en la fermentación, *Lactobacilli*, es bastante sensible al pH y solamente es productiva en un pequeño intervalo.

A un pH alrededor de 7 (pH neutro), el ácido láctico se ioniza. El aislamiento del ácido láctico y la eliminación del agua requieren la adición de un producto fuertemente ácido, como el ácido sulfúrico, para protonar la sal del lactato mientras que al mismo tiempo se produce un mol de sal por cada mol de ácido que se produce¹⁶.

Tabla 5 Operaciones unitarias de purificación del ácido láctico

Operación	Características	Ventajas/Inconvenientes
Electrodialisis	Puede utilizarse para extraer continuamente el ácido láctico (iones de lactato) a través de una membrana y por potencial eléctrico.	<ul style="list-style-type: none"> - No se requiere acidificación para la fermentación. - Costos de energía y capital.
Ósmosis Inversa	El ácido láctico se elimina continuamente por una membrana.	<ul style="list-style-type: none"> - Alta productividad porque se pueden mantener niveles bajos de ácido durante la fermentación. - Ensuciamiento de las membranas. - Requiere un pH ácido.
Extracción del líquido	El ácido láctico se elimina continuamente del líquido de fermentación o se acidifica por división preferencial del solvente.	<ul style="list-style-type: none"> - Conveniente para el proceso en continuo y proporciona una eficiente eliminación de muchas impurezas no ácidas. - Alto costo de capital. - Bajo costo del solvente.
Intercambio iónico (acidificación)	La sal de lactato se acidifica con un ácido fuerte para intercambio iónico de una resina.	<ul style="list-style-type: none"> - Elimina la necesidad de añadir un ácido fuerte a la fermentación. - Costos de la resina y regeneración de la resina.
Intercambio iónico (purificación)	El ácido láctico se elimina de la solución acuosa por complejación con grupos amino que contiene una resina.	<ul style="list-style-type: none"> - Es el equivalente sólido de la tecnología de extracción de amina sin solvente.

Operación	Características	Ventajas/Inconvenientes
Destilación	Se separa el ácido láctico por la baja volatilidad de los componentes a través de destilación -al vacío.	<ul style="list-style-type: none">· El ácido láctico se puede destilar por arrastre de vapor.· Antes de la destilación, se ha de purificar.· Según las condiciones, se puede producir degradación y oligomerización.
Procesos de sal insoluble	El proceso de purificación o fermentación funciona a una concentración que excede la solubilidad de la sal de lactato (por ejemplo, CaSO_4), el cual se aísla y después se acidifica.	<ul style="list-style-type: none">- Proceso simple que tiene bajos costos de capital.- La cristalización del CaSO_4 retiene las impurezas y resulta un ácido relativamente impuro.
Esterificación	Se preparan los ésteres de lactato y los ésteres volátiles se destilan.	<ul style="list-style-type: none">- La destilación y separación de los ésteres dan un producto de alta calidad.- Requieren una reconversión a ácido.

La fermentación comercial normalmente se realiza en un proceso discontinuo y dura de tres a seis días. Se utilizan concentraciones de azúcar del 5-10% y el rendimiento de la producción es de 2g de ácido por litro de caldo de cultivo/hora. Es deseable obtener una alta concentración de ácido láctico en la mezcla final ya que da una gran eficiencia, pero una excesiva concentración da lugar a que el ácido láctico obtenido sea tóxico e inhiba el crecimiento. Para obtener altas eficiencias y mantener el crecimiento de las células y la producción, se han desarrollado varios métodos de neutralización o extracción del ácido producido. El principal método de separación consiste en la adición de hidróxido cálcico o carbonato cálcico para neutralizar el ácido de la fermentación y obtener disoluciones de lactato cálcico soluble. Esta mezcla de lactato cálcico se filtra para separar las células biomásicas y otros insolubles, después se evapora, se recristaliza y se acidifica con ácido sulfúrico para obtener el ácido láctico. El sulfato cálcico insoluble se filtra y se desecha, obteniéndose una tonelada

de yeso por tonelada de ácido láctico producido. El ácido destinado a la producción de polímeros, fármacos o derivados alimenticios requiere un proceso de purificación para eliminar las proteínas y los carbohidratos. Mediante destilación del ácido en forma de metil o etil éster, seguido de una hidrólisis hacia el ácido láctico, se obtiene una alta pureza. El producto obtenido del proceso de fermentación contiene más de un 99,5% de L-isómero y 0,5% de D-isómero.

1.2.2 Polimerización

La polimerización del ácido láctico para obtener polilactida de alto peso molecular puede realizarse mediante diferentes vías:

a) Policondensación

El ácido láctico se polimeriza en grandes cantidades para obtener moléculas de PLA de bajo peso molecular, de apariencia vidriosa y frágil. Este producto tiene aplicaciones reducidas, a menos que se adicionen agentes de acoplamiento externo para aumentar su peso molecular (Condensación- polimerización directa).

b) Polimerización por condensación azeotrópica

El ácido láctico se polimeriza en presencia de solventes para obtener PLA de un peso molecular alto. (Condensación azeotrópica deshidratativa).

c) Polimerización por apertura de anillo

Esta ruta comprende la purificación, apertura y polimerización[†] para obtener moléculas de alto peso molecular, desarrollado por Cargill Inc. 1992⁴⁰.

1.2.2.1 Policondensación

La vía de polimerización directa del ácido láctico es una reacción de equilibrio, las dificultades de eliminar los rastros de agua en las últimas etapas de polimerización hace que, generalmente, el último peso molecular al que se puede llegar sea limitado.

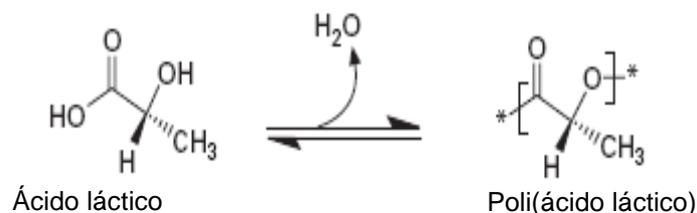


Fig. 6 Síntesis del ácido láctico

[†] ROP (polimerización por apertura de anillo).

El proceso incluye la eliminación del agua por condensación y fue descubierto originalmente por Carothers en 1932. Con esta ruta, solamente se pueden producir polímeros de peso molecular intermedio, debido principalmente a las dificultades de eliminar el agua y las impurezas²², a la viscosidad del polímero fundido, a la ausencia o baja concentración de grupos terminales reactivos, y el mal equilibrio de la reacción del anillo de lactida de seis átomos¹⁰. Este polímero resultante se puede utilizar directamente, o se puede unir con isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir un amplio rango de pesos moleculares^{14, 35}.

Otra de las desventajas de esta ruta es el requerimiento de un reactor relativamente grande, la necesidad de evaporación, la recuperación del solvente y el incremento de color y racemización¹⁷. Como ya se ha comentado, el polímero obtenido presenta un peso molecular intermedio, es frágil, vidrioso; básicamente es inutilizable para muchas aplicaciones a no ser que se utilice un agente de acoplamiento externo para incrementar el peso molecular del polímero.

La polilactida de bajo peso molecular obtenida presenta una concentración equimolar de grupos finales hidroxilos y carboxilos¹⁰.

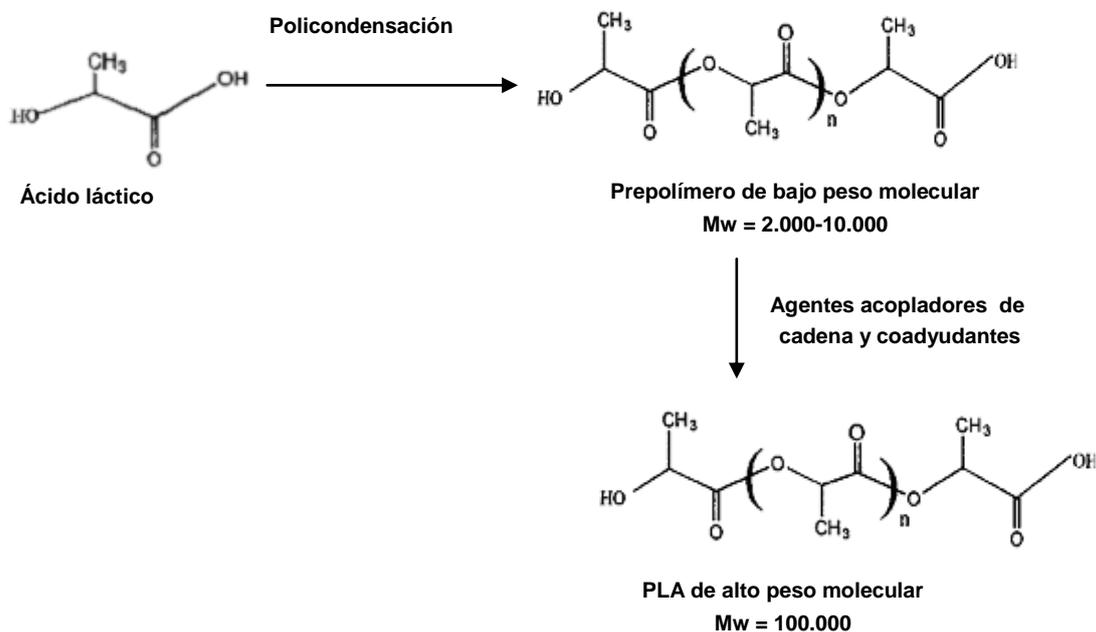


Fig. 7 Policondensación con agentes acopladores

La policondensación de la polilactida puede modificarse para producir únicamente grupos hidroxilo, o bien, sólo grupos carboxilo. La obtención de grupos terminales hidroxilo en la polilactida se realiza por condensación del ácido láctico en presencia de pequeñas cantidades de compuestos hidroxilo multifuncionales, como por ejemplo el 2-buten-1,4-diol o el 1,4-butenodiol, lo que da lugar a grupos terminales hidroxilo preferentemente, o mediante una reacción de postcondensación de un epóxido monofuncional como puede ser el butil glicidil éter con el ácido carboxílico para obtener grupos hidroxilo ⁴⁹. Este mismo concepto puede utilizarse para obtener únicamente grupos terminales carboxilo. En este caso, la policondensación se realiza en presencia de ácidos carboxílicos multifuncionales como por ejemplo, los ácidos maleico, succínico, adípico e itacónico ^{46, 47}. También puede realizarse un tratamiento posterior de la polilactida con anhídridos de ácidos, como el maleico o el succínico, para sustituir los grupos terminales hidroxilo por carboxilo ⁴⁷.

La policondensación es la ruta más económica, pero debido a que es difícil la obtención de polilactida de alto peso molecular en un medio sin disolvente, se requiere el uso de agentes acopladores o de coadyuvantes que promuevan la esterificación, lo que supone un aumento en el coste del proceso y aumenta la complejidad ^{41 42 43 44 45}
46 47 48 49 50 51 52 53 54

Los coadyuvantes y agentes extendedores de cadena dan lugar a reacciones de esterificación que provocan un aumento en el peso molecular de la polilactida obtenida mediante policondensación⁴¹. Algunos coadyuvantes son el bis(triclorometil) carbonato, la dicitclohexilcarbodiimida y el carbonil diimidazol. Estos dan lugar a subproductos de reacción que deberán ser neutralizados o eliminados. El bis(triclorometil) carbonato da lugar a ácido clorhídrico -que puede degradar el polímero- o a dicitclohexilcarbodiimida no reactiva o a dicitclohexilurea insoluble, subproductos que pueden filtrarse durante la purificación final ¹⁰.

La ventaja de usar coadyuvantes es que el producto final es muy puro, es decir, sin metales residuales, catalizadores y oligómeros de bajo peso molecular. Sin embargo, suponen un alto coste debido a que se incrementa el número de pasos de reacción, se usan disolventes peligrosos o inflamables, no existe la posibilidad de formar polímeros con diferentes grupos funcionales, y los pasos adicionales como purificación y separación dan lugar a productos no recuperables ^{9,10}.

La utilización de agentes extendedores de cadena supera algunas de las desventajas asociadas a los coadyuvantes. Las reacciones que desencadenan los agentes extendedores de cadena son más factibles económicamente, ya que la obtención de la polilactida se puede realizar en estado fundido requiriendo bajas cantidades de agentes y sin necesidad de procesos de separación. Mejoran las propiedades mecánicas asociadas con los agentes extendedores de cadena y facilitan la fabricación de copolímeros con grupos funcionales diferentes. Las desventajas son

que el polímero obtenido puede contener agentes extendedores de cadena no reactivos, metales residuales o impurezas poliméricas, y los agentes no son biodegradables ni bioabsorbibles ⁹. Algunos ejemplos de agentes extendedores de cadena son los isocianatos, ácidos clorados, anhídridos, epóxidos y oxazolona. Los isocianatos presentan como desventajas la toxicidad y efectos de sensibilidad de los monómeros de isocianato y sus productos de hidrólisis con grupos amino, que son tóxicos.

1.2.2.2 Polimerización por condensación azeotrópica

El método de condensación por deshidratación azeotrópica (*Fig. 8*) se comercializó por Mitsui Toatsu Chemicals, este es un proceso en donde el ácido láctico y un catalizador son deshidratados azeotrópicamente a reflujo a alta ebullición, mediante solventes apróticos (sin protones) a bajas presiones para obtener PLA con un peso molecular mayor de 300.000 ¹⁰. Por lo tanto, la polimerización por condensación azeotrópica es un método para obtener polímero de alto peso molecular sin emplear agentes extensores o coadyuvantes. El procedimiento general por esta ruta consiste en la destilación a presión reducida del ácido láctico, durante 2 ó 3 horas a 130°C para eliminar la mayoría del agua de condensación. Se añaden catalizadores y difeniléter, después se fija al recipiente de reacción un tubo relleno con tamiz molecular de 3Å. El disolvente de reflujo se retorna al recipiente pasando a través del tamiz molecular durante 30-40 horas a 130°C. Después el polímero se separa tal cual o se disuelve y se precipita para ser posteriormente purificado ^{32, 55, 56, 57, 58, 59, 60}.

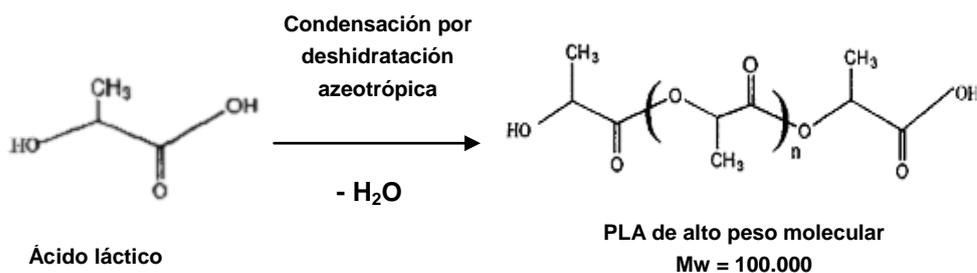


Fig. 8 Condensación por deshidratación azeotrópica

Mediante esta técnica es posible la obtención de copolímeros usando diácidos, dioles o hidroxiácidos. Esta técnica de obtención da lugar a un polímero de alto peso molecular con una considerable cantidad de impurezas del catalizador debida a los altos niveles requeridos para conseguir una conversión aceptable. Este catalizador residual puede causar problemas durante el posterior procesado, como reacciones de degradación o hidrólisis incontroladas o, en el caso de aplicaciones médicas, toxicidad

y otras propiedades no deseadas. El catalizador se puede eliminar añadiendo ácido fosfórico o pirofosfórico y preferiblemente dos equivalentes de ácido cuando se utilicen catalizadores divalentes de estaño. Esto le confiere al polímero resistencia al calor y a la intemperie y estabilidad al almacenaje. El catalizador también se puede precipitar y filtrar mediante la adición de ácidos fuertes como es el ácido sulfúrico. Los niveles de catalizador pueden reducirse a 10 ppm o menos^{9, 61}.

1.2.2.3 Polimerización por apertura de anillo

Este método es la mejor ruta para producir un polímero de alto peso molecular ($M_w > 100.000$) (Fig. 9). Esta ruta de polimerización por apertura de anillo de la lactida fue descubierta por Carothers en 1932^{10, 62}, pero no se obtuvieron polímeros de alto peso molecular hasta que en 1954 Dupont desarrolló las técnicas de purificación de la lactida^{9, 11}. Carguill Dow LLC desarrolló una patente, un proceso continuo de bajo costo para la producción de polímeros basados en ácido láctico. El proceso combina los substanciales beneficios medioambientales y económicos de sintetizar la lactida y el PLA en fundido más que en solución y, por primera vez, proporciona un polímero biodegradable comercialmente viable hecho a partir de recursos renovables⁴. La ventaja de la polimerización por ROP (Ring-Opening Polymerization) es que la reacción se puede controlar fácilmente, variando así las características del polímero resultante de una manera más controlada.

El método de polimerización por apertura de anillo de L-lactida (ROP) incluye la policondensación del ácido láctico seguido de una despolimerización a fin de obtener el dímero cíclico deseado, la lactida. Se pueden obtener polímeros de alto peso molecular tras la apertura de anillo.

La lactida se obtiene mediante la depolimerización de la polilactida de bajo peso molecular a presión reducida, obteniéndose una mezcla de L-lactida, D-lactida y meso-lactida (Fig. 10). Los diferentes porcentajes de los isómeros de lactida se forman dependiendo de la materia prima del isómero del ácido láctico, temperatura y catalizador^{9,10}. Este monómero se modifica rápidamente por destilación al vacío. La polimerización por apertura de anillo del dímero se consigue con calor, sin la necesidad de solvente. Controlando la pureza del dímero es posible producir un amplio rango de pesos moleculares. La producción del dímero cíclico de la lactida puede resultar en tres formas potenciales: la D, D-lactida (denominada D-lactida), L- L-Lactida (denominada L-lactida) y L-D- o D - L -lactida (denominada meso-lactida).

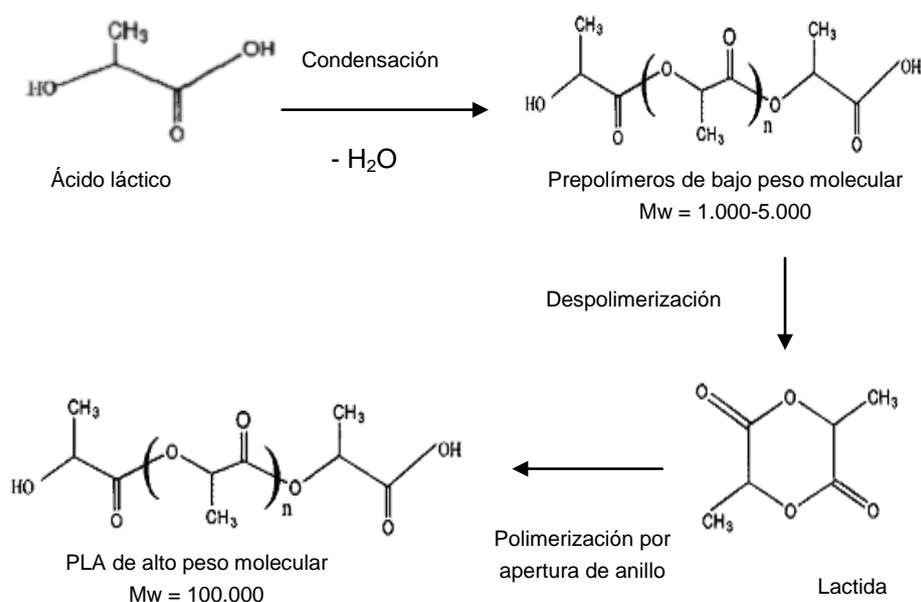


Fig. 9 Polimerización por apertura de anillo de la lactida

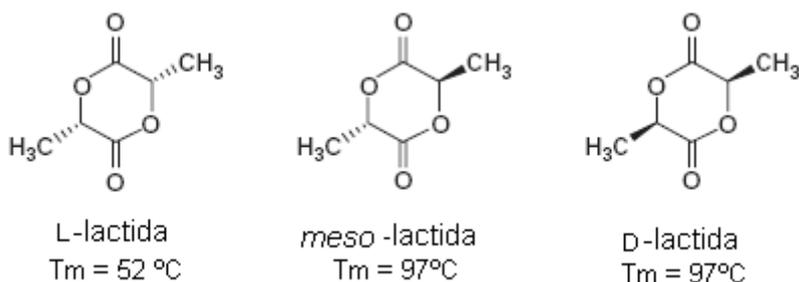


Fig. 10 Isómeros diméricos de lactida con sus correspondientes temperaturas de fusión

Cabe destacar que los enantiómeros L- y D- pueden formar un estereocomplejo racémico (D,L lactida), con un punto de fusión de $126-127^\circ\text{C}$ ^{9, 35}. Los diferentes porcentajes de los isómeros de lactida formados dependen del isómero del ácido láctico del que se parte, de la temperatura y del catalizador⁹. En la Fig. 11 se muestra la síntesis de lactida a partir de polilactida de bajo peso molecular. La meso-lactida tiene propiedades diferentes que la D- y L-lactida; D- y L-lactida son ópticamente activas, la meso no lo es. Antes de la polimerización, la corriente de lactida se divide en una corriente baja D-lactida y una corriente alta D-meso-lactida. Los polímeros con altos niveles de L-lactida se pueden utilizar para producir polímeros cristalinos, mientras que los materiales que tienen altos niveles de D-lactida (>15%) son más amorfos. Controlando la pureza de la lactida es posible producir una amplia gama de

pesos moleculares y con variación de la cantidad y secuencia de las unidades de D-lactida en la estructura del polímero, pueden variar las propiedades del producto ²³.

El proceso que desarrolló NatureWorks LCC comienza con una reacción de condensación continua de ácido láctico acuoso para producir un pre-polímero de polilactida de bajo peso molecular (Fig. 11).

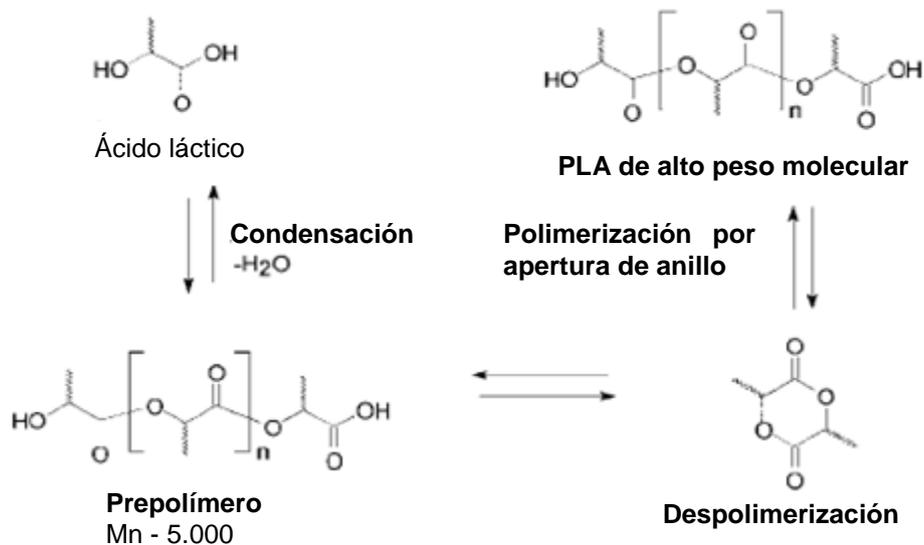


Fig. 11 Polimerización por apertura de anillo

Después, el prepolímero se convierte en una mezcla de esteroisómeros de lactida mediante la utilización de un catalizador de estaño para aumentar la velocidad y la selectividad de la reacción de ciclación intramolecular. La mezcla de lactida fundida se purifica posteriormente por destilación al vacío. Finalmente, se produce polímero de alto peso molecular de la polilactida utilizando un catalizador de estaño, por polimerización por apertura de anillo de la lactida fundida, eliminando completamente el uso y el costo de disolventes. Después de completada la polimerización, cualquier resto de polímero restante se elimina al vacío y se recicla para comenzar el proceso (Fig. 12).

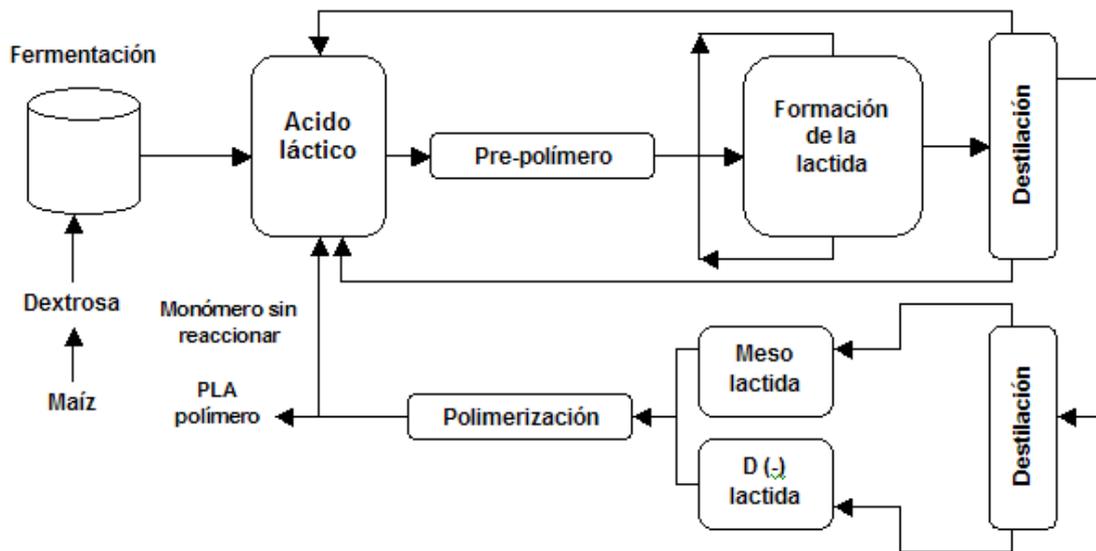


Fig. 12 Diagrama de bloque del proceso de obtención de la polilactida sin disolventes

En compuestos catalíticos de estaño, especialmente el ácido bis-2 etilhexanoico de estaño (II) (octoato de estaño), son los preferidos por la mayoría para la polimerización de la lactida en masa debido a su solubilidad en el fundido de la lactida, alta actividad catalítica y baja tasa de racemización del polímero^{4, 23}. Se pueden obtener al mismo tiempo polímeros de alto peso molecular y conversiones >90% y menos del 1% de racemización. La polimerización de la lactida utilizando octoato de estaño, generalmente se produce por el mecanismo vía coordinación-inserción⁶³ con la apertura del anillo de la lactida para agregar dos unidades de lactida (una sola unidad de lactida) al final de una cadena del polímero en crecimiento (Fig. 13)⁴.

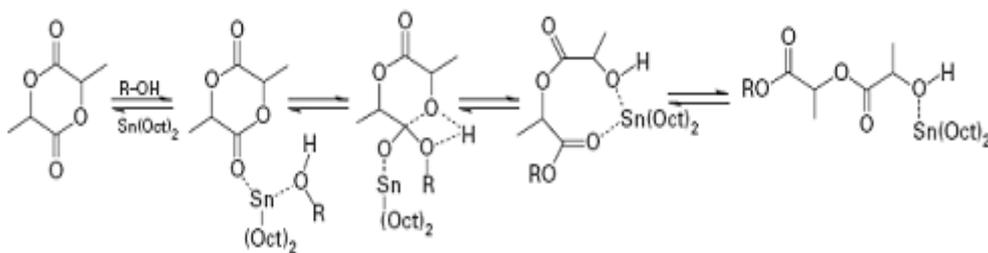


Fig. 13 Mecanismo de coordinación-inserción de una cadena en crecimiento de lactida a PLA; R = cadena de polímero en crecimiento

Los catalizadores de estaño facilitan la polimerización, pero el hidroxilo u otras especies nucleófilas son los iniciadores. Generalmente hay cientos de partes por millón de impurezas, como por ejemplo en el agua, ácido láctico, dímeros y trímeros lineales de la lactida¹⁶.

Mediante la polimerización de la lactida con un catalizador de octoato de estaño, se obtiene un polímero de alto peso molecular, con una buena velocidad de reacción y bajos niveles de racemización. Las condiciones típicas para la polimerización son 180-210°C, concentraciones de octoato de estaño de 100-1.000 ppm, y 2-5 horas para alcanzar alrededor de un 95% de conversión. La polimerización es de primer orden, tanto del catalizador como de la lactida. Frecuentemente, se ponen iniciadores que contienen grupos hidroxilo, como el 1-octanol, que sirven tanto para controlar el peso molecular como para acelerar la reacción. Aún así, el aumento de los niveles del iniciador reduce el peso molecular, mientras que más catalizador reduce la estabilidad térmica y aumenta la coloración de la polilactida¹⁶. Controlando el tiempo de residencia y las temperaturas en combinación con el tipo y concentración del catalizador, es posible controlar la reacción y secuencia de las unidades de ácido D- y L-láctico del polímero final^{14, 35, 64}.

1.2.2.3.1 Polimerización catiónica por apertura de anillo

La polilactida se puede someter a polimerización catiónica por apertura de anillo. Se ha encontrado que el ácido trifluorometasulfónico (ácido triflico) y el ácido metil trifluorometasulfónico son los únicos iniciadores catiónicos para polimerizar la lactida^{65, 66, 67}.

La polimerización producida mediante grupos terminales triflato éster en lugar de iones libres de sales de amonio cuaternaria, los cuales producen, a bajas temperaturas (<100°C), un polímero ópticamente activo sin racemización. El crecimiento de la cadena se produce por la formación de enlaces alquil-oxígeno en la lactida. El mecanismo de propagación comienza con la carga positiva del anillo de la lactida sin cerrar el enlace alquil-oxígeno por el ataque de S_N2 por el anión triflato. El grupo terminal triflato reacciona con una segunda molécula de lactida otra vez con S_N2 para producir una lactida cargada positivamente que se abre. Después un anión triflato abre la lactida cargada y comienza la polimerización (Fig. 14)⁶⁸.

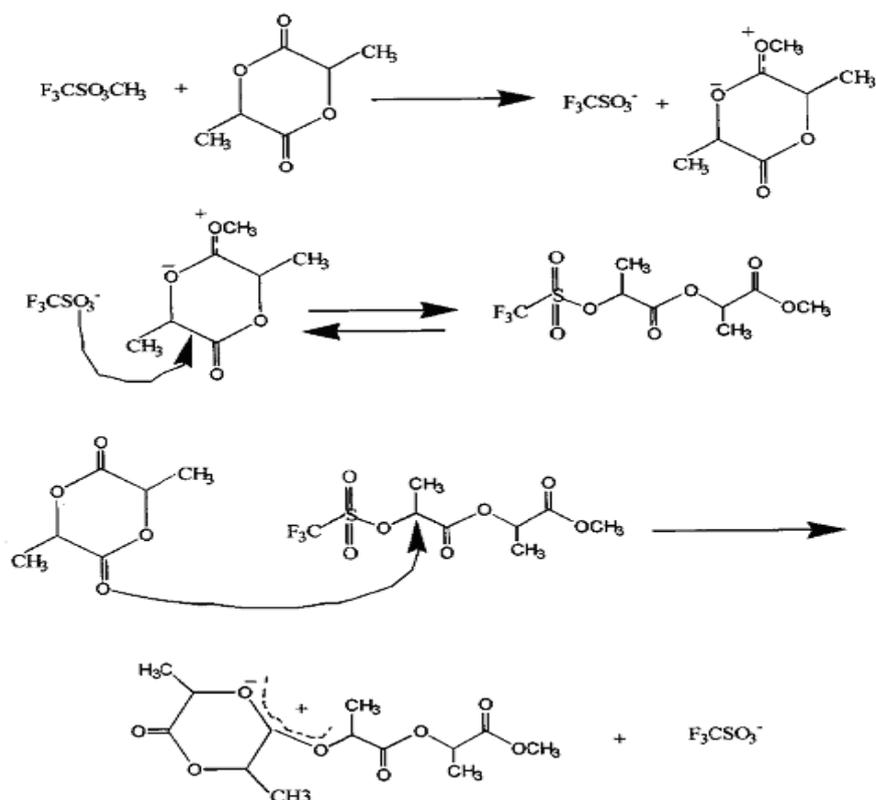


Fig. 14 Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de la lactida

1.2.2.3.2 Polimerización aniónica por apertura de anillo

La polimerización aniónica de la lactida se inicia por una reacción nucleofílica de un anión con el grupo carbonilo de la lactida y la consecuente rotura del enlace acil-oxígeno. En este proceso, el grupo terminal alcóxido continúa propagando la reacción. El mecanismo de polimerización aniónica se muestra en la Fig. 15 ⁹.

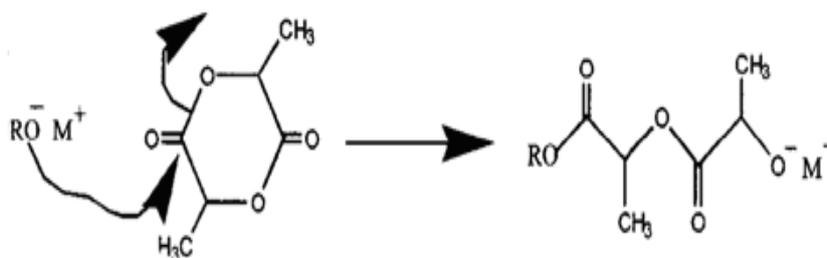


Fig. 15. Obtención de PLA mediante un mecanismo de polimerización aniónica por apertura de la lactida

Kricheldorf et al.^{69, 70, 71} estudiaron varios iniciadores aniónicos para la polimerización de la lactida y encontraron que para iniciar la reacción de la lactida estos iniciadores deben ser altamente nucleofílicos. Bases débiles, como es el benzoato de potasio, el fenóxido de potasio o el estearato de zinc inician a altas temperaturas (120°C). Las iniciaciones a altas temperaturas se dan en masa pero con una racemización considerable y otras reacciones paralelas, las cuales obstaculizan la propagación^{65, 66, 71, 72}. Iniciadores como el n-, sec- o el terc-butil litio y terc-butoxido de potasio inician rápidamente la polimerización a bajas temperaturas, pero se forman muchas reacciones paralelas, como la desprotonación del monómero de lactida^{73, 74}. Esta desprotonación causa una polimerización inconsistente, racemización y cuando es realizada por mecanismo de terminación de la cadena, se limita el peso molecular.

1.2.3 Transformación del polímero en fibra⁷⁵

Las propiedades y temperatura características de la polilactida son completamente cercanas al polipropileno y policaproamida. La fabricación de fibras y filamentos se realizan con procesos y equipos también similares⁷⁶. El proceso de producción habitual incluye hilado, estirado térmico, tratamiento térmico (relajación térmica), y la operación final de textiles que están en función de las formas comerciales y variedad de fibras y/o filamentos. Este es un proceso casi (Fig. 16) sin residuos puesto que todos los residuos que se forman son reciclados.

Las fibras de polilactida son procesadas como fibras textiles (en la más amplia variedad, incluidas las microfibras), fibras sintéticas discontinuas, monofilamentos, hilado directo de material no tejido (Spanbond), y otras estructuras textiles. Estas fibras pueden ser teñidas a granel antes de la hilatura utilizando un polímero concentrado del mismo colorante que para las fibras de poliétilentereftalato.

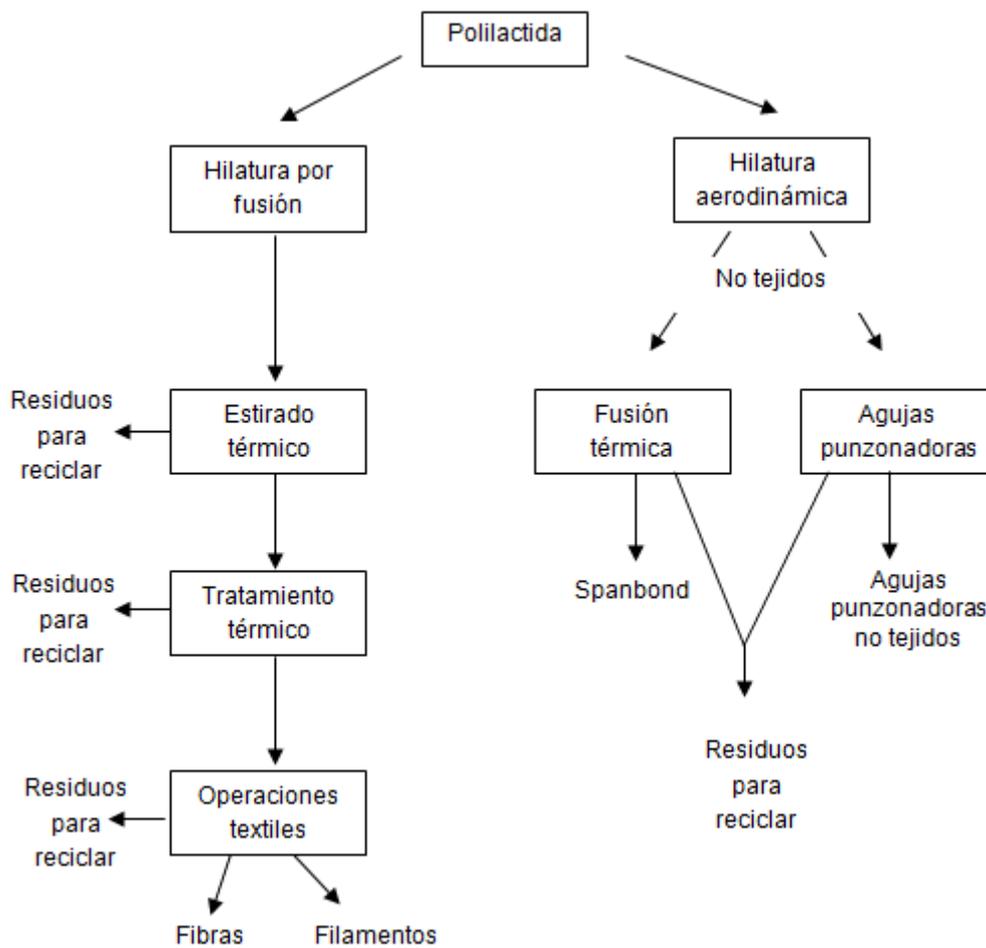


Fig. 16. Diagrama de procesos para producción de fibras y no tejidos

Las fibras de polilactida son procesadas como fibras textiles (en la más amplia variedad, incluidas las microfibras), fibras sintéticas discontinuas, monofilamentos, hilado directo de material no tejido (Spanbond), y otras estructuras textiles. Estas fibras pueden ser teñidas a granel antes de la hilatura utilizando un polímero concentrado del mismo colorante que para las fibras de poliétilentereftalato.

Según la bibliografía⁸, el proceso de fabricación y los equipos utilizados para la fabricación de fibras y filamentos de polilactida son similares a los utilizados para el poliéster. En la siguiente tabla se comparan ambos procesos, desde la materia prima hasta su degradación.

Tabla 6 Comparación entre el proceso de producción de fibras de polilactida y poliéster

		Fibras de polilactida	Fibras de poliéster
Materia prima		Recurso renovable	Recurso no renovable (Producto procedente del petróleo)
Producción de	Polímero	Temperatura de 200-220°C	Temperatura de 280-300°C
	Fibras	Hilatura por fusión a 220-230°C con posterior estirado y tratamiento térmico	Hilatura por fusión a 280-290°C con posterior estirado y tratamiento térmico
	Productos textiles	Procesos usuales	Procesos usuales
Reciclado del polímero y de las fibras		Posibilidad de reciclar totalmente	Posibilidad de reciclar totalmente
Biodegradación del polímero y de las fibras		Total	No se degrada

La polilactida tiene muchas características similares a otras fibras pero la única propiedad diferente y la que la hace más interesante como objeto de estudio es que esta fibra polimérica proviene de recursos anualmente renovables⁷⁷. En la Fig. 17 observamos la ruta de producción de la fibra.

La extrusión del polímero a monofilamento y multifilamento se puede obtener en la hilatura por fusión, hilatura en seco, hilatura en húmedo y por hilatura en seco con chorro de agua caliente (dry-jet-wet). Hay diferentes características en cada uno de estos procesos que, consecuentemente, quedan reflejados en las propiedades de las fibras¹⁴.

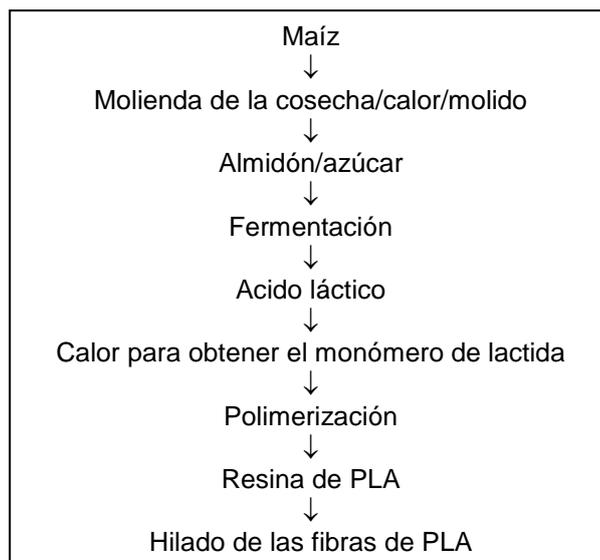


Fig. 17. Ruta de producción de la fibra

Debido a la naturaleza del PLA, es posible fundir el polímero en unas condiciones razonables. La obtención de la fibra por hilatura por fusión tiene ventaja sobre la hilatura en húmedo ya que es un proceso sin disolventes y proporciona una vía más económica y ecológica. Las velocidades de producción por fusión acostumbran a ser más altas que las de hilatura con disolvente. En ocasiones, no obstante, la hilatura por fusión no es posible, o porque el polímero se degrada durante la fusión o porque la fusión es inestable térmicamente. En la hilatura en seco, los disolventes se extraen por evaporación térmica mientras que en la hilatura en húmedo la coagulación del polímero lleva a otro fluido que es compatible con la hilatura y con el disolvente pero no es propiamente un disolvente para el polímero ^{14, 78}.

1.2.3.1 Preparación del fundido

Los equipos utilizados para hilar el polímero son las extrusoras. La polilactida en forma de granza ⁷⁹ se alimenta a la extrusora mediante un tornillo transportador y funde al entrar en contacto con la rejilla o parrilla de fusión, pasando a través de esta a un depósito situado debajo de ella. Para reducir al mínimo la reticulación en la parrilla y el tiempo de residencia del fundido, se hace uso de un dispositivo que controla su nivel manteniéndolo por debajo de la rejilla, con lo que se evitan la formación de costras de polímero.

Para evitar su degradación, el polímero está protegido por una atmósfera inerte, con una presión superior a la atmosférica para impedir la entrada de aire y facilitar el paso del fundido hasta las bombas de medida. A éstas accede el fundido por gravedad o

ayudado por una bomba impulsora o un tornillo sin fin o husillo, sobre todo cuando las viscosidades son muy altas.

1.2.3.2 Extrusión/hilatura

El fundido pasa del depósito de fusión a unas bombas de engranaje dosificadoras y de éstas a un equipo de filtración que consta de una serie de tamices metálicos finos, o bien de capas de arena o de otros materiales refractarios, de finura creciente, y contenidos en tamices metálicos.

El polímero pasa finalmente a la hilera después de atravesar un sistema de distribución diseñado de manera que se consiga un mezclado máximo y una estanqueidad mínima. El tamaño y distribución de los agujeros de las hileras deben garantizar un flujo con la máxima regularidad y un enfriamiento uniforme de los filamentos para evitar diferencias en la orientación de los hilos. El chorro de polímero se solidifica rápidamente cuando entra en contacto con la atmósfera. Los filamentos individuales, ya solidificados, convergen en una guía y pasan a la zona de aplicación del acabado de hilatura antes de ser arrollados en el mecanismo de recogida. Los hilos se recogen a distinta velocidad para su posterior procesado.

Dependiendo de la velocidad del proceso de hilatura se obtienen hilos con diferente grado de orientación, de manera que a mayor velocidad el hilo obtenido posee mayor orientación. Si el proceso de hilatura opera a velocidades bajas, da como resultado hilos poco orientados y se conoce como proceso de hilatura LOY (Low Oriented Yarn); los hilos resultantes son posteriormente orientados en la operación de estirado post-hilatura. El proceso MOY (Medium Oriented Yarn) trabaja a velocidades superiores al LOY y los hilos resultantes poseen una orientación media. Los hilos conocidos como POY (Partially Oriented Yarn) son fabricados trabajando a velocidades de hilatura aún superiores. Si el proceso se realiza a velocidades superiores al POY se obtienen los hilos HOY (Highly Oriented Yarn). A velocidades superiores se fabrican los hilos FOY (Fully Oriented Yarn).

El límite entre LOY, MOY, POY, HOY y FOY se define mejor en términos de orientación que atendiendo a las velocidades de hilatura. En el caso de la polilactida, no se ha encontrado bibliografía sobre las velocidades a las que opera cada proceso.

Sin embargo, la recogida de los filamentos de polilactida se realiza entre 2000 y 3000 m/min debido a que proporciona valores máximos de cristalinidad, birrefringencia y módulo de Young⁸⁰.

1.2.3.3 Hilatura por fusión

La hilatura por fusión del PLA fue uno de los primeros métodos usados para producir fibras. Normalmente las fibras se hilan por fusión a aproximadamente 185-240°C para hilos con una relación L/D de 2-10. La temperatura de procesamiento es similar a la de las olefinas, es decir 220-230°C^{23, 81, 82}. La temperatura de fusión utilizada también depende de la pureza óptica del polímero utilizado. Las temperaturas más bajas de procesamiento se pueden usar para los polímeros con la pureza óptica más baja (es decir, un alto contenido de D-isómero), hecho que ayudará a reducir la degradación térmica e hidrolítica. Similar al proceso de modelado por inyección, el grado de secado de la fibra de PLA ha de ser menos del 0,005% (w/w) de humedad antes de la fusión en la extrusora para minimizar la pérdida de peso molecular⁸².

En una segunda etapa del proceso de hilatura por fusión, el polímero primero se calienta por encima de su temperatura de fusión y se extruye por la hilera. La solidificación de los filamentos extruidos se consigue por enfriamiento con aire del chorro y recogida. En la segunda etapa, la fibra sufre un estirado en caliente, donde el filamento es estirado por el chorro de recogida con una velocidad específica para conseguir la orientación de la fibra, ya que es importante para incrementar la tenacidad y la rigidez de las fibras. Se puede hilar por fusión en un proceso de hilatura de alta velocidad con una velocidad de transporte de alrededor de 5.000 m/min y con una relación de estirado, alrededor de 6^{82, 83}. El grado de cristalinidad de la fibra aumenta con la velocidad de hilatura debido a la cristalización inducida por el estirado. Con el ajuste de la relación de estirado, se puede conseguir una gran ventaja de propiedades mecánicas para la fibra⁸⁴.

Se han observado cambios significativos al peso molecular del polímero durante las operaciones de hilatura y post-hilatura^{14, 85}. Reacciones de degradación se han atribuido a las termohidrólisis, despolimerización, oligomerización intermolecular y ciclisación y/o transesterificación. Casi todo este proceso de degradación pasa durante el proceso de extrusión y es independiente de las condiciones de secado^{14, 35}. En consecuencia, si la degradación es hidrolítica, se origina un nivel de agua residual de aproximadamente 100 ppm. En estas condiciones se espera una mayor pérdida de los materiales de alto peso molecular¹⁴.

Cabe mencionar que los pellets de la polilactida tienen un contenido de humedad elevado, por lo que es interesante reducirlo a 100 ppm antes de su fusión para evitar una posible degradación por hidrólisis, similar a la del PET o el nylon²³.

1.2.3.4 Hilatura en seco

En este proceso el polímero es extruido en una cámara térmica aislada donde se elimina el disolvente por evaporización *flash*, difusión dentro de la línea de hilatura y transferencia de masa de la línea de hilatura alrededor de la superficie¹⁴.

Otra manera de formar fibra de PLA está basada en el proceso e hilatura en seco, que incluye disolver el polímero en un disolvente (que acostumbra a ser cloroformo, tolueno o una mezcla de 2 disolventes) y extruir la disolución de polímero en aire o gas inerte. La evaporación del disolvente causa la solidificación de los filamentos extruidos^{82, 86, 87, 88, 89, 90}. Aunque el proceso de hilatura por fusión es relativamente sencillo, el proceso tiende a inducir a una pérdida de peso molecular del polímero de PLA debido a una degradación hidrolítica inducida térmicamente durante la etapa de fusión en presencia de agua residual. Contrariamente, la técnica de hilatura en seco es bastante eficaz para conservar el peso molecular del polímero ya que se produce a una temperatura de procesado inferior. En general, las fibras hiladas en disolución son superiores que las fibras hiladas por fusión desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. Este hecho se atribuye a que se produce un menor enredo de la cadena molecular del polímero en el estado sólido del proceso de hilatura, las fibras tienden a tener otras relaciones de estirado⁸².

1.2.3.5 Hilatura en húmedo

El proceso en húmedo es similar al proceso en seco exceptuando que la solución del polímero es hilado en un baño que contiene una solución coagulante que causa la solidificación de los filamentos del polímero. Con esta aproximación, el PLA se disuelve normalmente con cloroformo y después se extruye en un baño de tolueno o de metanol^{82, 86}.

En la hilatura en húmedo, la solución del polímero se prepara en un disolvente adecuado y se extruye la fibra en un baño de coagulación que no contiene disolvente. Los límites de concentración del polímero en el solvente de hilatura es determinada por factores como la solubilidad del polímero y los límites de presión de la solución de hilatura. La concentración del polímero utilizado para la hilatura en húmedo es más baja que la hilatura en seco (Fig. 18)¹⁴.

El hilado se sumerge en un baño coagulante líquido, y los filamentos emergentes coagulan en una serie de baños de creciente concentración. Esto puede representar el elemento más crítico en el proceso de hilatura en el solvente porque, durante el corto tiempo de residencia en el baño de coagulación, la forma de la fibra y su estructura toma forma como consecuencia de interacciones complejas que provienen de diversos

factores: el disolvente, el polímero, la temperatura y los no-disolventes utilizados, así como variables de flujo, etc. las interacciones entre estas variables producen las condiciones en las que se da lugar la contra difusión del disolvente y el no-disolvente y la fase de separación¹⁴.

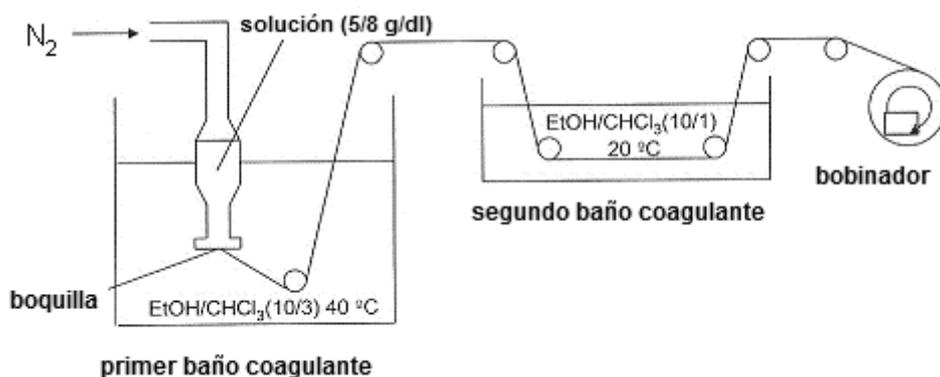


Fig. 18 Equipo de hilatura en húmedo

Un parámetro importante que afecta a la morfología de la fibra durante el secado de la hilatura en solución es la composición del disolvente. En lugar de utilizar un solo disolvente, muchos estudios han manipulado satisfactoriamente la morfología y las propiedades físicas de las fibras de PLA utilizando sistemas multi o disolventes binarios⁸².

1.2.3.6 Hilatura por inyección seco-húmedo

En la hilatura en húmedo, la fibra hilada siempre tiene vacíos que causan la disminución de las propiedades de la fibra: por ejemplo, conferir propiedades mecánicas débiles debido a la fácil fibrilación y poca transparencia. La formación de vacíos se puede reducir al mínimo extruyendo por inyección en seco, seguido de una coagulación, como en la hilatura en húmedo (Fig. 19). Este proceso se conoce como hilatura por inyección seco-húmedo. El espacio libre del inyector varía de 3 a 5 mm. La hilatura por inyección seco-húmedo permite la relajación de las tensiones de las cadenas de polímeros provocadas por la orientación producida en los rodillos y, eso hace que la fibra quede menos orientada y más uniforme que la obtenida por inyección por inmersión¹⁴.

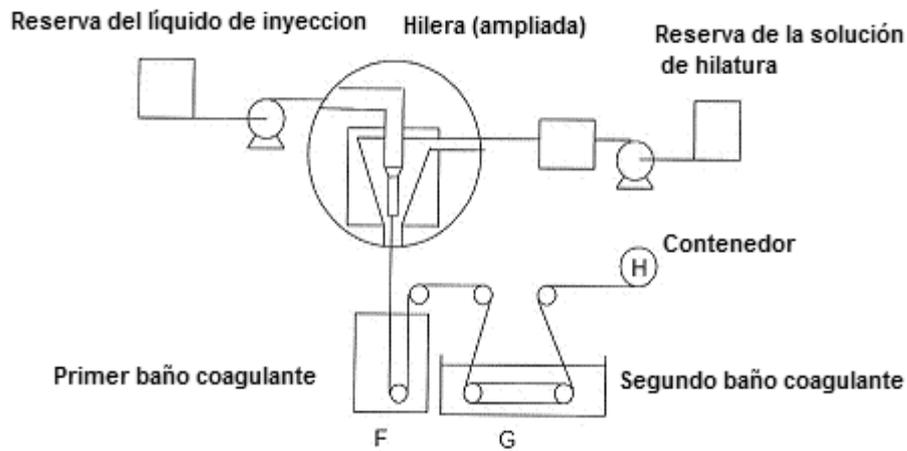


Fig. 19 Procesó esquemático de la hilatura por inyección seco-húmedo

1.2.3.7 Electrohilatura

La electrohilatura es otra técnica interesante para la hilatura del PLA (y otros polímeros). El proceso permite controlar la morfología superficial y la porosidad de la fibra, y así proveerla de una interface más apropiada para aplicaciones biomédicas^{91, 92, 14}.

La electrohilatura es una técnica para producir fibras que tienen un diámetro mucho más pequeño que el que se puede obtener por las técnicas convencionales. Las fibras electrohiladas, pueden tener diámetros del orden de micrómetros o nanómetros (Fig. 20)⁸².

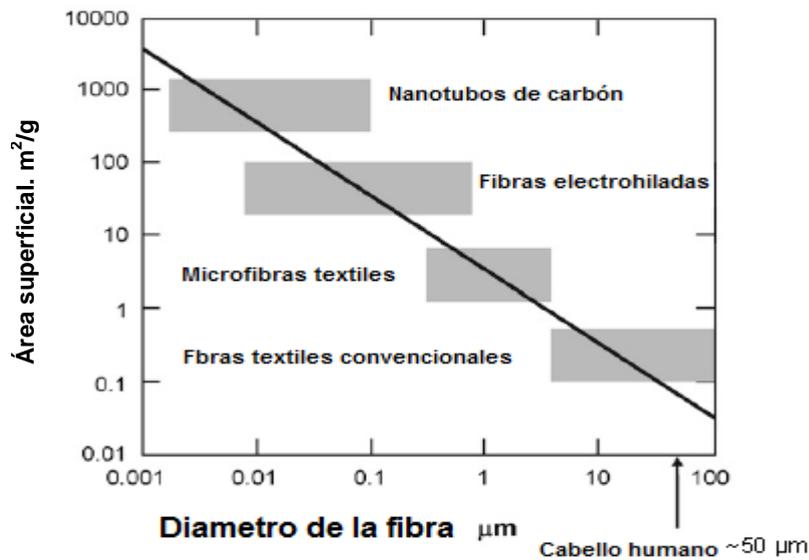


Fig. 20 Comparación del área superficial y del diámetro de diversas fibras. Adaptación de Ko⁹³

Parecido al proceso convencional de hilatura en seco, la electrohilatura requiere la solubilización del polímero en un disolvente. No obstante, a diferencia de la hilatura en seco que utiliza la extracción mecánica, el proceso de electrohilatura utiliza la fuerza electrostática para convertir la solución en fibras. Como que tienen un diámetro muy pequeño, las fibras electrohiladas tienen un área muy grande, siendo así un material ideal para aplicaciones en tejidos médicos, transportadores de medicamentos, tejidos protectores, medios de filtración de otras prestaciones, material de relleno para nanocompositos, etc^{82, 94}.

Para llevar el término de electrohilatura son necesarios cuatro componentes:

- 1) Suministración de corriente continua de alto voltaje.
- 2) Una hilera cargada por una fuente de energía de corriente continúa.
- 3) Una bomba peristáltica de impulsos para llevar la solución del polímero a la hilera.
- 4) Un colector metálico de fibra que también actúa como un electrodo contrario.

Para aumentar el rendimiento, se utilizan múltiples hileras juntas con una cinta transportadora para hacer que el proceso siga en continuo^{82, 95, 96, 97}. La mayoría de las configuraciones de la literatura implican la aplicación de un electrodo positivo a la hilera y a la presa de tierra un electrodo contrario, aunque todavía es posible hilar la fibra invirtiendo la polaridad. La base de electrohilatura es cargar la solución de polímeros a la punta de la hilera con voltaje alto, tal que las cargas inducidas causen la expulsión de la solución de polímero y vaya hasta el colector (o carga opuesta). Cuando se carga la disolución de polímero, las repulsiones electrostáticas inducidas trabajan en la tensión superficial de la solución, causando una elongación de la disolución del polímero y adoptando una forma característica conocida como cono de Taylor. Cuando el voltaje llega a un nivel crítico (acostumbra a ser de orden 10-20 kV), la repulsión electrostática supera la tensión superficial de la solución, causando la expulsión del polímero colector. Como el chorro del polímero pasa por el aire, el solvente es vaporizado rápidamente, produciendo una fibra continua que se deposita en el colector^{82, 94, 98, 99}. Permitiendo que la fibra gire durante un rato, al colector se le forma una alfombra fibrosa sin tejer. La morfología de la fibra se puede ver afectada si se utilizan diferentes configuraciones del colector. Por ejemplo, trasladando la placa colectora en el plano X-Y, se puede formar una gran área de alfombra fibrosa de fibra de extendido al azar. Para lograr una membrana fibrosa con fibras orientadas, podemos utilizar electrodos rotatorios de tambor, disco o paralelos (Fig. 21)⁸².

La electrohilatura es una vía de producción de nanofilamentos, ya que controla correctamente la concentración de polímero y/o la tensión superficial de la solución¹³.

Recientemente, se ha descubierto una técnica innovadora para electrohilado del PLA por fusión utilizando un laser de CO₂^{14, 100}. Esta técnica consiste en utilizar un rayo laser localizando al polímero de PLA fundido, este laser minimiza la degradación térmica debida a una larga exposición al calor, que ha estado observada previamente en la electrohilatura por fusión para otros polímeros basados en la fusión por conducción de calor. Además, la técnica laser también elimina el uso del disolvente, haciendo el proceso tenga más beneficios medioambientales. Esta técnica es capaz de producir fibras con diámetros más pequeños que 1µm^{82, 100}.

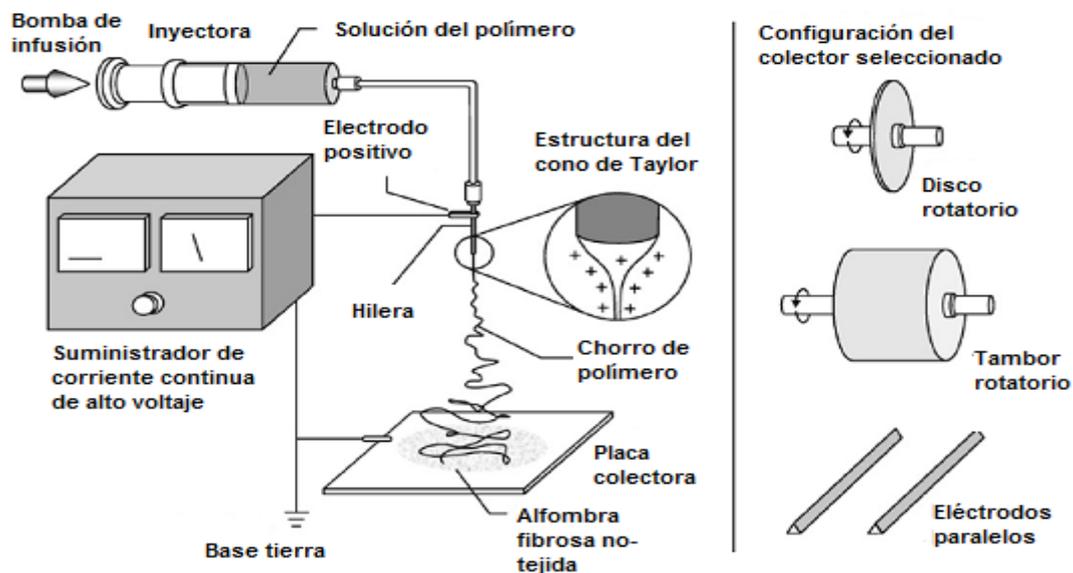


Fig. 21 Típica configuración para la electrohilatura, observando los componentes. Las configuraciones del colector seleccionadas que se observan: placa estacionaria, disco/tambor rotatorio y electrodos paralelos

1.2.4 Comportamiento reológico del PLA

Las propiedades reológicas se utilizan mucho para evaluar los termoplásticos en sus diferentes formas durante las operaciones de procesamiento. La literatura reporta una amplia variedad de procesos y productos utilizando PLA, que abarcan desde los procesos de alta orientación tales como la hilatura de fibras y películas orientadas a reducir los procesos de orientación, tal como termoformado o espumas. Las escalas de tiempos de estos procesos son muy diferentes. Se han de considerar las características de flujo del material, orientación y cristalización para evaluar y predecir el resultado de las propiedades de los productos elaborados a partir de estos

procesos. Factores intrínsecos que afectan las características de flujo del PLA son la distribución del peso molecular, el grado y tipo de ramificación, composición óptica, distribuciones ópticas de la longitud del bloque y estabilidad a la fusión¹⁶.

El PLA, como muchos termoplásticos, es un pseudoplástico, fluido no Newtoniano. Encima del punto de fusión, el PLA se comporta como un polímero clásico de cadena flexible a lo largo de todas las composiciones ópticas^{16, 101}. La cristalinidad de la cizalla inicial del PLA y el comportamiento de disminución de la cizalla se han medido por una variedad de grupos. No obstante, la complicación que comporta el estudio de los copolímeros ópticos, la dificultad asociada a la medida del peso molecular absoluto del PLA, y la cuestión de la estabilidad de fusión, la interpretación de la reología del PLA no es siempre consistente¹⁶.

Con la introducción de ramificaciones, las propiedades reológicas del PLA pueden cambiar significativamente. Ya que el polímero lineal tiene poca fuerza de fundido, para ciertas aplicaciones es deseable que aumente su fuerza de fundido mediante la introducción de ramificaciones de cadena larga. En la Fig. 22 se muestra el efecto de las ramificaciones sobre la viscosidad compleja del PLA.

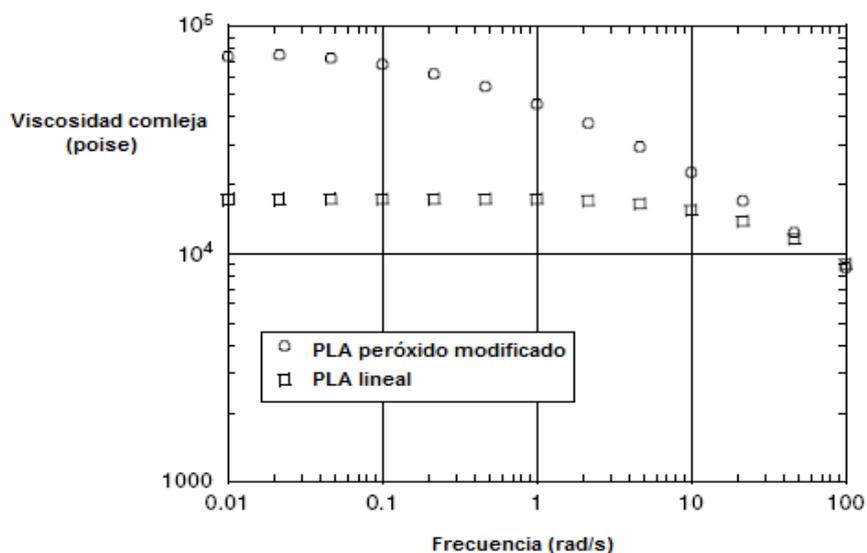


Fig. 22 Viscosidad compleja del PLA ramificado tratado con peróxido

Varias rutas, como las que se enumeran a continuación, se han utilizado para obtener ramificaciones de cadena larga.

1. Iniciadores multifuncionales. Un número de estudios han examinado la reactividad de las lactidas con ramificaciones de polioles desde que Schindler et al.¹⁰² y Dorgan et al.¹⁰³ publican por primera vez la caracterización reológica del PLA lineal y ramificado. El espectro de relajación muestra que las zonas de transición de los materiales lineales y ramificados son indistinguibles, mientras que los polímeros ramificados tienen las mejores contribuciones al régimen terminal y unos mayores saltos que dependen de η_0 como la función de M_w .
2. Iniciadores de polimerización de esteres hidroxicíclicos y/o carbonatos forman un grupo de iniciación (por ejemplo, hidroxilo) y un anillo capaz de copolimerizarse con la cadena de PLA en crecimiento. Drumright et al.¹⁰⁴ escribieron que la polimerización del PLA con iniciadores hidroxicarbonatos, resultando ramificaciones de cadena larga y aumentando la elasticidad en la fusión.
3. Esteres multicíclicos, carbonatos multicíclicos y/o comonómeros multicíclicos epoxi están compuestos por varios anillos (habitualmente dos) capaces de copolimerizar con una cadena de PLA en crecimiento. Drumright et al.¹⁰⁵ escribieron sobre la polimerización del PLA con diésteres y/o dicarbonatos bicíclicos para controlar las propiedades reológicas. Los ésteres bicíclicos y dicarbonatos copolimerizan fácilmente con la lactida para formar copolímeros que pueden adoptar ciertos niveles de ramificación. Los copolímeros muestran excelentes propiedades reológicas, incluido un aumento de las tensiones de fusión y una mejora de la disminución de cizalla, comparado con los polímeros lineales análogos.
4. El entrecruzamiento vía radical libre se ha conseguido en la fusión tratando el PLA con peróxidos¹⁰⁶. Pequeñas cantidades de peróxido generan ramificaciones de cadena larga. El polímero continúa siendo procesablemente fundido y es estable. Las mezclas del PLA ramificado y lineal muestran una buena compatibilidad y una previsible reología de fusión.

1.2.5 Procesado

El esquema de la transformación del polímero en fibra se ha recogido en la Fig. 23.

1. El PLA en forma de granza alimenta a la extrusora (ver apartado 1.2.3.1).
2. Es necesario reducir el contenido de humedad de los pellets del PLA a 100 ppm *antes de la fusión para evitar una degradación por hidrólisis*.
3. La granza funde en la extrusora (ver apartado 1.2.3.3).
4. El polímero pasa finalmente a la hilera y los filamentos convergen hacia la zona de acabado de hilatura para ser arrollados. (ver apartado 1.2.3.2)

Dependiendo de la velocidad del proceso de hilatura se obtienen hilos con diferentes grados de orientación (1.2.3.2).

5. Posteriormente el PLS se procesa según diferentes tratamientos: estirado, texturado y termofijado (ver apartados 1.2.5.1 a 1.2.5.3).

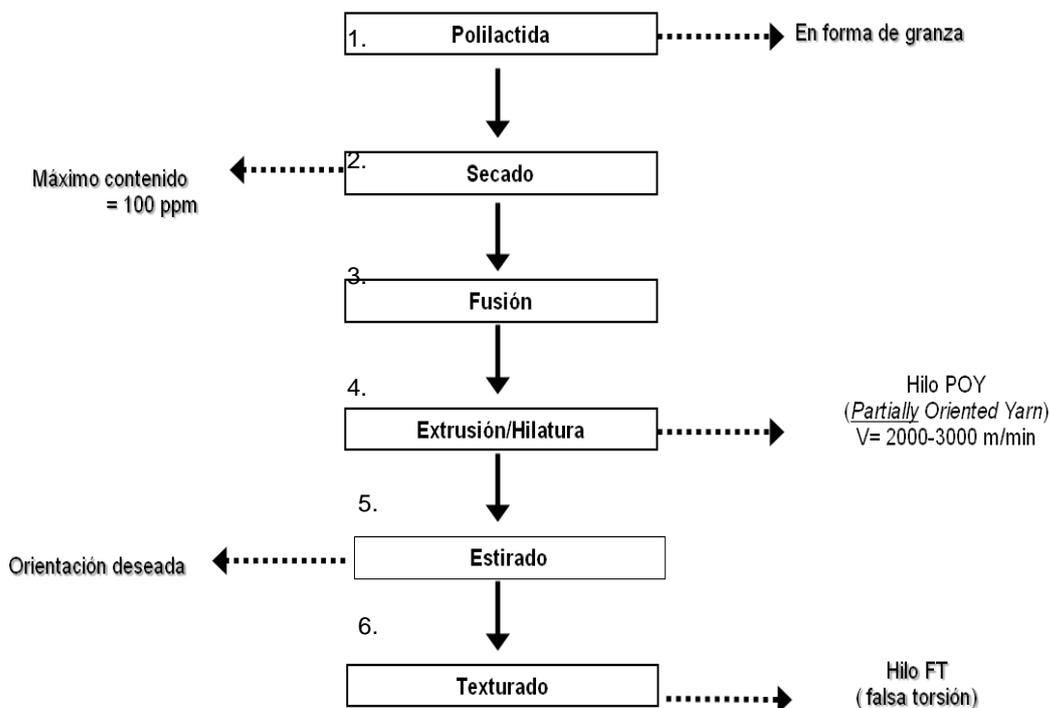


Fig. 23 Transformación del polímero en fibra

1.2.5.1 Estirado

Los filamentos arrollados en el mecanismo de recogida, poco orientados, suelen ser sometidos a un proceso de estirado post-hilatura. El producto final posee una estructura cristalina ordenada cuyo grado de orientación depende mucho de la temperatura, de la velocidad y de la relación de estirado, así como de la temperatura de la placa de estabilización situada después de los rodillos de estirado. La orientación

necesaria se consigue mediante el estirado mecánico que resulta de hacer pasar el conjunto de filamentos entre pares de rodillos que giran a diferentes velocidades periféricas. La relación de velocidades entre los rodillos de estirado y de alimentación determina la relación de estirado. La relación elegida depende de la elongación, tenacidad, módulo, recuperación y resistencia a la abrasión del producto final, así como de la orientación previamente impartida en el proceso de hilatura. Para obtener un producto uniformemente estirado, el estiraje se realiza a temperatura superior a la de transición vítrea.

Posteriormente, las fibras de polímero termoplástico se someten a una estabilización térmica con la finalidad de relajar las tensiones generadas en el estirado post-hilatura. Este tratamiento, denominado estabilización térmica, se realiza a temperaturas que dependen del polímero y durante tiempos muy breves (menores a 1 s). Para la polilactida, este tratamiento térmico no debe exceder los 130°C ¹⁰⁷.

1.2.5.2 Texturado

El texturado tiene por objeto producir variaciones muy importantes en algunas propiedades de los hilos originales, tales como volumen aparente, elasticidad, nervio, aislamiento térmico, opacidad, tacto, etc. Es un proceso que se aplica a las fibras sintéticas con el fin de comunicar una estética más atractiva y más propia de fibras naturales como lana y algodón ¹⁰⁸.

Los hilos se texturan entremezclando los filamentos individuales, dispuestos paralelamente en el hilo a texturar, mediante técnicas o procedimientos en los que intervienen la torsión, la temperatura, el aire comprimido, la compresión, el paso sobre una lámina o tricotado ¹⁰⁸.

Según su procedimiento de texturación, y entendiendo este término en un sentido amplio, los principales tipos de hilos texturados son ¹⁰⁹:

- Hilo de falsa torsión (FT), obtenido por el procedimiento de falsa torsión y caracterizado por una elevada elasticidad y/o voluminosidad por rizado.
- Hilo de falsa torsión fijada (FTF), hilo obtenido por el procedimiento de falsa torsión seguido de una fijación térmica, en un estado de tensión intermedio entre la relajación total y el desrizado total. Estos hilos están caracterizados por una reducida elasticidad.
- Hilo torque, que posee vivacidad obtenida por torsión.
- Hilo tricotado-destricotado, en el que el rizado se obtiene procediendo sucesivamente a un tricotado, a un fijado térmico y, finalmente, al destricotado.

- Hilo texturado por fluido o chorro (aire, gas, vapor), obtenido mediante un procedimiento en el cual los filamentos se rizan por una sobrealimentación del hilo en una corriente turbulenta de fluido.
- Hilo texturado por engranaje, según un procedimiento en el cual el hilo se riza entre los dientes de un par de ruedas dentadas.
- Hilo texturado por arista, que se obtiene según un procedimiento en el cual el hilo pasa con tensión formando un ángulo agudo sobre una arista de pequeño radio de curvatura.
- Hilo con filamentos de contracciones distintas, constituido por grupos de filamentos con diferente encogimiento potencial.
- Hilo bicomponente, cuyos filamentos están constituidos por dos componentes con potenciales de contracción distintos.

1.2.5.3 Termofijado

El termofijado surgió a partir de la necesidad de obtener tejidos con estabilidad dimensional y resistente a ciertas operaciones, como el lavado y el secado¹⁰⁸.

El termofijado es un proceso termomecánico que se aplica a los tejidos con el objetivo de garantizarles una buena estabilidad dimensional. En este caso, las temperaturas de termofijado suelen ser parecidas a las de estabilización térmica, pero su duración es mayor (30-100 s).

Las condiciones de termofijado son un importante factor para garantizar la calidad del producto final. Temperaturas de termofijado demasiado bajas pueden conducir a artículos con poca estabilidad dimensional, con tendencia a arrugarse y tinturas no uniformes. Por el contrario, los artículos termofijados a temperaturas demasiado elevada amarillean con facilidad, presentan un tacto áspero y también pueden ocasionar problemas tintóreos.

Para que el termofijado sea efectivo, el material textil ha de alcanzar la temperatura requerida de forma uniforme en toda su longitud, amplitud y espesor. La temperatura de termofijado suele ser crítica y, si no se controla adecuadamente, puede influir en la calidad y en el comportamiento de los tejidos.

Por otra parte, no existen reglas matemáticas para determinar el tiempo óptimo de termofijado. La relajación de las tensiones internas de un material textil no es un proceso instantáneo y la accesibilidad del calor puede variar de un tejido a otro según la estructura del hilado, la textura del tejido, su espesor y su densidad.

El rame es el equipo que generalmente se utiliza en la operación de termofijado. El equipo dispone de un sistema sencillo para el control de la temperatura, la anchura y la velocidad.

Para obtener temperaturas elevadas y un intercambio de calor máximo en el menor tiempo posible es necesaria una convección forzada y turbulenta. La circulación de aire caliente se produce a través de las toberas a gran velocidad, obteniendo así rendimientos elevados. El aire caliente se propulsa perpendicularmente a la superficie del tejido, de forma enérgica, produciéndose una buena transmisión del calor. La eficacia del tratamiento depende de la potencia de los ventiladores, la forma y el tamaño de las toberas y su distancia a la superficie del tejido.

Para el termofijado de tejidos sintéticos los rames más utilizados son los de agujas ya que ofrecen la posibilidad de regular el encogimiento. Este tipo de rame generalmente es utilizado en el fijado de los artículos de calada.

Cualquiera que sea el método de calentamiento, se debe tener en cuenta el tiempo necesario para el calentamiento de la materia y la penetración uniforme del calor sobre toda la superficie y en todo el espesor del tejido. Además, el tiempo del tratamiento depende también del modo de transmisión del calor.

El tiempo de termofijado puede variar con la temperatura de termofijado. Así, para las temperaturas más elevadas la duración del tratamiento es menor a efectos de evitar el amarilleamiento de la materia y su degradación térmica. Según Cargill Dow, el termofijado de la polilactida se realiza a 120-125°C durante 30-45 s¹¹⁰.

La operación de termofijado mejora la estabilidad al calor en seco, de manera que los tejidos adecuadamente tratados son estables a los tratamientos térmicos cuya temperatura no sobrepasa la del termofijado, ya que las fibras tienden siempre a recuperar la forma que se les ha comunicado en esta operación.

Como explicación de la física del termofijado, cabe indicarse que la energía térmica aplicada en el termofijado produce en el material un relajamiento de las tensiones internas alcanzando un estado de equilibrio que lo protegerá de toda deformación posterior. Las tensiones son liberadas por aplicación de energía térmica que se traduce en reorganizaciones estructurales a través de una serie de fusiones y recristalizaciones. Los cristales pequeños e imperfectos funden a menor temperatura y, tras fundir, el material puede recristalizar formando otros cristales más grandes y más estables energéticamente.

Según Hearle¹¹¹, el termofijado ocasiona cambios estructurales que conducen a un estado de mínima energía. También ha afirmado que puede haber varios mínimos energéticos. Conviene destacar la importancia del concepto de energía en el proceso de termofijado. La variación de energía, por absorción o liberación de calor, es el resultado de cambios en los enlaces o fuerzas de cohesión entre las moléculas de un

crystal en comparación con las que tiene lugar en el mismo material pero en estado líquido. A temperaturas elevadas, las moléculas de polímero alcanzan suficiente energía para sobrepasar la barrera energética y adoptar nuevos grados de libertad en el sistema.

Después de deformar un material, las tensiones generadas se liberan al calentarlo y se reorganiza en nuevas conformaciones que dependen de la temperatura de termofijado. Tras el enfriamiento se alcanza un nuevo nivel de mínima energía por liberación de energía calorífica.

1.2.6 Proceso de flujo del PLA¹¹²

Aunque la fibra de PLA y sus hilados expongan tener muchos atributos similares a otras fibras sintéticas o artificiales, son una categoría nueva y única que requiere modificar las técnicas de tintura y acabado para maximizar sus beneficios. Como se trata de una nueva categoría de polímero, existe mucha información que queda por conocer.

El uso de cualquier sustancia ambientalmente peligrosa durante el procesado de los tejidos de fibras de PLA sería contradictorio a las ventajas medio ambientales de la fibra y se deben evitar.

Para lograr el máximo beneficio del tejido de fibra PLA en características táctiles (mano y caída), según los productores de la fibra Ingeo, es fundamental seguir el siguiente proceso de flujo.

- Prefijado (depende de la construcción del tejido)
- Desencolado o descrudado
- Tintura
- Lavado reductor
- Termofijado
- Acabado

1.2.6.1 Prefijado

Los hilos de PLA texturados por falsa torsión no son fijados completamente durante el proceso de texturado, causando el alto potencial de encogimiento de estas fibras. La fijación de los hilos durante el texturado no es posible debido a la baja temperatura de fusión (165 - 170°C) del polímero PLA.

Si el sustrato contiene filamentos de PLA (FTT) texturados por falsa torsión en la urdimbre y que no han sido encolados, o contiene filamento FTT en la trama, entonces se debe incluir un paso de prefijado. La eliminación del paso de prefijado en el tejido antes de cualquier tratamiento en mojado del tejido, causará un tejido tieso y áspero.

Se ha recomendado prefijar a temperaturas entre 120 y 125°C durante 30-45 segundos.

1.2.6.2 Descrudado

Para minimizar el riesgo de una mala uniformidad de la tintura, manchas de tintura (barrados) o manchas por mala fijación del colorante, por ejemplo, todos los tejidos deben ser desencolados para eliminar los lubricantes, la suciedad de fabricación y/o manchas que se hayan acumulado. El descrudado de los tejidos que contienen PLA se logra con detergentes no iónicos y sosa cáustica. El pH debe estar comprendido entre 4,5 y 7,5 para minimizar el riesgo de hidrólisis de las fibras. El tratamiento se realiza durante 10 minutos a 60°C en una disolución de 0,5 – 1 g/l de detergente y posteriores aclarados.

1.2.6.3 Tintura

Así como el poliéster, los tejidos de PLA se tiñen utilizando colorantes dispersos. Hay que señalar, sin embargo, que no todos los colorantes dispersos son adecuados para la tintura del PLA. DyStar Co. ha sido pionero en la investigación en determinar una selección de colorantes dispersos, ofreciendo una gama de colorantes, aptos para la tintura de la fibra de PLA. Otras compañías proveedoras que han trabajado en colorantes de las fibras de PLA son Ciba, Clariant, Yorkshire productos químicos, y M. Dohmen Inc. Debido a la propia morfología cristalina del PLA, el rango de temperatura crítica sobre el cual el colorante agota en las fibras está alrededor de 20°C por debajo que en el poliéster. Como resultado de este agotamiento en la fibra, no es necesario el uso de igualadores. El uso de los *carriers* es innecesario y contrario a las recomendaciones medio ambientales de la fibra de PLA con lo que deben evitarse.

1.2.6.4 Fijado

Después de la tintura, los tejidos deben ser fijados, como la mayoría de los tejidos sintéticos. Sin embargo, la temperatura del tejido no debe exceder los 130 °C. Se han obtenido muy buenos resultados con temperaturas de fijado menores a 125°C, con un tiempo de permanencia de 25 a 45 segundos de temperatura efectiva (temperatura real del tejido).

Los factores que influyen en las condiciones de fijado, para el ancho del tejido y la sobrealimentación son los siguientes:

- Ancho de la tela en húmedo.
- Construcción de acabado deseado
- Suavidad del tejido después del teñido.
- Caída deseada del tejido acabado.
- Tacto deseado del tejido acabado.
- Volumen deseado del tejido acabado.

Como se ha visto anteriormente, las condiciones para el fijado de la tejido se establecen haciendo pruebas preliminares antes de teñir la totalidad del lote.

1.2.6.5 Acabados

Dos cualidades inherentes a los tejidos de PLA son su inflamabilidad y la conducta de la humedad y no debe ser inhibidas introduciendo ningún producto químico o auxiliares durante el proceso de teñido o acabado. Se deben realizar estudios profundos para conocer totalmente los efectos de los diversos aditivos.

1.2.7 Mejoras del sistema de producción actual de la polilactida

Como ya se ha comentado anteriormente, la introducción de la polilactida supone una solución técnica, económica y medioambiental a las grandes cantidades de residuos que generan los polímeros cuya materia prima procede del petróleo, puesto que al final de su vida útil se degrada por hidrólisis. Pero al tratarse de un polímero en fase de introducción, es decir, relativamente nuevo, su proceso de producción aún requiere mejoras. En este capítulo, se hace referencia a un estudio realizado por Cargill Dow, mayor fabricante de polilactida, en el que se ha realizado el análisis del ciclo de vida para la producción de pellets.

El análisis del ciclo de vida (ACV o LCA de *Life Cycle Assessment*) es un método para conocer el impacto ambiental asociado a un producto o servicio ¹⁵. La metodología se definió inicialmente por la *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* (SETAC) y otras organizaciones en la década de los 90. La *Internacional Organization for Standardization* (ISO) comenzó a publicar una serie de LCA estándares a finales de los 90 como parte de la serie de normas ISO 14000 ¹¹³. De una manera más formal, la definición que da SETAC para el análisis del ciclo de vida es la siguiente: “el ACV es un proceso objetivo para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad identificando y cuantificando el uso de materia y energía y los vertidos al entorno, para determinar el impacto que ese uso de recursos y esos vertidos producen al ambiente, y para evaluar y llevar a la práctica estrategias de mejora ambiental”¹¹⁴.

Las cuatro fases en las que se divide un ACV se muestran en la Fig. 24 ¹¹⁴:

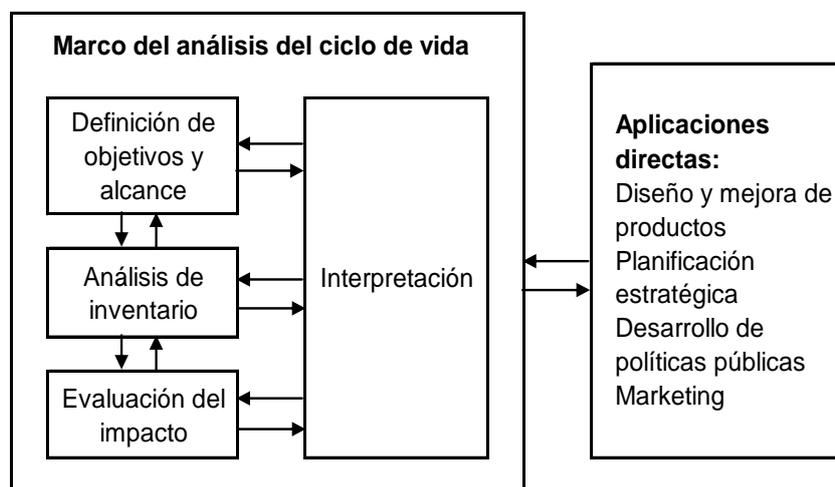


Fig. 24 Fases de un LCA

En este estudio, el LCA se ha aplicado a tres aspectos del ciclo de vida:

- Uso de energía fósil
- Emisión de gases de efecto invernadero
- Uso de agua

El diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de polilactida (Cargill Dow) se muestra en la Fig. 25 y corresponde al proceso de producción desarrollado en el apartado. Para distinguirlo del nuevo proceso que se propone que está basado en la biomasa, éste se denominará de aquí en adelante como “PLA1” ¹⁵.

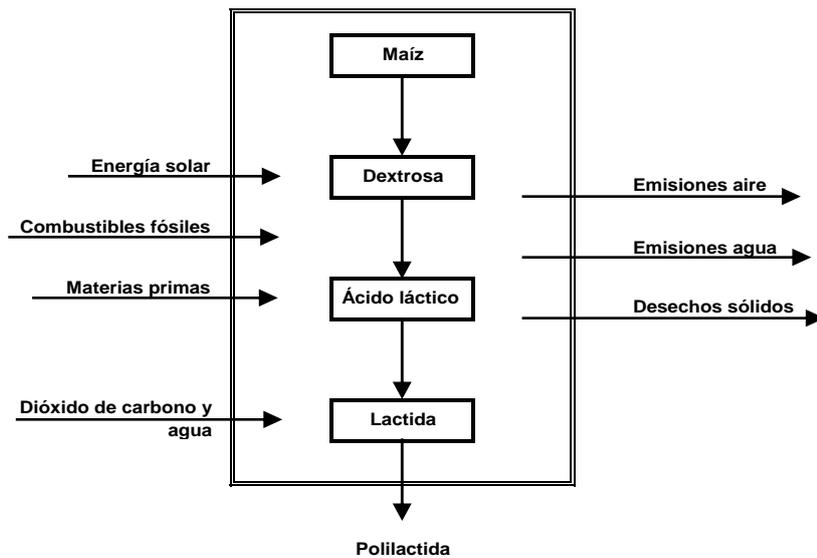


Fig. 25 Diagrama de flujo del proceso de producción de PLA1

La Fig. 26 representa las mejoras que, según el estudio, Cargill Dow desea implantar en el proceso. A este proceso nos referiremos como “PLA B/WP”, dónde la “B” hace referencia a Biomasa (*biomass*) y “WP” a energía eólica (*wind power*). Este proceso difiere del PLA1 en cinco aspectos importantes ¹⁵:

1. En lugar de la dextrosa derivada del maíz, la materia prima es el residuo de la cosecha (tallos, paja, cáscaras y hojas) de maíz o de otras cosechas.
2. La celulosa y la hemicelulosa se convierten en azúcares fermentados en una biorefinería. La fracción rica en lignina que queda será quemada o gasificada para producir vapor que, a su vez, proveerá de energía térmica a varios procesos de conversión.
3. El proceso de producción del ácido láctico se optimizará para aumentar el rendimiento y se reducirá el uso de materias primas, entre otras mejoras.
4. Se sustituirá el suministro de electricidad de la red por energía eólica.
5. Se optimizará la eficiencia de la energía en los procesos de obtención de la lactida y del polímero.

Todas estas mejoras y cambios conllevarán un menor consumo de combustibles fósiles y de materias primas así como menores emisiones al aire, a las aguas residuales y menores desechos sólidos ¹⁵.

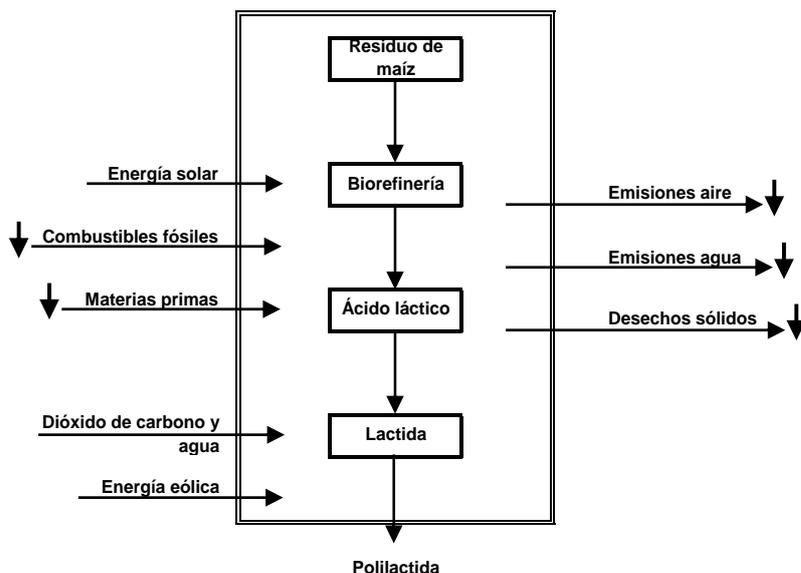


Fig. 26 Diagrama de flujo del proceso de producción de PLA incluyendo la energía eólica y la biomasa

1.2.7.1 Requisitos energéticos en el sistema de producción del PLA¹⁵

Los requisitos de energía acumulados durante el ciclo de vida del PLA desde el crecimiento del maíz hasta la producción de los pellets en el sistema de producción actual es de 82,5 MJ/kg de PLA. En la Fig. 27 se desarrolla el uso de energía en cada parte del proceso. Se observa que de los requisitos de energía indicados, 54,1 MJ/kg PLA corresponden a energía obtenida a partir de combustibles fósiles y 28,4 MJ/kg PLA a energía renovable.

La energía fósil usada podría considerarse como un indicador de emisiones, como pueden ser las de óxidos de azufre, hidrocarburos y metales pesados. Un objetivo principal de sostenibilidad ambiental es reducir/sustituir el uso de energía fósil en la producción de PLA por energías renovables. Un segundo objetivo es reducir el uso de energía.

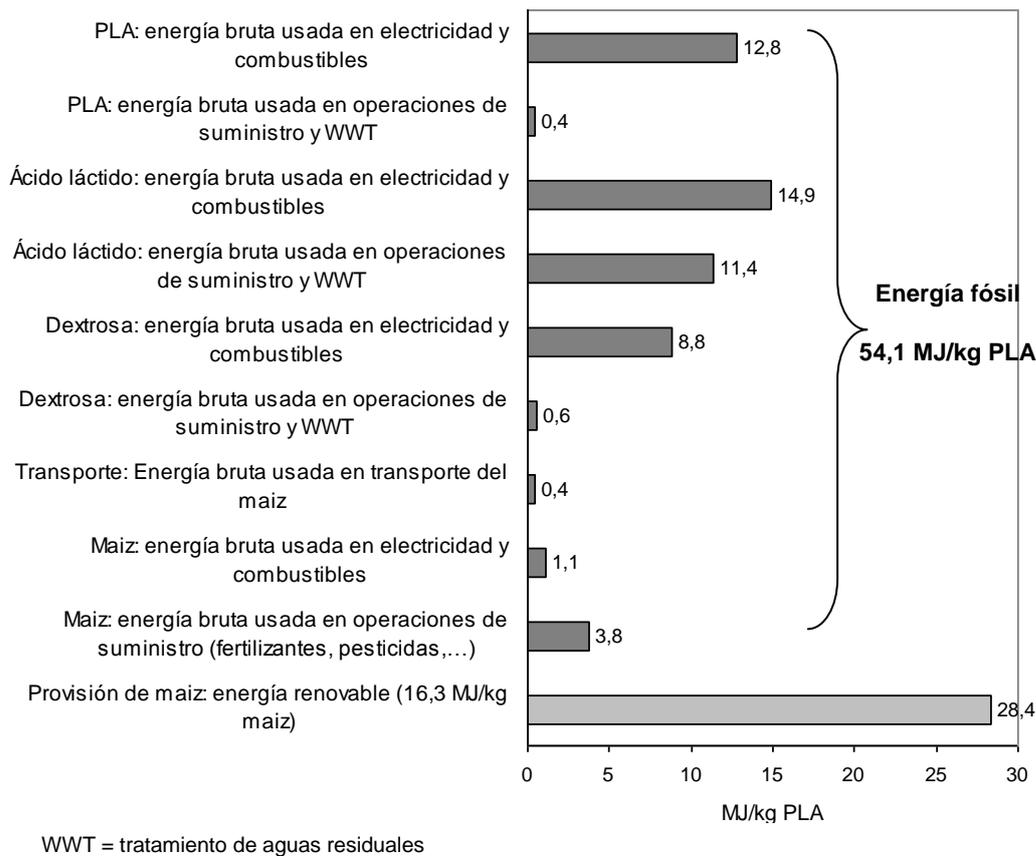


Fig. 27 Requisitos energéticos del sistema de producción del PLA1

1.2.7.2 Uso de energía proveniente de combustibles fósiles ¹⁵

El análisis del ciclo de vida proporciona la más valiosa característica, ya que la producción de PLA es respetuosa con el medioambiente comparado con otros productos. La gama existente de plásticos petroquímicos es diversa, especializada y consolidada, de modo que comparaciones precisas y exactas con el PLA, un producto simple que realiza funciones múltiples, son difíciles, especialmente considerando el gran número de categorías de impacto que se comparan.

La Fig. 28 muestra los requisitos de energía de combustibles fósiles y de recursos renovables para el PLA1, el PLA B/WP y para otros polímeros cuya materia prima proviene de la industria petroquímica. Los datos para los polímeros que proceden del petróleo se han obtenido de la asociación de fabricantes de plásticos en Europa (APME), por lo que los datos son válidos para los polímeros producidos en Europa.

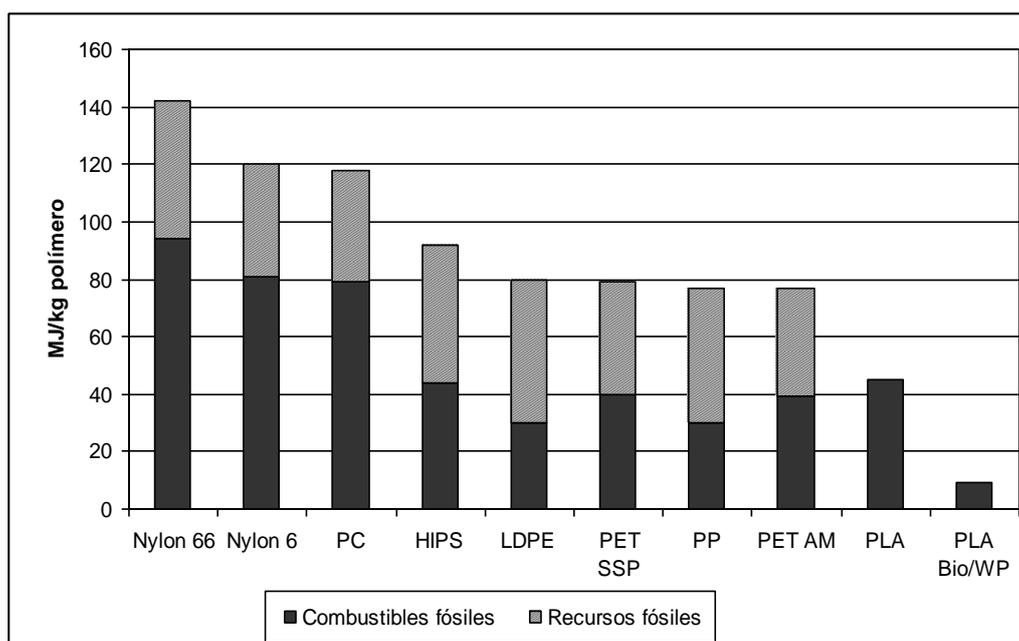


Fig. 28 Requisitos de energía fósil del PLA1, el PLA B/WP y de algunos polímeros petroquímicos[‡]

En la Fig. 28 se observa que el sistema de producción de la primera generación de polilactida (PLA1) utiliza 25-55% menos de energía fósil que los polímeros “petroquímicos”. Si tenemos en cuenta las mejoras que se desean hacer en el proceso (PLA B/WP), el uso de la energía proveniente de combustibles fósiles se puede reducir hasta un 90% comparado con cualquiera de los polímeros petroquímicos que podrían ser substituidos. Esto también supondría una significativa reducción en las emisiones al aire y al agua que provienen del uso de energía fósil.

Se debe tener en cuenta que los datos referentes al PLA1 y al PLA B/WP son estimaciones. A pesar de los años en los que se lleva desarrollando, el proceso de fabricación comercial del PLA está en sus inicios. Si la experiencia de los polímeros obtenidos a partir del petróleo ofrece alguna enseñanza, es que las mejoras implementadas en el proceso conducen a una reducción de costes. Esto se debe a que la búsqueda de mejoras en el coste por razones competitivas frecuentemente se ha realizado en el consumo de energía debido a su alta contribución en el coste total.

[‡] PC = policarbonato, HIPS = poliestireno de alto impacto, LDPE = polietileno de baja densidad, PET SSP = polietilentereftalato, polimerización en estado sólido (botellas), PP= polipropileno, PET AM = polietilentereftalato, amorfo (fibras y filmes).

En la Fig. 29 se observa la acumulación de cada uno de los beneficios asociados a las mejoras incorporadas en el proceso PLA/WP de acuerdo con los tres componentes constituyentes: las mejoras en la tecnología de conversión del ácido láctico, los beneficios asociados con el uso de biomasa como materia prima y el uso de energía eólica.

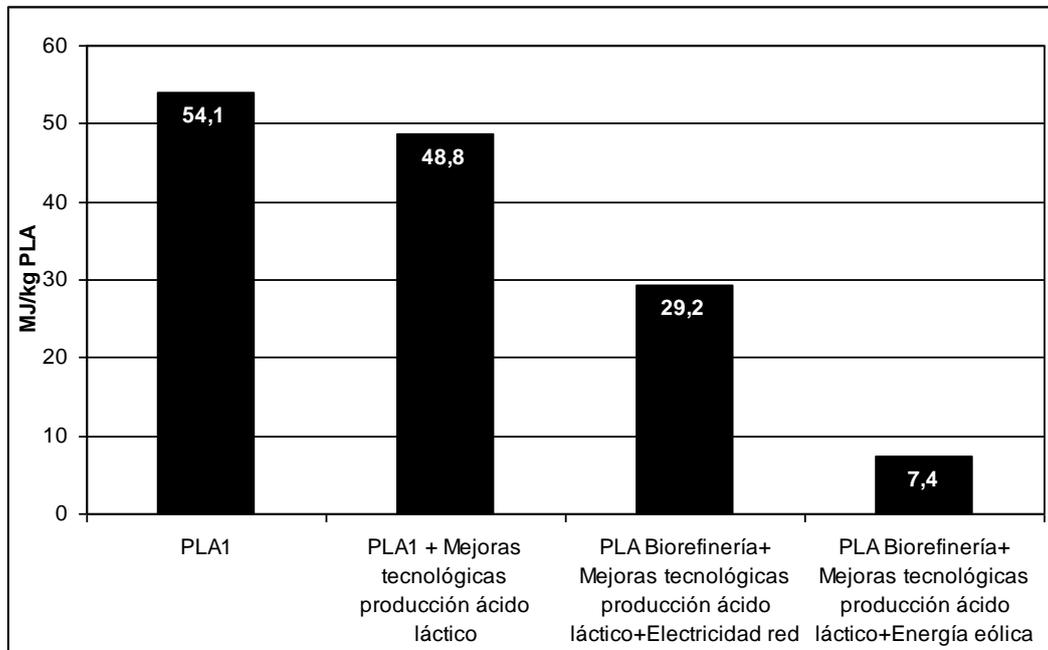


Fig. 29 Reducciones potenciales en el uso de energía fósil en el sistema de producción de PLA

1. Mejoras de tecnología en la producción de ácido láctico. La reducción en el uso de energía fósil de 5,3 MJ/kg de PLA es el resultado de sustituir la tecnología actual de producción de ácido láctico por la futura en la cadena de producción del PLA1. Esta disminución se debe a las reducciones en el uso de varias fuentes de abastecimiento (y notables reducciones en basura sólida), al equilibrio entre vapor e incremento en azúcar y en la demanda de electricidad.
2. La tercera columna corresponde al uso de energía fósil del PLA usando una biorefinería para la producción del azúcar y del vapor combinada con la tecnología futura de producción de ácido láctico. La electricidad proviene de la red de abastecimiento. Este sistema de producción constituye una reducción de 24,9 MJ/kg de PLA comparado con el PLA1. Si únicamente se introduce una biorefinería en el sistema se reduce a 19,6 MJ/kg de PLA aprox. El uso de la fracción de lignina como fuente de energía térmica (conversión de lignina por combustión o

gasificación) reduce el uso de combustibles fósiles. En este caso la fracción rica en lignina se quema para producir vapor.

3. Energía eólica. El efecto de la introducción de la energía eólica se calcula sustituyendo el consumo de electricidad de la red por energía eólica en la biorefinería y en las instalaciones de producción de ácido láctico y PLA de la cadena de producción de PLA B/WP. Esta opción supone una reducción adicional de 21,8 MJ/kg de PLA. El uso de energía fósil de PLA B/WP es de 7,4 MJ/kg. Otro efecto importante del uso de la energía eólica es la significativa reducción en las emisiones a la atmósfera.
4. Las reducciones de energía por mejoras en la eficiencia del proceso de la lactida y de la polilactida no se han incluido.

Después de que Cargill Dow haya puesto en práctica completamente estos cambios y mejoras tecnológicas, la energía fósil requerida será de 7 MJ/kg PLA. Este resultado se atribuye a las entradas aguas arriba, incluyendo transporte, fertilizantes, pesticidas y a otras materias primas.

1.2.7.3 Emisiones de gases de efecto invernadero ¹⁵

Las emisiones de gases de efecto invernadero no son exactamente iguales que las emisiones que proceden de la combustión de combustibles fósiles, porque varios gases que no proceden de la combustión también pueden contribuir al cambio global del clima. Por ejemplo, el metano (CH₄) es un gas de efecto invernadero, que puede proceder de los escapes del sistema de gas natural, de la descomposición de materiales biológicos y de procesos industriales químicos. Sin embargo, las emisiones de gas de efecto invernadero se relacionan con las emisiones de la combustión de combustibles fósiles ya que la combustión de estos es la fuente de la mayoría de los gases de efecto invernadero.

En la Fig. 30 se comparan las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) del PLA y de algunos polímeros convencionales obtenidos a partir del petróleo.

Este análisis se ha centrado en el calentamiento global provocado por los gases de efecto invernadero, basándose principalmente en el gas con el tiempo de residencia atmosférica y volumétricamente más significativo, el dióxido de carbono.

El análisis demuestra que la producción de PLA1 tiene una sustancial ventaja en comparación con la mayoría de polímeros y es comparable a otros²³. Esta se incrementa con la obtención del PLA a partir de los residuos de maíz (fracción de lignina) y usando energía eólica para satisfacer los requisitos energéticos de la planta.

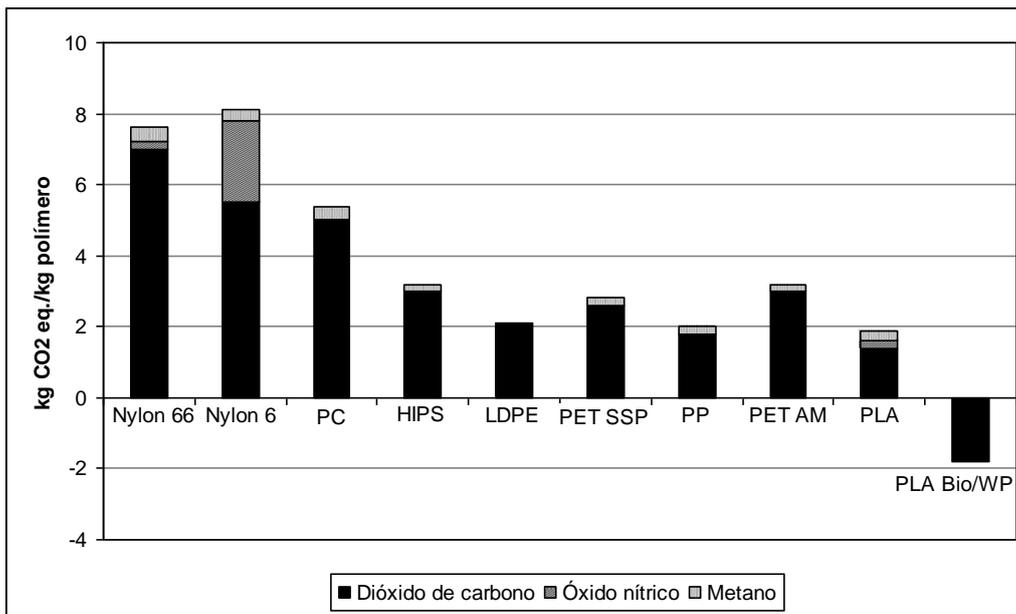


Fig. 30 Emisiones de dióxido de carbono, óxido nítrico y metano del PLA y de algunos polímeros convencionales obtenidos a partir del petróleo

El análisis del ciclo de vida revela que ningún polímero derivado del petróleo puede rivalizar con la disminución en la emisión de gases de efecto invernadero del proceso del PLA mejorado (PLA B/WP).

Aunque la eliminación de los productos de PLA –ya sea por combustión, compostaje u otros medios convencionales– implican la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera, aún así supone una ventaja.

Además, el hecho de que con la recuperación apropiada y las infraestructuras necesarias, el PLA se puede reciclar químicamente en nueva materia prima, permite cerrar el ciclo del carbono en relación al producto.

De manera semejante al estudio de la reducción de energía fósil usando mejoras en la tecnología y en los procesos, Cargill Dow ha estudiado el impacto de las emisiones de gas de efecto invernadero de manera separada y acumulada.

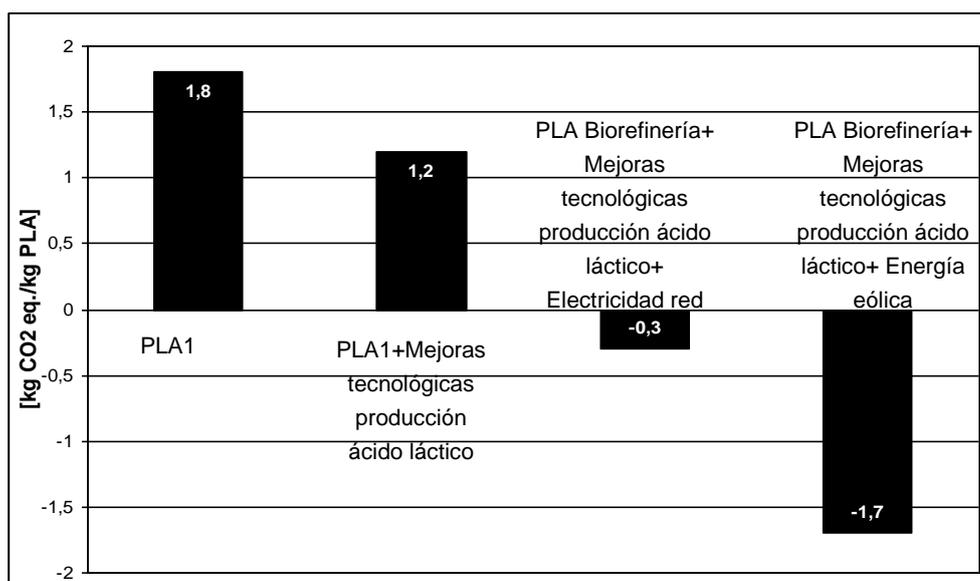


Fig. 31 Reducciones potenciales en los gases de efecto invernadero asociados con la producción de PLA

La Fig. 31 muestra los resultados de este análisis, en comparación con el sistema de producción inicial (PLA1).

1. Mejoras de la tecnología de la producción de ácido láctico: se espera que la introducción de mejoras en la tecnología de producción del ácido láctico proporcione reducciones en las emisiones de gas de efecto invernadero de 0,58 kg CO₂-eq/kg PLA. Esta reducción en emisiones representa el beneficio neto de las operaciones de suministro y reducciones de vapor, así como en el incremento en el uso de azúcar y electricidad.
2. La tercera columna da las emisiones de gas efecto invernadero del PLA usando una biorefinería para la producción de azúcar y de vapor combinada con la futura tecnología de producción de ácido láctico. La electricidad requerida proviene de la red de abastecimiento pública. Este sistema da una reducción de 2,1 kg CO₂-eq/kg PLA en comparación con el PLA1.
3. Energía eólica. El efecto de la introducción de energía eólica se calcula sustituyendo el consumo de electricidad de la red por energía eólica en la biorefinería y en las instalaciones de producción de ácido láctico y PLA de la cadena de producción de PLA B/WP. Esta opción da una reducción adicional de 1,35 kg CO₂-eq/kg PLA.

El impacto potencial acumulativo de estas medidas es aproximadamente de 3,5 kg CO₂-eq/kg PLA, y el resultado apunta para las emisiones de gas efecto invernadero del PLA B/WP mejoras de -1,71 kg CO₂-eq/kg PLA.

1.2.7.4 Uso del agua ¹⁵

Un tercer aspecto estudiado es el uso de agua. En la Fig. 32 se muestra el uso de agua en la producción de polímeros convencionales y del PLA en los dos casos explicados anteriormente. El uso de agua es la suma del agua procedente de suministro público, ríos, canales, mares y agua de pozos usada como agua de refrigeración, agua de proceso y agua de riego.

A pesar del uso de agua de riego durante el crecimiento del maíz y de los dos procesos basados en agua (producción de dextrosa y de ácido láctico), la cantidad total de agua necesaria es competitiva respecto a la utilizada en la producción de los polímeros petroquímicos.

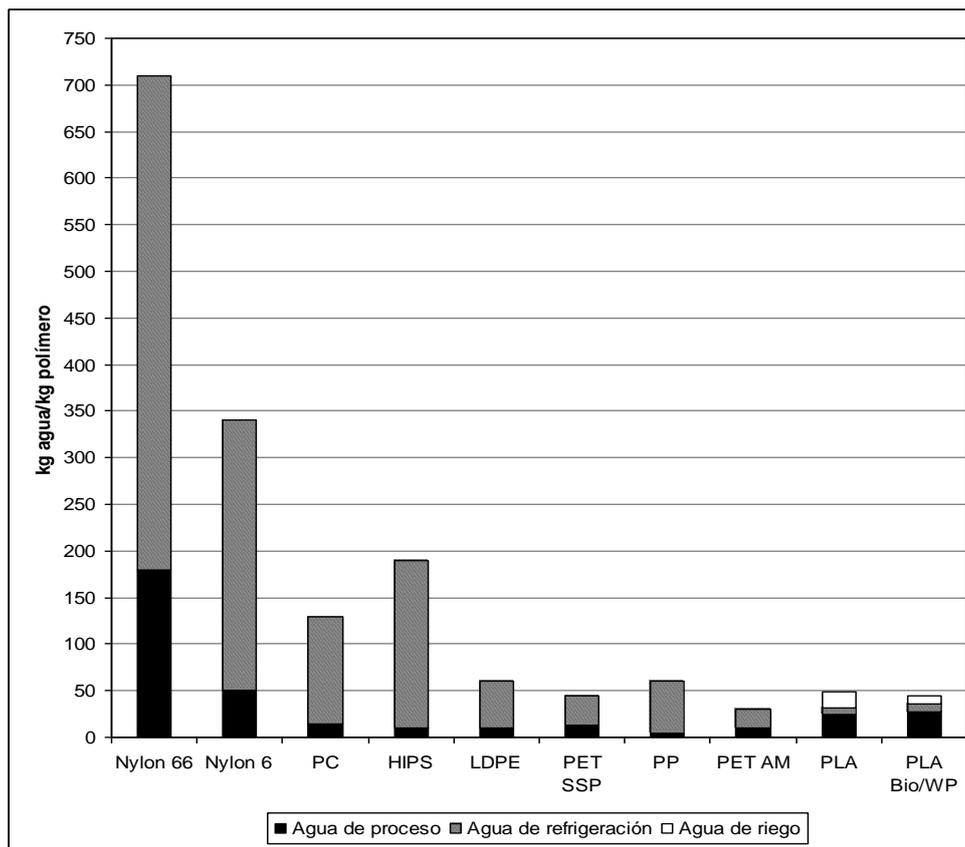


Fig. 32 Uso de energía bruta de algunos polímeros petroquímicos y de los dos procesos del PLA

1.3 Estructura fina y morfología

1.3.1 Cristalinidad y orientación

Cuando los polímeros cristalizan, el producto final consiste generalmente en regiones de alto orden (cristalinas), regiones de bajo orden (amorfas) y regiones de orden intermedio. Desde que se conoce que los polímeros contienen zonas cristalinas y zonas amorfas no cristalinas, se hace referencia a ellos como polímeros semicristalinos, los cuales se caracterizan por una micromorfología muy compleja.

El estado amorfo se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada, ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una información escasa. Los estudios realizados, de carácter preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado.

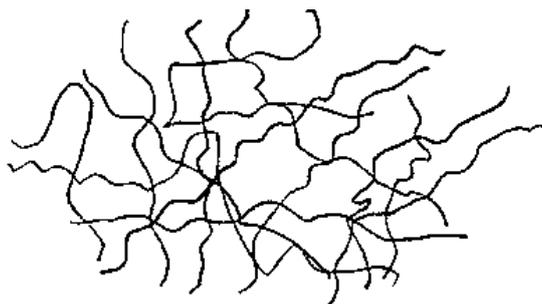


Fig. 33 Polímero de estructura amorfa

Se define como **cristalinidad** a la fracción de material cristalino de un polímero. En las regiones cristalinas los átomos se disponen de forma repetida y regular en tres dimensiones. La cristalinidad ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que los cristales son más rígidos que las zonas amorfas. Éstos pueden tener diferentes modos de crecimiento, dando lugar a diferentes formas que al agruparse entre ellas forman estructuras de diferentes características^{108, 115}.

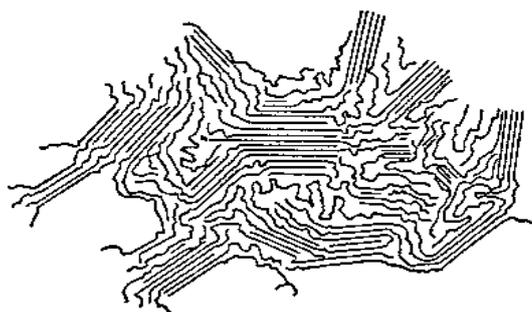


Fig. 34 Polímero de estructura cristalina

La **orientación** es un parámetro muy importante de la estructura global de la fibra. Los polímeros semicristalinos pueden estar orientados, lo cual significa que sus cadenas tienden a disponerse según una dirección preferente. Las fibras sintéticas que carecen de orientación molecular poseen muy poca resistencia a la deformación de modo que permite estirarlas hasta varias veces su longitud original. Las fibras no orientadas no son adecuadas para la gran mayoría de sus aplicaciones técnicas ni textiles¹⁰⁸. El hecho de que el polímero este orientado o no, depende en gran medida del tipo de enlaces presentes en la estructura. Los enlaces que articulan los átomos de la cadena del polímero son covalentes y por tanto fuertes, mientras que los enlaces secundarios (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones heteropolares) son débiles. Por ello, la orientación, al igual que la cristalinidad, tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas de los polímeros.

Según todo lo explicado en este punto, la polilactida es un polímero semicristalino, coexistiendo en su estructura la fase cristalina junto con la amorfa y el estudio de su componente cristalino puede plantearse a diferentes niveles que se muestran a continuación:

Conocida la existencia de materia cristalina y de materia amorfa, el estudio del componente cristalino de las fibras semicristalinas puede plantearse a tres niveles:

- Configuración de las cadenas poliméricas individuales.
- Agrupación geométrica de las cadenas en una red cristalina
- Integración de la red en la estructura global de la fibra

1.3.2 Configuración de las cadenas poliméricas individuales ¹¹⁶

La polilactida está compuesta por macromoléculas lineales, la arquitectura molecular de la cual está determinada por su composición estereoquímica. La unidad repetida de la polilactida contiene un estereocentro, lo que implica que puede tener dos configuraciones posibles[§]: L o D³⁸.

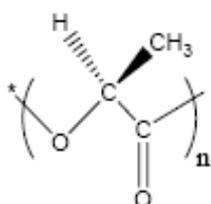


Fig. 35 Unidad repetitiva de la polilactida

La lactida, el monómero a partir del cual se obtiene la polilactida, puede obtenerse como L, L o D, D enantiómeros, comúnmente llamados L-lactida y D-lactida, como el compuesto *meso* (L,D) y como un racémico o mezcla equimolar de los enantiómeros L y D, llamada rac-lactida o, más comúnmente DL-lactida³⁸.

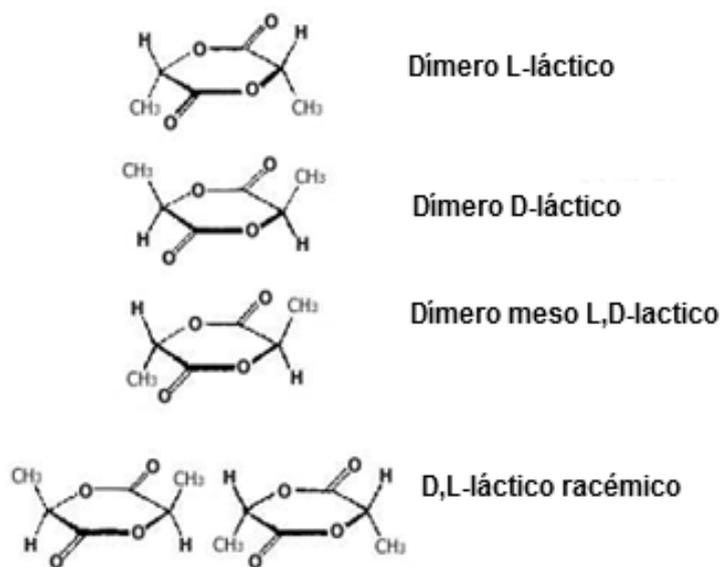


Fig. 36 Estructura química de la LL-, meso- y DD-lactida

[§] En los modelos moleculares puede verse que las dos moléculas son distintas, no se superponen.

Los L -isómeros constituyen la principal fracción de PLA derivado de recursos naturales.¹¹⁷ La polilactida obtenida a partir de ácido láctico y purificada por destilación que contiene más de un 93% de la forma L - puede ser cristalina, mientras que si el contenido del ácido L-láctico está comprendido entre el 50 y el 93% es estrictamente amorfo. Tanto la *meso*- como la D-lactida producen dobleces en la muy regular arquitectura molecular de la poli (L -lactida). Las imperfecciones moleculares son las responsables de la velocidad de cristalización de la polilactida y de su conversión. Puesto que la polilactida siempre contiene alguna cantidad de impurezas de *meso*-lactida, prácticamente toda la polilactida está formada por copolímeros de L - y de D, L -lactida. El estereocomplejo equimolar formado por la poli (L -lactida) y la poli (D-lactida) posee una estructura cristalina con una temperatura de fusión (230°C) mayor que la del homopolímero.

Witzke¹¹⁸ investigó la arquitectura molecular de diferentes lactidas y encontró que la poli(L-lactida) se dispone de forma sindiotáctica^{**}. La poli(*meso*-lactida) tiene una configuración estructural donde sus unidades repetitivas se disponen (DL)-(LD)-(DL)-(LD), el cual es sindiotáctico en dímeros. También se ha estudiado la estructura isotáctica^{††} (DL)-(DL)-(DL)-(DL).



Fig. 37 Tacticidad de la polilactida

En la bibliografía se pueden encontrar las siguientes abreviaturas que hacen referencia a la polilactida: PLLA, que son las siglas de la poli(L-lactida), y PDLLA, que es la abreviatura de la poli(D,L-lactida).

^{**} Sindiotáctica: estructura que se presenta en la polilactida cuando los grupos $-CH_3$ sustituyentes de la cadena principal se colocan a uno y otro lado de la cadena de manera alternada.

^{††} Isotáctica: estructura que se presenta en la polilactida cuando los grupos $-CH_3$ sustituyentes de la cadena principal se colocan al mismo lado de la cadena.

1.3.3 Estructura molecular y malla cristalina

Dependiendo de las condiciones de preparación, la polilactida cristaliza en los L- y D-isómeros en tres estructuras cristalinas (α , β y γ)^{82, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125}, con conformaciones helicoidales y simetrías diferentes y en una sola estructura cristalina para la mezcla racémica de poli(L-lactida) y poli(D-lactida)¹¹⁶. La estructura α es la más estable y tiene una temperatura de fusión (T_m) de 185°C, comparándola con la estructura β , con una T_m de 175°C^{82, 116}. La pureza óptica del PLA tiene muchos efectos sobre las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas.

1.3.4 Agrupación geométrica de las cadenas en una red cristalina

Dependiendo de la composición de los L- y D-enantiómeros y de las condiciones de preparación, la polilactida cristaliza en tres estructuras cristalinas para la forma ópticamente activa, con conformidades helicoidales y simetrías diferentes (α , β y γ) así como una estructura cristalina para la mezcla racémica del poli (L-láctico) y el poli (D-láctico).

1.3.4.1 Fase α de la polilactida

La forma cristalina α es una celda pseudo-ortorrómbica con parámetros $a = 10,6 \text{ \AA}$, $b = 6,1 \text{ \AA}$ y $c = 28,8 \text{ \AA}$ que contiene dos segmentos unitarios. El autor Hoogsten et al.¹²⁶ justificó la existencia de un pequeño giro del eje helicoidal ($3 \cdot 10/7$) para el isómero D (PDLA) respecto a la conformación helicoidal "pura" ($3 \cdot 10/3$) correspondiente al isómero L (PLLA)^{127, 128, 129, 130}.

a)



b)

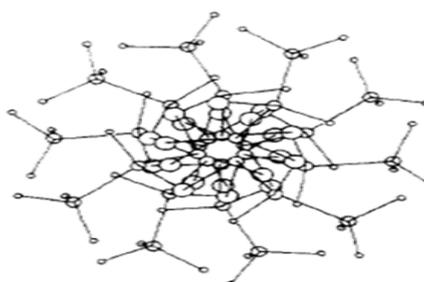


Fig. 38 Proyección perpendicular al eje helicoidal (a) y proyección a lo largo del eje helicoidal (b) de la fase α de la polilactida

1.3.4.2 Fase β de la polilactida

Eling et al.⁸⁶ demostraron que, mediante una orientación mecánica de las fibras, de la forma α de la polilactida resultaba una segunda fase cristalina β . Hoogsten¹²⁶ et al. propusieron una celda ortorrómbica con parámetros $a = 10,31 \text{ \AA}$, $b = 18,21 \text{ \AA}$ y $c = 9,00 \text{ \AA}$ que contiene seis segmentos unitarios que adoptan una conformación helicoidal 3/1 (Fig. 29). No consiguieron proponer una distribución de las seis hélices dentro de la celda.

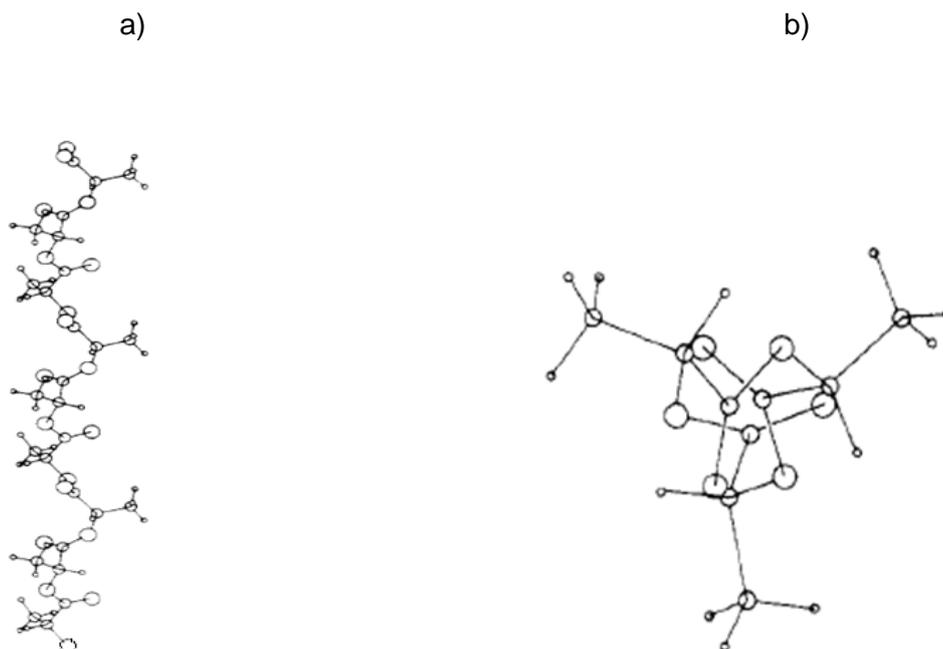


Fig. 39 Proyección perpendicular al eje helicoidal (a) y proyección a lo largo del eje helicoidal (b) de la fase β de la polilactida

1.3.4.3 Fase γ de la polilactida

Esta fase fue observada por primera vez por Cartier et al.¹³¹ mediante la cristalización del PLLA en hexametilbenzeno a 140°C . Se caracteriza por contener dos cadenas antiparalelas que adoptan un empaquetamiento próximo al hexagonal. Su estructura cristalina consiste en una celda ortorrómbica con parámetros $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 6,25 \text{ \AA}$ y $c = 8,8 \text{ \AA}$ que contiene tres segmentos unitarios helicoidales que adoptan una conformación 3/1¹²⁸.

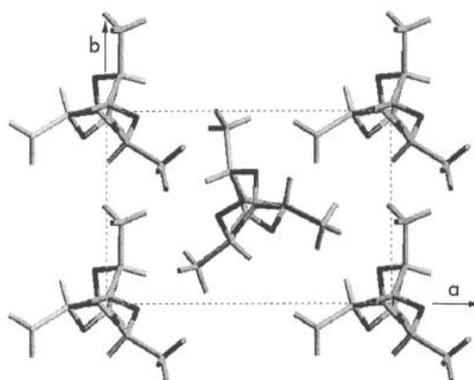


Fig. 40 *Proyección a-b del modelo correspondiente a la estructura propuesta para la fase γ de la polilactida*

1.3.4.4 La mezcla racémica

Los primeros estudios acerca de la mezcla racémica fueron realizados por Ikada et al.¹³², estableciendo una temperatura de fusión de 220°C que es significativamente superior a la correspondiente a las formas enantioméricas α o β (185°C y 175°C, respectivamente).

Okihara et al.¹³³, propusieron que su estructura cristalina es una celda triclinica con parámetros $a = b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 8,7 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 109,2^\circ$, $\gamma = 109,8^\circ$ que contiene dos segmentos unitarios helicoidales enantiómeros.

Brizzolara et al.¹³⁴, basándose en la morfología, cálculos energéticos y microscopía de fuerza atómica (AFM), justificaron la elevada temperatura de fusión de la mezcla racémica con la estabilización de las hélices en conformación 3/1 producida por las interacciones derivadas de las fuerzas de Van der Waals entre átomos opuestos de oxígeno y hidrógeno.

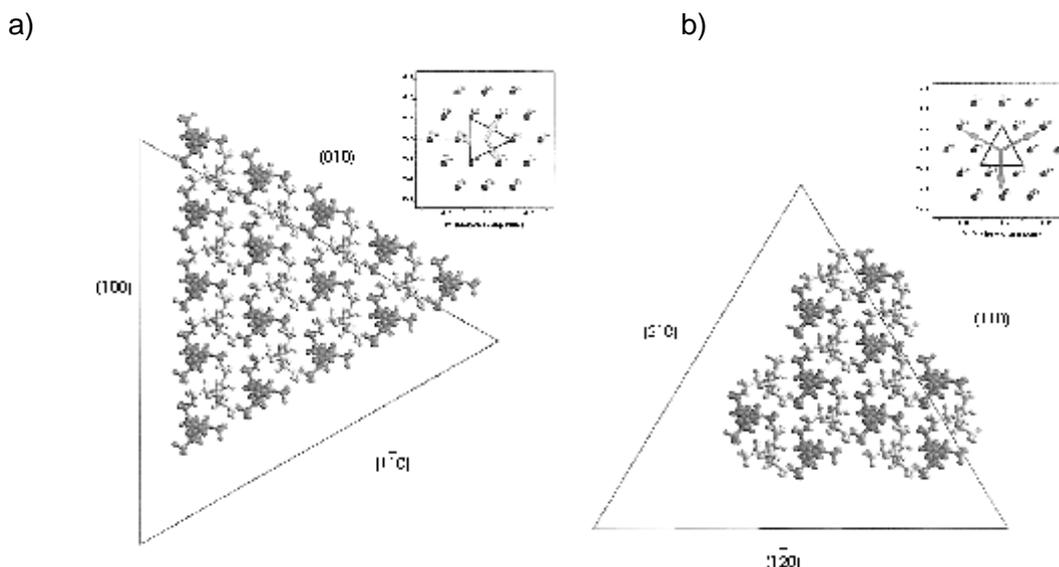


Fig. 41 Morfología y empaquetamiento helicoidal de los cristales de la mezcla racémica propuesto por Brizzolara et al. (a) y Okihara et.al (b)

1.3.5 Estructura global de la fibra. Modelo trifásico ¹³⁵

Actualmente la mayor parte de los autores coinciden, aunque pueden discrepar en aspectos de menor importancia, en que las fibras hiladas por fusión y después estiradas constan al menos de tres fases diferentes: las regiones amorfas y cristalinas de la microfibrilla y la materia interfibrilar.

Las microfibrillas se presentan como entidades o elementos estructurales bien definidos cuya anchura se suele situar entre 60 y 200 Å. La microscopía electrónica y la difusión de rayos-X de pequeño ángulo son los métodos más adecuados para el estudio de su estructura. Ambas técnicas conducen aproximadamente a las mismas dimensiones laterales de las microfibrillas, por lo que estas pueden ser consideradas como componentes diferenciados de la estructura de las fibras.

Keller distingue dos tipos de microfibrillas ¹³⁶ :

- Las correspondientes a sustancias cuyas moléculas se han sintetizado con las cadenas en forma extendida.
- Las de las fibras hiladas por fusión, en las que la estructura original, cristalina o amorfa, ha sido destruida y las cadenas alineadas en la dirección de una fuerza orientadora.

Las microfibrillas de las fibras consisten en una secuencia de regiones amorfas (cadena extendida) y cristalinas (cadenas plegadas), cuyas dimensiones a lo largo del

eje de la fibra son lo suficientemente regulares como para poderlas considerar como una micro red, con características que pueden ser estudiadas por difusión de rayos X de pequeño ángulo.

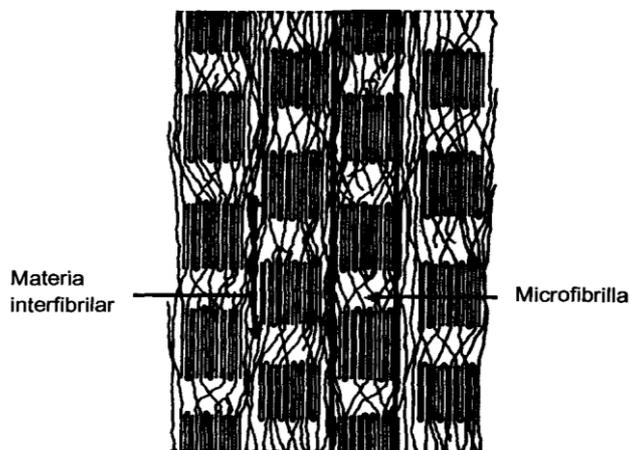


Fig. 42 Modelo estructural trifásico

Peterlin fue el primero en estudiar la materia interfibrilar, opinando que al menos una parte del espacio interfibrilar está ocupado por moléculas o segmentos moleculares altamente extendidos. A esta materia atribuía principalmente el encogimiento de las fibras al calentarlas a temperaturas inferiores a la de fusión.

Prevorsek y col.^{137, 138} coinciden con Peterlin, pero añaden que la fracción en volumen de las moléculas extendidas que interconectan las microfibrillas es tan importante en las fibras de poliéster que deberían ser consideradas como una fase separada.

Otro aspecto importante es la interacción entre las microfibrillas. A juicio de Prevorsek esta interacción es tan alta en las fibras de poliéster y poliamida que las dimensiones de los cristalitos desempeñan un papel importante en el módulo de la fibra. Esta opinión se separa de la de algunos autores, según los cuales las propiedades de las fibras corresponderían a las de un haz de microfibrillas holgadamente agrupadas. Estos autores opinan que el módulo de una fibra es función de su cristalinidad y se deduciría del módulo de las microfibrillas aisladas¹³⁹. Este modelo puede ser aplicable a las fibras de polietileno y polipropileno, pero no puede explicar tan completamente las propiedades de las fibras de poliamida y poliéster.

Prevorsek señaló también que las regiones interfibrilares de cadena extendida son los elementos más resistentes de la estructura de las fibras y que, lógicamente, influyen mucho en su resistencia. En su opinión, el aumento de resistencia que se produce en el estirado post-hilatura puede ser atribuido a un aumento en la fracción de volumen de las moléculas de cadena extendida, como resultado del desplazamiento relativo de las microfibrillas. En el estirado post-hilatura, las moléculas de la superficie de las

microfibrillas son separadas por cizallamiento y estiradas, pasando a aumentar el contenido de materia intermicrofibrilar.

Según este modelo, la principal misión de la microfibrilla sería la de aportar estabilidad dimensional a altas temperaturas, más que a contribuir significativamente a la resistencia de la fibra. Debe tenerse en cuenta que la temperatura de fusión de las microfibrillas es muy superior a la de reblandecimiento de las regiones interfibrilares de cadenas extendidas, cuya densidad se sitúa entre la de las regiones cristalinas y la de las amorfas de las microfibrillas.

Estudios posteriores pusieron de manifiesto la existencia en las fibras de una entidad estructural de tamaño superior al de la microfibrilla con la que se confundió inicialmente. Por su gran similitud con la microfibrilla, Prevorsek denominó macrofibrilla a esta unidad estructural.

Las dimensiones de la macrofibrilla en la dirección longitudinal no están bien definidas, ya que, del mismo modo que en el caso de las microfibrillas, aunque a mayor escala, se ramifican y entrelazan formando una red continua. En las regiones intermacrofibrilares pueden apreciarse frecuentes grietas longitudinales que separan grupos o haces de varios cientos de microfibrillas. Precisamente, la tendencia de las fibras a fibrilar puede ser explicada por la estructura macrofibrilar de las fibras y por la existencia de grietas en las regiones que separan las macrofibrillas. Por otra parte, debe señalarse el hecho de que las condiciones de hilatura y del estirado que le sigue influyen en la facilidad con que las fibras fibrilan y debe ser interpretada en el sentido de que la estructura macrofibrilar de las fibras puede ser controlada más fácilmente que su estructura microfibrilar.

Cicero et al.¹⁴⁰ han estudiado las fibras de polilactida producidas mediante hilatura por fusión y estirado post-hilatura, y han propuesto un modelo supramolecular para la morfología de las fibras de polilactida que supone una piel altamente orientada con un núcleo compuesto por microfibrillas. La orientación de los bloques cristalinos sin las microfibrillas es similar a las que han sido propuestas para las fibras de poliamida.

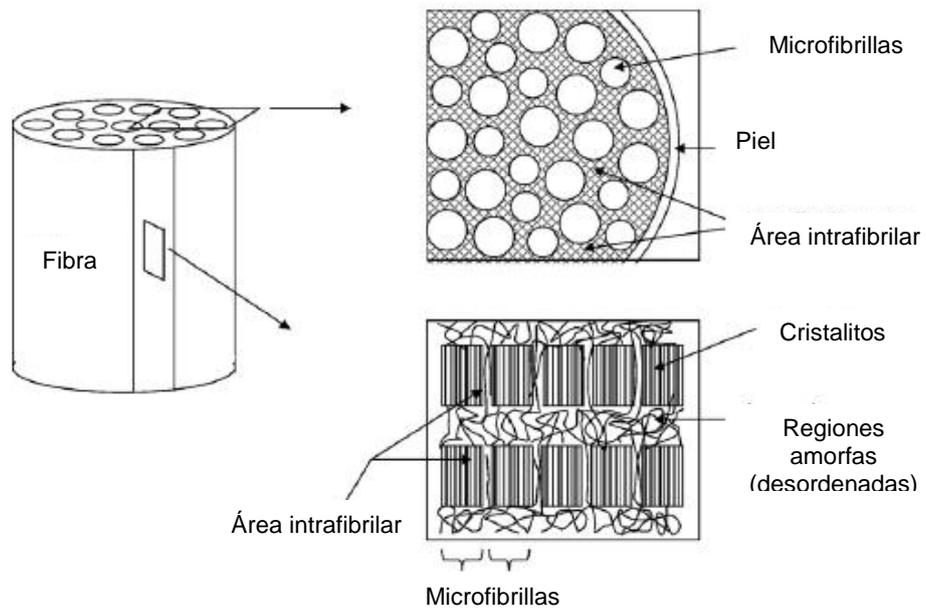


Fig. 43 Modelo supramolecular propuesto por Cicero et al. ¹⁴⁰

1.4 Propiedades de la fibra de polilactida

La polilactida tiene razonablemente buenas propiedades ópticas, físicas, mecánicas y de barrera comparada con los polímeros existentes cuya materia prima es el petróleo^{45, 75}. Por ejemplo, los coeficientes de permeabilidad al CO₂, O₂, N₂ y H₂O de la polilactida son menores que los del poliestireno (PS), pero mayores que los del poli(etilentereftalato) (PET)^{82, 141, 142, 143}.

La fibra de polilactida tiene características similares a muchas otras fibras termoplásticas (superficie lisa, baja humedad, posibilidad de aplicarle rizado), pero es la única fibra hilable por fusión que proviene de recursos naturales anualmente renovables. Las propiedades físicas y estructurales han sido estudiadas por diferentes investigadores⁸, y sus trabajos confirman que se trata de un polímero de un significativo potencial comercial en forma de fibra textil. Sus propiedades mecánicas son comparables a las del poliéster (PET) y, probablemente debido a su baja temperatura de transición vítrea y de fusión, es posible también compararlo con el polipropileno (PP)^{23, 144}.

Las diversas características del PLA lo hacen apto para muchas aplicaciones. El PLA tiene buena resistencia al arrugado y buenas propiedades al rizado, excelente resistencia a los aceites y grasas, y es una buena barrera para los sabores y aromas⁴⁸. Las características físicas del PLA de alto peso molecular en gran parte dependen de la temperatura de transición vítrea, por cualidades comunes como la densidad, la capacidad calorífica y propiedades mecánicas y reológicas. En estado sólido, el PLA puede ser amorfo o semicristalino, depende de la estereoquímica e historia térmica⁴⁸.

Uno de los rasgos de la polilactida es que puede producirse como filamento y como fibra cortada. Los tejidos producidos con fibra cortada poseen un tacto natural y se considera que dan una comodidad similar a la del algodón. Los tejidos realizados con hilo continuo tienen un tacto fresco y suave y exhiben una gran caída y elasticidad¹¹⁶. Estas son algunas de las características que, junto con otras no menos importantes, se explican a continuación.

1.4.1 Propiedades geométricas y estructurales

Las fibras de PLA tienen un gran número de características similares a las fibras termoplásticas, como es el rizado controlado, superficie lisa y baja absorción de humedad. El único aspecto que la diferencia es que es la única fibra procesable en fundido que es producida a partir de recursos anualmente renovables.

1.4.1.1 Rizado

Se conoce como rizado de una fibra a las ondas, rizos o dobleces que se suceden a lo largo de su longitud.

El rizado es un parámetro que influye en la voluminosidad de los hilos y en el tacto de los tejidos, aumenta la cohesión, la resiliencia (elasticidad de volumen), la resistencia a la abrasión, la elasticidad y la conservación del calor. Aumenta también la absorbencia y el confort al contacto de la piel, pero reduce el brillo⁸.

Durante el procesado de la fibra de polilactida se puede lograr un buen grado de rizo con buena estabilidad²³.

1.4.1.2 Sección transversal

La forma de la sección transversal de las fibras químicas depende de la que tiene la hilera y del método y condiciones de hilatura. La forma de la sección transversal influye en el brillo, volumen, cuerpo, tacto, poder cubriente, rigidez a la torsión y a la flexión de las fibras, hilos y tejidos con ellas fabricados⁸. En el caso de la fibra de polilactida generalmente es circular, pero se pueden fabricar fibras trilobales y de otras formas recurriendo a hileras con orificios de formas especiales, confiriéndole a algunas de ellas características antimancha²³.

Además de la forma de la sección transversal, tiene también importancia la forma o características de la superficie lateral o periferia de la fibra. Su importancia se manifiesta en el tacto y textura de los textiles y también en la facilidad de alojar la suciedad y en el comportamiento a la reflexión de la luz. En el caso de la polilactida la superficie de la fibra es lisa.

1.4.1.3 Longitud

En cuanto a la longitud de las fibras, presentan dos modos bien diferenciados:

- Fibra discontinua: segmento de longitud definida.
- Filamento continuo o cable de filamentos: segmentos continuos y largos de longitud indefinida.

La longitud de las fibras se expresa en mm o en pulgadas; la longitud de la fibra es un parámetro muy importante ya que hay muchos factores que influyen en la longitud y éstos varían de una fibra a otra. Por ello lo común es referirse al valor medio (media estadística extraída de examinar una muestra representativa) y de coeficiente de variabilidad) parámetro estadístico de la distribución de las longitudes).

Las fibras químicas o sintéticas como la polilactida se obtienen inicialmente en forma de filamento continuo, pero se puede convertir en fibras discontinuas cortando o desgarrando la longitud deseada. El corte puede ser recto o variable.

Pero también para las fibras discontinuas, la longitud es importante, la longitud de corte de éstas determina el proceso de hilatura a aplicar.

1.4.1.4 Finura

La finura es la medida del grosor de la fibra y está relacionado con el diámetro de la fibra aparentemente, ya que no es constante ni regular, se expresa en micras. La finura determina la calidad y el precio final de la fibra.

En las fibras químicas, la finura se expresa en función de la masa lineal (ésta masa se expresa en tex, que indica el peso en gramos de 1000m de filamento), ya que existe una relación bastante directa entre su peso por unidad de longitud y su grosor.

Así un hilo multifilamento queda definido por su masa lineal y número de filamentos; si se representan en forma de floca (fibra cortada), queda definida por la longitud de corte y su masa lineal.

La finura determina el comportamiento y la sensación al tacto de los textiles:

Fibras gruesas:

- Rígidas y ásperas
- Mayor firmeza
- Resistencia al arrugado

Fibras finas:

- Suavidad y flexibilidad
- Buena caída

La finura influye en aspectos tecnológicos durante el proceso textil tan importantes como:

- Comportamiento en el proceso de hilatura
- Regularidad de los hilos
- Distribución de las fibras en la mezcla
- Brillo de hilos y tejidos
- Absorción del colorante, dependiendo de la finura de intensidades diferentes

1.4.2 Propiedades mecánicas

El módulo de tensión y flexión de la polilactida es mayor que la del polietileno de alta densidad (HDPE), el propileno (PP) y PS, pero la elongación a la rotura tiene valores inferiores que los de estos polímeros^{82, 145}. En conjunto, el PLA tiene las propiedades mecánicas y de barrera necesarias para un gran número de aplicaciones que compiten con las termoplásticas existentes basadas en el petróleo. Mecánicamente el PLA no orientado es bastante frágil, pero posee buena resistencia y rigidez. El PLA orientado ofrece mejor rendimiento que el PS orientado, pero comparable al PET^{82, 154}.

Respecto a la tenacidad ($32-36 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$), es más alta que las fibras naturales aunque, evidentemente, puede variar de acuerdo al grado de estirado que se aplica a la fibra no estirada. Le afectan relativamente poco los cambios de humedad a temperatura ambiente, aunque al igual que otras fibras manufacturadas, hay un pequeño pero medible incremento de elongación. Al aumentar la temperatura, la tenacidad se reduce rápidamente con el consecuente aumento de la extensión de la fibra (característica que se encuentra frecuentemente en las fibras sintéticas)²³.

Las propiedades de resistencia a la tracción para las fibras de polilactida y de otras fibras se pueden observar en la Fig. 44. El módulo inicial (al 2% de extensión) es muy similar a otras fibras textiles, pero el límite de fluencia es muy marcado, las fibras (y fibras hiladas) se estiran rápidamente a una vez se sobrepasa este punto. Una de las consecuencias de la gran elongación es que el trabajo de rotura es relativamente más alto que el de los hilos fabricados con un aceptable rendimiento para usos comerciales. La recuperación elástica se ve afectada por el punto de fluencia y es particularmente bueno a tensiones bajas. Al 2% de tensión, la recuperación es del $99,2\% \pm 0,75\%$ y del $92,6\% \pm 1,60\%$ al 5% de tensión, mayor que en las demás fibras²³.

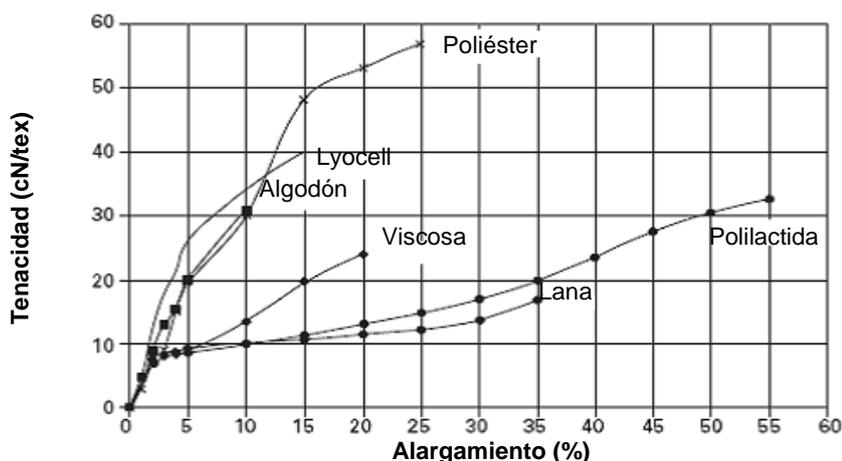


Fig. 44 Curva carga-alargamiento de la fibra de polilactida y de otras fibras comunes (20°C, 65% humedad relativa)

Las propiedades de recuperación elástica y retención al rizado proporcionan una excelente retención de la forma y resistencia al arrugado.

Se desaconsejan las mezclas de la fibra de polilactida con algodón y lyocell debido al contraste entre las propiedades de estas fibras, lo que puede suponer límites de aplicación en la fabricación de tejidos. Sin embargo, mezclas de lana con polilactida, que tienen curvas carga-alargamiento similares, permitiría sacar el máximo partido de las propiedades de la mezcla en las dos fibras.

1.4.3 Propiedades térmicas

La polilactida es un polímero rígido a temperatura ambiente²³. En estado sólido, el PLA puede ser amorfo o semicristalino, depende de la estereoquímica e historia térmica. Para el PLA amorfo, la temperatura de transición vítrea determina la mayor temperatura de uso para la mayoría de aplicaciones comerciales. La temperatura de transición vítrea (T_g) está comprendida normalmente entre 55-65°C mientras que la temperatura de fusión (T_m) de la polilactida que sólo contiene el isómero L- o D- se encuentra entre 160-180°C^{9 23}. Ambas transiciones T_g y T_m se ven fuertemente afectadas según la composición óptica total, la composición isomérica (Fig. 27)⁸, la estructura primaria, la historia térmica y el peso molecular¹⁴. Por sobre la T_g el PLA se comporta como un polímero cristalino con capacidad de ser enfriado a la temperatura de β -transición de aproximadamente -45°C. Debajo de esta temperatura el PLA nada más se comportará como un polímero frágil¹⁴. La polilactida es relativamente termoestable por sobre 240-250°C, cosa que permite procesarla sin más dificultades⁸.

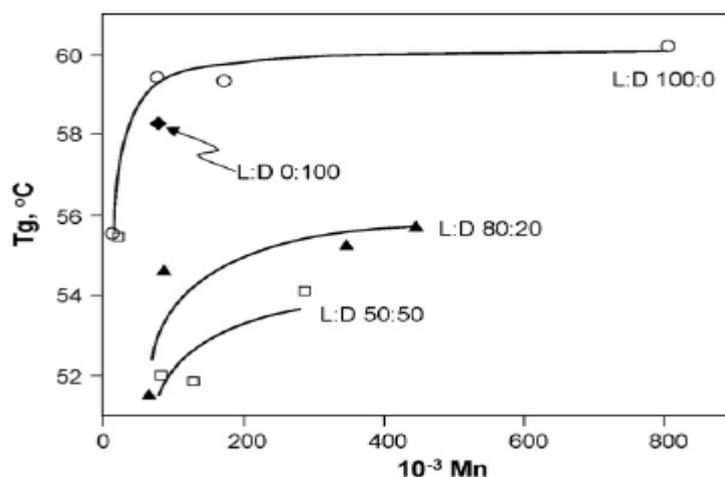


Fig. 45 Temperaturas de transición vítrea del PLA por diferentes contenidos de L- en función del peso molecular

Los polímeros estadísticos que contienen diferentes formas isoméricas son ligeramente cristalinos y suaves antes de fundir a baja temperatura. En la literatura se describe como a 220°C la temperatura de fusión para copolímeros racémicos regulares^{17, 67, 146, 147, 148}.

Los termogramas obtenidos mediante DSC para la polilactida y el poliéster se muestran¹⁴⁹ en la Fig. 37. Puede observarse que la polilactida presenta un pico endotérmico (T_m) a 166°C aproximadamente, mientras que la T_m del poliéster es de 254°C aprox. Este bajo punto de fusión, en comparación con el poliéster, es una de las principales restricciones para el desarrollo en sus aplicaciones. Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, las propiedades de la polilactida pueden modificarse ajustando la proporción y la distribución de los isómeros L- y D- en la cadena de polímero, y se pueden obtener puntos de fusión tan bajos como 130°C y tan altos como 220°C²³.

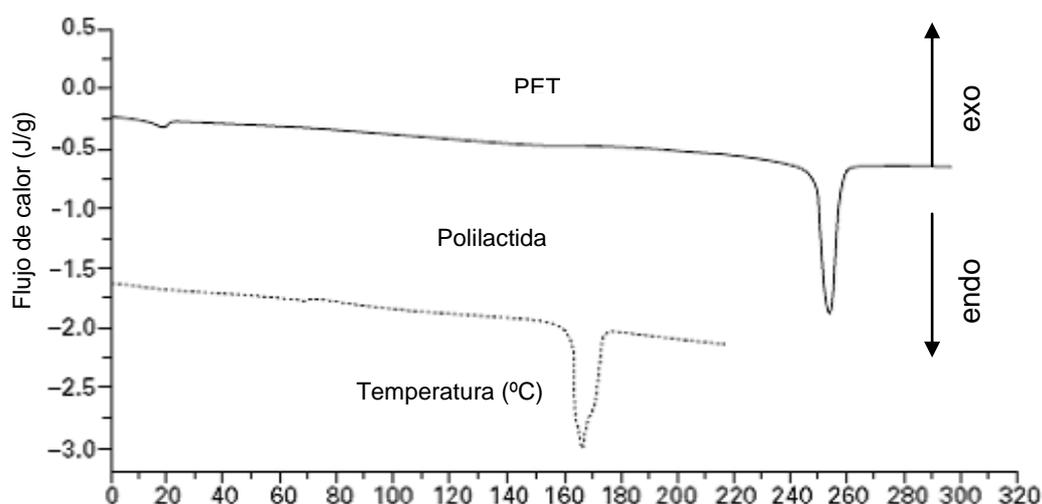


Fig. 46 Termogramas de DSC de PET y polilactida

Como se ha comentado, la T_g del PLA depende tanto del peso molecular como de la pureza óptica (OP) del polímero. La T_g aumenta con el peso molecular desde uno de los valores mínimos hasta un peso molecular infinito de 60,2; 56,4 y 54,6°C para el PLA con contenidos de 100, 80 y 50% en L-estereoisómeros, respectivamente. Además, el PLA con alto contenido en L-lactida tiene unos valores de la T_g más altos que el mismo polímero con la misma cantidad de D-lactida^{75 150}.

La máxima temperatura de fusión a la que se ha llegado con la polilactida estereoquímicamente pura (ya sea L- o D-) es alrededor de 180°C con una entalpia de fusión de 40-50 J/g^{9, 14, 38}. La introducción de defectos estereoquímicos a la poli (L -

lactida) (es decir, la incorporación de *meso*-lactida o D-lactida) reduce el punto de fusión, el grado de cristalinidad del polímero resultante, pero tiene poco efecto sobre la temperatura de transición vítrea ³⁸.

Para polímeros ricos en L- con pequeñas cantidades de D- y *meso*-lactida, se ha observado una disminución del equilibrio del punto de fusión cuando disminuye la OP. Al menos se han considerado dos posibles explicaciones para estos hechos. En un caso extremo se ha asumido que las impurezas ópticas se han incorporado a la estructura del cristal como un defecto. El otro caso extremo, se han asumido que las impurezas ópticas son rechazadas por la estructura del cristal, causando una reducción de la T_m por efecto de la entropía¹⁴.

La termodinámica de la polimerización de la D,L-lactida y de su polímero se ha estimado utilizando calorimetría adiabática e isotérmica para medir las capacidades caloríficas y las entalpías de combustión. Las entalpías calculadas y las entropías de polimerización se han encontrado $\Delta H_p=27,0$ kJ/mol $\Delta S_p=13,0$ J/mol·K a 400°C ^{10,151 152}. La entalpía de fusión (ΔH_m) para un cristal puro (100% cristalino) se calcula por extrapolación es de 93,7 J/g ^{10, 153}.

1.4.3.1 Inflamabilidad

Aunque la polilactida no es un polímero no inflamable, la fibra tiene unas buenas características de auto-extinción, quema durante dos minutos después de ser alejado de la llama, y desprende poco humo de color blanco ²³.

También se caracteriza por tener un alto LOI (Índice Límite de Oxígeno) en comparación con muchas otras fibras, significando que es más difícil su ignición ya que requiere un alto nivel de oxígeno. En la Tabla 74 se compara la polilactida con el PET estándar ²³.

Tabla 7 Comparación de las propiedades de inflamabilidad entre la polilactida y el PE ²³

Propiedades	PLA	PET
Inflamabilidad	Continúa quemando durante 2 min después de retirar la llama	Continúa quemando durante 6 min después de apartar la llama
Generación de humo	63 m ² kg ⁻¹	394 m ² kg ⁻¹
LOI	26%	22%

1.4.4 Absorción de agua

La polilactida tiene una humedad extremadamente baja (0,4-0,6%), más baja que las fibras naturales y ligeramente superior al poliéster. El rápido secado de las prendas realizadas con esta fibra hace que sean confortables. Esta es una propiedad importante, particularmente en el mercado de la ropa deportiva ²³.

En cuanto al transporte de agua, el PLA muestra una excelente capacidad de drenaje. Esta propiedad y otras propiedades adicionales con la rápida propagación del agua y la rápida capacidad de secado dan a la fibra una capacidad muy positiva de gestión de la humedad inherente.

1.4.5 Resistencia a las radiaciones UV

Al contrario de otras fibras sintéticas, la polilactida no absorbe la luz en la región visible del espectro; esto produce una baja pérdida de resistencia, en comparación con otras fibras sintéticas, cuando se expone a la luz ultravioleta ²³.

1.4.6 Resistencia biológica

Aunque las fibras de polilactida no son inherentemente “antimicrobiales” sin un conveniente tratamiento final, no se trata de una fuente de crecimiento microbiano. Además, ensayos de Odor Science and Engineering mostraron que los tejidos realizados con polilactida retienen poco el olor²³.

1.4.7 Resistencia química

La polilactida es un polímero alifático lineal y su resistencia a la hidrólisis es relativamente pobre. Por estos motivos se debe tener cuidado durante el proceso de tintura y los tratamientos de acabado de la fibra²³; **Error! Marcador no definido..**

Además, tiene una limitada solubilidad en comparación con otras fibras químicas, y no es atacada por los disolventes utilizados en la limpieza en seco²³.

1.4.8 Índice de refracción

Al contrario que otras fibras sintéticas, la polilactida no absorbe la luz en la región visible del espectro; esto produce una baja pérdida de resistencia, si comparamos con otras fibras sintéticas, cuando se expone a la luz ultravioleta.

1.4.9 Densidad

La densidad de la polilactida sólida presenta pequeñas variaciones en función del copolímero o el grado de cristalización, En la Tabla 8 se adjuntan los diferentes valores.

Tabla 8. Densidades de la polilactida

PLA	$\rho(\text{g/cm}^3)$
L-lactida	1,36
meso-lactida	1,33
Polilactida cristalina	1,36
Polilactida amorfa	1,25

La densidad de los cristales puros se puede determinar con la Ecuación 1.

Ecuación 1

$$\rho_c = \frac{\omega_c}{1/\rho - (1-\omega_c)/\rho_a}$$

donde ρ_c es la densidad del cristal puro
 ρ es la densidad de la polilactida semicristalina
 ω_c es la fracción cristalina
 ρ_a es la densidad de la polilactida amorfa.

Por lo que el ratio de pureza cristalina y amorfa de la polilactida (ρ_c/ρ_a) es de 1,088.

1.4.10 Solubilidad

Comparando con otros polímeros, la polilactida tiene una solubilidad limitada y se ve afectada por los disolventes como los de la limpieza en seco²³.

El PLA amorfo es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos como el tetrahidrofurano (THF), solventes clorados, benceno, acetonitrilo y dioxano^{10, 9}. El disolvente más apropiado encontrado mediante MALLS (*Multi-Angle Laser Light Scattering*) es el 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP). El PLA cristalino es soluble en disolventes clorados y benceno a elevadas temperaturas.

EL PLA es insoluble en agua y en mezclas agua/alcohol⁸.

1.5 Degradación de las fibras de polilactida

El respeto por el medio ambiente es el punto más importante para un desarrollo sostenible. Se deben preservar las reservas fósiles y reducir la contaminación en la Tierra. La fabricación de productos industriales debe consumir menos energía y las materias primas deben provenir, en lo posible, de recursos renovables y en particular de la agricultura y, sobre todo, de los residuos agrarios¹⁵⁴.

Para minimizar el impacto que sobre el medioambiente puede producir el uso de polímeros, se hacen dos consideraciones:

- los polímeros para el diseño de materiales de larga duración (materiales para la construcción, dispositivos náuticos y contenedores) deben combinarse y diseñarse de forma inalterable con recursos renovables, y deben tener muy baja biodegradación¹⁵⁴,
- la innovación tecnológica para la producción de polímeros de corta duración (embalajes, p.ej.) debe, en cambio, encaminarse a una rápida biodegradación. Algunos de estos polímeros son termoplásticos, como el ácido poliláctico, otros son de origen vegetales, como la celulosa o el almidón¹⁵⁴.

Esta dicotomía entre polímeros de larga durabilidad y polímeros biodegradables no es obvia. Durante los últimos años, se han realizado estudios innovadores para combinar ambos enfoques, el resultado es la producción de materiales poliméricos de vida controlada más extensa. Dichos materiales deben ser resistentes durante su uso y deben tener propiedades biodegradables al final de su vida útil.

Los estudios sobre los poliésteres alifáticos, y más concretamente del PLA, han ido intensificándose debido a sus propiedades de hidrolisis en el cuerpo humano y a su biodegradabilidad en el medio natural⁹.

Cualquier cambio físico o químico que se produzca en un polímero es consecuencia de factores externos¹⁵⁵, como la luz, el calor, la humedad, las condiciones químicas o la acción biológica. Los procesos que inducen cambios en las propiedades de los polímeros mediante reacciones químicas, físicas o biológicas que causan la escisión de los enlaces y las consecuentes transformaciones químicas, han sido clasificados como la degradación de polímero¹⁵⁶.

Se resume en la Tabla 9 las diferentes vías de degradación de los polímeros y los agentes que las producen.

Tabla 9. Tipos de degradación de los polímeros

Degradación		Agente
Mecánica		Compresión, tensión y fuerzas de cizallamiento
Foto degradación		Luz
Térmica		Temperatura
Biodegradación		Microorganismos, bacterias y hongos
Degradación química	Hidrólisis	Enzimas
	enzimática	
	Oxidación	

Los materiales poliméricos que están expuestos a condiciones ambientales externas, como clima, envejecimiento o entierro, pueden sufrir grandes transformaciones más o menos importantes, ya sean de tipo mecánico, debidas a la luz, térmicas o químicas¹⁵⁴. Dicha exposición varía la capacidad de los materiales poliméricos a ser biodegradados. En la mayoría de los casos, los parámetros abióticos contribuyen a debilitar la estructura polimérica, y de esta manera favorecen alteraciones no deseadas^{157 158}. A veces, estos parámetros abióticos son útiles, ya sea como un factor de sinergia, o para iniciar el proceso de biodegradación¹⁵⁹. Es necesario estudiar la participación de las condiciones abióticas para una mejor estimación de la durabilidad de los materiales poliméricos¹⁵⁴.

En los siguientes apartados se desarrolla cada uno de los diferentes procesos de degradación, especificando los procesos que tienen lugar en la degradación de la polilactida.

1.5.1 Degradación mecánica

La degradación mecánica puede llevarse a cabo debido por compresión, tensión y/o fuerzas de cizallamiento. Las causas de estas fuerzas son numerosas, por ejemplo, fuerzas producidas durante la instalación de los materiales, el envejecimiento producido por fuerzas, aire y turbulencias de agua, presión de la nieve y los daños producidos por las aves. Así, los films termoplásticos pueden someterse a diferentes degradaciones mecánicas en condiciones de campo, como filmes para el cultivo bajo túnel, coberturas, etc ^{160, 161, 162}.

Con frecuencia, los daños no son visibles inmediatamente a nivel macroscópico¹⁶³, pero a nivel molecular la degradación puede haber comenzado.

Los factores mecánicos no son predominantes durante el proceso de biodegradación, pero los daños mecánicos pueden activarlo o acelerarlo¹⁶⁴.

1.5.2 Degradación a la luz

Existen muchos materiales que son fotosensibles. La energía transportada por los fotones puede crear estados inestables en varias moléculas. La transferencia de energía se puede lograr mediante fotoionización, luminiscencia, fluorescencia o radiación térmica¹⁵⁴. A veces, involuntariamente, la resistencia del material puede verse afectada por las impurezas presentes en los productos manufacturados. En otros casos, las estructuras moleculares fotosensibles se añaden intencionadamente (por simple adición o copolimerización) en el marco del polímero para inducir una degradación de la macromoléculas mediante la luz (por ejemplo, agentes prooxidantes que se pueden activar en función de la intensidad de la luz y el tiempo de exposición)^{165 166}. Esta estrategia es utilizada por los fabricantes de poliolefinas para mejorar la biodegradabilidad de las bolsas de plástico, envases, filmes de uso agrícola, etc^{167 168}.

En la degradación abiótica, la acción de la radiación de luz es uno de los parámetros más importantes. Las reacciones Norrish expresan la fotodegradación como la transformación de los polímeros por fotoionización (Norrish I) y por escisión de cadenas (Norrish II). La fotodegradación puede conducir a reacciones Norrish y/o reacciones de entrecruzamiento o procesos oxidativos¹⁶⁹. La reacción vía Norrish II ha sido descrita en la fotodegradación del PLA y de la PCL^{‡‡ 155}.

1.5.3 Fotodegradación. Antecedentes

La fotodegradación es la degradación abiótica^{§§} más eficiente que se produce en el medio ambiente¹⁵⁴.

Los materiales que se degradan por la acción de los rayos ultravioleta de la radiación solar de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan en partículas diminutas, son fotodegradables.

Todos los plásticos de uso comercial en envasado son fotodegradables por la naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz ultravioleta procedente de la luz solar es mayor que la energía de unión de los enlaces moleculares C-C y C-H y por lo tanto rompen las cadenas moleculares reduciendo su peso molecular y propiedades mecánicas. Como ejemplo práctico, una película de polietileno común con un espesor medio se degrada completamente (se desintegra) al estar sometida continuamente a la luz solar durante

‡‡ PCL: Policaprolactona

§§ Degradación de una sustancia que no resulta de la acción de un organismo vivo.

los meses de máxima radiación, primavera, verano y otoño. Cabe señalar que desde la década del 70 existen patentes de aditivos que agregados al polietileno aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el período de degradación a solo semanas de exposición al sol¹⁷⁰.

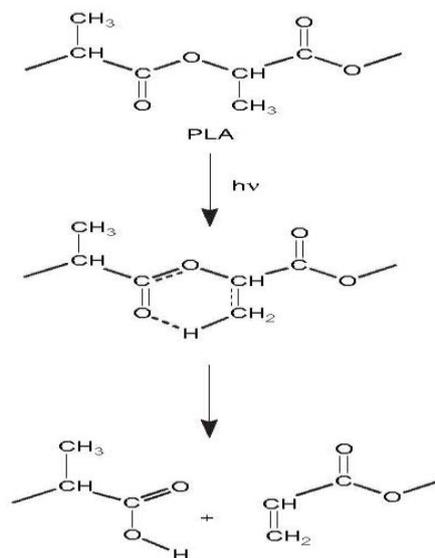


Fig. 47. Fotodegradación del PLA vía Norrish II¹⁵⁵

Tsuji *et al.*¹⁵⁵ estudiaron el comportamiento y el mecanismo de la fotodegradación de varios poliésteres biodegradables, entre ellos films de PLA, usando métodos que permitieran revelar los efectos producidos en la estructura química y en la cristalinidad, al mismo tiempo que los comparaban con los resultados obtenidos por degradación hidrolítica. Realizaron el proceso mediante radiación ultravioleta a 63°C y 65% humedad relativa durante 200 h, llegando a las siguientes conclusiones:

- la fotodegradación se produce vía mecanismos de erosión en masa (vía mecanismo de Norrish II^{155 171}, la radiación UV penetra en los especímenes sin producirse una reducción significativa de su intensidad independientemente de la estructura química y de la cristalinidad del polímero.
- Para determinar la fotodegradabilidad de los poliésteres biodegradables, es más importante la estructura química de los dos grupos adyacentes al éster del oxígeno que la densidad del grupo éster.
- Las cadenas de PLA son más degradables en las zonas amorfas que en las regiones cristalinas.

- La polidispersidad aumenta debido principalmente a la disminución del peso molecular medio en número por efecto de la radiación UV.
- La radiación UV no influye en las propiedades mecánicas del PLA como la elongación a la rotura, que permanece prácticamente constante.
- La temperatura de cristalización disminuye ligeramente con la radiación UV, debido a la formación de esferulitas.

Se utilizan diferentes experimentos para probar los efectos de la exposición de los polímeros a los rayos solares. El menos costoso, más fácil de realizar y más cercano a las condiciones reales es una exposición al aire libre¹⁷². Los experimentos de fotodegradación, son fáciles de llevar a cabo y no resultan caros, también pueden realizarse por exposición UV en condiciones de laboratorio¹⁷³. Existe un dispositivo llamado “suntest” es la versión más utilizada y consiste en la irradiación de materiales poliméricos por una lámpara de xenón.

La prueba más costosa es el envejecimiento acelerado en cámara climática que expone los materiales poliméricos para acelerar las condiciones atmosféricas. Con este objetivo, existen programas cíclicos que pueden controlar diversos parámetros: la irradiación, la temperatura y la humedad para simular las condiciones reales¹⁵⁵.

Son necesarias otras técnicas complementarias de análisis para evaluar la fotodegradación. Las modificaciones del color de la superficie del polímero pueden ser estimadas por el índice de amarillo. Los ensayos de tracción (fuerza, elongación de ruptura) se utilizan para investigar los cambios mecánicos durante la degradación. El grado de cristalinidad puede ser estimado por difracción de rayos-X. Las propiedades térmicas como la transición vítrea, la cristalización fría y el punto de fusión se calculan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Dado que la radiación UV fragmenta el polímero, el molecular peso de dichos fragmentos liberados se obtiene mediante ensayos de cromatografía permeación en gel (GPC). El análisis espectroscópico por transformada de Fourier (FTIR), la fluorescencia, la resonancia magnética nuclear (RMN), y la espectrometría de masa (MS), se utilizan regularmente para revelar modificaciones químicas de la estructura del polímero¹⁵⁴.

1.5.4 Degradación térmica

La degradación térmica de polímeros termoplásticos se produce a la temperatura de fusión cuando el polímero se transforma de sólido de líquido (159-178°C para la L-PLA en función de su peso molecular)¹⁷⁴. En general, la temperatura ambiental es inferior a la de fusión de los polímeros termoplásticos. Sin embargo, algunos polímeros termoplásticos como la PCL ($T_m \approx 60^\circ\text{C}$) o materiales compuestos como el MaterBi®

($T_m \approx 64^\circ\text{C}$) presentan temperaturas de fusión cercanas a las de las condiciones ambientales.

Además, la temperatura puede influir en la organización de las estructuras macromoleculares. Polímeros biodegradables, como L-PLA, son polímeros semicristalinos, que poseen regiones amorfas y cristalinas¹⁷⁵. Tienen lugar cambios estructurales a la temperatura de transición vítrea ($T_g = 50^\circ\text{C}$ para la L-PLA), se modifican la movilidad y el volumen de las cadenas poliméricas. Por encima de la T_g (estado plástico), la desorganización de las cadenas facilita la accesibilidad a degradaciones químicas y biológicas¹⁷⁶. Por debajo de la T_g (estado vítreo), puede producirse la formación de esferulitas, generándose grietas interesferulíticas y fragilidad de los termoplásticos polímeros¹⁷⁷.

Los termoplásticos industriales tienen diferentes propiedades dependiendo de la naturaleza y el porcentaje de monómeros que contiene el material copolimérico final. Dentro de las zonas cristalinas, existe un polimorfismo de los cristales que pueden influir en la biodegradación¹⁷⁸. Algunos plásticos, contienen dos formas de los cristales, α y β , presentando los de tipo α una hidrólisis más rápida¹⁷⁹.

1.5.5 Degradación química

La transformación química es otro parámetro muy importante en la degradación abiótica. Los contaminantes atmosféricos y agroquímicos pueden interferir con polímeros cambiando las propiedades de las macromoléculas¹⁶⁴. Entre las sustancias químicas que provocan la degradación de los materiales, el más poderoso es el oxígeno. La forma atmosférica del oxígeno (O_2 u O_3) ataca los enlaces covalentes produciendo radicales libres. La degradación oxidativa depende de la estructura del polímero, de la presencia de enlaces no saturados y de cadenas ramificadas¹⁶³. Estas oxidaciones pueden ser concomitantes o sinérgicas de la degradación de la luz produciendo radicales libres. Al igual que los productos en las reacciones Norrish, los radicales piroxilo resultan de la degradación oxidativa pudiendo dar lugar a reacciones de reticulación y/o escisiones de la cadena¹⁵⁴.

La hidrólisis es otra manera de degradación química de los polímeros^{180 181 182}. Para ser atacado por el H_2O , el polímero debe contener enlaces covalentes hidrolizables en los grupos éster, éter, anhídrido, amida de carbamida (urea), amida éster (uretano) y así sucesivamente. La hidrólisis depende de parámetros como la concentración de agua, temperatura, pH y tiempo. El diseño de materiales de vida controlada necesita una elección de los monómeros específicos para obtener un copolímero con las características hidrofílicas requeridas^{183 184}.

Es necesario organizar correctamente las zonas cristalinas para evitar la difusión de O_2 y H_2O , limitando de esta manera la degradación química. Las degradaciones oxidativas e hidrolítica de un determinado material son más fáciles de producirse en las regiones moleculares desorganizadas (zonas amorfas)¹⁵⁴.

1.5.6 Hidrólisis de la polilactida

La hidrólisis abiótica es la reacción más importante para iniciar la degradación ambiental de los polímeros sintéticos como la polilactida y sus copolímeros^{185 186}.

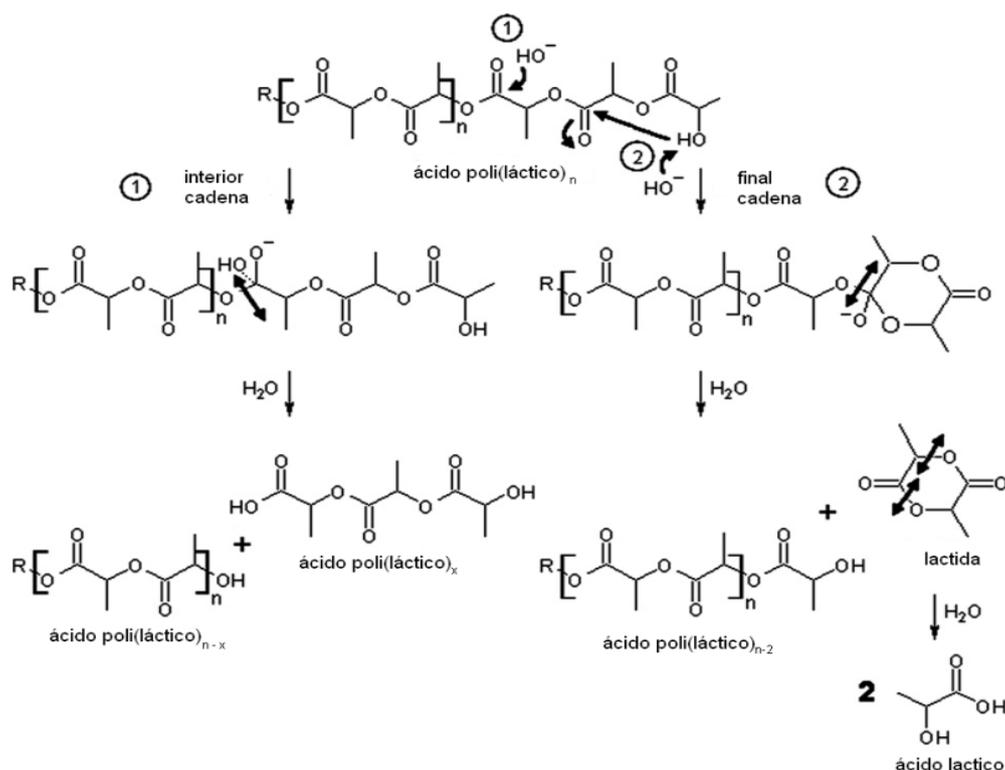


Fig. 48. Hidrólisis del PLA en condiciones alcalinas¹⁵⁴

La degradación de la polilactida se produce en presencia de agua provocando la hidrólisis de los enlaces éster. El PLA, así como el PCL o el PPC, presentan una degradación lenta en condiciones neutras y muestran una mayor degradabilidad en medios básicos que en ácidos¹⁸⁷. De Jong *et al.*¹⁸⁸ observaron la despolimerización del PLA por la liberación progresiva de los dímeros en condiciones alcalinas (Fig. 48). La degradación al final de la cadena puede ser explicada como una transesterificación intramolecular. Un ataque electrofílico del grupo hidroxilo del segundo grupo carbonilo, catalizado por una base, conduce a la formación de anillos. El polímero se acorta por la hidrólisis de la lactida resultante. En un segundo paso, la lactida libre se hidroliza en

dos moléculas de ácido láctico. La degradación intramolecular se produce por un ataque alcalino al azar en el carbono del éster grupo, seguida de la hidrólisis del enlace éster, produciéndose nuevas moléculas de menor peso molecular.

En condiciones de acidez (Fig. 49), la protonación del grupo final hidroxilo forma un enlace de hidrógeno intramolecular. La hidrólisis del grupo éster permite la liberación de una molécula de ácido láctico controlando a la disminución del grado de polimerización del PLA. Una protonación intramolecular aleatoria de carbono del grupo éster conduce también a la hidrólisis de los enlaces éster. Esta hidrólisis da diferentes fragmentos de menor peso molecular.

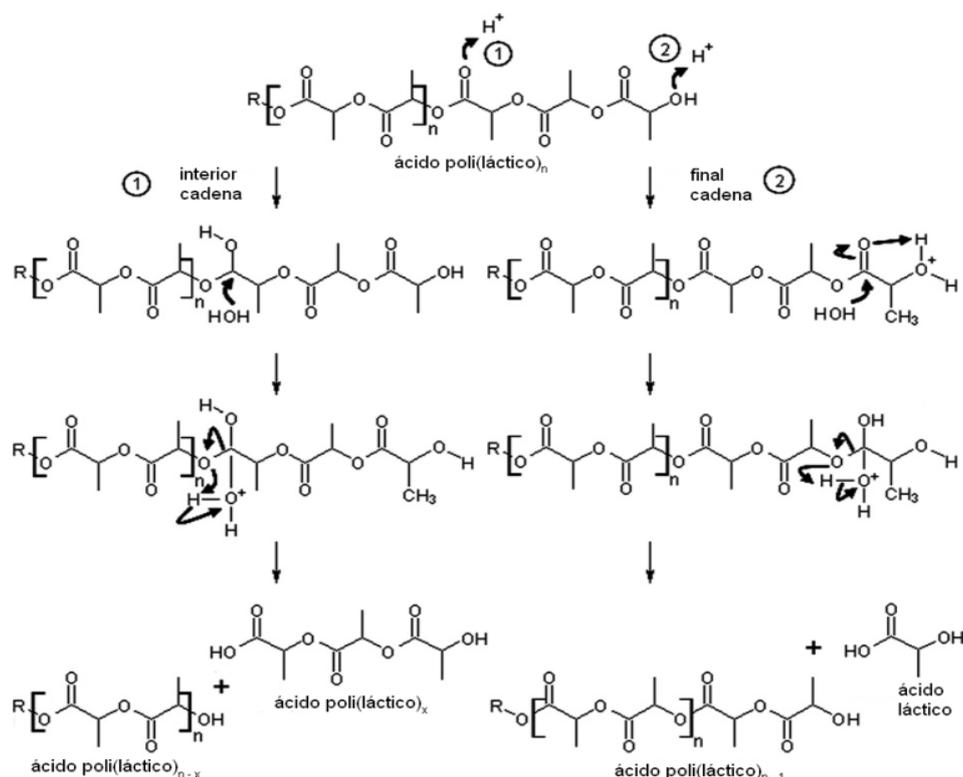


Fig. 49. Hidrólisis del PLA en condiciones ácidas ¹⁵⁴

1.5.7 Biodegradación

Después de estar unos meses expuesta a la humedad, la poliláctida se degrada principalmente por hidrólisis. La degradación ocurre en dos fases. En la primera, la rotura no enzimática al azar de la cadena de grupos éster, conduce a la reducción del peso molecular. Este paso se puede acelerar por ácidos o bases y puede estar afectado por el nivel de humedad o la temperatura. El polímero se vuelve quebradizo y tiene lugar una reducción del peso molecular. En la segunda fase, la poliláctida de bajo

peso molecular puede migrar fuera de la masa del polímero y ser degradada por los microorganismos, produciendo dióxido de carbono, agua y humus¹⁸⁹.

En el primer paso, la degradabilidad de la polilactida viene gobernada por la hidrólisis y por la rotura de los enlaces éster en la cadena de polímero (Fig. 50), que es autocatalizada por los grupos de ácido carboxílico terminales. El proceso sigue una cinética de primer orden¹⁹⁰.

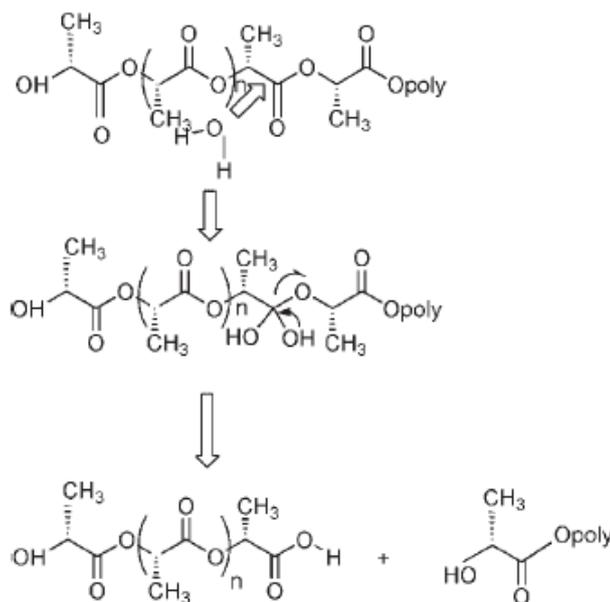


Fig. 50 Hidrólisis de la polilactida y pérdida de peso molecular

En el segundo paso, el peso molecular se reduce hasta formar ácido láctico y oligómeros de bajo peso molecular que son metabolizados por microorganismos produciendo dióxido de carbono y agua.

Aunque el proceso de degradación de la polilactida es una hidrólisis simple, el grado de degradación puede verse afectado por muchos factores debido a la complejidad del sistema de reacción sólido-líquido. La velocidad de degradación del polímero viene determinada principalmente por la reactividad del polímero en presencia de agua y catalizadores. Los factores que afectan a la reactividad y a la accesibilidad -tales como el tamaño y la forma de las partículas, la temperatura, la humedad, la cristalinidad, el porcentaje de cada isómero, la concentración de ácido láctico residual, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la difusión de agua y las impurezas metálicas del catalizador- afectarán a la velocidad de degradación del polímero^{27, 64, 191, 192, 193}. En general, la humedad y temperaturas de 50-60°C pueden causar la degradación rápida de la polilactida¹⁸⁹.

1.5.8 Degradación enzimática

Enzimas como la proteinasa K, pronasa y bromelain se han usado para hidrolizar la polilactida *in vivo*. Sin embargo, las enzimas son moléculas grandes y son incapaces de difundirse en las regiones cristalinas. Como era de esperar, al inicio del proceso de degradación ocurren pequeñas degradaciones enzimáticas. Este proceso puede producir poros y agrietamiento, haciendo más accesibles las regiones del polímero a las enzimas.

1.6 Bibliografía

- ¹ BOE núm. 12, 13 de enero del 2007, p. 1812.
- ² "Federal Trade Commission recognizes polylactide fibre as generic term". *Advances in Textiles Technology*. Federal Register, 2002, vol. 67, p. 4901.
- ³ Vink. E. T. H., et Al., " The sustainability of NatureWorks Polylactide Polymers and Ingeo Polylactide Fibers: an Update of the futur", *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, p. 551-564.
- ⁴ Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E., *Advanced Materials* 2000, vol. 12, pàg. 1841.
- ⁵ Balkcom. M., Welt. B., Berger. K., " Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid—An Exciting New Packaging Material", University of Florida, 2002.
- ⁶ Prokakis, C. S., Tarantili, P. A. and Andreopoulos A. G."Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Polylactic Acid", *Journal of Elastomers and Plastics*, 2002; vol. 34, p.49.
- ⁷ Karst. D., Hain. M., Yang Y., " Mechanical Properties of Polylactide After Repeated Cleanings", *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108, p. 2150-2155.
- ⁸ Perepelkin, K. E., "Polylactide Fibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. A Review.", *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, N° 2, p. 85.
- ⁹ Hartmann, M. H., "Biopolymers from Renewable Resources", Springer-Verlag, Berlin 1998, p. 367.
- ¹⁰ Garlotta, D., *Journal of Polymers and the environment*, abril 2001, vol. 9, p. 63.
- ¹¹ Lowe, C. E, U.S. Patent 2, 668, 162, 1954.
- ¹² "Japan's Teijin Limited has transferred its 50% ownership in NatureWorks LLC back to Cargill and terminated the joint-venture contract with Cargill regarding NatureWorks". *Plastics Engineering*. 21 Sep, 2011.
http://findarticles.com/p/articles/mi_hb6619/is_9_65/ai_n39195803/
- ¹³ Gacén J., *Poliésteres para nuevas fibras químicas*, Boletín Intexter (U.P.C.), 2003, vol. 124, p. 49-58.
- ¹⁴ Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, " Poly(lactic acid) fiber: An overview", *J. Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, pàg. 455.
- ¹⁵ Vink, T. H., Kart R., David A., Patrick R., *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 80, p. 403.
- ¹⁶ Henton, D., E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., *Natural Fiber, Biopolymers, and Biocomposites*, 2005, pàg. 527.
- ¹⁷ Dartee, M., Luna, J., Shafer, A., *Chem. Fibers Intern.*, 2000, vol. 50 (6), pàg. 546.
- ¹⁸ Matsui, M., *Chem. Fibers, Intern.*, 1996, vol. 46 (6), pàg. 6318.
- ¹⁹ Yamanaka, K., "Chem. Fibers Intern." 1999, vol. 49, N° 6, p. 501-506.
- ²⁰ Yamanaka, K., in: *Proceedings of the 38th Intern. "Man-made Fibres Congress"*, Dornbirn September 15-17, 1999, OECHI Publ., Viena, p.1-10.

-
- ²¹ Dytnerskii, A., I., Membrana separation. Chemical Enciclopedia [in Russian], vol. 3, Izd. BRE, Moscow, 1992, pàg. 38.
- ²² Lappo, V., G., Selavri, T., V., Semenko, E., I., Sanitary-hygienic characteristics of polymer materials. Encyclopedia of Polymers [in Russian], vol. 3, Izd. BSE, Moscow, 1977, pàg. 357.
- ²³ Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R. S., "Biodegradable and sustainables fibres", cap. 6, p. 191.
- ²⁴ Ingeo fiber, Technical Bulletin 130904 (www.ingeofibers.com), 14 septiembre 2007.
- ²⁵ Ingeo fiber, Technical Bulletin 320904 (www.ingeofibers.com), 14 septiembre 2007.
- ²⁶ www.pressreleasefinder.com, 14 septiembre 2007.
- ²⁷ Tsuji, H., Ikada, Y., Polymer, 1995, vol. 36, p. 2709.
- ²⁸ Sinclair, R. G., Journal of Macromolecular Science, 1996, vol. 5, p. 585.
- ²⁹ Nash, A., Internacional Marketing, Base source: PCI World Synthetic Fibres Suplí/Demand Report, 2002.
- ³⁰ Analyst Briefing on "Global Lactic Acid & Poly Lactic Acid (PLA) Market (Forecast to 2016)", October 17, 2011, M&M.
- ³¹ Rojan, P., J., Anisha, G., S., Nampoothiri, K., M., Pandey, A., Biotechnology Advances, 2009, vol. 27, p. 145.
- ³² Benninga, H., "A History of Lactic Acid Making", Kluwer Academic Publishing, 1990.
- ³³ Van Ness, J. H., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley and Sons, 1981, vol. 13, p. 80.
- ³⁴ Datta, R., Tsai, S., Bonsignore, P., Moon, S., Frank, J., FEMS Microbiology Reviews, 1995, vol. 16, p. 221.
- ³⁵ Lunt, J., Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polym. Deg. Stab., 1998, vol. 59, pàg. 145.
- ³⁶ Lunt, J., Shafer, A., L., Polylactic acid polymers from corn: applications in the textiles industry. J. Ind. Text., 2000, vol. 29, pàg. 191.
- ³⁷ Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J., Ladu, B. N., Pariza, M. W., Food Chemistry and Toxicology, 1995, vol. 4, p. 273.
- ³⁸ Kharas, G. B., Sanchez-Riera, F., Severson, D. K., "Plastics From Microbes", Hanser-Gardner, Munich, 1994, p. 93.
- ³⁹ Jamshidi, K., Hyon, S. H., Ikada, Y., Polymer, 1988, vol. 29, p. 2229.
- ⁴⁰ Tuominen J., "Chain linked acid polymers: polimerization degradation studies," Tesis doctoral, Universidad Tecnológica de Helsinki, Finlandia, Febrero 28, 2003.
- ⁴¹ Buchholz, B., U.S. Patent 5, 302, 694, 1994.
- ⁴² Cotarca, L., Delogu, P., Nardelli, A., Sunjic, V., Síntesis, 1996, vol. 5, p. 553.
- ⁴³ Seppala, J., Selin, J. F., Su, T., European Patent 593, 271, 1993.
- ⁴⁴ Seppala, J., Selin, J. F., Su, T., U.S. Patent 5, 380, 813, 1995.
- ⁴⁵ Harkonen, M., Hiltunen, K., Malin, M., Seppala, J. V., Journal of Macromolecular Science, 1995, vol. 4, p. 857.

-
- ⁴⁶ Spinu, M., U.S. Patent 5, 270, 400, 1993.
- ⁴⁷ Ibay, A. C., Tenney, L. P., U.S. Patent 5, 206, 341, 1993.
- ⁴⁸ Kylma, J., Harkonen, M., Seppala, J. V., Abstracts of the Fourth International Workshop on Biodegradable Polymers, 1995, Poster 38.
- ⁴⁹ Inata, H., Matsumura, S., Journal of Applied Polymer Science, 1985, vol. 30, p. 3325.
- ⁵⁰ Aharoni, S. M., Largman, T., U.S. Patent 4, 417, 031, 1983.
- ⁵¹ Dudgeon, C. D., Bis-Orthoesters as Polymer Intermediates, Thesis, University of Massachusetts, 1976.
- ⁵² Aharoni, S. M., Masilamani, D., U.S. Patent 4, 568, 720, 1986.
- ⁵³ Aharoni, S. M., Forbes, C. E., Hammond, W. B., Hindenlang, D. M., Mares, F., O'Brien, K., Sedgwick, R. D., Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry Edition, 1986, vol. 24, p. 1281.
- ⁵⁴ Pennings, A. J., Gogolewski, S., Die Makromolekulare Chemie, 1982, vol. 12, p. 839.
- ⁵⁵ Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995, vol. 3, p. 225.
- ⁵⁶ Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995, vol. 68, p. 2125.
- ⁵⁷ Enomoto, K., Ajioka, M., Yamaguchi, A., U.S. Patent 5, 310, 865, 1994.
- ⁵⁸ Kashima, T., Kameoka, T., Higuchi, C., Ajioka, M., Yamaguchi, A., U.S. Patent 5, 428, 126, 1995.
- ⁵⁹ Ichikawa, F., Kobayashi, M., Ohta, M., Yoshida, Y., Obuchi, S., Itoh, H., U.S. Patent 5, 440, 008, 1995.
- ⁶⁰ Ohta, M., Yoshida, Y., Obuchi, S., U.S. Patent 5, 444, 143, 1995.
- ⁶¹ Suizu, H., Takagi, M. A., Yamaguchi, A., Ajioka, M., U.S. Patent 5, 496, 923, 1996.
- ⁶² Carothers, W. H., Dorough, G. L., Van Natta, F. J., Journal of the American Chemical Society, 1932, vol. 54, p. 761.
- ⁶³ Nijenhuis, A., J., Du, Y., J., Van Aert, H., A., M., Bastiaansen, C., Macromolecules, 1995, vol. 28, pàg. 2124. Kricheldorf, H., R., Kreiser-Saunders, I., Boettcher, C., Polymer, 1995, vol. 36, pàg. 1253.
- ⁶⁴ Fambri, L., Pegoretti, A., Fenner, R., Incardona, S., D., Migliaresi, C., Biodegradable fibers of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning. Polymer, 1997, vol. 38, pàg. 79.
- ⁶⁵ Kricheldorf, H. R., Kreiser, I., Die Makromolekulare Chemie, 1987, vol. 188, p. 1861.
- ⁶⁶ Kricheldorf, H. R., Sumbel, M., European Polymer Journal, 1989, vol. 25, p. 585.
- ⁶⁷ Dittrich, V.W., Schulz, R. C., Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1971, vol. 15, p. 109.
- ⁶⁸ Kricheldorf, H., R., Dunsing, R., Die Makromolekulare Chemie, 1986, vol. 187 (7), pàg. 1611.
- ⁶⁹ Kricheldorf, H. R., Kreiser, I., Die Makromolekulare Chemie, 1990, vol. 191, p. 1057.
- ⁷⁰ Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry, 1993, A30, p. 441.
- ⁷¹ Kricheldorf, H. R., Serra, A., Polymer Bulletin, 1985, vol. 14, p. 497.

-
- ⁷² Kleine, J., Kleine, H., Die Makromolekulare Chemie, 1959, vol. 30, pàg. 23.
- ⁷³ Dunsing, R., Kricheldorf, H., R., Polymer Bulletin, 1985, vol. 14, pàg. 491.
- ⁷⁴ Kricheldorf, H., R., Kreiser-Saunders, I., Scharnagl, N., Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia, 1990, vol. 32, pàg. 285.
- ⁷⁵ Cayuela, D., Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
- ⁷⁶ Fourné, F., Synthetic Fibers, Carl Hanser Verlag, Munich- Vienna, 1999.
- ⁷⁷ Basic fiber properties, Technical Bulletin 70904 NatureWorks LLC.
- ⁷⁸ Gupta, B., V., Solution-spinning processes. Manufactured fiber technology, 1997, Gupta VB, Kothari VK, editors, 1st ed., London: Chapman and Hall, pàg. 251.
- ⁷⁹ Gacén J., "Fibras de Poliéster. 2^a edición ampliada", 1991, p. 45.
- ⁸⁰ Mezghani, K., Spruiell, J. E., Polymer Science, vol. 36, 1998, p. 1005.
- ⁸¹ Agrawal, A., K., Bhalla, R., Advances in the production of poly(lactic acid) fibers-a review. J. Macromol. Sci., 2003, vol. 43, pàg. 479.
- ⁸² Lim, L. – T., Auras, R., Rubino, M., Progress in Polymer Science, 2008, vol. 33, pàg. 820.
- ⁸³ Schmack, G., Tandler, B., Vogel, R., Beyreuther, R., Jacobsen, S., Fritz, H-G., Biodegradable fibers of poly(L-lactide) produced by high-speed melt spinning and spin drawing. J. Appl. Polym. Sci., 1999, vol. 73, pàg. 2785.
- ⁸⁴ Kohler, W., H., Shrikhande, P., McHugh, Aj., Modeling melt spinning of PLA fibers. J. Macromol. Sci. B., 2005, vol. 44, pàg. 185.
- ⁸⁵ Shin, D., M., Lee, J., S., Jung, H., W., Hyun, J., C., High-speed fiber spinning process with spinline flow-induced crystallization and neck-like deformation. Rheol. Acta., 2006, vol. 45, pàg. 575.
- ⁸⁶ Eling, B., Gogolewski, S., Pennings, A., J., Biodegradable materials of poly(L-lactic acid). 1. Melt-spun and solution-spun fibres. Polymer, 1982, vol. 23, pàg. 1587.
- ⁸⁷ Leenslag, J., W., Pennings, A., J., High-strength poly(L-lactide) fibres by a dry-spinning/hot-drawing process. Polymer, 1987, vol. 28, pàg. 1695.
- ⁸⁸ Penning, J., P., Dijkstra, H., Pennings, A., J., Preparation and properties of absorbable fibres from L-lactide copolymers. Polymer, 1993, vol. 34, pàg. 942.
- ⁸⁹ Postema, A., R., Luiten, A., H., Oostra, H., Pennings, A., J., High-strength poly(L-lactide) fibers by a dry-spinning/hot-drawing process. II. Influence of the extrusion speed and winding speed on the dry-spinning process. J., Appl., Polym., Sci., 1990, vol. 39, pàg. 1275.
- ⁹⁰ Postema, A., R., Luiten, A., H., Pennings, A., J., High-strength poly(L-lactide) fibers by a dry-spinning/hot-drawing process. I. Influence of the ambient temperature on dry-spinning process. J., Appl., Polym., Sci., 1990, vol. 39, pàg. 1265.
- ⁹¹ Kim, K., Yu, M., Zong, X., Chiu, J., Fang, D., Seo, Y., S., *et al.* Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(DL-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. Biomaterials, 2003, vol. 24, pàg. 4977.

-
- ⁹² Zong, X., Bien, H., Chung, C., Y., Yin, L., Kim, K., Fang, D., F., *et al.*, Electrospun non-woven membranes as scaffolds for heart tissue constructs. ACS Polym. Preprint, 2003, vol. 44, pàg. 96.
- ⁹³ Ko, F., K., Nanofiber technology-bridging the gap between nano and macro World. Antalya, Turkey: NATO- Advance Study Institute (ASI), Nanoengineered Nanofibrous Materials, 2003, September, pàg. 1.
- ⁹⁴ Huang, Z-M., Zhang, Y-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Compo. Sci. Technol., 2003, vol. 63. pàg. 2223.
- ⁹⁵ Chu, B., Hsiao, B., S., Fang, D., Apparatus and methods for electrospinning polymeric fibers and membranes. U.S. Patent (2004) 6,713,011
- ⁹⁶ Gogins, M., A., Weik, T., M., Air filter assembly for filtering an air stream to remove particulate matter entrained in the stream. U.S. Patent (2004) 6,716,274.
- ⁹⁷ Lee, W., S., Jo, S., M., Go, S., G., Chun, S., W., Apparatus of polymer web by electrospinning process. U.S. Patent (2003) 6,616,435.
- ⁹⁸ Li, D., Xia, Y., Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? Adv. Mater., 2004, vol. 16, pàg. 1151.
- ⁹⁹ Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W-E., Lim, T-C., Ma, Z., An introduction to electrospinnig and nanofibers. World Scientific, 2005.
- ¹⁰⁰ Ogata, N., Yamaguchi, S., Shimada, N., Lu, G., Iwata, T., Nekane, K., *et al.*, Poly(lactide) nanofibers produced by a melt-electrospinning system with a laser meeting device. J. Appl. Polym. Sci., 2007, vol. 104, pàg. 1640.
- ¹⁰¹ Janzen, J., Dorgan, J., R., Knauss, D., M., Hait, S., B., Limoges, B., R., Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. Macromolecules, 2003.
- ¹⁰² Schindler, A., Hibionada, Y., M., Pitt, C., G., Aliphatic polyesters. III. Molecular weight and molecular weight distribution in alcohol-initiated polymerizations of α -caprolactone. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1982, vol. 20, pàg. 319.
- ¹⁰³ Dorgan, J., R., Williams, J., S., Lewis, D., N., Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. J. Rheol., 1999, vol. 43, pàg. 1141.
- ¹⁰⁴ Drumright, R., Barker, H., Beaudoin, D., Berler, N., Broomall, C., Leibig, C., Hartmann, M., Henton, D., McCarthy, K., Olson, M., Randall, J., Syverud, K., Rheology modification of poly(lactic acid), ACS Regional Conference, Grand Rapids, MI, 2001.
- ¹⁰⁵ Drumright, R., E., Hartmann, M., Wolf, R., Copolymers of monocyclic esters and carbonates and methods for making same. Int. Appl., WO 02/100921A1, Dec. 19, 2002.
- ¹⁰⁶ Gruber, P., R., Kolstad, J., J., Ryan, C., M., Hall, E., S., Eichen-Conn, R., S., Paper having a melt-stable lactide polymer coating and process for manufacture, U.S. Patent (1995) 5,338,822.
- ¹⁰⁷ Ingeo fiber, Technical Bulletin 271104 (www.ingeofibers.com), 14 septiembre 2007.
- ¹⁰⁸ Gacén, I., Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.

-
- ¹⁰⁹ Gacén J., "Fibras Textiles. Propiedades y descripción", Ed. E.T.S.I.I.T., 1989.
- ¹¹⁰ Ingeo fiber, Technical Bulletin 150904, 14 septiembre 2007.
- ¹¹¹ Hearle, J. W. S., The setting of fibres and fabrics, ed. Hearle and Miles, 1971, p. 5.
- ¹¹² Dyeing & finishing woven fabrics of Ingeo fiber, Technical Bulletin 261104, (www.ingefibers.com), 14 septiembre 2007.
- ¹¹³ Bohlmann G. M., Environmental Progress, 23 (2004), p. 342.
- ¹¹⁴ Fullana, P., Puig, R., "Análisis del ciclo de vida", Ed. Rubes, 1997.
- ¹¹⁵ Warner, S. B., "Fiber Science", Prentice Hall, London, 1995, p. 53.
- ¹¹⁶ Auras, R., Harte, B., Selke, S., Macromolecular Bioscience, 2004, vol 4, p. 835.
- ¹¹⁷ Thakur, K.M., Kean, R.T., Hall, E.S., Doscotch, M.A., Munson, E.J., A quantitative method for determination of lactide composition in poly(lactide) using ¹H NMR, *Analytical Chemistry*, 1997. Vol. 69, p. 4303,
- ¹¹⁸ Witzke, D. R., Tesis, Michigan State University, East Lansing, 1997.
- ¹¹⁹ Urayama, H., Moon, S., I., Kimura, Y., Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, vol. 288, pàg. 137.
- ¹²⁰ Tsuji, H., Okino, R., Daimon, H., Fujie, K., Water vapor permeability of poly(lactide)s: effects of molecular characteristics and crystallinity., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, vol. 99, pàg. 2245.
- ¹²¹ Sarasua, J., R., Arraiza, A., L., Balerdi, P., Maiza, I., Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, vol. 45, pàg. 745.
- ¹²² Bigg, D., M., Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. *Annu. Techn. Conf.-Soc. Plastics Eng.*, 1996, pàg. 2028.
- ¹²³ Tsuji, H., Ikada, Y., Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, vol. 197, pàg. 3483.
- ¹²⁴ Hutchinson, M., Dorgan, J., Knauss, D., Hait, S., Optical properties of polylactides. *J. Polym. Environ.*, 2006, vol. 14, pàg. 119.
- ¹²⁵ Pyda, M., Bopp, R., C., Wunderlich, B., Heat capacity of poly(lactic acid). *J. Chem. Thermodynam.*, 2004, vol. 36, pàg. 731
- ¹²⁶ Hoogsten W.; Postema, A.R.; Pennings, A.J.; Brinke, G. *Macromolecules* 1990, vol. 23, p.634-642
- ¹²⁷ De Santis, P., Kovacs, A., *Biopolymers*, 1968, vol. 6, p. 299.
- ¹²⁸ Gestí, S., Estudio estructural de poliésteres derivados de 1,4-butandiol o 1,6-hezanodiol y ácidos dicarboxílicos alifáticos, PFC, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- ¹²⁹ Kobayashi, J., Asahi, T., Ichiki, M., Oikawa, A., Suzuki, H., Watanabe, T., Fukada, E., Shikinami, Y., *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, p. 2957.
- ¹³⁰ Sasaki, S., Asakura, T., *Macromolecules*, 2003, vol. 36, p. 8385.
- ¹³¹ Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B., *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 8909-8919.
- ¹³² Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Ion, S.H., *Macromolecules*, 1987, vol.20, p. 904.

-
- ¹³³ Okihara, T.; Tsuji, M.; Kawagushi, A.; Katayama, K.I.; Tsuji, H.; Hyon, S.H.; Ikada, Y. J. *Macromol. Sci. Phys. B* 1991, vol. 30, p. 119.
- ¹³⁴ Brizzolara, D.; Cantow, H.J.; Diedrichs, K.; Keller, E.; Domb, A.J. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, p.191-196.
- ¹³⁵ Gacén J., "Aspectos de las fibras químicas. 3ª edición ampliada", p. 45.
- ¹³⁶ Barham, J., *Polymer Science, Polym-Lttrs*, 1975, vol. 13, p. 197.
- ¹³⁷ Prevorsek y al., *J. Macromolecular Science-Phys*, 1973, vol. B8, p. 127.
- ¹³⁸ Prevorsek y al., *J. Macromolecular Science-Phys*, 1974, vol. B9, p. 733.
- ¹³⁹ Peterlin, J. *Macromolecular Science-Phys*, 1971, vol. 4, p. 485.
- ¹⁴⁰ Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Janzen, J., Garret, J., Runt, J., Lin, J. S., *J. of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 86, p. 2828.
- ¹⁴¹ Auras, R., Harte, B., Selke, S., Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, pàg. 1790.
- ¹⁴² Auras, R., A., Singh, S., P., Singh, J., J., Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packag. Technol. Sci.*, 2005, vol. 18, pàg. 243.
- ¹⁴³ Lehermeier, H., Dorgan, J., Way, J., D., Gas permeation properties of poly(lactic acid), *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 18, pàg. 207.
- ¹⁴⁴ Palade L. I., Lehermeier H. J., Dorgan J. R., *Macromolecules*, 2001, vol. 34, p. 1384.
- ¹⁴⁵ Dorgan, J., R., Lehermeier, H., Mang, M., Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s. *J. Polym. Environ.*, 2000, vol. 8, pàg. 1.
- ¹⁴⁶ Lunt, J., Proceedings and Abstracts of Posters, International Conference "Fibers and Textiles for the Future", Tampere University of Technology, Tampere, 2001.
- ¹⁴⁷ Livshits, V., S., *Chemical Encyclopedia [in Russian]*, vol. 2, Izd. BSE, Moscow, 1974, pàg. 874.
- ¹⁴⁸ Khomyakov, A., K., *Chemical Encyclopedia [in Russian]*, vol. 3, Izd. BRE, Moscow, 1992, pàg. 1240.
- ¹⁴⁹ Suesat, J., Investigation of the Influence of Fibre Morphology on the Dyeing and Fastness Properties of Poly(Lactic Acid), PhD. Tesis, UMIST, Manchester, UK, 2004.
- ¹⁵⁰ Dorgan, J., R., Cansen, J., Clayton, M., P., Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *J. Rheol.*, 2005, vol. 49, pàg. 607.
- ¹⁵¹ McNeill, I., C., Leiper, H., A., *Polymer Degradation and Stability*, 1985, vol. 11 (4), pàg. 309.
- ¹⁵² Kulagina, T., G., Lebedev, B., V., Kiparisova, Y., G., Lyudvig, Y., B., Barskaya, I., G., *Polymer Science USSR*, 1982, vol. 24 (7), pàg. 1702.
- ¹⁵³ Fischer, E., W., Sterzel, H., J., Wegner, G., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1973, vol. 251, pàg. 980.
- ¹⁵⁴ Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 2008, vol. 73, p. 429.

-
- ¹⁵⁵ Tsuji, H., Echizen, Y., Nishimura, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 1128.
- ¹⁵⁶ Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 2008, vol. 26, p. 246.
- ¹⁵⁷ Helbling, C., Abanilla, M., Lee, L., Karbhari, V.M. Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in civil infrastructure. *Compos Part A-Appl Sci*, 2006, vol. 37, p. 1102.
- ¹⁵⁸ Ipekoglu, B., Böke, H., Cizer, O. Assessment of material use in relation to climate in historical buildings. *Build Environ*, 2007, vol. 42, p. 970.
- ¹⁵⁹ Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Petersen, H. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 1556.
- ¹⁶⁰ Briassoulis, D. Mechanical design requirements for low tunnel biodegradable and conventional films. *Biosyst Eng*, 2004, vol. 87, p. 209.
- ¹⁶¹ Briassoulis, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 1256.
- ¹⁶² Briassoulis, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. *Polym Degrad Stab*, 2007, vol. 92, p. 1115.
- ¹⁶³ Duval, C. *Matériaux dégradables in matières plastiques et environnement. Recyclage. Valorisation. Biodégradabilité. Écoconception*. Paris. Dunod, 2004.
- ¹⁶⁴ Briassoulis, D. The effects of tensile stress and the agrochemicals Vapam on the ageing of low density polyethylene (LDPE) agricultural films. Part I. Mechanical behaviour. *Polym Degrad Stab*, 2005, vol. 86, p. 489.
- ¹⁶⁵ Kounty, M., Lemaire, J., Delort, A.-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, 2006, vol. 64, p. 1243.
- ¹⁶⁶ Wiles, D.M., Scott, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 1581.
- ¹⁶⁷ Weiland, M., Daro, D., David, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polym Degrad Stab*, 1995, vol. 48, p. 275.
- ¹⁶⁸ Schyichuk, A.V., Stavychna, D.Y., White, J.R. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab*, 2001, vol. 72, p. 279.
- ¹⁶⁹ Nakamura, H., Nakamura, T., Noguchi, Imagawa K. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 9, p. 740.
- ¹⁷⁰ Plastivida (Argentina). Degradación de los materiales plásticos. Boletín técnico informativo N° 21, 2007.
- ¹⁷¹ Ikada, E. Photo- and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters. *J Photopolym Sci Technol*, 1997, vol. 10, p. 265.

-
- ¹⁷² Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E.-S.A., Ali, A.M., Rabie, A.M. Synergistic effect of combining UV–sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *J Photochem Photobiol A*, 2004, vol. 163, p. 547.
- ¹⁷³ Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 2819.
- ¹⁷⁴ Ojumu, T.V., Yu, J., Solomon, B.O. Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *Afr J Biotechnol*, 2004, vol. 3, p. 18.
- ¹⁷⁵ Wyart, D., 2007. Les polymères biodégradables. Techniques de l'ingénieur. Disponible en: www.techniques-ingenieur.fr. 15 julio 2010.
- ¹⁷⁶ Iovino, R., Zullo, R., Rao, M.A., Cassar, L., Gianfreda, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polym Degrad Stab*, 2008, vol. 93, p. 147.
- ¹⁷⁷ El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Muller, G., Henning, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(ϵ -hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polym Test*, 2002, vol. 21, p. 665.
- ¹⁷⁸ Zhao, L., Gan, Z. Effect of copolymerized butylene terephthalate chains on polymorphism and enzymatic degradation of poly(butylene adipate). *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 2429.
- ¹⁷⁹ Gan, Z., Kuwabara, K., Abe, H., Iwata, T., Doi, Y. The role of polymorphic crystal structure and morphology in enzymatic degradation of melt-crystallized poly(butylene adipate) films. *Polym Degrad Stab*, 2005, vol. 87, p. 191.
- ¹⁸⁰ Muller, R.J., Witt, U., Rantze, E., Deckwer, W.D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polym Degrad Stab*, 1998, vol. 59, p. 203.
- ¹⁸¹ Tsuji, H., Ikada, Y. Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution. *Polym Degrad Stab*, 2000, vol. 67, p. 179.
- ¹⁸² Yi, H., Zhiyong, Q., Hailian, Z., Xiaobo, L. Alkaline degradation behavior of polyesteramide fibers: surface erosion. *Colloid Polym Sci*, 2004, vol. 282, p. 972.
- ¹⁸³ Le Digabel, F., Averous, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr Polym*, 2006, vol. 66, p. 537.
- ¹⁸⁴ Yew, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., Ishiaku, U.S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 90, p. 488.
- ¹⁸⁵ Hiltunen, K., Seppälä, J.V., Itävaara, M., Härkönen, M. The biodegradation of lactic acid-based poly (ester-urethanes). *J Environ Polym Degrad*, 1997, vol. 5, p. 167.
- ¹⁸⁶ Nakayama, A., Kawasaki, N., Arvanitoyannis, I., Aiba, S., Yamamoto, N. Synthesis and biodegradation of poly(γ -butyrolactone-co-L-lactide). *J Environ Polym Degrad*, 1996, vol.4, p. 205.
- ¹⁸⁷ Jung, J.H., Ree, M., Kim, H. Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters. *Catal Today*, 2006, vol. 115, p. 283.

-
- ¹⁸⁸ Jong, S.J., Arias, E.R., Rijkers, D.T.S., Van Nostrum, C.F., Kettenes-Van Den Bosch, J.J., Hennink, W.E.,. New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*, 2001, vol. 42, p. 2795.
- ¹⁸⁹ Snook, J. B., Thesis, Michigan State University, 1994, p. 130.
- ¹⁹⁰ Zhang, X., Wyss, U. P., Pichona, D., Goosen, M. F. A., J. Bioact. Comp. Polym., 1994, vol. 9, p. 80.
- ¹⁹¹ Ikada, Y., Tsuji, H., *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, vol. 21, p. 117.
- ¹⁹² Cha, Y., Pitt, C. G., *Biomaterials*, 1990, vol. 11, p. 108.
- ¹⁹³ Hartmann, M. H., Whiteman, N., "TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference", Chicago, United States, 2000, p. 467.

2. CARACTERIZACIÓN

Cuando una fibra termoplástica se somete a tratamientos térmicos y/o hidrotérmicos propios de su fabricación y de su procesado en la industria textil, experimenta cambios significativos en su estructura fina o microestructura. Estas modificaciones se manifiestan en variaciones de su cristalinidad y/o de su orientación, siendo estos parámetros los más importantes de la estructura fina global de las fibras. Las irregularidades de la estructura fina en una fibra se traducen en los comportamientos mecánicos irregulares o en diferencias de comportamiento tintóreo, por lo que es de gran interés estudiar el efecto de los tratamientos térmicos durante su procesado.

2.1 Técnicas físico-químicas

2.1.1 Tiempo crítico de disolución

Se entiende como tiempo crítico de disolución el que transcurre desde que una anilla de hilo, sujeta a un soporte adecuado, entra en contacto con una disolución hasta que una pesa que pende de la anilla toca la base del tubo que contiene el soporte-anilla, después de haberse separado de esta por rotura producida con motivo del desmoronamiento previo de la estructura y este por debilitamiento de las fuerzas de cohesión¹.

La relación entre el TCD y la estructura fina o supramolecular de las fibras se basa en su proceso de disolución. La difusión de la mezcla disolvente en la fibra conduce al debilitamiento o rotura de las fuerzas intermoleculares que mantienen la estructura, de modo que las moléculas se presentan casi libres y dispersas en la mezcla disolvente^{2,3}. La energía de activación corresponde a la energía necesaria para que el disolvente ocasione la suficiente disminución de la cohesión intermolecular, de modo que el filamento no resista la tensión que la pesa produce durante el ensayo.

Además, en el proceso de desmoronamiento de la fibra intervienen factores muy complejos y por este motivo, la energía de activación que puede ser calculada es considerada como “aparente”. Este parámetro es de gran utilidad para comparar sustratos, ya que su extremada sensibilidad permite determinar indirectamente la intensidad de los tratamientos térmicos aplicados a un determinado sustrato.

2.1.1.1 Introducción

En el caso de las fibras de poliéster, el TCD ha pasado a ser un parámetro clásico de su microestructura por su gran sensibilidad para detectar variaciones en los tratamientos térmicos aplicados a esta fibra. Schwertaseck⁴ fue el primero en destacar la utilidad de este ensayo para evaluar el grado o intensidad de termofijado de fibras sintéticas. Desde entonces, son muchos los investigadores que han utilizado este método para estudiar la modificación de la estructura fina de las fibras ocasionada por diferentes causas.

Estudios sobre la estructura fina de las fibras de poliéster revelaron que su disolución se inicia selectivamente en las regiones amorfas o poco ordenadas^{3, 5, 6}. Por lo tanto, la velocidad de difusión de las moléculas de disolvente en el interior de la fibra depende de la proporción de material no cristalino, y en consecuencia también de la cristalinidad. El valor del TCD puede considerarse como una medida de la cohesión intermacromolecular global de la fibra⁷. Cuanto mayor es ésta, más alto es el valor del TCD. También ofrece una medida de la cristalinidad y del tamaño y perfección de los cristalitos^{8, 9, 10, 11}. Gulrajani¹² consideró que era también sensible a la orientación de las regiones amorfas y cristalinas. De hecho, Rao y Dweltz¹³ han afirmado que la penetración de las moléculas de fenol en la fibra de PET no viene dada por la orientación molecular o por la cristalinidad por separado, sino que aparece como una función compleja de ambas.

Gacén ha comparado el fenómeno de desmoronamiento de la estructura fina de la fibra con el que tiene lugar en la distorsión de un hilado, ya que en este caso, al disminuir o casi desaparecer las fuerzas de rozamiento, el hilo pierde toda su resistencia.

Gacén y Canal optimizaron este ensayo con el fin de poder caracterizar o conocer la historia térmica de sustratos comerciales de poliéster¹⁴. También fue aplicado por Best¹⁵ como técnica muy útil y conveniente para el análisis de defectos en tejidos y para el control de la uniformidad de los hilos texturados. Según este autor, en el caso del análisis de defectos, el conocimiento del TCD ofrece una información valiosa y significativa, si bien conviene complementarla con la procedente de otros ensayos.

El ensayo del TCD es sensible, preciso, breve, sencillo y económico. Requiere poca materia y puede realizarse sobre sustratos teñidos. Se considera que debe aplicarse necesariamente sobre hilo y los mejores resultados se obtienen sobre hilo continuo.

2.1.1.2 Influencia de las variables del ensayo del TCD

- **Longitud y tensión de la anilla**

Galil⁸ estudió las variables tensión, longitud de la anilla y relación fenol/tetracloroetano. Trabajando con una relación 1/3 (Ph/TCE) bajo tensión de 0,5 a 8 g, observó que no se producían cambios y tomó 1 g como peso estándar. También apreció que, bajo las mismas condiciones, un incremento de 1,25 a 2,5 pulgadas no cambiaba el valor del TCD y tomó 10 cm como longitud de la anilla para este ensayo. También Gulrajani¹² ha estudiado la influencia de la tensión que actúa sobre el hilo durante el ensayo.

- **Concentración y temperatura**

La mayor parte de las publicaciones encontradas se refieren a la medida del TCD de fibras de poliéster a una determinada temperatura y al fenol o a la mezcla fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) como disolvente/no disolvente. Las condiciones utilizadas habitualmente en el TCD son una solución de fenol a 60°C. Pero siempre se debe tener en cuenta que el historial térmico del sustrato puede requerir un cambio de estas condiciones, aumentando o disminuyendo la temperatura, o bien recurriendo a mezclas disolvente/no disolvente, de cuya composición puede depender que su capacidad solubilizante sea inferior o superior a la del fenol 100%^{16, 17}.

En cuanto a la relación Ph/TCE y la temperatura, Galil indicó en el mismo trabajo que con fibras que no han experimentado ningún tratamiento térmico adicional debe utilizarse una mezcla 25/75 (Ph/TCE) a 25°C y que las que han experimentado tratamientos térmicos se deben ensayar a 60°C con una disolución de fenol 100%.

Gacén y Canal¹⁸ propusieron una mezcla de 10/90 (Ph/TCE) a 50°C para los hilos no tratados térmicamente por su mayor capacidad de diferenciación de la estructura fina que el fenol 100%. También observaron que cuanto menor era la temperatura del ensayo más se acusaban las diferencias del TCD entre las diferentes muestras, por lo que los ensayos a temperaturas bajas pueden considerarse muy recomendables cuando se trata de distinguir entre muestras similares. También detectaron que variando las condiciones del ensayo (temperatura o la composición de la mezcla disolvente/no disolvente o ambas a la vez) se pueden aumentar las diferencias del TCD entre muestras objeto de comparación.

El ensayo del TCD ha sido mucho menos aplicado en la caracterización de la estructura fina de las fibras acrílicas. Ello se debe a que las fibras acrílicas casi siempre se presentan en forma de hilados (fibra discontinua). Sin embargo, Gacén y Canal desarrollaron un ensayo de medida del TCD de fibras acrílicas utilizando una mezcla dimetilsulfóxido/dimetilacetamida (15/85 en peso) a temperaturas entre 35 y 60°C¹⁹. Estos autores aplicaron esta técnica a sustratos con diferentes grados de relajación, a sustratos retráctil (encogibles) y a sustratos relax (no encogibles), así como a sustratos HB voluminizados en diferentes condiciones. También la aplicaron para detectar diferencias de estructura fina en barrados de tintura y en tinturas irregulares²⁰.

Uno de los primeros estudios sobre el TCD en hilos continuos de poliamida fue publicado por Schwetassek⁴.

Gupta²¹ ha utilizado una mezcla de 25/75 (fenol/?) para el ensayo de TCD a temperatura ambiente, sin mencionar cual es el otro componente de la mezcla ni precisar la temperatura del ensayo. Una productora de fibras ha estudiado el TCD de la poliamida 6 sometida a diferentes tratamientos térmicos utilizando una mezcla ortodichlorobenceno/m-cresol (85/15, peso/peso) a 60°C²².

Gacén y Cayuela²³ emplearon también una mezcla 75/25 (fenol/ dimetilformamida) para hilos de poliamida 6 y una mezcla 80/20 para los hilos de poliamida 6.6 a temperaturas entre 30 y 50°C.

Recientemente, Gacén, Cayuela y Tzvetkova²⁴ utilizaron la mezcla disolvente/no disolvente fenol/2-propanol de composición 60/40 (w/w) es adecuada para la determinación del TCD de hilos continuos de poliamida 6 a diferentes temperaturas.

- **Energías globales aparentes de activación**

Gacén y Canal²⁵ hallaron una muy buena correlación lineal entre el logaritmo neperiano del inverso del TCD y el inverso de la temperatura del ensayo expresada en grados Kelvin. A partir de la pendiente de la recta que relaciona las variables indicadas, calcularon la energía global de activación aparente del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD.

El desarrollo de la ecuación de Arrhenius:

Ecuación 1 y 2

$$K = A \times \ell^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{y} \quad \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

indica que, conociendo las constantes de velocidad de una reacción o de un proceso a diferentes temperaturas, es posible conocer la energía de activación correspondiente a partir de la pendiente de la recta $(\ln K)/(1/T)$.

El desconocimiento del valor absoluto de las constantes de velocidad correspondientes al desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar durante el ensayo del TCD no impide el cálculo del valor de la pendiente de la recta indicada.

Durante el ensayo del TCD se produce un desmoronamiento de la estructura de la fibra que va avanzando hasta que llega un momento en el que la cohesión intermacromolecular ya no es suficiente para soportar el peso que pende del hilo. Como es sabido, el TCD corresponde al tiempo transcurrido entre el inicio del ensayo y la caída del peso. Considerando independientes de la temperatura los estados inicial y final (cohesiones intermacromoleculares globales de la materia al iniciar y finalizar el ensayo), la velocidad media a la que va disminuyendo la cohesión intermacromolecular a una temperatura determinada puede expresarse del siguiente modo:

$$\frac{\Delta C}{t}$$

donde:

ΔC es la variación de la cohesión intermolecular entre el estado inicial y final,

t es el TCD a la temperatura de realización del ensayo.

La pendiente de la recta que relaciona el logaritmo de la velocidad de reacción con el inverso de la temperatura puede calcularse del modo siguiente:

Ecuación 3

$$\text{tg } \alpha = \frac{\ln \frac{\Delta C_2}{t_2} - \ln \frac{\Delta C_1}{t_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

donde:

$\Delta C_1 = \Delta C_2$ según la hipótesis de trabajo expuesta,

t_1 y t_2 son los TCD a las temperaturas T_1 y T_2 , expresadas en grados Kelvin.

y como:

Ecuación 4

$$\text{tg } \alpha = - \frac{E_a}{R}$$

se tiene que:

Ecuación 5

$$E_a = - R \cdot \text{tg } \alpha$$

lo cual muestra que la medida del TCD a diversas temperaturas permite calcular la energía global aparente de activación del proceso, correspondiente en este caso al sistema de fibra de poliéster/ mezcla de disolvente de una composición determinada.

Estas energías de activación se deben considerar en sentido termodinámico estricto como “aparentes”, puesto que no se determinan a partir de las constantes de velocidad y los procesos que tienen lugar en el desmoronamiento de la estructura de la fibra son complejos y diversos. Sin embargo, este parámetro aporta bases de comparación respecto a un sistema general de referencia.

El parámetro de la energía de activación es poco sensible a las variaciones que razonablemente se pueden presentar en los tratamientos térmicos de ámbito industrial. Sí lo es en cambio a las variaciones que presenta un mismo sustrato al ser sometido a tratamientos térmicos radicalmente diferentes. Con ello se desea indicar que sustratos con un historial térmico muy diferente presentarán diferencias en los valores del TCD y también en los valores de la energía de activación aparente (pendiente de las rectas). Por su parte, cuando se trata de sustratos tratados térmicamente en condiciones vecinas, los TCD pueden ser apreciable o notablemente diferentes pero las pendientes de las rectas pueden ser muy similares, situándose éstas más o menos desplazadas entre sí en la dirección del eje de abscisas.

2.1.1.3 Influencia de las variables del proceso de fabricación del poliéster en el TCD

- **Tratamientos químicos**

Es conocido que los tratamientos con determinados productos químicos (agentes hinchantes, disolventes orgánicos) pueden ocasionar modificaciones en la estructura de las fibras de poliéster, las modificaciones difieren significativamente de aquellas producidas por tratamientos puramente térmicos.

La influencia de ciertos tratamientos químicos en la estructura del poliéster fue estudiada por Lipp Symonowicz²⁶. La influencia de los tratamientos en la energía de cohesión molecular (TCD) depende del tipo de tratamiento químico. La autora procedió a tratamientos con alcohol bencílico y con sosa cáustica en diferentes condiciones. Maillo, Gacén y Naik²⁷ caracterizaron un tejido de poliéster no termofijado y el mismo tejido termofijado sometidos a tratamientos de caustificación con sosa cáustica a 100°C durante 30 y 60 minutos. Los resultados obtenidos mostraron que el TCD aumentaba con el tiempo de caustificado en los sustratos no termofijados, con la particularidad de que sus valores eran mucho más elevados que los correspondientes a los mismos tratamientos en ausencia de sosa cáustica. Cuando el tratamiento de caustificado se aplicaba al tejido termofijado (según es habitual en la industria) se producía una disminución del TCD. Teniendo en cuenta que cuanto mayor es la

cristalinidad o la orientación, mayor es el TCD, se podría deducir que el tratamiento de caustificado ocasionaba una disminución de la orientación y/o cristalinidad.

- **Hilatura y estirado**

Gacén, Maílo y Lis²⁸ estudiaron las diferencias de estructura fina entre el poliéster convencional (C) y el fabricado por hilatura-estirado (SDY). Determinaron el TCD en fenol 100% de los dos sustratos a diferentes temperaturas y apreciaron que el hilo SDY presentaba un TCD aproximadamente la mitad del que correspondía al hilo convencional. Ello coincidió con la menor cristalinidad del hilo SDY con respecto a la del hilo convencional.

Las condiciones de fabricación del hilo de poliéster influyen también en los valores del TCD. Gacén, Cayuela, Manich y Gacén jr.²⁹ estudiaron las diferencias existentes entre hilos procedentes de una misma productora, obtenidas según diferentes procesos: hilatura-estirado, hilo POY posteriormente estirado, hilo LOY procesado convencionalmente, e hilo POY estirado convencionalmente. El sustrato más cristalino (hilo POY posteriormente estirado) era el que lógicamente presentaba el mayor valor del TCD a diferentes temperaturas, y el menos cristalino (hilo POY estirado convencionalmente) era el de menor TCD. Observaron que los coeficientes de variación de los valores del TCD eran anormalmente altos en todos los sustratos menos en el obtenido por el proceso hilatura-estirado. Ello puso de manifiesto irregularidades de estructura fina a lo largo del mismo hilo continuo que no se observaban cuando los sustratos se caracterizaban mediante solubilidad diferencial y sorción de yodo, ya que al ser el peso de la probeta mucho mayor, se podían compensar las diferencias detectadas en el ensayo del TCD.

Diéval et al.³⁰ han estudiado las diferencias de estructura fina entre una microfibrilla obtenida mediante super-estirado y dos fibras convencionales, una de ellas de sección transversal trilobal y la otra circular. A estos sustratos se les aplicó un tratamiento en agua a 80, 100, 110, 120 y 135°C durante 30 minutos. Determinaron los valores de TCD a diferentes temperaturas y calcularon las energías de activación. El PES microfibrilla presentaba una energía de activación menor que las fibras convencionales a cualquier temperatura de termofijado, lo que significa que es menor la barrera de energía necesaria para desmoronar su estructura. De ello se deriva también que su estructura es más accesible a las moléculas de fenol que la del resto de los sustratos. Por su parte, la fibra de título convencional de sección transversal circular, presentaba un cambio muy brusco en su energía de activación a la temperatura de 105°C.

- **Termofijado**

Lipp-Symonowicz²⁶ estudió los cambios estructurales que se producían en las fibras de poliéster cuando eran sometidas a tratamientos térmicos en diferentes medios. Determinó, entre otros parámetros, el TCD o, según ella, energía de cohesión molecular, de las fibras tras ser tratadas térmicamente en agua, aire seco, aire húmedo y vapor sobrecalentado, a diferentes temperaturas y tiempos. Observó que el valor del TCD aumentaba en las fibras tratadas en todos los medios si se comparaba con el de las no tratadas. De los resultados obtenidos, esta autora deduce que la temperatura y duración del tratamiento tienen una gran influencia, no así el tipo de medio circundante. En las fibras tratadas en aire a temperaturas más elevadas, pequeños cambios en la cristalinidad daban lugar a variaciones muy grandes en los valores del TCD. Ello podría ser atribuido a una redistribución de la estructura que ocasionaría un aumento de la cohesión molecular global.

Gacén, Mailló y Cayuela³¹ estudiaron el TCD en fenol 100% de hilos poliéster POY/texturado de un tejido de punto termofijado a diferentes temperaturas (170, 190, 200, 210 °C), tiempos (20, 30, 40, 60 s) y tensiones relacionadas con el ancho final del tejido (140, 164, 188 cm). Observaron que tanto la temperatura como el tiempo de termofijado influían mucho en el valor del TCD. Cualquiera que fuera la temperatura del ensayo, el valor de TCD del sustrato nominalmente termofijado a 210°C era unas cinco veces mayor que el del que lo había sido a 170°C. También se apreció que el valor del TCD aumentaba bruscamente entre 20 y 30 s de termofijado y más lentamente a partir de este tiempo. También apreciaron una excelente correlación lineal entre el logaritmo del TCD y la temperatura efectiva, cualquiera que fuera la temperatura y el tiempo de termofijado. La variable tensión no influía en el TCD de los sustratos estudiados.

Bendak, Kantouch y Nasr³² estudiaron la evolución de la estructura fina durante el termofijado de fibras de poliéster. Uno de los tratamientos térmicos se llevó a cabo con aire caliente a varias temperaturas (60-220°C) e intervalos de tiempo entre 10 y 60 minutos, con y sin tensión. Otro tratamiento se realizó en baño de aceite de silicona en las mismas condiciones que el anterior. La estructura fina de los sustratos resultantes fue evaluada a través del TCD y de medidas de la cristalinidad. Los valores de TCD aumentaban a medida que lo hacía el tiempo de tratamiento térmico. En el caso de las muestras termofijadas hasta 160°C, los cambios que se producían eran muy pequeños cuando los tiempos de tratamiento excedían los 30 minutos. En los sustratos termofijados a entre 180 y 200°C se presentaban variaciones superiores. El TCD correspondiente a la muestra termofijada en aire a 200°C durante 90 min era muy elevado, mientras que la misma muestra termofijada en baño de silicona presentaba valores de TCD y de la cristalinidad mucho menores. Según los autores, ello es debido a que el baño de silicona puede modificar tanto las regiones cristalinas como las

amorphas, aumentando el desorden de la estructura fina y disminuyendo por tanto el TCD. En cuanto a la diferencia entre el termofijado con y sin tensión, los sustratos tratados térmicamente con tensión presentaban valores del TCD y de la cristalinidad inferiores.

- **Tintura**

Gulrajani et al.³³ estudiaron la influencia de los colorantes en la modificación de la estructura fina de las fibras del poliéster producida por el tratamiento de tintura. Los sustratos estudiados fueron hilo continuo de poliéster teñido durante 2h a 125°C y durante 30 min a 170°C con dos colorantes dispersos de diferente estructura. También estudiaron el efecto que producía el termofijado a 200°C durante 5 min sin tensión. Determinaron el TCD de los sustratos tratados a diferentes condiciones en fenol 100%. El ensayo se llevó a cabo a 60°C cuando se trataba de los sustratos no termofijados teñidos a 125°C y a 70°C en el caso de los termofijados y teñidos a 170°C. Tanto la tintura a 125°C como la tintura a 170°C ocasionaban un aumento de los valores del TCD, siendo este aumento mayor en el sustrato teñido con el colorante de estructura lineal que en el teñido con el colorante antraquinónico. Cuando la tintura se realizaba sobre el sustrato termofijado a 200°C observaron que los sustratos termofijados-teñidos en ausencia y presencia de colorante presentaban un TCD menor que los sustratos termofijados no teñidos. Por su parte, la presencia de cualquiera de los dos colorantes en el baño no modificaba el valor de TCD del sustrato teñido en ciego.

2.1.2 Solubilidad diferencial

La solubilidad diferencial ³⁴ se define como el porcentaje de una fibra disuelto en una determinada mezcla disolvente/no disolvente tras permanecer en contacto con ella a una determinada temperatura durante un tiempo fijado. Para cada tipo de fibra, la temperatura del ensayo, la composición y la concentración de la mezcla disolvente/no-disolvente son diferentes y deben ser objeto de un estudio previo.

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 objetos de comparación, como consecuencia de las diferencias de comportamiento en un proceso textil (tintura) o al uso (estabilidad dimensional o de forma).

2.1.2.1 Antecedentes

Esta técnica es un método físico-químico de caracterización de la estructura fina de las fibras que se ha desarrollado y aplicado a las fibras de poliéster, a las fibras acrílicas y a las de poliamida 6 y 6.6.

Existen diversos estudios de solubilidad relacionados con la estructura fina de la fibra de poliéster. Uno de los primeros estudios en que se relacionó la estructura o la morfología de las fibras y su reactividad es el de Ravens³⁵ quien observó que el poliéster amorfo se hidrolizaba en medio ácido a una velocidad superior a la del poliéster no orientado y parcialmente cristalino, y éste a mayor velocidad que el mismo polímero orientado y parcialmente cristalino.

Otro estudio de Farrow, Ravens y Ward³⁶, centrado en la degradación de las fibras de poliéster por aminólisis al tratarlas con una solución de metilamina, así como en la relación entre la estructura fina y la reactividad del sustrato correspondiente, en el que los sustratos utilizados eran diferentes, sirvió para demostrar claramente la existencia de dicha relación.

Más tarde Gacén, Maillo y Baixauli³⁷ desarrollaron este método, mostrando la existencia de una relación entre la estructura fina de las fibras de poliéster y su solubilidad en disolventes o mezclas de disolventes convencionales. Una de estas anomalías consistía en que después de un tratamiento recomendado para eliminar el poliéster de una mezcla de poliéster con fibra celulósica, a efectos de conocer su composición cuantitativa, quedaba fibra de poliéster sin disolverse en la solución fenol/agua (85/15) utilizada para eliminar el componente de poliéster.

Otro comportamiento que indicó la existencia de dicha relación ha sido el de muestras de poliéster termofijados a altas temperaturas que, en mezclas de fenol/tetracloroetano utilizadas en la técnica de sorción de yodo, no se disolvían o lo hacían sólo parcialmente.

Estos comportamientos observaron que la solubilización de una parte más o menos importante de la fibra de poliéster podría estar relacionada con el historial térmico o termomecánico y, por lo tanto, con su microestructura. Estos tratamientos y su intensidad son los que determinan la estructura fina de la fibra.

Partiendo de esta hipótesis, estos autores³⁴ estudiaron la evolución de la solubilidad de las fibras de poliéster en mezclas de fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) en función de la composición de la mezcla y del tiempo y temperatura del tratamiento, a efectos de poner a punto un método de detección de diferencias de estructura fina entre sustratos objeto de comparación. Más tarde aplicaron el método a las fibras acrílicas recurriendo a mezclas de dimetilformamida/agua (DMF/H₂O)³⁸.

Estos autores descubrieron que el ensayo de solubilidad diferencial de 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).

2.1.2.2 Influencia de las variables de ensayo en la solubilidad diferencial

- **Tiempo**

Los mismos autores^{37, 38} observaron que, independientemente del nivel de solubilización de la fibra, que depende de la composición de la mezcla y de la temperatura del ensayo, la proporción de material solubilizado en las condiciones estudiadas se mantenía prácticamente constante entre 15 y 60 minutos. Con lo cual, fijaron el tiempo del ensayo de solubilidad diferencial en 30 minutos para las fibras de poliéster en mezclas de fenol-tetracloroetano.

- **Temperatura**

Examinando la influencia del cambio de la temperatura del ensayo, en el mismo trabajo Gacén, Maillo y Baixauli³⁸ observaron que la solubilidad de las fibras de poliéster en una mezcla (Ph/TCE) determinada aumenta con la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial. El aumento puede atribuirse a la penetración de la mezcla disolvente en regiones más compactas que son menos accesibles al disolvente a temperaturas inferiores³⁸.

Según Gacén, Maillo, Knott y Altenhofen³⁹ este fenómeno predomina sobre el que correspondería a un aumento de materia disuelta por causa de un posible fraccionamiento de pesos moleculares. Teniendo en cuenta que el poliéster es un polímero semicristalino, una fracción importante de la materia polimérica no podría ser extraída gradualmente en función de su tamaño molecular, sin que antes se hubiese adquirido un grado de libertad suficiente por desmoronamiento del componente cristalino de la arquitectura molecular.

Cayuela, Gacén y Gacén jr.^{40, 41} al aplicar el ensayo de solubilidad diferencial estudiaron las fracciones no disueltas de un poliéster y las del mismo sustrato tratado en un baño acuoso a 100°C durante 1h. Los autores concluyeron que para el poliéster no tratado térmicamente a medida que aumentaba la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial aumentaba también el peso molecular de las fracciones residuales y disueltas. En el caso del poliéster tratado térmicamente, el peso molecular de las fracciones no solubles y solubles permanecía constante al aumentar la temperatura del ensayo. Estas diferencias en el comportamiento de los dos sustratos

fue atribuido a que la estructura mucho más compacta del sustrato tratado térmicamente podría dificultar una separación selectiva de material de peso molecular creciente a medida que la fibra se disolvía gradualmente como consecuencia del aumento de la temperatura del ensayo de solubilidad diferencial.

- **Composición de la mezcla disolvente/no disolvente**

En el caso de fibras de poliéster la relación adecuada de la mezcla (Ph/TCE) depende en gran medida del historial térmico del sustrato objeto a estudio. Gacén, et al.⁴², observaron que para hilos paralelos no tratados térmicamente o para hilos texturados, una mezcla 5/95 (Ph/TCE) permite, a temperaturas cómodas, conseguir buenos niveles de solubilidad. En el caso de hilos texturados o texturados/fijados la concentración óptima es de 7,5/92,5, y para tejidos termofijados de 10/90 ó 15/85. Para sustratos tratados térmicamente con menor intensidad que los hilos paralelos (hilo continuo sometido al estirado post-hilatura pero no al fijado térmico posterior), parece adecuada una mezcla 3,7/96,3 para estudiar las variaciones que se pueden presentar en el estirado post-hilatura.

En estudios posteriores se ha realizado la solubilidad diferencial de poliéster en mezclas fenol/agua que han permitido detectar diferencias de estructura fina en sustratos de la misma procedencia para distinto uso final⁴³ y en sustratos termofijados a diferentes temperaturas.

También se desarrolló la solubilidad diferencial en mezclas dimetilformamida/agua para el estudio de fibras acrílicas con diferente porcentaje de relajación global impartido.

Gacén y col.⁴⁴ estudiaron también el ensayo de la solubilidad diferencial de fibras de poliamida 6 y 6.6 en mezclas fenol/isopropanol que permitieron detectar diferencias de estructura fina en sustratos que diferían en su procesado textil.

Al ser mucho más conocida por el grupo de investigación la respuesta de la mezcla fenol/isopropanol (Ph/2POH) ha sido ésta mezcla la que se ha utilizado en este proyecto para caracterizar la polilactida.

- **Parámetros globales**

Gacén, Maillo y Baixauli³⁷ propusieron un parámetro, **la temperatura de media solubilidad (T_{S2})**, que ofrece información sobre el comportamiento de sustratos más o menos semejantes, entendiendo por tales los que pueden caracterizarse con una mezcla Ph/TCE de la misma composición a una temperatura determinada. Según los autores, esta temperatura es aquella a la que teóricamente se disolvería el 50% del sustrato objeto de estudio. Este parámetro es especialmente útil para comparar sustratos que presentan líneas de solubilidad muy desplazadas entre sí utilizando la

misma mezcla Ph/TCE. Otros parámetros globales son **la temperatura teórica (T_s) a la que se presentaría un aumento brusco de la disolución de la fibra**, la cual se puede deducir por extrapolación de la línea de máxima pendiente hasta interceptar el eje de temperaturas, y **la temperatura teórica de solubilización total**. Esta última temperatura corresponde a la temperatura mínima a la que se disolvería totalmente la muestra en las condiciones del ensayo y se puede obtener por extrapolación hasta interceptar la línea de solubilidad 100%.

2.1.2.3 Variación de la solubilidad diferencial con los tratamientos térmicos

Otro factor importante sobre la optimización del ensayo de solubilidad diferencial es el historial térmico puesto que, a una temperatura determinada, la solubilidad disminuye al aumentar la intensidad del tratamiento, lo que se puede explicar como un cierre de la estructura de la fibra y una disminución de la capacidad de penetración del disolvente a una temperatura determinada. A ello puede contribuir también no sólo el aumento de cristalinidad global, sino también el mayor tamaño y perfección de los cristalitas del poliéster tratado térmicamente.

Por otra parte, Gacén y Mailló³⁷ comentan que a una concentración e intervalo de temperaturas adecuados, apreciaron que los sustratos que recibe la industria textil presentan un aumento moderado de la solubilidad con la temperatura del ensayo (1,7 unidades porcentuales por grado centígrado, aproximadamente) mientras que en los sustratos que han experimentado un tratamiento térmico adicional (texturado, termofijado) sucede que en un pequeño intervalo de temperaturas (del orden de 5-10°C), el sustrato pasa de ser casi insoluble a solubilizarse casi en su totalidad. Ello estaría de acuerdo con la formación de grandes agrupaciones espaciales sugeridas como resultado de la aplicación de tratamientos térmicos a las fibras estiradas, según indica la bibliografía⁴⁵. Los tratamientos de mayor intensidad térmica dan como resultado una estructura más cerrada que no permite una disolución gradual del sustrato.

Mediante la solubilidad diferencial se observó que los sustratos de poliamida 6 termofijados a diferentes temperaturas presentaban un comportamiento inusual (no esperado), muy diferente del observado en el poliéster termofijado a diferentes temperaturas. Excepto cuando el ensayo de solubilidad diferencial se realizaba a 40°C, las curvas de solubilidad diferencial en función de la temperatura de termofijado presentaban un máximo más o menos definido, lo que significa la presencia de un tramo en el que la solubilidad diferencial a una determinada temperatura aumenta a medida que aumenta la temperatura de termofijado, y la de otro tramo en el que sucede lo contrario. Cuanto mayor es la temperatura del ensayo o la concentración de fenol en la mezcla disolvente/no disolvente, a mayor temperatura de termofijado tiende

a presentarse el máximo de esta curva. Ello parece indicar que cuanto mayor es la temperatura del ensayo mayor es la influencia del posible agrietamiento de la estructura fina que produciría la operación de termofijado, en detrimento de un descenso de la solubilidad derivado de una mayor cristalinidad al aumentar la temperatura de termofijado ⁴⁴.

Las curvas de solubilidad diferencial de las fibras de poliamida 6 termofijados presentan un fenómeno parecido al que presentan las fibras de poliéster termofijado, de manera que el cambio brusco en la solubilidad diferencial en función de la temperatura de ensayo se inicia a mayores temperaturas cuanto mayor es la temperatura de termofijado y, además, cuanto mayor es ésta menor es el intervalo de temperaturas en el que se solubiliza completamente la fibra. Es decir, la pendiente de las curvas de la solubilidad diferencial es mucho más acusada cuanto mayor es la temperatura de termofijado ⁴⁴.

2.1.3 Sorción de yodo

Se entiende por sorción de yodo de una fibra los miligramos de yodo sorbidos por gramo de fibra, después de permanecer en contacto durante un tiempo fijado con una solución de yodo en agua que contiene un agente hinchante.

2.1.3.1 Antecedentes

Las diferencias de micromorfología debidas a variaciones en la intensidad de un tratamiento térmico pueden ser detectadas procediendo a ensayos de sorción. Los más conocidos son los de sorción de yodo y los de tintura. Ambos presentan la ventaja de poderse realizar cualquiera que sea la forma de presentación de la materia.

La sorción de yodo es un parámetro de la estructura fina propuesto por Schwertassek⁴ para evaluar indirectamente el volumen libre de las fibras celulósicas. La aplicación de este método al poliéster no dio resultados satisfactorios ya que el medio acuoso, hinchante para las fibras celulósicas, no actúa como tal en las de poliéster. Al estudiar la adaptación del ensayo de sorción de yodo a las peculiaridades de las fibras de PET, Sladeczek⁴⁶ observó que si se empleaba una disolución de fenol en vez del medio acuoso usado para las fibras celulósicas, la sorción de yodo se veía favorecida, dada la capacidad hinchante del fenol sobre el PET.

En el ensayo de sorción de yodo por el poliéster produce una difusión del yodo a través de la fibra y su fijación en el polímero mediante fuerzas de Van der Waals⁴⁷. Parisot⁴⁸ opina que el yodo se fija en los anillos fenileno. Como quiera que la difusión del yodo en la fibra se limita sólo a las regiones amorfas, la cantidad sorbida debe ser

menor en las muestras de mayor cristalinidad, en el supuesto de que permanezcan constantes otros parámetros que también pueden influir en la sorción.

Lacko y Galansky⁴⁹ estudiaron detalladamente las variables del proceso de sorción de yodo (concentración de fenol, concentración de yodo, duración del ensayo) y propusieron la realización del ensayo a una sola temperatura (20°C).

2.1.3.2 Influencia de las variables del ensayo en la sorción del yodo

- **Concentración de yodo**

Lacko y Galansky⁴⁹ estudiaron, en fibras de poliéster con distinto grado de cristalinidad, el efecto de la concentración de yodo en la disolución de sorción (0,005M – 1M) manteniendo constante la concentración de fenol. Los autores observaron que la concentración de yodo sorbida disminuye a concentraciones elevadas, probablemente a causa de fenómenos de asociación. Los resultados revelaron que 0,5M era la concentración de yodo más conveniente.

Maillo, Gacén, Cayuela et al.⁵⁰, estudiaron la de sorción de yodo de los sustratos de poliamida 6 en una solución de yodo 0,015 M y 10 ml/l de ácido acético glacial.

- **Temperatura**

Gacén, Maillo y Bordas^{51, 52} consideraron interesante conocer la variación de la influencia de la temperatura del ensayo de la sorción de yodo y vieron que ésta aumentaba hasta alcanzar un máximo a una temperatura determinada, disminuyendo después a medida que aumentaba la temperatura a la que se realizaba el ensayo de sorción. Este descenso de la sorción de yodo podría interpretarse en el sentido de que, como consecuencia de la acción conjunta del fenol y de la temperatura, se llega a una situación en la que los segmentos de la cadena molecular localizados en las regiones no ordenadas adquieren una movilidad suficiente para permitir un aumento adicional de la cristalinidad a expensas de las regiones mencionadas, presentándose este fenómeno antes de que el yodo se haya podido difundir en el interior de las zonas que pasan de amorfas a cristalinas. Esta hipótesis podría apoyarse en el hecho bien conocido de que el fijado de las fibras de polímero sintético puede realizarse, al menos teóricamente, en presencia de agentes hinchantes.

En la curva de sorción de yodo en función de la temperatura se pueden distinguir tres tramos o partes:

Un tramo en que la sorción de yodo aumenta escasa o moderadamente al aumentar la temperatura del ensayo.

Un tramo en el que la sorción es muy sensible a la variación de la temperatura del ensayo, de modo que aumentos pequeños de la temperatura conducen a aumentos de la sorción de yodo mucho más acusados que en el tramo anterior.

Un tramo en el que la sorción disminuye al aumentar la temperatura del ensayo.

Los factores que favorecen el aumento de la sorción de yodo al aumentar la temperatura podrían ser:

- fenómenos de dilatación o de apertura de la fibra que significarían un aumento de la penetrabilidad del sustrato,
- una mayor capacidad penetrante de las moléculas y átomos de yodo al aumentar la disociación, el recorrido medio libre y la velocidad de las moléculas y/o átomos de yodo.

Por otra parte, un aumento de la temperatura puede ocasionar una disminución de la sorción de yodo como consecuencia de:

una disminución de la sorción de yodo en el equilibrio,

la agitación térmica puede permitir, a partir de cierta temperatura, la deformación de los segmentos moleculares de las zonas amorfas y de orden intermedio o mesomorfas. Cuando los segmentos vecinos se disponen paralelamente, puede establecerse una cohesión (fuerzas de atracción) entre ellos y aumentar la proporción de materia cristalina a expensas de las zonas mesomorfas. Esta cohesión disminuiría la proporción de anillos fenileno accesibles y, consecuentemente, la cantidad de yodo fijado.

La simultaneidad de estos dos fenómenos y la intensidad con que se presentan determinan en buena medida el valor de la sorción a una temperatura determinada, la localización de la temperatura a la que se produce un aumento brusco en la sorción de yodo y también la localización del máximo de sorción.

Así pues, el tramo ascendente de la curva de sorción puede proporcionar cierta información sobre diferencias en la distribución del orden en las regiones no cristalinas en fibras objeto de comparación, así como permitir detectar diferencias entre fibras del mismo tipo de diferentes procedencias o, también, desviaciones en el proceso de fabricación de un tipo determinado en una productora concreta.

Gacén y Maillo⁵³ caracterizaron el tramo ascendente de la curva de sorción de yodo mediante una línea recta, partiendo de las coordenadas de dos puntos:

- 1) el máximo de sorción,
- 2) la temperatura crítica de sorción de yodo (T_i).

La forma más adecuada de encontrar esta última es por intersección de la “línea de base” (tramo de baja pendiente) con la parte aproximadamente lineal del tramo ascendente de la curva de sorción de yodo. Esta temperatura puede asociarse a una transición en el medio correspondiente, de modo similar a la que se deduce de la medida de la sorción de colorante en función de la temperatura. Por otra parte, puede identificarse como la temperatura crítica de sorción de yodo en el medio correspondiente por paralelismo con la temperatura crítica de absorción de colorante^{54, 55, 56}

La línea definida por las coordenadas del máximo ofrece una idea de la accesibilidad de la fibra. Una estructura más abierta puede significar que el tramo ascendente de la curva se inicie a menor temperatura y que el valor del máximo de sorción sea mayor, ya que sería capaz de fijar más yodo y de alcanzar a menor temperatura el equilibrio de sorción.

Para sustratos que difieren en su historia térmica, la sorción de yodo en el máximo es tanto más baja cuanto mayor es la temperatura a la que se presenta este máximo. Así pues, la curva de sorción de yodo permite distinguir con claridad entre fibras de poliéster que han sufrido diferentes tratamientos.

Partiendo de los estudios de Gacén, Maillo y Baixauli, Diéval y al.⁵⁷ han profundizado recientemente en el estudio de la curva de sorción a temperaturas superiores a las que se presenta el máximo. Dependiendo del tipo de fibra ensayado han observado la presencia de uno o dos máximos más. A temperaturas elevadas, una mayor agitación térmica permite la deformación de los segmentos moleculares a una temperatura que depende de la cohesión molecular de la fibra. De ello deducen que los diferentes máximos pueden estar relacionados con una estructura particular.

- **Concentración de fenol**

El fenol presente en la solución de sorción actúa como agente hinchante de la estructura de la fibra, aumentando su capacidad hinchante con la temperatura del ensayo. La curva de sorción de yodo puede ser considerada como la respuesta de la estructura de una fibra en unas condiciones hinchantes determinadas.

La sorción de yodo del poliéster a una sola temperatura o, mejor todavía, el conocimiento de la curva de sorción en función de la temperatura es muy útil para detectar diferencias de estructura fina en hilos y fibras de poliéster de diferentes tipos o procedencias, y también cuando varían la relación de estirado y la temperatura de fijado en la planta de producción. Sin embargo, es bastante menos sensible a las variaciones que se pueden presentar en los tratamientos térmicos propios de la industria textil, tales como la texturación y el termofijado. El motivo es que estos tratamientos disminuyen mucho la sorción y reducen en gran medida las diferencias de sorción que se pueden presentar cuando se realizan en diferentes condiciones. Esta

limitación puede ser parcialmente compensada variando la concentración de fenol en el medio de sorción.

Lacko y Galansky⁵⁸ estudiaron el efecto de la concentración de fenol en fibras tratadas térmicamente a baja temperatura y no tratadas térmicamente. Estos autores observaron que a una determinada concentración de fenol se producía una absorción máxima de yodo y que a partir de esa concentración la absorción disminuía. La concentración de fenol a las que se presentaba la máxima absorción de yodo variaba según el grado de cristalinidad de las fibras. Los resultados revelaron que una concentración de 350 ml Ph/l era la más adecuada ya que conduce, en la mayor parte de los casos, a una absorción próxima a la de máxima absorción.

En el caso de las fibras menos cristalinas (o más amorfas), bajas concentraciones de fenol (\approx 200 ml Ph/l) eran suficientes, teniendo en cuenta además que una concentración demasiado elevada de fenol podía destruir la estructura por disolución más o menos completa de la fibra.

Gacén, Mailló y Baixauli⁵² estudiaron la influencia de la concentración de fenol en sustratos de poliéster texturados a diferentes temperaturas utilizando soluciones de 350, 425 y 500 ml Ph/l y observaron que a medida que aumenta la concentración de fenol en la solución de sorción:

- se aprecia un aumento en la sorción de yodo a cualquiera de las temperaturas del tramo ascendente de la curva de sorción en función de la temperatura,
- el máximo de sorción de yodo tiende a presentarse a menor temperatura,
- es mayor la separación entre las curvas de sorción de los sustratos que resultan de un mismo hilo texturado a distintas temperaturas y entre las correspondientes a dos sustratos diferentes texturados a la misma temperatura.

La concentración de fenol más adecuada a efectos de distinguir entre dos sustratos similares a partir de la curva de sorción de yodo a temperaturas cómodas depende de la historia térmica del sustrato, siendo la de 425 ml Ph/l la más adecuada para poliésteres que han experimentado tratamientos térmicos de texturación, termofijado o similares.

2.1.3.3 Parámetros globales

Como se ha comentado anteriormente, la curva de sorción de yodo de una fibra de poliéster en función de la temperatura evoluciona según un primer tramo de baja pendiente, un tramo de mayor pendiente y, tras pasar por un máximo, un tramo descendente en el que se presenta una disminución de la sorción al aumentar la temperatura del ensayo. La variación más o menos brusca que se observa al pasar del

primer al segundo tramo, corresponde a lo que se puede denominar **temperatura crítica de sorción** (T_I). Esta puede considerarse como un parámetro que aporta un nuevo criterio en la comparación de fibras de poliéster. Cuanto más abierta es la estructura del sustrato más baja es la temperatura T_I . Ello es lógico, ya que será menor la energía a aportar al sistema para que se produzca un aumento brusco en la sorción de yodo.

En alguna ocasión no se dispone de la información necesaria para poder determinar las coordenadas de la temperatura crítica de sorción. Esto sucede cuando el tramo ascendente no es mínimamente lineal y cuando, por haberse utilizado un medio de sorción con demasiada capacidad hinchante, sería muy baja la temperatura a la que se produciría un brusco aumento de la sorción de yodo. En estos casos, las posibilidades de caracterización global se limitan a las coordenadas del máximo, es decir al valor de la **sorción máxima** (S_{max}) y a la temperatura a la que se presenta el máximo (T_{max}). Otro de los parámetros que se pueden deducir de la curva de sorción es la **temperatura de media sorción máxima** ($T_{1/2}$) que corresponde a la temperatura a la cual la sorción es la mitad de la sorción máxima. Estos parámetros aparecen indicados en la Fig. 51.

Tal como se ha indicado anteriormente, cuando un mismo sustrato ha sido sometido a tratamientos térmicos de intensidad muy diferentes, el máximo se desplaza hacia temperaturas superiores a medida que aumenta la intensidad del tratamiento.

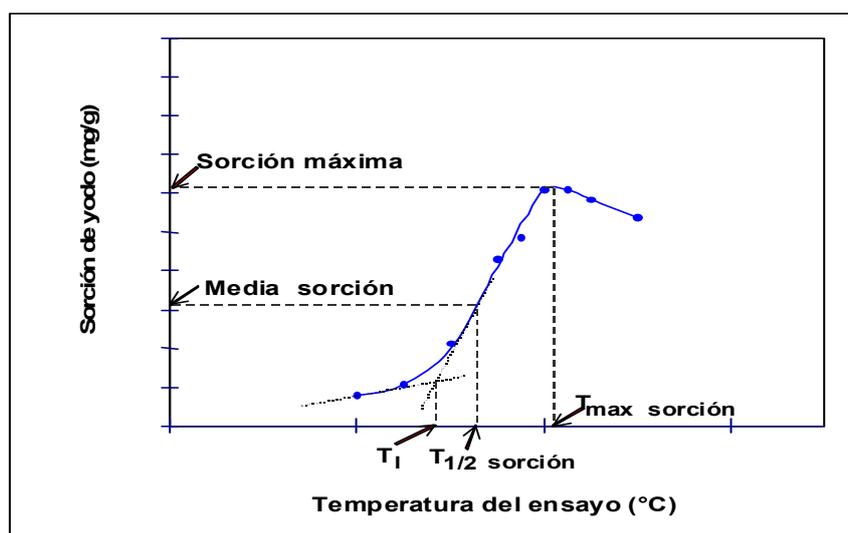


Fig. 51. Curva de sorción de yodo

2.1.3.4 Tratamientos del poliéster y sorción de yodo

- **Tratamientos químicos**

En tejidos de poliéster sometidos a tratamientos de caustificación con sosa cáustica a 100° durante 30 y 60 minutos, Maillo, Gacén y Naik²⁷ observaron que la sorción de yodo de los sustratos termofijados y caustificados aumentaba con la intensidad de las condiciones de caustificación, mientras que el tratamiento en las mismas condiciones pero sin sosa cáustica producía una disminución de la sorción de yodo.

- **Hilatura y estirado**

El ensayo de sorción de yodo permite detectar diferencias de orientación que se producen cuando se hila a velocidades de hilatura suficientemente diferentes o cuando a un mismo poliéster se le aplica el estirado final mediante distintos métodos. Gacén, Cayuela, Manich y Gacén jr²⁹ estudiaron la sorción de yodo de hilos de poliéster procedentes de una misma productora pero obtenidos por diferentes procesos (proceso hilatura-estirado, hilo POY posteriormente estirado, hilo LOY procesado convencionalmente e hilo POY estirado convencionalmente). Observaron un comportamiento muy diferenciado del hilo POY estirado convencionalmente, que destacaba por su mucho mayor sorción de yodo en todo el intervalo de temperaturas. La sorción de yodo de los demás sustratos evolucionaba de modo similar en todo el intervalo de temperaturas.

Al estudiar Gacén, Maillo y Lis²⁸ las diferencias de estructura fina entre el poliéster convencional y el fabricado por hilatura-estirado (SDY) resultó que éste último presentaba una sorción de yodo bastante mayor que el hilo convencional, lo que confirmó las diferencias halladas en el porcentaje de cristalinidad.

Diéval y al.⁵⁷ han estudiado las diferencias estructurales entre una microfibrilla obtenida mediante super-estirado y dos fibras convencionales, una de ellas de sección transversal trilobal y la otra circular. La curva de sorción de yodo permite distinguir diferentes curvas que aportan información sobre una mayor o menor accesibilidad de las estructura fina.

- **Termofijado**

Gacén, Maillo y Cayuela estudiaron la respuesta de la sorción de yodo de hilos de poliéster POY/texturado de un tejido de punto termofijado a diferentes temperaturas, tiempos y tensiones³¹. Estos autores observaron que las curvas de sorción se diferenciaban mucho entre ellas cuando variaba la temperatura de termofijado. La sorción en el máximo disminuía a medida que aumentaba la temperatura nominal y el tiempo de termofijado. Por el contrario, la temperatura a la que se presentaba el máximo y la temperatura de media sorción aumentaban a medida que lo hacían la

temperatura y el tiempo de termofijado. La variación de la tensión no modificaba los parámetros de la curva de sorción.

- **Tintura**

Gacén, Cayuela, Gacén jr y Rodríguez⁵⁹ estudiaron las diferencias de micromorfología que se podían presentar entre dos tejidos de poliéster termofijados a dos temperaturas (190 y 220°C) y estampados con fórmulas de estampación que diferían en el transportador presente en cada formulación. Apreciaron que la menor sorción correspondía a la zona no estampada de ambos tejidos. Las zonas estampadas con los diferentes transportadores presentaban mayores sorciones, cualquiera que fuese el tejido y la temperatura del ensayo. De los tres transportadores utilizados, uno de ellos modificaba menos la estructura fina que los otros dos, los cuales ocasionaban variaciones similares. Se consideró que la modificación de la estructura fina era consecuencia de la plastificación del sustrato que persistía incluso tras las operaciones finales del proceso de estampación. A este respecto es interesante añadir que las zonas estampadas presentaban un tacto más rígido que las no estampadas y que la mayor rigidez correspondía a las zonas estampadas con los transportadores que habían ocasionado mayor variación de la estructura fina.

En un trabajo posterior, Gacén, Maillo y Gacén jr.⁶⁰ estudiaron la respuesta de la sorción de yodo de unos sustratos de poliéster estabilizados a diferentes temperaturas (180-220°C) en la planta de producción y tratados en condiciones térmicas similares a las de tintura a alta temperatura (130°C) o con un transportador. Los hilos estabilizados a diferentes temperaturas fueron sometidos a tratamientos de tintura ciega a 130°C y a 100°C, en éste último caso en presencia de transportador. Para evaluar el efecto producido por el transportador en la estructura fina del poliéster, se procedió también a un tratamiento a 100°C en su ausencia. Los resultados obtenidos indicaron que la presencia de transportador en el baño de tintura conducía a un sustrato más abierto o menos compacto, con mayor sorción de yodo que cuando se aplicaba el mismo proceso en ausencia de transportador. Las diferencias de estructura entre los sustratos teñidos a 130°C eran muy escasas cuando se evaluaban a través de la sorción de yodo.

2.2 Cristalinidad

2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se ocupa de la medida de los cambios en las propiedades físicas o químicas en función de la temperatura. Son cuatro las técnicas principales de análisis térmico: DTA (análisis térmico diferencial), DSC (calorimetría diferencial de barrido), TMA (análisis termomecánico) y TG (termogravimetría). Estas técnicas pueden detectar tanto fenómenos físicos (fusión, cristalización, transiciones polimorfas) como reacciones químicas (oxidación, polimerización, reticulación, descomposición, degradación) ⁶¹.

2.2.1.1 Fenómenos y transiciones detectables mediante la técnica DSC

Para obtener fibras con ciertas propiedades, el hilo estirado debe someterse a varios procesos de aplicación de calor. Durante estos tratamientos térmicos, ocurren cambios en el grado de orden y se produce una reorganización de los segmentos poliméricos. Frecuentemente, tienen lugar, de manera conjunta, cristalizaciones y post-cristalizaciones. Las transiciones en fase sólida de las fibras se pueden detectar por análisis térmico ⁶¹.

Existen algunas transiciones que son de gran interés en la caracterización de polímeros. En los polímeros termoplásticos las más notables son la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura efectiva de termofijado (PEP, *Premelting Endothermic Peak*) y la temperatura de fusión ⁶¹.

2.2.1.2 Temperatura de transición vítrea (T_g)

La movilidad de las cadenas moleculares en las fibras está relacionada con la temperatura de transición vítrea. Se define esta como aquella a la que ocurren cambios bruscos en las propiedades de las regiones no cristalinas. El estado vítreo es reemplazado por el gomoso o tipo caucho más flexible. Los cambios se deben a la relajación de la conformación fijada, dando lugar a cierto grado de libertad rotacional en los segmentos de la cadena polimérica. Esta relajación está controlada por la facilidad de rotación de los enlaces de la cadena, por la intensidad de las fuerzas intermoleculares, por la densidad del empaquetamiento y por la orientación de las cadenas moleculares. La T_g depende de la cristalinidad.

Los cambios en las propiedades de la fibra que tienen lugar a esta temperatura o por encima de ella afectan a su capacidad tintórea al aumentar la accesibilidad de las regiones no cristalinas debido al movimiento de los segmentos de las cadenas de polímero. Al incrementar la temperatura, aumenta la movilidad de los segmentos de la cadena y con ello el volumen libre accesible para la difusión del colorante. Este cambio se inicia a la temperatura de transición vítrea^{61 62}.

Segun Farrington et al.⁶³, la temperatura de transición vítrea de la polilactida está comprendida normalmente entre 55-65°C. Un análisis típico de DSC para el PLA se presenta en la Fig.52. La temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra alrededor de 60-70°C seguida por una fusión entre 150 y 170°C. Es muy frecuente la aparición de una pequeña región exotérmica por encima de la T_g que indica el efecto del envejecimiento físico, donde aparece también una cristalización fría. Además, como se ha comentado, algunas veces aparecen dos picos de fusión separados por unos pocos grados. La T_g y la temperatura de fusión T_m dependen fuertemente del peso molecular de forma que ambas aumentan con el peso molecular y alcanzan valores constantes a partir de pesos moleculares de 20,000.

Jamshidi et al.⁶⁴ Reportaron un máximo de la T_g de 57°C para un PLA de peso molecular alto. Es importante notar que la T_g viene influenciada por el grado de cristalinidad en el PLA. Hyon et al.⁶⁵ encontraron una T_g relativamente alta a 68°C para un PLA cristalino

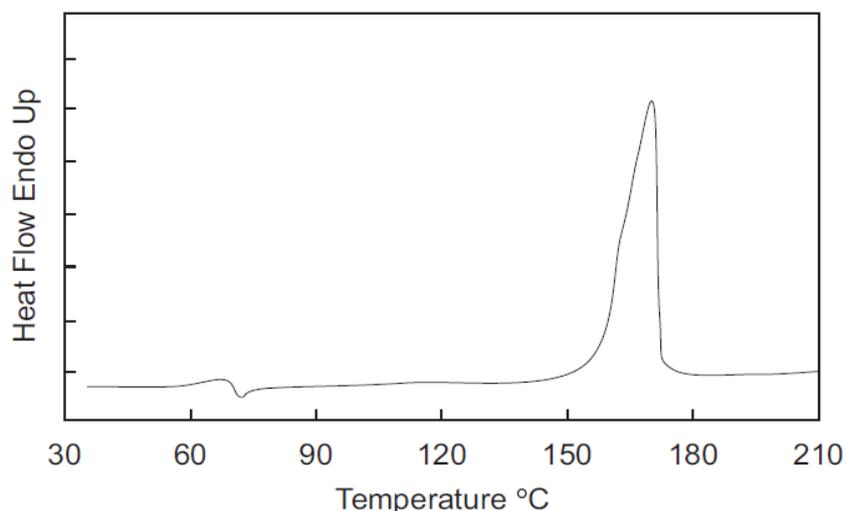


Fig.52 Termograma de DSC de una fibra estirada⁶⁷

De hecho, en la mayoría de los artículos sobre fibras de PLA se analizan las propiedades térmicas mediante DSC convencional. En ellos se aprecia la aparición de transiciones térmicas que ocurren en el mismo intervalo de temperaturas o que diferentes transiciones térmicas se superponen, con lo que la interpretación puede ser problemática.

Más concretamente, en el mismo intervalo de temperatura que la transición vítrea aparece un pico relacionado con la relajación de las moléculas. Es por ello que el cálculo de la temperatura de transición vítrea puede no ser muy preciso. Además, el cálculo de la cristalinidad inicial del sustrato mediante DSC convencional es generalmente erróneo ya que para polímeros fuertemente orientados, como las fibras, es difícil determinar exactamente los límites de integración de los picos de cristalización y de fusión. Este tipo de error puede ser particularmente importante cuando se superponen diferentes transiciones térmicas.

No obstante, mediante MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry) ha sido posible separar los diferentes fenómenos térmicos y analizarlos con más precisión.

El MDSC es una herramienta muy poderosa para analizar los eventos térmicos de polímeros fuertemente orientados.

Solarski y col.⁶⁶, estudiaron mediante MDSC las características térmicas de los filamentos de PLA y determinaron con mayor precisión la influencia del estirado en caliente en la transición vítrea, la relajación, la cristalización y la fusión mediante el análisis de la curva correspondiente. Concluyeron que la separación de la transición vítrea y de la relajación que se obtiene mediante esta técnica permite medir la temperatura de transición vítrea (T_g). A continuación, la determinación de la cristalinidad fue más fácil después de separar la cristalización y el fenómeno de fusión. Según los resultados obtenidos, la T_g aumenta con la relación de estirado, mientras que ΔC_p y la temperatura de cristalización fría disminuye como consecuencia del aumento de la cristalinidad. Al mismo tiempo, las medidas de tracción mostraron un aumento de las propiedades mecánicas con la relación de estirado, que puede ser debido a la orientación molecular de las macromoléculas.

En la hilatura por fusión la estructura de la fibra viene gobernada completamente por la velocidad, la temperatura de estirado y la relación de estirado. Hay considerables cambios en la T_g , T_m y la cristalinidad, dependiendo de la relación de estirado⁶⁷. Como es evidente en la Tabla 10, la T_g aumenta desde 61,7 a 68,7 mientras que la cristalinidad se extiende hasta el 51% a una relación de estirado (DR) de 8. Está claro que a bajas temperaturas y a elevadas relaciones de estirado aumenta la cristalinidad.

Tabla 10. Datos de DSC para fibras de PLA

DR (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	Cristalinidad	Temperatura de estirado (°C)
1	61.7	162.2	0	93
2	61.9	165.1	0	86
3	63.5	164.0	32	82
4	65.5	161.9	24	77
5	67.0	160.6	34	75
6	67.7	161.2	47	73
7	70.2	162.1	49	72
8	68.7	162.9	51	71

2.2.1.3 Cristalización fría

La cristalización fría aparece como una exoterma en el termograma entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). Este fenómeno ocurre al realizar el análisis calorimétrico de sustratos que poseen un bajo grado de cristalinidad y que cristalizan como consecuencia del aumento de temperatura que tiene lugar durante el ensayo. Se ha observado que el rango de temperaturas de la exoterma correspondiente se hace más amplio al aumentar la relación de estirado previamente aplicada⁶⁶.

2.2.1.4 Temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP)

Entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión puede presentarse una endoterma (PEP, *Premelting Endothermic Peak*) que corresponde a la temperatura efectiva de algún tratamiento térmico. Su posición da cuenta de la historia térmica a la que ha sido sometido el polímero antes del análisis. El PEP se suele definir⁶⁸ como la temperatura de fusión de los pequeños cristalitas que se forman en la cristalización secundaria que se produce cuando el polímero se somete a un tratamiento suficientemente intenso en temperatura y/o tiempo⁶¹.

El PEP aparece en los termogramas obtenidos mediante DSC y nos permite conocer dos factores importantes⁶⁹:

La temperatura efectiva de termofijado aplicada a las fibras termoplásticas que puede calcularse a partir de los termogramas obtenidos mediante la temperatura del pico del PEP.

La entalpía de esta endoterma nos informa sobre la contribución de cristalinidad debida al termofijado en el incremento de cristalinidad global que tiene lugar en el sustrato.

Como ya se ha comentado, la temperatura efectiva de termofijado, depende, entre otros aspectos, de la temperatura y del tiempo de termofijado, de la tensión aplicada y del sustrato ⁶⁹. Un aumento del tiempo de tratamiento durante el proceso térmico causa un aumento de la temperatura a la que se observa el PEP⁶¹.

2.2.1.5 Pico de fusión principal

El estado cristalino de un polímero es más complejo que el propio de los compuestos de bajo peso molecular, y entre otras razones ello puede justificarse por su carácter policristalino. Estas diferencias se manifiestan en que el pico de fusión obtenido por calorimetría diferencial no es tan agudo y abarca un mayor intervalo de temperaturas. El estudio de la endoterma de fusión puede proporcionar información acerca del calor de fusión de la muestra, su cristalinidad, la disminución de la temperatura de fusión por efecto los plastificantes, etc ⁶¹.

Es por este motivo por el que una evaluación de la temperatura de fusión inicial no proporciona valores representativos ni comparables. La razón del amplio rango de fusión se debe a la amplia distribución de cristalitas. Los cristalitas pequeños e imperfectos funden a menor temperatura que los más grandes y perfectos. En general, la temperatura del pico se usa para caracterizar el comportamiento de fusión. Dicha temperatura depende de la cantidad de muestra y de la velocidad de calentamiento. Si los materiales únicamente se están comparando, el análisis se puede realizar usando muestras de peso similar y analizándolas a la misma velocidad de calentamiento ⁷⁰.

Puede obtenerse más información acerca del pico de fusión si el análisis se realiza a diferentes velocidades de calentamiento. Poniendo como ejemplo el poli(etilentereftalato) (PET), la temperatura de fusión de equilibrio de los cristales más grandes es de 280°C. Si el material se cristaliza entre 160°C y la temperatura de fusión de equilibrio, se obtienen cristalitas estables relativamente grandes. Por debajo de 160°C, los cristalitas que se obtienen son pequeños e inestables. Funden durante el calentamiento producido durante el análisis y pueden recrystalizarse inmediatamente. Reorganizaciones como esta durante el análisis, trasladan el pico de fusión a temperaturas mayores ⁷⁰.

Eling et al.⁷¹ demostraron que mediante una orientación mecánica de las fibras de la forma α de la polilactida resultaba una segunda fase cristalina β . Según Hoogsteen et al.⁷² la estructura α tiene un punto de fusión de 185°C, mientras que el de la estructura

β es de 175°C, siendo la forma α más estable. Esto queda reflejado en el termograma de manera que aparecen dos picos, uno por cada forma cristalina.

Schmack et al.⁷³ estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido el efecto de la hilatura de filamentos de polilactida a alta velocidad. Las fibras hiladas/recogidas a 1000 m/min permanecían no cristalinas durante la hilatura. La cristalización tenía lugar durante el calentamiento en el DSC. Al incrementar la velocidad de hilatura hasta 2500 m/min, tenía lugar una cristalización parcial de las fibras. El grado de cristalinidad tiende a incrementarse al aumentar la velocidad de hilatura, debido al incremento de la fase cristalina β .

Fambri et al.⁷⁴ también estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido la variación de las propiedades térmicas de la polilactida con la velocidad de estirado. Durante este estudio observaron la aparición de dos picos, cuya área disminuía con la velocidad de recogida de la fibra. Las fibras recogidas a velocidades de 1,8-3 m/min eran bastante amorfas (4,7-6,0% de cristalinidad), mientras que las fibras arrolladas a 5 y 10 m/min mostraban cristalinidades del 29,9% y 37,5 %, respectivamente.

Schmack et al.⁷⁵ estudiaron la influencia de una pequeña cantidad (1-8%) de ácido D-láctico en la polilactida y observaron que las propiedades físicas del polímero quedaban alteradas. El filamento preparado fue hilado a 2500-5000 m/min y exhibía altos niveles de orientación y cristalinidad. Al incrementar la velocidad, la cristalización fría aparecía a mayor temperatura y la cristalinidad, en general, aumentaba. El contenido en ácido D-láctico en la fibra tenía una influencia dominante en la cristalización y en las propiedades mecánicas.

2.2.1.6 Cálculo de la cristalinidad

En el caso de las fibras termoplásticas, la información sobre el pico de fusión más importante es la correspondiente a la cristalinidad. Se define el grado de cristalinidad, α , como la fracción másica de un componente cristalino en un material polimérico. A través del tratamiento termodinámico de las propiedades parciales se puede llegar a un método para su determinación^{61 76}.

Siendo X una propiedad termodinámica extensiva, como el volumen o la entalpía, dependerá de la presión, P, y de la temperatura, T, además de hacerlo de los distintos componentes, j, expresados como números de moles, n_j ⁶¹.

$$X = X(P, T, \dots n_j, \dots) \quad j = 1, \dots N \text{ componentes}$$

Según esto, teniendo en cuenta que:

- la función X , por ser termodinámica, habrá de ser diferencial exacta
- se mantienen el estado del sistema, la temperatura y la presión constantes

para nuestro sistema, que es de dos componentes, uno cristalino, c , de fracción molar α , y otro amorfo, a , cuya fracción molar será $(1-\alpha)$ ⁶¹ se obtiene:

Ecuación 6

$$X = \alpha \overline{X}_c + (1 - \alpha) \overline{X}_a$$

dónde \overline{X}_c es la propiedad (no molar) parcial del componente cristalino y \overline{X}_a es la propiedad (no molar) parcial del componente amorfo.

Debido a la dificultad para determinar las propiedades parciales, sobre todo si no se dispone de los componentes puros (totalmente amorfo y totalmente cristalino), o bien de mezclas de composición exactamente conocida, se aconseja recurrir a una aproximación que, si bien resta rigurosidad al tratamiento, resuelve la situación. Se trata de suponer que la fibra está compuesta por una fase cristalina perfectamente ordenada y otra amorfa desordenada. Sus propiedades respectivas, X_c^0 y X_a^0 , serían aditivas, lo que permite escribir la siguiente ecuación, derivada de la anterior⁶¹:

Ecuación 7

$$X = \alpha X_c^0 + (1 - \alpha) X_a^0$$

Los valores del grado de cristalinidad calculados mediante esta ecuación son tan sólo aproximaciones al verdadero valor del parámetro. Además, en principio, no habrá necesariamente de coincidir las estimaciones obtenidas a través de dos técnicas experimentales diferentes⁶¹.

A efectos de calcular el grado de cristalinidad pueden ser de utilidad las siguientes propiedades del polímero: volumen específico (densidad), entalpía específica de fusión, calor específico, coeficiente de extinción en el infrarrojo, anchos específicos de las líneas RMN e intensidades específicas de difracción de rayos X^{61 77}.

Por lo tanto, el método DSC se basa en una definición termodinámica de orden⁷⁸ y requiere el conocimiento del calor de fusión del polímero completamente cristalino: ΔH_c^0 . Haciendo $\Delta H_a^0 = 0$ puesto que, por definición, la fase amorfa no funde, entonces la cristalinidad se puede derivar de la expresión anterior y, referida el porcentaje, llegar a la expresión⁶¹:

Ecuación 8

$$\alpha = \frac{\Delta H^{\text{exp}}}{\Delta H_c^0} 100$$

donde: α es la cristalinidad del polímero obtenida por análisis térmico,

ΔH_c^0 es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, que para la polilactida, según la bibliografía⁷⁹ es de 93,6 J/g, y

ΔH^{exp} es la entalpía de fusión de la muestra de polímero.

Sin embargo, según Yagpharov⁸⁰ ni esta cristalinidad ni la obtenida a partir de la densidad representan la verdadera composición de la fase cristalina, pero sí un valor orientativo respecto al cristal ideal⁶¹.

2.2.2 Densidad

La densidad de las fibras de poliamida 6 y poliéster se puede determinar mediante el método de columna de gradiente de densidad. Las columnas de gradiente de densidad son columnas de líquidos cuya densidad relativa aumenta uniformemente de la parte superior a la inferior. Este método da unos resultados con una precisión mínima del 0,2%.

El grado de cristalinidad de un polímero se puede calcular a partir de los valores de su densidad, a partir de las densidades correspondientes a la zona 100% amorfa y a la 100% cristalina, según la Ecuación 9:

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Ecuación 9

donde:

α es la fracción cristalina expresada en volumen.

ρ es la densidad del sustrato (g/cm³)

ρ_a es la densidad de la región 100% amorfa (g/cm³)

ρ_c es la densidad de la región 100% cristalina (g/cm³).

Si se expresa en volumen específico, se llega a:

$$\alpha = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

Ecuación 10

En este caso, la fracción cristalina, α , representa la fracción en peso de las zonas cristalinas. En cualquier caso, la fracción del componente amorfo viene dada por (1- α).

La densidad de las regiones cristalinas ρ_c corresponde a la de la malla o celdilla cristalina. La densidad de la celdilla cristalina se calcula a partir de los átomos que la integran y de su volumen (de la celdilla). La densidad de las regiones amorfas ρ_a se calcula por extrapolación a orientación nula de sustratos de diferente grado de orientación.

Para las fibras de poliéster, Daubeny-Bunn⁸¹ han asignado los valores 1,455 y 1,331 a las densidades de las fracciones totalmente cristalina y totalmente amorfa, respectivamente, con lo que la fracción de cristalinidad en peso corresponde a:

$$\alpha = \frac{1,455(\rho - 1,331)}{0,120\rho}$$

Ecuación 11

Penning et al⁸². estudiaron la orientación y parámetros de la estructura de fibras de poliamida 6 en función de la velocidad de hilatura y relación de estirado. Esos autores determinaron el volumen de la fracción cristalina a partir de la densidad de las muestras, ρ , determinada en una columna de gradiente de densidades con CCl₄/n-heptano, a partir de la siguiente ecuación:

$$V_c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$$

Ecuación 12

donde ρ_a y ρ_c son las densidades de la fase amorfa y cristalina, respectivamente.

Estos autores aceptaron para la fase amorfa un valor constante de $\rho_a = 1090 \text{ kg/m}^3$ independientemente de la orientación amorfa. La densidad de la fase cristalina la calculan a partir de la siguiente relación:

$$\rho_c = \varphi_\alpha \rho_{c,\alpha} + \varphi_\gamma \rho_{c,\gamma}$$

Ecuación 13

donde φ_α y φ_γ son las proporciones relativas de las formas cristalinas α y γ , determinadas mediante RMN ($\varphi_\alpha + \varphi_\gamma = 1$) y $\rho_{c,\alpha}$ y $\rho_{c,\gamma}$ son las densidades de las formas α y γ , respectivamente. Se debe tener en cuenta, que según la bibliografía, los valores máximos teóricos para estas densidades son $\rho_{c,\alpha} = 1230 \text{ kg/m}^3$ y $\rho_{c,\gamma} = 1190 \text{ kg/m}^3$.

La densidad de la polilactida sólida es de $1,36 \text{ g/cm}^3$ para la L-lactida, $1,33 \text{ g/cm}^3$ para la mesolactida, $1,36 \text{ g/cm}^3$ para la polilactida cristalina y $1,25 \text{ g/cm}^3$ para la polilactida amorfa. Por lo tanto el ratio de pureza cristalina y amorfa de la polilactida (ρ_c/ρ_a) es de 1,088.

2.2.3 WAXS

Los datos de la difracción de rayos X se recogen en varios tipos de difractómetros y cámaras, dependiendo de la naturaleza del material (fibra, película o pieza moldeada) y de la finalidad para la que está siendo la recogida de datos (control de calidad, análisis de rutina, análisis de fallos, la resolución de problemas, o de investigación). Los instrumentos más utilizados son los difractómetros de polvo.

Análisis e interpretación

La difracción de rayos X (XRD) ha sido usada desde 1940 para determinar la fracción del peso de la fase cristalina en polímeros semicristalinos. En la práctica, siguiendo el método usado por Krimm y Tobolsky⁸³ (1951), se puede determinar una medida relativa de la cristalinidad a partir de la relación del área de los picos cristalinos (A_c) y la intensidad total de dispersión

$$\text{Ecuación 14} \quad IC = A_c \cdot 100 / (A_c + A_a)$$

Donde ($A_c + A_a$) es la intensidad de dispersión total, A_a es el área amorfo debajo de los picos. Este tipo de cristalinidad se denomina a menudo índice de cristalinidad (IC) y es expresado en porcentaje.

El análisis difractométrico incluye la determinación del área amorfa y de la cristalina para determinar A_c y A_a (Fig. 53). Tres son las cuestiones clave para abordar en este análisis. En primer lugar está la definición de la línea de base, aprovechando el halo amorfo, y determinar el número de picos cristalinos, según Murthy⁸⁴. La línea de base en la mayoría de los casos se puede suponer que es una línea recta en el intervalo angular de interés, pero su forma puede determinarse mediante la recopilación de un background bajo condiciones similares a la de la muestra, y la corrección de absorción si es necesario (en el análisis de transmisión).

Dibujar un halo amorfo adecuado ha sido reconocido como un problema no trivial hace muchos años (véase, por ejemplo, Chung y Scott, 1973⁸⁵). El análisis de un polímero fundido, como primera opción, no provee un patrón de un amorfo ideal, a pesar de que proporciona los límites superiores de la anchura y los límites inferiores de la posición del halo amorfo. El enfriamiento del polímero a un estado amorfo no es viable para muchos polímeros tales como nylon, que cristalizan rápidamente.

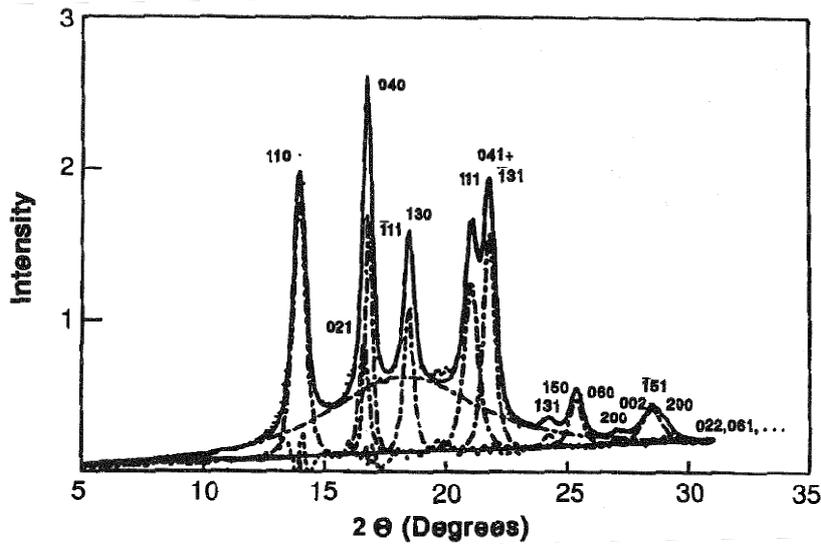


Fig. 53 El análisis difractométrico incluye la determinación del área amorfa y cristalina

El método más general y versátil es la extracción de una plantilla amorfa por extracción de los picos cristalinos de una muestra bien cristalizada, según Murthy y Minor⁸⁶ como se muestra en la Fig. 54. El tercer problema, identificar los picos cristalinos, pueden ser abordadas por la mejora de la resolución del análisis, según Murphy and Minor⁸⁷ como se muestra en la Fig. 55.

pueden obtenerse Resultados reproducibles mediante el uso de la posición y las anchuras de los picos amorfos, y algunas veces incluso el número y las posiciones de los picos cristalinos.

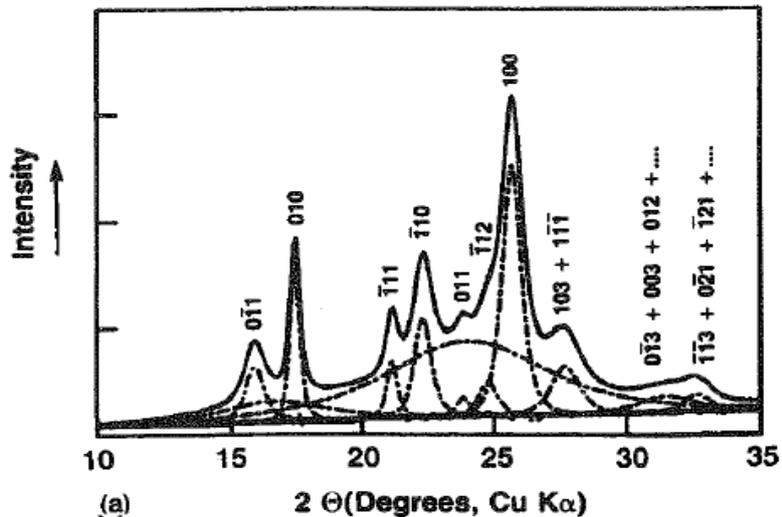


Fig. 54 Análisis de XRD del PET ilustrando el uso del patrón amorfo

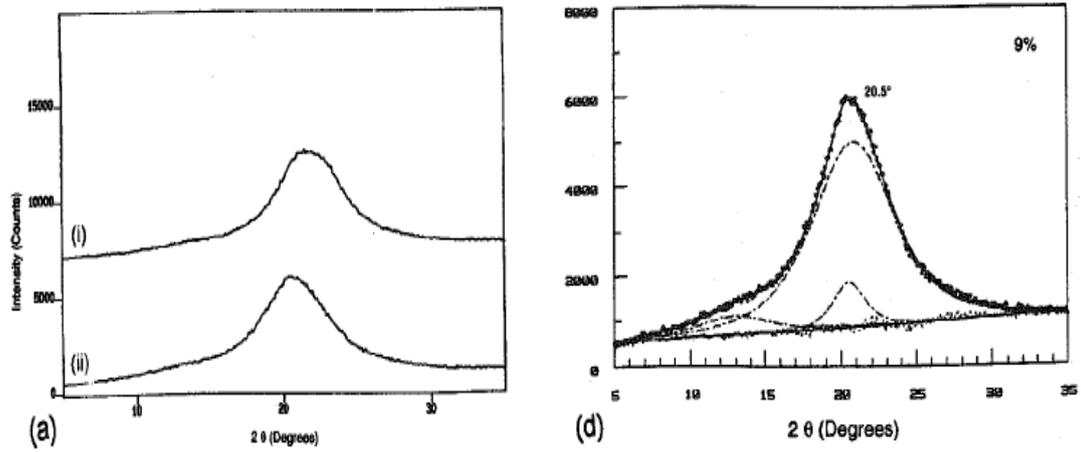


Fig. 55 a) Análisis de DRX de dos films de nylon 66 amorfos. d) Perfil ajustado de los datos de (a). Los números en el flujo son los valores de cristalinidad de las dos muestras

2.3 Orientación

2.3.1 Módulo sónico

Los factores moleculares o microestructurales que determinan las propiedades mecánicas de las fibras también determinan la velocidad a la cual estas fibras propagan la energía mecánica. Ya que la velocidad del sonido es proporcional a la raíz cuadrada del modulo de un material dado, la medida de la velocidad de un pulso sónico a lo largo de la fibra permite calcular este valor que se conoce como módulo sónico. Así, el módulo sónico, se basa en la relación existente entre la orientación y la velocidad de sonido.

2.3.1.1 Antecedentes

De acuerdo con Dumbleton⁸⁸ el módulo sónico ($E=v^2\gamma$) se puede expresar en términos de orientación de las regiones cristalina y amorfa.

Ecuación 15

$$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{E_u - E_{or}} \right) = \frac{xf_c}{E_c^0} + \frac{(1-x)f_a}{E_a^0}$$

$$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{E_u} \right) = \frac{xf_c}{E_c^0} + \frac{(1-x)}{E_a^0}$$

donde: E_u es el módulo de una fibra no orientada

E_{or} es el módulo en la dirección de la orientación

x es el grado de cristalinidad medido por DSC ($x = \Delta H / \Delta H_0$)

f_a, f_c constantes

E_c^0, E_a^0 módulos de Young para las fases cristalina y amorfa, respectivamente.

Schmack et al.⁸⁹, utilizan esta ecuación para calcular el módulo sónico y comparar las propiedades (orientación) de las fibras de poliamida 6.6 y poliamida 6. Según los resultados obtenidos por estos autores, el módulo sónico aumenta con el aumento de la velocidad de hilatura de 2000 a 5000m/min que se traduce en una orientación de las fibras y de tamaño de los cristalitos.

Aly El-Shiekh⁹⁰, midió la velocidad del sonido en dos series de hilos de poliéster y viscosa y sus mezclas, a tensiones de 20, 40, 60 y 80 g. Observó que en todos los casos el módulo inicial y el módulo dinámico (sónico) aumentan con el aumento del porcentaje de la fibra de bajo módulo en la mezcla. Por otra parte se observó que el módulo sónico aumentaba con el aumento de la tensión aplicada.

Genina et al.⁹¹ determinaron que la relación entre la velocidad del sonido c y el parámetro de orientación s , es de aplicación limitada. Ello es debido a que esta relación deriva de un modelo analítico basado en dos suposiciones:

No existe variación en las propiedades de la estructura y en las propiedades elásticas de volúmenes infinitésimamente pequeños durante el estirado.

No existe correlación entre las constantes elásticas en diferentes puntos del material.

Charch y Moseley⁹², estudiaron la relación entre la estructura de las fibras sintéticas (nylon 6.6, acrílicas y polietileno) y sus propiedades. Observaron que en todos los casos, el módulo sónico es sustancialmente mayor que el módulo mecánico, en el caso del nylon, el módulo sónico es aproximadamente 2,5 veces más grande que el obtenido el módulo sónico es aproximadamente 2,5 veces más grande que el obtenido a partir de la curva carga-alargamiento con la menor fuerza aplicada.

2.4 Curva carga/alargamiento

2.4.1 Introducción

El comportamiento de una fibra a la tracción puede resumirse en un diagrama o curva de carga/alargamiento Fig. 56.

En este diagrama, el alargamiento (deformación de la fibra) se representa en función de la carga (fuerza) ejercida sobre la fibra.

Cuando el diagrama corresponde a una línea recta la fibra es verdaderamente elástica, de forma que el alargamiento de la fibra es proporcional a la carga aplicada. Este comportamiento es muy poco frecuente⁹³.

Cuando la carga aplicada a una fibra es mayor que la necesaria para producir un alargamiento de unas pocas unidades porcentuales, la deformación que experimenta es mayor que la que correspondería a un comportamiento completamente elástico. El resultado es un alargamiento adicional que se traduce en una deformación más o menos permanente de la fibra, o, expresado de otro modo, en un flujo plástico. A medida que aumenta la tensión, la fibra continúa deformándose hasta que eventualmente se rompe⁹⁴.

Las coordenadas del punto de rotura se conocen como tenacidad y elongación. La tenacidad viene dada en unidades de cN/tex y la elongación como unidades porcentuales del alargamiento experimentado.

El comportamiento carga/alargamiento de una fibra es de gran importancia práctica y determina en gran medida el comportamiento de la fibra en los diferentes procesos textiles. En la transformación de fibras en hilo y de estos en tejidos, las fibras están sometidas a tensiones de intensidad variable, las cuales deben poder soportar sin que se deformen permanentemente en gran medida.

En el caso de las fibras químicas no se puede hablar de una curva carga/alargamiento característica, ya que en función del uso final son posibles fibras con un comportamiento a la tracción muy variado.

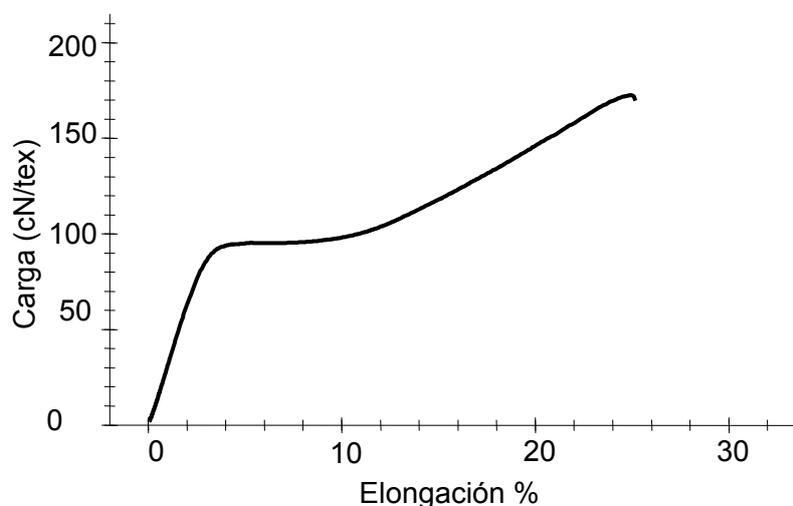


Fig. 56 Curva carga/alargamiento característica del PLA

En la curva carga/alargamiento se distinguen con claridad varias zonas (Fig. 56). La primera de ellas es la que se conoce como zona del módulo inicial o módulo de Young⁹³, y ofrece una medida de la resistencia que opone la fibra a su deformación en esta zona de bajos alargamientos. Un módulo alto significa que la fibra ofrece resistencia al estirado. Cuando el módulo es bajo se requiere poco esfuerzo para alargarla.

Del módulo inicial de una fibra dependen las propiedades de los tejidos que implican pequeñas deformaciones en las fibras componentes, tales como tacto, nervio, caída. Por otra parte, la variación del módulo cuando la fibra se encuentra en un medio acuoso a las temperaturas de lavado puede influir en el comportamiento *wash and wear* de los tejidos⁹⁴.

Cuando el esfuerzo aplicado alcanza cierto valor, se produce una fluencia del material que podría asemejarse al reblandecimiento de un sólido. El punto en el que se inicia este fenómeno es conocido como punto de fluencia, y de él depende el comportamiento al arrugado, el comportamiento elástico y la retención de la forma.

Tras este punto o más bien zona de fluencia, incrementos relativamente pequeños en el esfuerzo aplicado producen deformaciones considerables en la fibra. Este comportamiento puede cuantificarse mediante el módulo post-fluencia. De este módulo depende la facilidad de deformación a gran escala de las estructuras textiles.

Finalmente se llega a un nivel de esfuerzo suficiente para que se produzca la rotura de la fibra. De la tenacidad y del alargamiento a la rotura dependen la procesabilidad de la fibra y la resistencia del tejido, en tanto que la energía de rotura influye en el aguante del tejido y la resistencia a la fatiga.

2.4.2 Cuantificación de los parámetros de la curva carga/alargamiento

A continuación se describe cómo se evalúan los parámetros anteriores en una curva carga/alargamiento (Fig.57).

f= punto de fluencia
pendiente Oa = módulo inicial
pendiente bc = módulo postfluencia
pendiente de = módulo de refuerzo
fj (% extensión) = desplazamiento del
módulo de refuerzo
Ogk = energía de ruptura

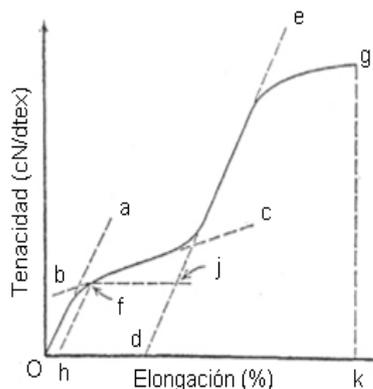


Fig.57. Parámetros de la curva carga/alargamiento

a) Módulo inicial

El módulo inicial corresponde al cociente entre la variación del esfuerzo y la variación del alargamiento en el tramo inicial recto de la curva carga/alargamiento. En esta zona se cumple la ley de Hooke, en donde los alargamientos experimentados por el hilo son directamente proporcionales a las fuerzas aplicadas⁹³.

Por definición se entiende como módulo inicial o módulo de Young⁹³ el resultado de multiplicar por cien el esfuerzo necesario para producir un alargamiento unitario.

b) Módulo postfluencia

El módulo después de la fluencia sólo puede ser determinado cuando el tramo correspondiente presenta una suficiente linealidad.

El esfuerzo de fluencia puede ser calculado por extrapolación cuando el tramo postfluencia es lo suficientemente lineal. Se traza una línea paralela a la del módulo inicial desde el punto del eje horizontal que corresponde a una extensión del 1%.

El esfuerzo correspondiente al punto de intersección de esta línea con la curva carga/alargamiento recibe el nombre de esfuerzo de fluencia y alargamiento de fluencia la extensión que le está asociada.

c) Módulo de refuerzo

El módulo de refuerzo se calcula del mismo modo que el de postfluencia. En la curva carga/alargamiento de algunas fibras no se aprecia la presencia de una zona de refuerzo, mientras que en otras la ausencia de la linealidad impide el cálculo del módulo de refuerzo.

d) Desplazamiento de refuerzo

El parámetro conocido como desplazamiento del módulo de refuerzo permite conocer a que altura de la zona postfluencia se presenta el módulo de refuerzo. Cuanto más se desplaza la zona de refuerzo sobre la zona postfluencia mayor es la energía o trabajo necesario para romper la fibra por tracción.

e) Energía de ruptura

La energía de rotura se calcula midiendo el área de la superficie delimitada por la curva carga/alargamiento y convirtiendo este valor en las dimensiones correspondientes. Se mide en cN/dtex.

f) Rigidez media

La rigidez media corresponde al cociente entre la tenacidad y el alargamiento a la rotura. Se expresa en cN/dtex.

g) Trabajo medio

El trabajo medio o aguante medio corresponde al semiproducto de la tenacidad por el alargamiento porcentual a la rotura.

La rigidez media mide la capacidad de una fibra para soportar una carga sin deformarse, en tanto que el aguante medio informa de la capacidad de una fibra para soportar deformaciones permanentes prolongadas sin romperse.

Perego et al.⁹⁵ trabajaron con PLLA con pesos moleculares entre 35000 y 55000 Daltons. Encontraron un aumento de alrededor del 20% en el modulo de elasticidad para la poli(L-lactida) comparada con poli(D,L-lactida). Además, demostraron que la resistencia está fuertemente influenciado por la cristalinidad.

Solarski et al., estudiaron la influencia de la temperatura de estirado sobre las propiedades mecánicas de los filamentos de PLA. Concluyeron que un aumento en la temperatura del estirado producía filamentos de PLA con mejores propiedades mecánicas. El modulo de Young y el alargamiento a la tensión máxima eran óptimos cuando la temperatura de estirado era de 110°C. Esta mejora en las propiedades

mecánicas la explican por la mejor orientación molecular observada con MDSC y XRD.⁹⁶

El estirado aplicado a los filamentos es conocido por mejorar las propiedades de resistencia. El estirado de los filamentos de PLA consigue un alineamiento de las macromoléculas en dirección al estirado, lo que provoca un aumento en el módulo de Young y de la resistencia a la tracción.⁹⁷

En la Tabla 11 se han recogido las propiedades de las fibras (filamento) de PLA y otras hiladas por fusión .

Tabla 11. Comparación de las propiedades de las fibras de PLA con otras fibras hiladas por fusión

Fibra	Módulo de Young (MPa)	Fuerza (cN/tex)	Alargamiento a la rotura (dN/tex)	Recuperación elástica** (%)
Polilactida	4000-6000	40-55	30-40	64
Polipropileno	2000-3500	35-50	40-60	98-100
Polietilentereftalato	4000-8000	35-50	30-50	60-65
Poliamida	2000-4000	35-50	40-50	95-98

* En condiciones estándar

**Para una deformación inicial del 10%

En la Tabla 12. Condiciones de producción y propiedades de fibras de PLA hiladas por fusión.

Tabla 12. Condiciones de producción y propiedades de fibras de PLA hiladas por fusión.⁹⁸

Referencia	D- contenido (%)	Relación de estirado	Temp. de estirado (°C)	Módulo de Young (MPa)	Módulo (GPa)	Diámetro de la fibra (µm)
Penning⁹⁹	0-15	7-9	60-100	185-530	0,5-0,93	-
Cicero¹⁰⁰	4	4-8	-	60-400	0,5-3,1	
Frambri⁷⁴	0	7-21	160	870	9,2	48-106
Eling⁷¹	0	8-25	110	480-500	6-7	-
Schmak et al.⁷³	4	4-6	65-100	198-450	3,1-6,3	<500
Cicero¹⁰¹	2	1-8	-	100-350	1-3	300
Megazghani¹⁰²	0,7	-	-	90-380	3,6-6,0	12-73
Yuan¹⁰³	0	4,7-5,9	120	42-103	1,2-5,4	110-360

2.5 Peso molecular

2.5.1 Introducción

Los polímeros están formados por moléculas de diferentes tamaños distribuidas según una función de probabilidad que está gobernada por el mecanismo de la reacción de polimerización y por las condiciones bajo las que esta se lleva a cabo¹⁰⁴. Por tanto, cuando se hable del peso molecular de un polímero, se trata del peso molecular medio y es importante especificar cómo se ha determinado, ya que algunos métodos son sensibles al número de moléculas presentes (peso molecular medio numérico: \bar{M}_n), mientras que otros se basan en el tamaño de las moléculas (peso molecular medio en peso: \bar{M}_w).

Se definen, entre otros, los siguientes pesos moleculares medios¹⁰⁵:

Peso molecular medio en peso:

$$\bar{M}_w = \sum_i \frac{w_i}{w} \times M_i = \frac{\sum_i n_i \times M_i^2}{\sum_i n_i \times M_i}$$

Peso molecular medio en número:

$$\bar{M}_n = \sum_i \frac{n_i}{n} \times M_i = \frac{\sum_i n_i \times M_i}{\sum_i n_i}$$

donde n_i es el número de moles de peso molecular M_i presentes en la muestra
 w_i es el peso del polímero de peso molecular M_i .

Para un polímero polidisperso, los pesos moleculares citados, se distribuyen como se muestra en la Fig.58.

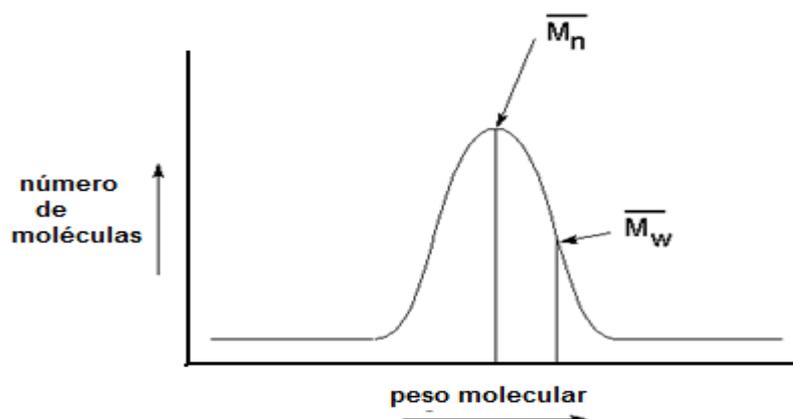


Fig.58. Distribución de pesos moleculares de un polímero

de donde se deduce que

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w$$

En cualquier proceso de polimerización, el producto resultante no es una mezcla totalmente regular en cuanto a las longitudes de cadena, sino que corresponde a una distribución determinada por el mecanismo de reacción de polimerización o policondensación correspondiente. Para caracterizar un polímero en cuanto a peso molecular, sería necesario conocer la distribución de los distintos pesos moleculares o grados de polimerización de las cadenas, y además su peso molecular medio.

Se conoce como la polidispersidad de un polímero el cociente \bar{M}_w/\bar{M}_n . Este valor no aporta ninguna información sobre la curva de distribución de los pesos moleculares, pero sí sobre la heterogeneidad del compuesto polimérico, lo que es lo mismo para evaluar la anchura de la curva de distribución de los pesos moleculares, ya que relaciona dos pesos moleculares medios, de diferente valor en caso de polímeros polidispersos pero de igual valor en el caso de los polímeros monodispersos.

2.5.2 Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC), o también conocida como cromatografía de exclusión molecular (SEC), es una modalidad de cromatografía líquido/sólido en la que la fase estacionaria es un material poroso inerte, denominado gel, que permite la discriminación de solutos según su tamaño, y en algunos casos, su estructura molecular¹⁰⁶.

La separación de los componentes de una muestra viene determinada por un mecanismo de exclusión por tamaños basado en la distribución de moléculas de soluto entre el disolvente exterior a las partículas porosas (fase móvil) y el disolvente que ocupa los poros.

Los componentes de mayor tamaño no pueden penetrar en los poros de la fase estacionaria sólida y son excluidos junto con la fase móvil. Los componentes de menor tamaño penetran en el interior del material poroso. Los más pequeños pueden difundirse con mayor facilidad que los más grandes, de tal forma que el camino recorrido es mucho mayor cuanto menor es el tamaño de un determinado componente, por lo que permanece más tiempo en la columna. De este modo, se realiza la separación de los componentes del soluto, la cual puede ser global (solutos de alto peso molecular que no penetran) o más precisa (solutos de pesos moleculares no demasiado diferentes que penetran en distinta medida en el material poroso).

Además de la separación-determinación de analitos, la cromatografía de exclusión molecular permite también la determinación de pesos moleculares medios de polímeros dispersos, así como su distribución.

El GPC es actualmente la técnica más empleada para la determinación de pesos moleculares de polímeros y su polidispersidad. El error admitido en GPC es de $\pm 10\%$, aceptable para ensayos habituales o estandarizados.

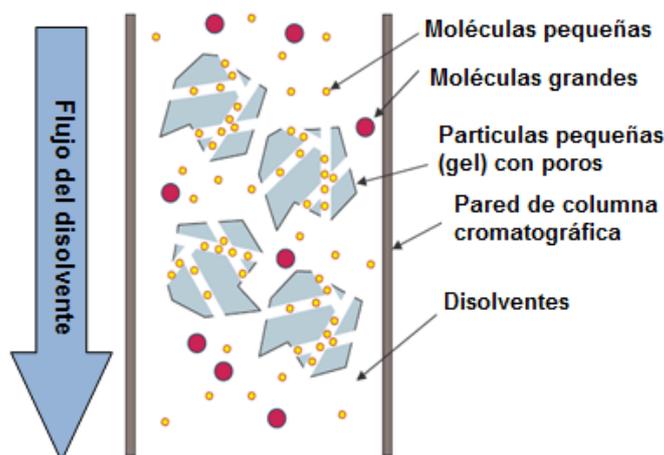


Fig. 59 Fundamento de la cromatografía de exclusión por tamaños

2.5.3 Disolventes para cromatografía en fibras

Uno de los aspectos más complejos de técnica de GPC es la selección de los disolventes, responsables de la disolución del polímero y del transporte de éste a través de la columna.

En el caso de sustratos de polietilentereftalato^{107,108,109} y de poliamida^{110,111,112}, se recurre a disolventes polares como m-cresol, o-clorofenol y fenol/tetracloroetano. La exposición del PET a elevadas temperaturas en este tipo de disolventes y durante el proceso de exclusión puede causar degradaciones no deseadas del polímero.

El hexafluoroisopropanol (HFIP) disuelve el PET y la poliamida a temperatura ambiente^{113,114} y algunos problemas asociados a los estándares de calibración (el poliestireno es insoluble en este disolvente) han sido recientemente estudiados por Mori¹¹⁵. Dado que el HFIP es un producto muy costoso y muy irritante, es preferible reducir su empleo en los métodos analíticos industriales. La dilución de HFIP con otros disolventes permite compensar su elevado coste. Se ha estudiado el uso de tolueno¹¹⁶, pentafluorofenol¹¹⁷, cloruro metileno^{118,119}, y cloroformo¹²⁰, de forma que mezclados individualmente con HFIP permitan la aplicación de la cromatografía de exclusión en PET y poliamidas.

También se ha utilizado o-clorofenol a temperatura elevada como componente único en la cromatografía de exclusión molecular del polietilentereftalato¹²¹. Algunas mezclas como o-clorofenol-cloroformo^{122,123}, 1,1,2,2-tetracloroetano-nitrobenceno y 1,1,2,2-tetracloroetano-fenol¹²⁴ permiten el desarrollo de esta técnica a temperatura ambiente. Mourey et al.¹²⁵ estudiaron la mezcla cloruro de metileno-ácido dicloroacético en presencia de una proporción de acetato de tetrabutilamonio.

Para el PLA se ha utilizado tetrahidrofurano (THF) a 35¹²⁶ y 40°C¹²⁷, CHCl₃¹²⁸.

Garlotta¹²⁹, comenta que el comportamiento de las propiedades mecánicas y la cristalización del PLA es muy dependiente del peso molecular y de su distribución estereoquímica de la cadena principal.

Paakinaho et al.¹³⁰, estudiaron la determinación de los efectos del Mv en la degradación de polilactida 96L/4D durante la hilatura de fusión y los efectos durante el proceso de fusión y la degradación hidrolítica. Tres polilactidas con diferentes viscosidades fueron hiladas por fusión. Los resultados muestran que durante la hilatura por fusión la polilactida de alto peso molecular se degrada porque las cadenas del polímero son sometidas a un alto cizallamiento y a temperaturas elevadas de fusión, mientras que una polilactida de bajo peso molecular con baja viscosidad en fusión no se afectada por el proceso de fusión. La mayor degradación ocurre durante la fase de fusión en la longitud del husillo de la extrusora.

Duncan et al.¹³¹, estudiaron la influencia de diferentes preparaciones y procesos de tintura sobre las propiedades mecánicas en mezclas de fibra de Ingeo (PLA) y algodón. Se concluyó que durante el tratamiento de descrudado alcalino sobre un tejido de punto no hay efecto perjudicial sobre el peso molecular del polímero o la fuerza física del hilado. La reducción en la limpieza después de altas temperaturas durante la tintura de la fibra de Ingeo tenía poca influencia pero significativa en el peso molecular del polímero y así mismo sobre la resistencia física del sustrato, aunque se consideró la reducción de la cantidad de ácido para hacer más suave el tratamiento.

Kai-Lai et al.¹³², estudiaron los efectos de la degradación sobre films plásticos de polilactida con tres pesos moleculares de entre 120.000 a 200.000 g mol⁻¹ sometidos a diferentes condiciones de temperatura (28, 40 y 55°C) y humedad relativa (10, 50 y 100%), en donde se observó que el grado de degradación mejoraba con el incremento de temperatura y humedad relativa.

2.6 Espectrofotometría infrarroja

2.6.1 Introducción

La espectroscopia infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable de fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. Puede aplicarse a sistemas orgánicos como una técnica analítica cuantitativa y cualitativa. Pero es más importante su aspecto cualitativo ya que permite determinar la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos de una sustancia desconocida (o no) o una reacción.

El espectro infrarrojo de una sustancia orgánica es característico de ésta, ya que permite determinar las velocidades de reacción y constantes de equilibrio, así como la estructura química, composición, orientación, conformación, cristalinidad, puentes de hidrógeno y otros tipos de enlaces químicos, etc.

2.6.2 Picos asignados para las fibras de polilactida

La radiación infrarroja se refiere ampliamente a la porción del espectro electromagnético entre la región visible y la región microondas (es decir, 2 500- 15 000 nm). El espectro infrarrojo de PLA comercial fue determinado por Fourier Transform Infrared (FTIR). Para polímeros de PLA, se produce la máxima absorvancia a 240 nm y se atribuye al grupo ester presente en la columna. Las principales bandas de absorción del PLA en el rango infrarrojo se resume en la Tabla 1. La fuerza de las bandas del IR 2 997, 2 946 y 2 877 cm^{-1} son asignadas a la región CH, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ y a los modos $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ y νCH . La región extendida de C=O se observa una banda larga de 1 748 cm^{-1} . La región entre 1 500 y 1 360 cm^{-1} se caracteriza por la banda de CH_3 en 1 456 cm^{-1} . La deformación de CH y bandas asimétricas aparecen a 1 382 cm^{-1} y 1 365 cm^{-1} , respectivamente.

Las bandas que aparecen en 1 315 cm^{-1} y de 1 300 cm^{-1} son debido a los modos de flexión CH. en la región de 1 300 cm^{-1} a 1 000 cm^{-1} , es posible observar el CO de los grupos ester en 1 225 cm^{-1} y el modo asimétrico $\nu\text{C-O}$ a 1 090 cm^{-1} . Entre 1 000 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , los picos pueden ser observados a 956 cm^{-1} y 921 cm^{-1} que puede ser atribuido a las vibraciones características de la columna helicoidal de modo balanceado de CH_3 . Dos bandas son relacionadas con la fase cristalina y amorfa del PLA que fueron encontradas en 871 cm^{-1} que puede ser asignado a la fase amorfa y el pico a 756 cm^{-1} a la fase cristalina.

Finalmente, los picos por debajo de los 300 cm^{-1} corresponden principalmente a los modos de torsión CH_3 y a las torsiones de las columnas C-C. La absorción es

reportada en el rango de 60 y 2 995 cm^{-1} tanto para la espectroscopía infrarroja y como para la Raman.

Tabla 13 . Datos de espectroscopía infrarroja: banda de picos asignados para el PLA (98% L-lactida) espectro infrarrojo.

Denominación	Posición del pico cm^{-1}
-OH tensión (libre)	3 571
-CH-tensión	2 997 (asim), 2 946 (sim), 2 877
-C=O tensión de carbonilo	1 748
-CH ₃ flexión	1 456
-CH- deformación simétrica y flexión asimétrica	1 382, 1 365
-C=O flexión	1 225
-C-O- tensión	1 194, 1 130, 1 093
-OH torsión	1 047
CH ₃ medio balanceado	956,921
-C-C tensión	926,868

2.7 Bibliografía

- ¹ Gacén, J., Revista de Química Textil, N° 85, Enero-Marzo 1987, p. 93.
- ² Kitamura, K., Kobayashi, S., and Yoshida, Z., Sen-ii Gakkasishi, 27, 501, 1977.
- ³ Mayagi, A., and Wunderlich, B., J. Polym Sci. A2 10, 2073, 1972.
- ⁴ Scwertassek, K., Faserforsch. Textiltech., 10, p. 351, 1959.
- ⁵ Illers, K. A., Macromol. Chem., 118, 88, 1968.
- ⁶ Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Vol. I, Academic Press, New York and London, 1973, p. 210.
- ⁷ Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF, Vol 5, N° 17, (1976), pp. 17-27
- ⁸ Galil, F., Textil Research J, 43, October 1973, pp. 615-623.
- ⁹ Venkatesh, G. M. , Bose, P. J., Shah, R.V., and Dweltz, N.E., J. App. Polym Sci, 22, 2357, 1978.
- ¹⁰ Weigman, H. D., Scott, M. G., and Ribnick, A.S., Textile Res, J., 46, 574, 1976.
- ¹¹ Weigman, H. D., Scott, M. G., Ribnick, A.S. and Matkousky, R. D., Textile Res, J., 47, 745, 1977.
- ¹² Gulrajani, M. L.. and Saxena, R. K., Textile Res. J., 50, p 406-410, 1980.
- ¹³ Rao, M.U.S. and Dweltz, N.E., Textile Research J. , Abril 1985, pp. 247-252
- ¹⁴ Gacén, J., and Canal, J. M., Bol. Inst. Invest. Textil Coop. Ind., N° 81, p. 61, Jan/June 1982.
- ¹⁵ Best. A., Textured Yarn Association (Amer.) Tech. Conf. Papers, Feb. 1977.
- ¹⁶ Gacén, J., Canal, J.M., Boletín Intexter, N° 82, enero – julio 1982, p. 61.
- ¹⁷ Gacén, J., Cayuela, D., Mailló, J., Tintoria, N° 5, 2000, p. 28.
- ¹⁸ Gacén, J., Canal, J.M., Bol. Intexter, N° 81, 1982, pp. 61-67
- ¹⁹ Gacén, J. , Canal, J.M., Melliand Textilberichte, junio 1980, p. 533.
- ²⁰ Gacén, J., Canal, J.M., Boletín Intexter, N°86, p. 53.
- ²¹ Gupta, VB, Chavan, RB, Kulkarni, M, Natarajan, KM, JSDC, Vol.116, diciembre 2000, p. 385.
- ²² S.A.F.A., comunicación privada.
- ²³ Gacén, J., Cayuela, D no publicado (revizar con Diana)
- ²⁴ Gacén, J., Cayuela, D., M. Tzvetkova, “Caracterización de la estructura de poliamida: tiempo crítico de disolución de hilos de nylon 6”, Revista de química textil vol.173, p. 45.
- ²⁵ Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF., Vol 7, N° 28, 1978
- ²⁶ Lipp-Symonowicz, B., Morphol. Polym., Proc., Europhys. Conf. Macromol. Phys., 17th, 1985.
- ²⁷ Mailló, J., Gacén, J., y Naik, A., Melliand Textilberichte, 8/1993, p. E291.
- ²⁸ Gacén, J., Mailló, J. y Lis, M., Tintoria, 3/96, p. 50.
- ²⁹ Gacén, J., Cayuela, D., Manich, A., Gacén, I., Bol. Intexter, N° 118, 2000, p. 37.
- ³⁰ Diéval, F., Mathieu, D., Viallier, P. and Durand, B., Textile Res. J, 71 (3), p. 239, 2001.

-
- ³¹ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., *Tintoria*, nº 7, Luglio 1993, p. 64.
- ³² Bendak, A., Kantouch, A., Nasr, M. F., *Journal of Polymer Science*, Vol. 65, 2773-2780, 1997, p. 2773.
- ³³ Gulrajani, M. L., Saxena, R. K. and Sengupta, A. K., *Textile Research Journal*, October 1980, p. 589.
- ³⁴ Gacén, J., Maillo, J., "Tratamientos térmicos y estructura fina de las fibras de poliéster", Ed. UPC, 1994.
- ³⁵ Ravens, D.A.S., *Polymer*, 1960, vol. 1, p. 375.
- ³⁶ Farrow, Ravens y Ward, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, vol. 57, p. 150.
- ³⁷ Gacén, J., Maillo, J y Baixauli, *Melliand Textilberichte*, 1980, p. 187.
- ³⁸ Gacén, J., Maillo, J y Baixauli, *Melliand Textilberichte*, febrero 1985, p. 127.
- ³⁹ Gacén, J., Maillo, J., Knott, J. Y Altenhofen, U., *Bol. Intexter*, 1985, Nº 87, p. 53.
- ⁴⁰ Cayuela D., Gacén J., Gacén I., *Journal of Termal Análisis*, 1998, vol. 52, p. 997.
- ⁴¹ Cayuela D., Gacén J., Gacén I., *J. Textile Institute*, vol. 90, part 1, Nº2, p. 264.
- ⁴² Gacén, J., Maillo, J., Barón, A., *Melliand Textilberichte*, 1989, vol. 70, p. 5.
- ⁴³ D. Cayuela, J. Gacén, J. Maillo, M. Amrein, L. Montero, M., 5th International Istanbul Textile Conference., Mayo 2005.
- ⁴⁴ Tzvetkova, M., Influencia en la estructura fina de la solubilidad de las fibras de poliamida 6, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- ⁴⁵ Goodman, "Synthetic Fibre-Forming Polymers", The Royal Institute of Chemistry, London, 1968, p. 17.
- ⁴⁶ Sladeczek, A., *Informations - Uberblick de Forchungsinstitut fur Wirkereri, Brno* **10**, (1960), 2-20.
- ⁴⁷ Haiber, F., *SAWTRI Bulletin*, Vol 10, December 1976, pp 20-26
- ⁴⁸ Parisot, A., Comunicación privada
- ⁴⁹ Lacko, V., Galansky, M., *Textilia*, Nº 11, Nov. 1972, p. 47.
- ⁵⁰ Maillo, Gacén, Cayuela et al., "*Revista de Química Textil*", Nº164, Julio 2003, pp. 86-98.
- ⁵¹ Gacén, J., Maillo, J., Bordas, J., *Bull. Scient. ITF*, Vol 6, Nº 23, Août 1977 pp 155-166.
- ⁵² Gacén, J., Maillo, J., Baixauli, J. J., *Bull. Scient. ITF*, Vol 9, Nº 34, Mayo 1980, pp 141-149.
- ⁵³ Gacén, J., Maillo, J., *Bull. Scient. ITF*, Vol 11, Nº 42, Avril 1982, pp 9-14.
- ⁵⁴ Ingamells, Peters y Thornton, *J. Applied Polymer Science*, 17, 1973, p. 3733.
- ⁵⁵ Gulrajani y Saxema, *J. Society of Dyers and Colourists*, 95, 1979, p. 330.
- ⁵⁶ Moore y Peters, *Textile Research J.*, 49, 1979, p. 710.
- ⁵⁷ Diéval, F., Mathieu, D., Durand, B., *Textile Res. J.* 71 (1), p. 67, 2001.
- ⁵⁸ Lacko, V., Galansky, M., *Faserforsch Textiltechn*, Nº 14, 1963, p. 68.
- ⁵⁹ Gacén, J., Cayuela, D., Gacén, I., Rodríguez, M. T., *Melliand Int.*, (3), 1995, p. 206.
- ⁶⁰ Gacén, J., Maillo, J., y Gacén, I., *Color. Technol.*, 117, 2001, p.35.

-
- ⁶¹ Cayuela, D., "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
- ⁶² Shenai, V. A., Textile Dyer & Printer, 1987, p. 29.
- ⁶³ Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R. S., "Biodegradable and sustainable fibres", cap. 6, p. 191.
- ⁶⁴ Jamshidi, K., Hyon, S.H., Ikada, Y., Thermal characterization of polylactides. *Polymer* 1988;29:2229-34.
- ⁶⁵ Hyon, S.H., Jamshidi, K., Ikada, Y. In: Shakby SW, Hoffman AS, Rather BD, Horbell TA, editors. *Polymeric biomaterials*. New York: Plenum Press: 1984. p. 5100.
- ⁶⁶ Solarski, S., Ferreira, M., Devaux, E., *Polym.*, 2005, vol. 46, p. 11187.
- ⁶⁷ Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Janzen, J., Garret J, Runt, J., Lin J. S. Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers. *J Polym Sci.*, 2002;86:2828.
- ⁶⁸ Gacén, J., Bernal, F., *Revista de la Industria Textil*, 1988, vol. 254, p. 74.
- ⁶⁹ Cayuela, D., Gacén, J. *Journal of Thermal Analysis*, 1994, vol. 41, p. 1599.
- ⁷⁰ Schawe, J., Usercom. Mettler Toledo, 2006.
- ⁷¹ Eling, B., Gogolewski, S., Pennings, A. J., *Polym.*, 1982, vol. 23, p. 1587.
- ⁷² Hoogsteen et al. *Macromolecules*, 1990, vol.23, p.634.
- ⁷³ Schmack, G., Tändler, B., Vogel, R., Beyreuther, R., Jacobsen, S., Fritz, H-g., *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 73, p. 97.
- ⁷⁴ Fambri, L., Pegoretti, A., Fenner, R., Incardona, S. D., Migliaresi, C., *Polymer*, 1997, vol.38, p.79.
- ⁷⁵ Schmack, G., Tändler, B., Optiz, G., Vogel, R., Komber, H., Häußler, L., *Journal of Applied Polymers Science*, 2004, vol. 91, p. 6.
- ⁷⁶ Kavesh, S., Schultz, J. M., *Pol. Eng. and Sci.*, 1969, vol. 9.
- ⁷⁷ Naik, A., Detrell, J., Mumbrú, J., *Revista ETSII Terrassa*, 1977, vol. 3, p. 326.
- ⁷⁸ Fontaine, F., Ledent, J., Groeninckx, G., Reynaers, H., *Polymer*, 1982, vol. 23, p. 185.
- ⁷⁹ Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A., Kenia, S., *J. Poly. Environ.*, 2006, vol. 14, p. 171.
- ⁸⁰ Yagpharov, M., *Journal of Thermal Analysis*, 1982, vol. 23, p. 111.
- ⁸¹ Daubeny, R de P., Bunn, C.W., Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc.*, Londres, A226, 1954, p. 531.
- ⁸² Penning J.p., Ruiten Jvan, Brouwer R, Gabrielse, *Polymer*, N°44, 2003, p. 5869.
- ⁸³ Krimm, S., Toolsky, A. V., Quantitative X-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. *Quantitative X-ray*
- ⁸⁴ Murthy, N. S., Analysis of X-ray diffraction scans of poorly crystallized semicrystalline polymers, *Adv. X-ray Anal.*, 1997, vol. 39, p. 505.
- ⁸⁵ Chung, F.H., Scott, R. W., "A new approach to the determination of crystallinity of polymers by X-ray diffraction, *J. Appl. Crystallogr.*, 1973, vol. 6, p. 225.

-
- ⁸⁶ Murthy, N. S., Minor, H., General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers, 1991, *Polymer*, vol. 31, p. 996.
- ⁸⁷ Murthy, N. S., Minor, H., Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray diffraction scans, *Polymer*, 1995, vol 36 p. 2499.
- ⁸⁸ Dumbleton, J.H, *J Polym Sci*, Vol. A-2, nº6, 1968, p. 795
- ⁸⁹ Schmack G.,Schreiber R.,Veeman W.S, Hofmann H, Beureuther, R., *J Appl Polym Sci*, Vol 66, 1997, p.377.
- ⁹⁰ Aly El-Shiekh, *Textile Research Journal*, mayo 1974,p. 343.
- ⁹¹ Genina M.A., Zabashta F., y Yunosov B Kh, *Sov. Phys. Acoust.*, Vol 33 (1), 1997, p 65.
- ⁹² Charch W. H., Zabashta F., y Yunosov B Kh, *Sov Phys. Acoust.*, Vol. 33(1), 1997, p-65.
- ⁹³ Marsal, F., Okuda, K., Toneu, J.M., Yamasaki, S. Resistencia a la tracción y elasticidad de los hilos. *Parametría de hilos*. Barcelona: Edicions UPC, 1994, cap. 3, p. 55.
- ⁹⁴ Gacén, J., Propiedades de las fibras. *Fibras Textiles. Propiedades y descripción (Curso Básico)*. Terrassa : UPC. ETSEIT. Càtedra de Polímers Tèxtils i Fibras Químiques, 1991, cap. 5, p. 49
- ⁹⁵ Perego, G., Cella, G., Bastioli, C., *Polymer* 1996, vol. 59, p.37.
- ⁹⁶ Solarski, S., Ferreira, M., Devaux E., Influence of draw roll temperature on thermal and tensile properties of PLA filaments produced by melt spinning. *Chemical Fibers International*, 2005, vol. 55, p. 180.
- ⁹⁷ Solarski, S., Ferreira, M., Devaux E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differentialscanning calorimetry, *Polymer*, 2005, vol. 46.
- ⁹⁸ Lim, L.-T., Auras, R., Rubino, M., *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, p.820.
- ⁹⁹ Penning, JP., Dijkstra, H., Pennings AJ . *Polymer* 1993, vol 34, p.942.
- ¹⁰⁰ Cicero JA., Dorgan JR, Garrett, J., Runt, J., Lin JS., *Appl. Polym Sci.*, 2002, vol. 86, p. 2839.
- ¹⁰¹ Cicero, JA., Dorgan JR, *Polym Environ.*, 2002, vol.9, p.1.
- ¹⁰² Mezghani, K., Spruiell, JE., *J. Polym Sci.*, 1998, B36, P.1005.
- ¹⁰³ Yuan, X., Mak AFT., Kwok, KW., Yung, BKO., Yao, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 81, p. 251.
- ¹⁰⁴ Van Krevelen, D.W. Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical. New York: Elsevier, 1976, p. 17.
- ¹⁰⁵ *Encyclopedia of polymers science and engineering*. Wiley-Interscience Publication, 1968, vol. 9, p. 182.
- ¹⁰⁶ Valcárcel, M., Gómez, A. *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverte, 1990, p. 573.
- ¹⁰⁷ Lawton, E. L., and Cates, D. M., *Polym. Prep.. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 9 (1968), 851.
- ¹⁰⁸ Montserrat, R. S., Selga J. P., and Colomer V. P., *Afinidad*, 38, (1982), p. 379.

-
- ¹⁰⁹ Borshch N. A. and Mat-tseva N. G., *Zh. Anal. Khim.*, 41 (1986), p. 916.
- ¹¹⁰ Schorn, H., Kosfeld, R., Hess, M., *J. Chromatogr.*, 282 (1983), p. 579.
- ¹¹¹ Panaris R., Pallas G., *Polym. Lett.*, 8 (1970), p. 441.
- ¹¹² Goedhart D. J., Hussem J. B., Smeets, B. P., *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1980), p. 203.
- ¹¹³ Ladina, M., Mihalic, Z., *Kem. Ind.*, 32 (1983), 433.
- ¹¹⁴ Purcell, K. F., Stikeleather, J. A., Brunk, S. D., *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969), p. 202.
- ¹¹⁵ Mori S., *Anal. Chem.*, 61 (1989), p. 1321.
- ¹¹⁶ Sakai, M., Ogawa, T., *Bunseki Kagaku*, 32, (1983), p. 258.
- ¹¹⁷ Berkowitz, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984), p. 4353.
- ¹¹⁸ Overton J. R., Browning, H. L., *Org. Coat. Appl. Polym., Sci. Proc.*, 48 (1983), p. 940.
- ¹¹⁹ Overton J. R., Browning, H. L. In T. Proveer (Editor), *Size Exclusion Chromatography* (ACS Symp. Ser., Vol. 245), American Chemical Society, Washington, D. C., 1984, p. 219.
- ¹²⁰ Chikazumi, N., Mukoyama, Y and Sugitani, H., *Journal of Chromatography*, 479, 1989, p. 85.
- ¹²¹ Martin, L., Lavine M. and Balke S. T., *J. Liq. Chromatogr.*, 15 (1992), 1817.
- ¹²² Jabarin, S. A., Balduff, D. C., *J. Liq. Chromatogr.*, 5 (1982), 1825.
- ¹²³ Ming-Min Sang, Nan-Ni Jin and Er-Fang Jiang, *J. Liq. Chromatogr.*, 5 (1982) 1665.
- ¹²⁴ Uglea, Aizicovici and Mihescu, *E. Polym. J.*, 21 (1985), 677.
- ¹²⁵ Mournay, T. H., Bryan, T. G. And Greener, J., *Journal of Chromatography A*, 657, 1993, p. 377.
- ¹²⁶ Ahmed, J., Zhang, X., Song, Z., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol.95, p.097.
- ¹²⁷ Dorgan, J., Lehermeier, H., Palade, L., Cicero, J., *Macromol. Symp*, 2001, vol. 175, p. 55.
- ¹²⁸ Höglund, A., et al., *Langmuir*, 2010, vol 26 (1), p.378.
- ¹²⁹ Garlotta, D., *J. Polym. Environment*, 2002, vol. 9-2, p.63,
- ¹³⁰ Paakinaho, K., Ellä, V., Syrjälä, S., Kellomäki, M., *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, vol. 10, p.1016
- ¹³¹ Duncan, P., Suesat, J., Wilding, M., Farrington, D., *Color Technol.*, 2004, vol. 120, p. 21.
- ¹³² Ho, K., Pometto III, A., Hinz, P., *J. Environ. Polym. Degrad.*, 1999, vol. 7, p. 83.

3 EXPERIMENTAL

3.1 SUSTRATO

Como materia prima se han utilizado filamentos de polilactida, suministrados por la empresa Inglés Textil S. A. El polímero es polilactida de grado fibra con una temperatura de fusión de 165-170°C (1.4/98.6 L-/D-lactida).

El multifilamento POY de 167dtex/68 filamentos e hilado por fusión, texturado mediante el proceso de falsa torsión a diferentes temperaturas y relaciones de estirado, basándose en el estándar de fabricación de la empresa, obtenido con una temperatura de 150°C y una relación de estirado de 1,35. Un total de 8 sustratos texturados fueron obtenidos de acuerdo con un plan experimental 3² (falta la muestra C3 que, por un error, se perdió durante su almacenamiento en la empresa y/o transporte).

En la Tabla 14 se muestran las condiciones y las referencias de los sustratos.

Tabla 14. Sustratos suministrados por la empresa

Sustrato	Relación de estirado	Temperatura texturado (°C)
A1	1,30	135
A2	1,30	150
A3	1,30	165
B1	1,35	135
B2	1,35	150
B3	1,35	165
C1	1,40	135
C2	1,40	150

3.2 TRATAMIENTOS

Antes de proceder a los ensayos de caracterización, se realiza el lavado de todos los sustratos.

Todas las muestras se lavaron con un baño que contiene la disolución de Sandozina NIA, durante 30 min a 30°C con una relación de baño de 1:100. Esta disolución debe ajustarse a un pH 6 con hidróxido sódico o con ácido acético glacial. A continuación se realiza un aclarado con agua destilada durante 10 min a 25°C y tres aclarados más con agua destilada a temperatura ambiente durante 10 min. Una vez lavada y aclarada, la muestra se deja secar a temperatura ambiente.

3.2.1 Estabilizado

La deficiente estabilidad térmica de los filamentos de PLA texturados industrialmente, en contra de lo previsto, los hacen difícilmente viables para su procesado textil.

Por ello, se necesita proporcionar al hilado de PLA una estabilidad dimensional que permita trabajar con él posteriormente y sin dar lugar a encogimientos no controlados.

Los resultados se desarrollan en el apartado 4.3 de esta tesis.

Equipo y material

- Máquina prototipo de hilatura neumática.
- Baño termostático y criostático HAAKE, modelo F3, intervalo de trabajo de 20 a 150°C. El líquido calentador es polietilenglicol (PEG).
- Máquina prototipo de fijado, con columna de fijado de acero inoxidable de 100X40X25 mm exteriores, con doble paro de hilo, para PEG.
- Termómetro sonda Ecoscan, modelo Termopar tipo T, con resolución de 0,1°C, rango de trabajo de 0 a 250°C, incertidumbre máxima de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.
- Tacómetro Compact, modelo A2103, resolución 0,002 m/min.

Descripción del equipo

El equipo de estabilizado es capaz de prefijar térmicamente los filamentos textiles, controlando la temperatura y la velocidad. Una vista general del equipo se ha mostrado en el apartado 4.3.2.

El equipo cuenta con cuatro partes, tales como:

- Baño termostático.
- Columna de fijado.

- Rodillos de control de velocidad y estirado.
- Sistema de recogida.

Para controlar la temperatura del tratamiento de estabilizado, se utiliza un baño termostático que se basa en la transferencia de calor por convección utilizando un fluido térmico como el polietilenglicol. Este circula a través de los 3 tubos de refrigeración conectados en serie verticalmente, de tal manera que el fluido térmico que sale de un tubo, alimenta el siguiente tubo que es el que llamamos “columna de fijado”, con una longitud total de 1m.

El polietilenglicol se hace circular en dirección descendente, es decir, en contracorriente de la dirección del fijado para mejorar la transferencia de calor. Para la comprobación durante los ensayos experimentales y con tal de poder determinar la diferencia entre la temperatura que se tenía en el baño térmico y la que había en el interior de la columna de fijado (esta es la que realmente precipita el sustrato) se ha medido con una sonda de temperatura el interior de la columna.

Para controlar la velocidad y la tensión o estirado, se dispone de un cilindro estirador del tren de estiraje como el alimentador de la maquina y de un cilindro productor como un productor o salida de la maquina. De estos dos cilindros se pudo controlar la velocidad mediante una unidad de control y/o un tacómetro. El sustrato se ha pasado a través de estos cilindros a la velocidad de estudio.

A la salida del cilindro productor hay una bobinadora para poder recoger el multifilamento.

Procedimiento

Para estabilizar los sustratos, se pasan los multifilamentos a través de una columna de fijado a una temperatura nominal de 100°C y a una velocidad de 50 m/min de salida, con una relación de 1,07 entre los rodillos de entrada y de salida de la columna. Se controlan todas las variables al inicio del proceso.

La estabilidad del hilado se reflejará en los procesos posteriores a la hilatura y para determinarla se realizan ensayos de encogimiento térmico.

3.2.2 Tintura

Posterior a la estabilización térmica aplicada a los sustratos texturados a 100°C a una velocidad de 50m/min con una relación de estirado de 1:1,07, y de haber mejorado la estabilidad dimensional para tratamientos térmicos e hidrotérmicos propios de procedimientos textiles, se procede a realizar los tratamientos propios para teñir los sustratos estabilizados.

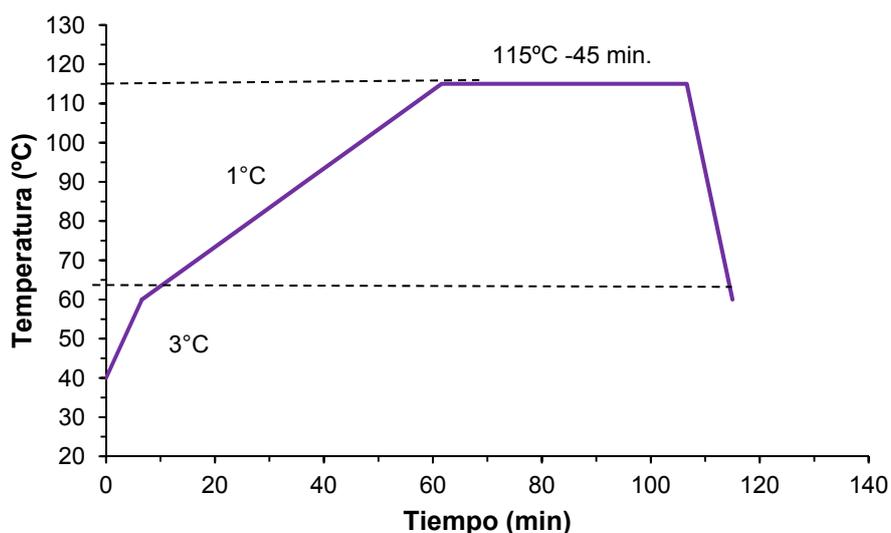
Para ello, se realizaron tejidos de punto para camiseta con el multifilamento de polilactida B2, producidos en condiciones estándar y, antes de teñir, los tejidos fueron lavados como se indico en el apartado 3.2, para eliminar las impurezas de los procesos de la hilatura y tejido.

Se probaron distintos colorantes para seleccionar uno que mostrara las diferencias de absorción. El colorante que detecto mayores diferencias fue el colorante disperso S-2GRL 200%.

Las condiciones de tintura fueron las siguientes:

- Colorante disperso S-2GRL 200% ___ 0,1% sobre peso de la fibra.
- pH _____ 6
- Relación del baño _____ 1/20

El proceso de tintura, se inicia a 40°C, se sube la temperatura con un gradiente de 3°C/min hasta 60°C, a continuación se cambia el gradiente a 1°C/min hasta alcanzar la temperatura de 115°C, se mantiene a esta temperatura durante 45 minutos. Posteriormente se enfría hasta 60°C y se saca la muestra. En el diagrama siguiente se muestra el proceso:



Tras finalizar la tintura, los tejidos fueron sometidos a un lavado con las siguientes condiciones:

- Solución reductora con una concentración 2g/l de hidrosulfito sódico y 1,5g/l de carbonato sódico a 60°C durante 15 min.

El agotamiento de la tintura fue obtenido midiendo la absorbancia del baño inicial y del baño final en un espectrómetro-UV 1700, Shimadzu.

Se determinaron las medidas colorimétricas de las muestras teñidas en un espectrofotómetro de reflectancia Minolta CM-3600d siguiendo la norma UNE-EN ISO 105-J03, geometría de medida d/8, con el iluminante D65, observador 10°, área de medida media y con exclusión de la componente especular.

Los resultados son media de cuatro determinaciones.

3.2.3 Envejecimiento en cámara climática

Equipos

- Cámara climática Binder GmbH, modelo: 240 – KBF – ICH (E5).
- características:
 - resolución de 0,1°C de temperatura
 - resolución de 0,1% de humedad relativa
 - rango de trabajo con luz y humedad de 10°C a 60°C y de 10% a 75% de HR, tolerancia de $\pm 2^\circ\text{C}$ y $\pm 4\%$
- dispositivo de iluminación: 7000 Lux / UVA 1,4 W/m²
- Rejilla portamuestras de acero inoxidable.
- Pinzas metálicas
- Papel secante

Descripción del equipo

La cámara climática está equipada con un regulador de pantalla y un microprocesador con la tecnología de dos canales de temperatura, humedad y luz. Cuenta con 2 bandejas de luz de posicionamiento variable con 5 lámparas de luz diurna cada una, regulables por niveles, además de dos bandejas de acero inoxidable. El sistema cuenta con una distribución homogénea de luz única en toda la superficie y la iluminación tiene 2 tubos fluorescentes blancos y 2 tubos fluorescentes "BINDER Synergy Light". Además de una circulación suave y homogénea del aire a lo largo de las paredes laterales de la cámara y sistema de refrigeración.

Los datos lumínicos por cada bandeja de luz cuentan con:

- Lámparas de luz diurna (Lux) de 10.000
- Lámparas de crecimiento Fluora (Lux) 6.500
- Lámparas para Arabidopsis (Lux) 10.000

Tubo fluorescente blanco frío: tubo fluorescente T8 en la forma de una varilla con un diámetro de tubo de 26 mm. Longitud según el tamaño de la cámara de 600 mm o 900 mm. Rango de emisión en el rango del visible del espectro va de 400 a 800 nm. La distribución espectral relativa cumple con el estándar F6 (blanco fría) según la norma ISO 10977.

Tubo fluorescente "BINDER Q1B Synergy Light": tubo fluorescente T8 en forma de una varilla con un diámetro de tubo de 26 mm. Longitud según el tamaño de la cámara de 600 mm o 900 mm. Rango de emisión en el rango visible del espectro de 400 a 800 nm. Rango de emisión en el rango UVA 320 a 400 nm.

Preparación de la materia

La materia que se coloca en el interior de la cámara ha sido previamente estabilizada a 100°C a 50 m/min, para evitar encogimientos no deseados en este y otros procesos a los que pueda someterse posteriormente.

Como una de las técnicas de caracterización a la que se someterá el sustrato envejecido es la determinación de la curva carga/alargamiento y para el ensayo se necesitan probetas de longitud 250 mm, se prepara probetas para el envejecimiento de aproximadamente 500 mm, ya que hay que tener en cuenta la longitud de las mordazas y unos milímetros más para la correcta manipulación de las probetas durante el ensayo.

Se disponen las probetas de hilado en la rejilla de forma paralela, anudando a ambos extremos y dejando que el hilo pandee. Se llena toda la rejilla.

Para realizar los subsiguientes ensayos de caracterización, se desprecia la parte del sustrato que haya permanecido en contacto con el metal.

Para agilizar el proceso de extracción de las muestras y evitar que la materia esté demasiado tiempo fuera de la cámara, se reagrupan los hilos de 40 en 40, y se extrae un grupo en cada fase del proceso.

Procedimiento para el tratamiento

Para el estudio definitivo del envejecimiento del PLA, las condiciones de exposición en el interior de la cámara han sido las siguientes:

- Temperatura de la cámara: 50°C
- Humedad relativa: 85%
- Exposición UVA: 1,4 W/m²

Se ha establecido un período extracción de 6 meses (ver apartado 4,4), aunque al inicio se han extraído con mayor frecuencia para caracterizar mejor el tramo inicial de la degradación de la fibra.

El proceso de envejecimiento se detuvo una vez llegados los 103 días de exposición en la cámara.

3.2.4 Biodegradabilidad

El tratamiento de biodegradabilidad se realizó basándose en la norma **NM-T-547 EMA**.

Equipos

- Estufa incubadora, modelo: Incucell – LSIS-B2V/IC222
- Características:
 - resolución de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ de temperatura
 - rango de trabajo con (\pm) 25 a $99,9^{\circ}\text{C}$, tolerancia de $\pm 3^{\circ}\text{C}$
 - dispositivo de iluminación: 7000 Lux / UVA 1,4 W/m²
- Macetas (porosas).
- Pinzas metálicas

Procedimiento para el tratamiento

Las condiciones de exposición en el interior de la estufa incubadora son las siguientes:

- Temperatura: $29 \pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Humedad: La HR ambiente será del 98-100%. Para mantener esta humedad relativa, deberá introducirse en la cámara un pequeño recipiente lleno de agua.
- Tiempo: 8 semanas de tratamiento.
- Composición de la tierra:
 - Compost: Turbas rubia, negra y compost.
 - Materia orgánica: 85%.
 - pH (H₂O): 6,5.
 - Contenido de cloro (Cl): 160mg/l.
 - Humedad máxima : 40%
 - Conductividad eléctrica: 0,13 Ohms/cm

Tratamiento

El tratamiento de degradación en tierra (*composición: Turbas rubia, negra y compost vegetal 85%, pH 6,5*) se realizó sometiendo los tejidos de polilactida a la acción directa de tierras biológicamente activas y en condiciones de temperatura y humedad óptimas para el ataque de los microorganismos, durante un periodo de 8 semanas.

Para la elaboración de este ensayo se emplearon 8 tejidos de PLA texturada y 8 tejidos de los sustratos de PLA estabilizada, cada muestra representativa de cada semana se realizó por duplicado.

Las muestras se entierran en una maceta de material poroso (Fig. 60), en este caso de barro, empleando para esto tierras abonadas ricas en humus y con una humedad de 40%. Para mantener esta humedad fija en las macetas, se mantiene una temperatura de $29,2\pm 1^{\circ}\text{C}$ y se introduce un vaso de agua para mantener la humedad. Las macetas se llenan hasta 10 mm por debajo del borde de la tierra rica en humus, y las muestras debidamente identificadas son enterradas a mitad de la maceta según se indica en la Fig.60, acabando de llenar con la misma tierra. . Una vez terminado el tiempo de ensayo, se extraen las muestras, se realiza el habitual lavado (apartado 3.2.). Las técnicas de caracterización a las que se someterán los sustratos biodegradados, son la variación del peso molecular por GPC y la determinación de la curva carga/alargamiento.

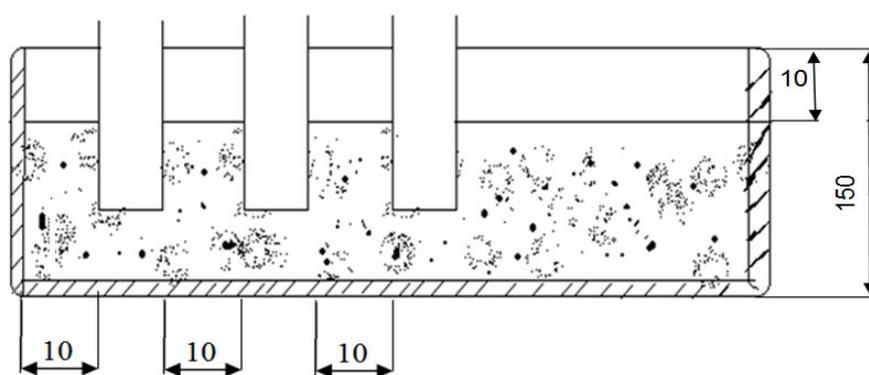


Fig. 60. Preparación de los sustratos

3.3 Técnicas experimentales

3.3.1 Tiempo crítico de disolución

Productos químicos

Los reactivos utilizados para la polilactida son:

- Fenol
- Tetracloroetano
- Cloroformo
- Isopropanol
- Agua destilada

Equipo y material

- Baño termostático.
- Balanza analítica.
- Tubos de vidrio con tapón esmerilado

Disoluciones

- cloroformo/isopropanol ($\text{CHCl}_3/2\text{POH}$) de composiciones 35/65, 40/60, 45/55, 50/50 en peso.
- fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) de composiciones 10/90, 5/95, 2,5/97,5, 0/100 en peso.
- fenol/agua (Ph/ H_2O) de composiciones 90/10, 70/30, 50/50, 7,5/92,5, 6,5/93,5 en peso.
- fenol/isopropanol (Ph/2POH) 55/45, 50/50, 45/55 en peso.

Técnica experimental¹

En un baño termostáticamente controlado se introduce un tubo de vidrio que contiene la disolución correspondiente. Se preparan anillas de hilo anudado por sus extremos con un trozo de hilo de 10cm de longitud. La anilla de hilo se suspende de un soporte de acero inoxidable y se cuelga de ella una pesa de 1 gramo. Se introduce el conjunto soporte/anilla en el tubo que contiene la disolución a la temperatura del ensayo, se pone en funcionamiento el cronómetro, se tapa el tubo con un tapón esmerilado y se detiene el cronómetro en el momento en que la pesa toca la base del tubo. De cada

muestra se realizan 10 mediciones. La muestra un esquema del dispositivo experimental.

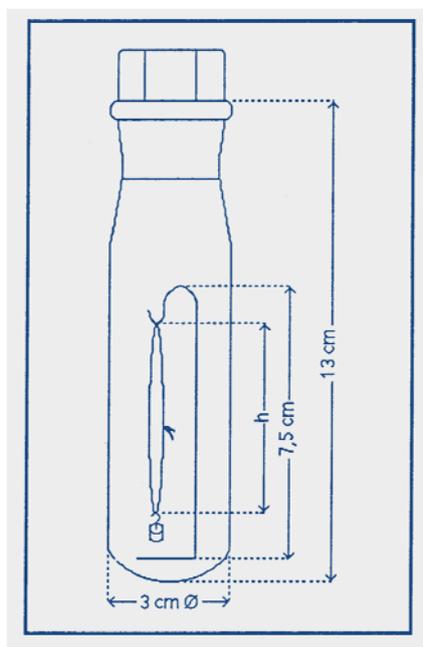


Fig. 61. Dispositivo experimental del ensayo del TCD

Para asegurar una buena reproducibilidad conviene adoptar las siguientes precauciones:

- 1) El soporte de acero inoxidable debe quedar totalmente cubierto por el disolvente o mezcla disolvente,
- 2) El nivel de baño termostático debe situarse por encima del nivel del disolvente,
- 3) Realización de las medidas con el tubo tapado,
- 4) Colocación de la anilla de modo que el nudo esté aproximadamente situado en la misma posición,
- 5) Renovación de disolvente o mezcla disolvente tras realizar 30 mediciones.

Los ensayos se deben realizar en una vitrina con buena renovación de aire.

3.3.2 Solubilidad diferencial²

Productos químicos

Los reactivos utilizados en esta tesis para la polilactida son:

- Fenol* 100% y al 90%.
- Isopropanol

Equipo y material

- Balanza analítica Mettler Toledo AG204 de 160 g de capacidad y una precisión de $\pm 0,0001$ g.
- Balanza Mettler PJ 3600 Delta Range con un campo de pesada de 0 a 3100g y una precisión de $\pm 0,02$ g de 0 a 600 g y de $\pm 0,1$ hasta 3100 g.
- Estufa de aire Heraeus que puede alcanzar 220°C.
- Termostato Colora (0-100°C), precisión $\pm 0,2$ °C.
- Baño termostático Colora.
- Material volumétrico.
- Tubos de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad con boca y tapón esmerilado.
- Crisol de placa filtrante nº1.
- Soporte de acero inoxidable.
- Kitasatos con trompa de vacío.
- Desecador.

Disoluciones

- Fenol/isopropanol (Ph/2POH) de composiciones 35/65, 40/60, 45/55, 50/50 en peso.

* Se utiliza fenol al 100% para ensayos de solubilidad diferencial (apartado 4.1.3) y el fenol del 90% se ha utilizado para la puesta a punto de la técnica de sorción de yodo (apartado 4.1.4)

Técnica experimental

Se trata de un ensayo sencillo. Los aparatos requeridos son de fácil manejo, y muy comunes en cualquier laboratorio textil.

Se pesa una muestra de 0,25 g, se introduce en un pesafiltros y se lleva a una estufa de aire donde permanece durante 2 horas a 40°C. Transcurrido este tiempo se ambienta en un desecador durante 1 hora y se pesa para obtener lo que se considera peso seco de la muestra. El ensayo se realiza por duplicado.

Paralelamente, se seca como mínimo durante 4 horas un crisol de placa filtrante del nº1 en una estufa a 105°C, pasado este tiempo se ambienta en un desecador durante 1 hora y se pesa.

Se introducen 25 ml de la mezcla disolvente en un tubo de 100 ml de capacidad y boca esmerilada, el cual se pasa a ambientar durante 15 minutos en el termostato a la temperatura de realización del ensayo. A continuación se introduce la muestra en el tubo y se mantiene en contacto con la solución durante un tiempo de 30 minutos, agitando cada 10 minutos.

Se retira el tubo del termostato y se vierte su contenido en un crisol de placa filtrante del nº1, que ha sido previamente tarado, a la vez que se aplica una ligera aspiración producida por una trompa de agua. Seguidamente, se lava la muestra con 15 ml de la mezcla disolvente contenida en un tubo esmerilado de 50 ml de capacidad y ambientada en el mismo termostato. El lavado se facilita interrumpiendo la aspiración durante unos 15 segundos y agitando con una varilla de vidrio el residuo contenido en el crisol. Se renueva la aspiración, se lava después con 50 ml de alcohol etílico y finalmente con 1 l de agua destilada.

El crisol con el residuo se lleva a la estufa, se seca a 105°C hasta peso constante, y se calcula la pérdida de peso experimentada por la muestra durante el ensayo, expresándola en porcentaje de su peso seco.

La solubilidad diferencial (SD) de una muestra se calcula según la ecuación:

Ecuación 16

$$SD = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} \cdot 100$$

3.3.3 Sorción de yodo

El ensayo de sorción de yodo permite conocer el yodo sorbido por la fibra de polilactida a una temperatura dada cuando está en contacto con una disolución de yodo en un medio hinchante.

Productos químicos

- Iodo para análisis.
- Ioduro potásico para análisis.
- Acido acético para análisis.
- Fenol para análisis.
- Isopropanol para síntesis.
- Tiosulfato sódico 0,1M, Titrisol.
- Almidón.

Equipo y material

- Balanza analítica Mettler Toledo AG204 de 100 g de capacidad y una precisión de $\pm 0,0001$ g.
- Balanza Mettler PJ 3600 Delta Range con un campo de pesada de 0 a 3100g y una precisión de $\pm 0,02$ g de 0 a 600 g y de $\pm 0,1$ hasta 3100 g.
- Termostato Colora (0-100°C), precisión $\pm 0,2^\circ\text{C}$.
- Baño termostático Colora.
- Material volumétrico.
- Tubos de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad con boca y tapón esmerilado.
- Crisol de placa filtrante nº1.
- Soporte de acero inoxidable.

Disoluciones

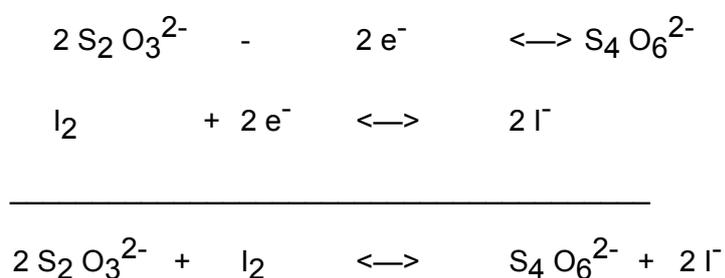
- Solución de yodo, en el apartado de puesta a punto (4.1.3) se comenta la disolución final.
- Solución de fenol/isopropanol, relación 50/50 en peso.
- Solución 0,01M de tiosulfato sódico.
- Solución de almidón 2%

Técnica experimental

Salvo cuestiones de detalle, el modo operatorio se basa fundamentalmente en la técnica propuesta por Lacko y Galansky.

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 (± 1 mg) 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 erlemeyer 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 erlemeyer 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. preparada a partir de la solución titrisol por dilución 50/500 hasta lograr un color amarillo claro en este momento se le pone almidón al 2% cuando haya virado a color café hay que seguir poniendo gotas de tiosulfato hasta conseguir un tono transparente o blanco para poder tomar la lectura de consumo de tiosulfato.

La reacción analítica que tiene lugar es la siguiente:



La sorción de yodo (I_2) viene dada en mg de yodo sorbido por gramo de fibra y se calcula del modo que se indica en la ecuación 17,

Ecuación 17
$$I_2 = \frac{V \times 0,01 \times 253,82}{2 \times W}$$

donde:

V son los ml de tiosulfato consumidos en la valoración,

253,82 es el peso molecular del yodo, y

W es el peso seco en gramos de la muestra.

3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Equipo y material

- Balanza de precisión Mettler-Toledo, modelo MX5, rango de trabajo de 0 a 5,1 g, resolución 0,001 mg, tolerancia $\pm 0,02$ mg.
- Pesa patrón Mettler, modelo 15836, tolerancia $\pm 0,02$ mg.
- Calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer, modelo DSC-7 características:
 - rango de temperaturas de 50 a 725°C,
 - tolerancia $\pm 1^\circ\text{C}$,
 - rango de velocidades de 0,1 a 500°C/min,
 - rango de sensibilidad de 8 $\mu\text{W}/\text{cm}$ a 28 mW/cm ,
 - modos de trabajo: calentamiento, enfriamiento e isotérmico.
 - puede usar diferentes gases de purga
- Software Pyris (Perkin-Elmer), versión 5.00.02.
- Crisoles de aluminio.
- Prensa para crisoles Perkin-Elmer.

Preparación de la muestra

Se realizaran los ensayos de DSC por duplicado.

La fibra de polilactida previamente lavada con Sandozina NIA y secada a temperatura ambiente, se corta finamente con unas tijeras y se coloca, con la ayuda de unas pinzas, dentro de un crisol de aluminio previamente tarado en una balanza analítica de precisión. El crisol se cierra entonces con una prensa especial y se pesa el conjunto

crisol-muestra con una precisión de $\pm 0,001$ mg de forma que el peso sea de 4-4,5 mg de fibra.

Para referenciar el crisol lo colocamos en un tubo pequeño de vidrio en el que anotamos la referencia de la muestra y el peso en mg.

Análisis de la muestra

Se coloca el conjunto crisol/muestra preparado en un horno de calorímetro previamente calibrado, mientras que en el otro se sitúa un crisol de aluminio vacío que servirá como referencia.

Las condiciones operatorias para las fibras de polilactida son las siguientes:

- Rango de temperaturas del ensayo entre 40 y 200°C
- Velocidad de calentamiento de 20°C/min
- Gas de purga: Nitrógeno (2 kg/cm²)

Las condiciones operatorias para las fibras de poliéster son:

- Rango de temperaturas del ensayo entre 50 y 300°C
- Velocidad de calentamiento de 20°C/min
- Gas de purga: Nitrógeno (2 kg/cm²)

Técnica experimental³

Se ha de tener en cuenta que, al ser la calorimetría una técnica en la que el contacto de la muestra con el horno es de suma importancia para la correcta transmisión de calor, debe asegurarse que la muestra finalmente cortada se localice en el fondo del crisol de aluminio.

Para el análisis de la muestra así preparada se coloca en uno de los dos hornos del calorímetro, previamente calibrado, mientras que en el otro se coloca un crisol de aluminio vacío que sirve como referencia.

El calorímetro diferencial de barrido que se dispone (Perkin Elmer DSC 7) es un instrumento de laboratorio controlado por ordenador que funciona con el diseño de compensación de potencia. Con el ordenador personal, el DSC permite la medida calorimétrica directa, la caracterización y el análisis de las propiedades térmicas de distintos materiales. Bajo el control del ordenador, el DSC-7 es programado, de una temperatura inicial a una final, a través de las transiciones que experimenta el material de la muestra, tales como fusión, transiciones vítreas, transiciones del estado sólido o cristalización. Con objeto de estudiar estas reacciones endotérmicas y exotérmicas, el

DSC-7 se programa para hacer un barrido en un intervalo de temperatura a una velocidad lineal.

La teoría del funcionamiento está basada en el principio de DSC-7 de “equilibrio nulo”, de potencia compensada, en el cual la energía absorbida o desprendida por la muestra es compensada mediante la adición o sustracción de una cantidad equivalente de energía eléctrica a un calentador situado en el soporte de muestras. En este diseño, los termómetros y calentadores de resistencia de platino son utilizados en el DSC-7 para llevar a cabo las medidas de temperatura y de energía. El ajuste continuo y automático de la potencia del calentador (energía por unidad de tiempo), necesaria para mantener la temperatura de soporte de muestra idéntica a la del soporte de referencia, proporciona una señal eléctrica variable que equivale al comportamiento térmico variable de la muestra. Esta medida se expresa directamente en unidades de energía (miliwatios), lo que proporciona una medida verdadera de la energía eléctrica que representan las áreas de los picos.

Estudio de las transiciones y cálculo de la cristalinidad

Las transiciones propias de las muestras estudiadas, tal y como las desarrolladas en el apartado 2.2. se desarrolla en la parte de resultados correspondiente

Con esta técnica también se puede obtener la cristalinidad de la fibra, es decir, el tanto por ciento de zonas cristalinas.

El área comprendida entre la línea de base y el termograma corresponde a la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_f). Puesto que, por definición, la fase amorfa no funde, entonces la cristalinidad se relaciona con la entalpía de fusión según la fórmula:

Ecuación 18

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c^0} \cdot 100$$

donde:

α : cristalinidad del polímero en %, obtenida por análisis térmico,

ΔH_c^0 : entalpía de fusión del polímero 100% cristalino (93,6 J/g), según bibliografía⁴.

3.3.5 Columna de gradiente de densidades

Productos químicos

- Tetracloruro de carbono
- N-Heptano
- Tolueno
- Nitrato de calcio

Equipo y material

- Columna de gradiente de densidades Davenport (London) Limited.
- Flotadores de vidrio Davenport (London) Limited, que cubren un rango de densidades 1,3619 hasta 1,4190 g/cm³ a una temperatura de 23°C.
- Catetómetro Gaertnet M-912 (horizontal-vertical), de precisión $\pm 10^{-3}$ cm.

Técnica experimental⁵

El equipo experimental consta de un tubo de vidrio sumergido en un baño termostático a una temperatura de $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Siguiendo las indicaciones de la norma UNE 53-020-73, la sensibilidad de la columna no debe ser inferior a 0,001 g cm⁻³/cm columna. Se descartan las partes extremas, superior e inferior de la columna y se desechan las lecturas fuera de la zona calibrada.

La preparación de la columna es muy importante, ya que determina su sensibilidad y estabilidad, así como la exactitud de las medidas. El montaje experimental puede observarse en la Fig. 62.

El tubo que conecta los recipientes que contienen las soluciones 1 y 2 debe tener un diámetro como mínimo igual al del tubo que sirve para llenar la columna. El recipiente 1 se llena con el líquido más denso y el 2 con el de menor densidad. Se llenan los dos erlenmeyers hasta que alcanzan el mismo nivel, se pone en marcha el agitador y se deja que se alcance el equilibrio, una vez compensadas las presiones hidrostáticas originadas por la diferente densidad de los dos líquidos.

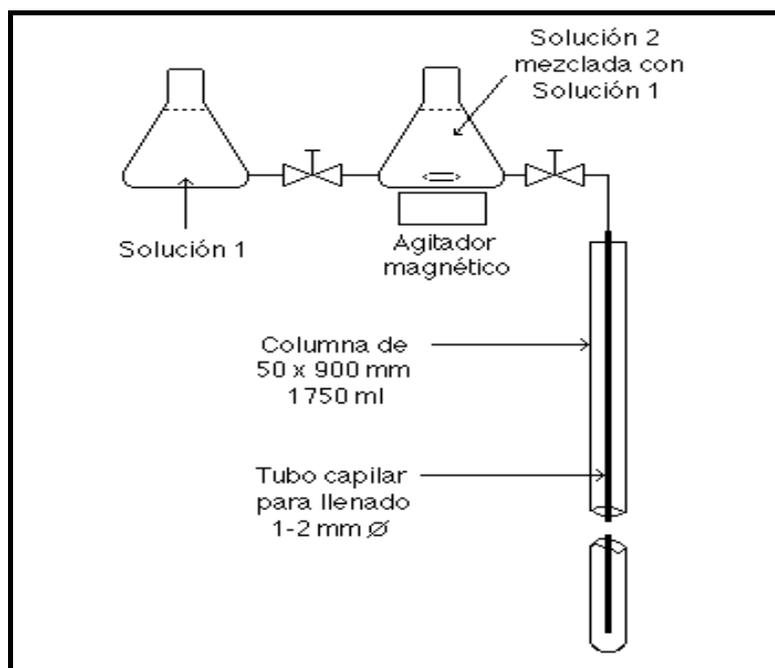


Fig. 62. Equipo experimental para la preparación de una columna de gradiente de densidades.

Pasado un tiempo prudencial, se abre la llave de paso que permite el llenado de la columna. El primer líquido que entra en el tubo es el más ligero, y por lo tanto es empujado constantemente hacia la parte superior de la columna por el líquido que procede del vaso 2, donde tiene lugar la mezcla, cuya densidad va aumentando paulatinamente.

La columna así preparada se deja reposar durante 24 horas con los flotadores de vidrio cuya densidad se conoce exactamente y que sirven de calibración de densidades. Pasado este tiempo se procede a la lectura de la posición relativa de los flotadores mediante un catetómetro. La curva de calibración de la columna representa en ordenadas la densidad de los flotadores y en abscisas su altura relativa. La norma exige que esta curva sea monótona, continua y como máximo con un punto de inflexión. En caso contrario la preparación debe ser rechazada. En la práctica habitual de este laboratorio y para columnas preparadas a partir de dos disoluciones de distinta densidad, la curva de calibrado ha sido siempre una línea recta, cuyo coeficiente de correlación lineal ha sido excelente en todos los casos. Ello simplifica la interpolación.

Medida de la densidad de las muestras

Las muestras objeto de determinación, presentadas ya en forma de hilo, se anudan y recortan los extremos convenientemente. El nudo ayuda a visualizar mejor la muestra y a situar su centro de gravedad. Antes de introducir diez nudos del mismo sustrato, cuyas densidades se promediarán, se ambientan en el líquido menos denso.

Los nudos y flotadores se introducen en una cestita de acero inoxidable, movida por un pequeño motor que gira muy lentamente y que introduce las muestras o las retira después de la lectura de sus posiciones relativas, siempre sin introducir turbulencias que destruirían el gradiente de densidades.

Una vez dentro de la columna se deja a nudos y flotadores estabilizarse durante 24 horas. Después se leen con el catetómetro las correspondientes alturas relativas. Con las propias de los flotadores, y sus densidades, se calcula la ecuación de la recta de calibración. Esta se emplea en la estimación de las densidades de cada uno de los nudos sumergidos, a partir de sus alturas relativas. Dichas densidades se promediarán y el resultado será la densidad del sustrato correspondiente.

Modelo matemático

A continuación se desarrolla el modelo matemático que describe el proceso de llenado de la columna y que demuestra que el gradiente de densidades es constante⁶.

Para la resolución del modelo matemático de la instalación descrita, hay que aceptar las siguientes hipótesis (la nomenclatura está señalada al final de esta sección):

Hipótesis (i) Los líquidos 1 y 2 son perfectamente miscibles

Hipótesis (ii) $q_1 = q_2$

Hipótesis (iii) $V_2 = \text{constante}$

Además, por definición, $q_2 = dV/dt$

Establezcamos ahora en torno al recipiente 2, que es donde se produce la mezcla, un balance global de materia en estado no estacionario.

$$(\underline{E}ntradas) + (\underline{G}eneración) = (\underline{S}alidas) + (\underline{A}cumulación)$$

Por ser el balance de materia global y en unidades másicas, $G = 0$. Si además consideramos que $E = w_1$, $S = w_2$ y $A = dn_2/dt$, obtenemos que:

Ecuación 19 $dn_2/dt = w_1 - w_2$

Son inmediatas las relaciones siguientes:

$$w_1 = \rho_1^0 q_1$$

$$w_2 = \rho_2 q_2$$

$$n_2 = \rho_2 V_2$$

Introduciendo la hipótesis (i) a (iii) y las tres últimas ecuaciones en la penúltima ecuación se obtiene la expresión siguiente:

Ecuación 20
$$\frac{d\rho_2}{dt} = (\rho_1^0 - \rho_2) \frac{q_2}{V_2}$$

Separando términos e integrando, con la condición inicial de que para $V=0$ se cumple que $\rho_2 = \rho_2^0$, se deduce

Ecuación 21
$$\text{Ln} \frac{\rho_2 - \rho_1^0}{\rho_2^0 - \rho_1^0} = \frac{V}{V_2}$$

o bien,

Ecuación 22
$$\frac{\rho_2 - \rho_1^0}{\rho_2^0 - \rho_1^0} = \exp(-V/V_2)$$

Si el volumen de la columna es pequeño en comparación con el de la mezcla ($V \ll V_2$), será válido despreciar los términos a partir del segundo orden en el desarrollo de la función exponencial según el teorema de Taylor:

Ecuación 23
$$\rho_2 = \rho_2^0 + (\rho_2^0 - \rho_1^0) (S/V_2) Y$$

donde se ha tenido en cuenta que la sección interna de la columna es constante, y que demuestra que el gradiente de densidades ($d\rho/dY$) es constante.

Nomenclatura

n = masa (kg)

q = caudal volumétrico (m^3/s)

ρ = densidad (kg/m^3)

S = sección interna de la columna (m^2)

t = tiempo (s)

V = volumen (m^3)

w = caudal másico (kg/s)

Y = altura relativa (m)

Subíndices 1 y 2 = número de corriente o de flujo según dibujo
 Superíndice o = condiciones iniciales.

3.3.6 WAXS

Como método de comprobación, se realizaron experimentos de dispersión de rayos-X de gran ángulo por sus siglas en ingles WAXS (Wide angle X-ray scattering), utilizando la radiación del haz de luz BM16-CGR/ Consorci Laboratori Llum Sincrotró (LLS) del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia).

Principio del método

El estado cristalino se caracteriza por la distribución en el espacio triperiódico un patrón atómico. Esto es una distribución ordenada de los planos paralelos equidistantes y los planos reticulares llamadas (h, k, l). Los espaciamientos del orden de 0,15 a 2,5 y dependen de la disposición y el diámetro de los átomos en la red cristalina. Ellos son constantes, y características de los cristales puede calcularse utilizando la difracción de rayos X.

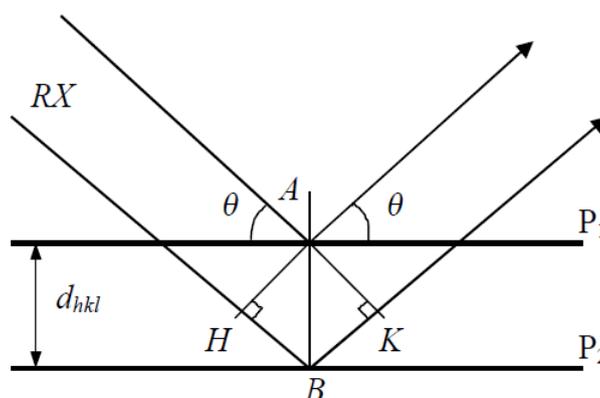


Fig. 63 Esquema de difracción de rayos X para una familia de planos reticulares.

Un haz de rayos X monocromático y en paralelo será difractado tan pronto como llegue al cristal, pero el espectro de difracción se formara si la diferencia entre los rayos difractados por dos planos reticulares consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta condición es necesaria para que los rayos procedentes de la

fase de la fuente, permanezcan en fase después de la difracción. La relación (limitada al orden $n = 1$ para reflejar las propiedades periódicas de las familias de los planos de la red) se puede escribir $d_{hkl} = d_{2h2k2l} / 2 \dots$) se escribe:

Ecuación 24 $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$ con $\lambda \leq 2d_{hkl}$

donde:

λ = longitud de onda del haz de rayos X,

d = distancia de dos planos reticulares,

θ = ángulo de incidencia de rayos X.

Esta ley simplemente indica que los planos de difusión de átomos son muy próximas (d pequeñas) y que la señal de transmisión se emite en grandes ángulos (a partir de la trayectoria del haz al pegar en la muestra). Cuando el ángulo de incidencia (θ) del haz de rayos X (en comparación con una familia de planos reticulares (hkl)) satisface la relación de Bragg, hay una línea de difracción que caracteriza a esta familia de planos. Si se conoce la longitud de onda del haz de rayos X puede medirse desde el ángulo de la equidistancia (d), y así identificar la naturaleza del cristal.

El espectro de difracción X entonces traducirá las propiedades de organización sólida:

- El valor de d_{hkl} depende de los parámetros de la malla, de los índices h, k, l y del modo de red.
- Las intensidades de los rayos dependen del contenido atómico de la malla (naturaleza y posición de átomos).

En el caso de los polímeros semicristalinos tal como las fibras textiles, el material es una mezcla de una fase cristalina y de una fase no cristalina de la misma composición. El difractograma de rayos X nos puede informar del grado de cristalinidad de la muestra una vez que disponemos del espectro de difracción del compuesto completamente amorfo y del compuesto 100% cristalino. O si no el grado de cristalinidad será más complicado que eso. También se puede llegar a un polímero 100% amorfo dejando caer una masa fundida de polímero en nitrógeno líquido, pero alcanzar el 100% de polímero cristalizado no es evidente, según Kalb y Pennings⁷.

Equipo

El dispositivo experimental incluye un detector de mediciones WAXS montado en un círculo 2Theta a una distancia de 300mm. Se empleo una radiación $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda $\lambda=0,154$ nm. La energía nominal fue de 1,6 keV.

Las medidas de estas han sido realizadas a temperatura ambiente 25°C. Todas las medidas han sido realizadas con un filamento separado del multifilamento y, luego puesta en el soporte prefabricado especialmente por personal del Sincrotrón.

Preparación de la muestra

Antes de iniciar la preparación en el soporte, el material debe estar lavado. Todas las medidas han sido realizadas sobre fibras cortadas de pequeña longitud, después puestas sobre el soporte con ayuda de una lupa para colocar el multifilamento como muestra la Fig. 64.

Una vez preparado el portamuestras se coloca en el detector donde la muestra se coloca a una distancia de 300 mm.

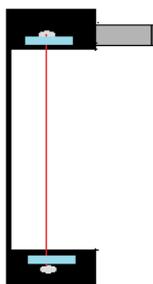


Fig. 64. Portamuestras acondicionado por personal de ESRF Beam 16, para filamento.

Procedimiento

La muestra es bombardeada por rayos X monocromático de radiación producida gracias a un anticátodo de cobre, formando un ángulo θ . Se uso la línea de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056$ nm). En la periferia de la placa, un detector (o contador) que gira a una velocidad angular ω alrededor del mismo eje de rotación de la muestra recogida de la difractado rayos X y permite el registro de su intensidad (I) como una función del ángulo de difracción (2θ) o el ángulo de Bragg. Este ángulo debe variar en un intervalo suficiente para detectar los diferentes planos cristalográficos.

Los rayos X dispersados interfieren entre ellos, y luego presentan la intensidad máxima en ciertas direcciones. Se registra la intensidad detectada como una función del ángulo de desviación del haz 2θ , la curva resultante se denomina como “difractograma”.

La adquisición de datos para los patrones de dispersión (imagen 2-D) (65), fue cada 180 segundos, durante este tiempo de exposición se realizaron 3 medidas en diferentes ángulos de cada muestra, cada medida registro 1 imagen 2-D.

El modelo del patrón de dispersión fue usado con una corrección de background de la dispersión de imágenes de las muestras de polilactida.

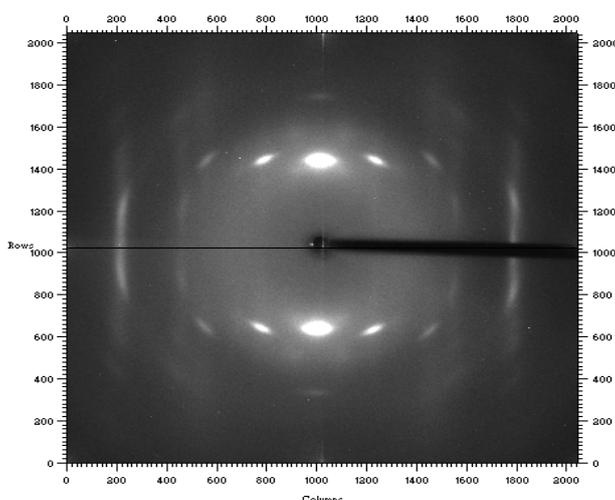


Fig. 65 Imagen 2-D conocida como patrón de difracción.

Análisis de los datos

Los patrones WAXS de 2-dimensiones fueron corregidos, en primer paso, por las fluctuaciones de la incidencia en la intensidad del rayo.

Posteriormente, se utilizó el software FIT2D para el tratamiento de los datos, que permite la visualización de las imágenes así como su integración obteniendo un difractograma convencional (Fig. 66).

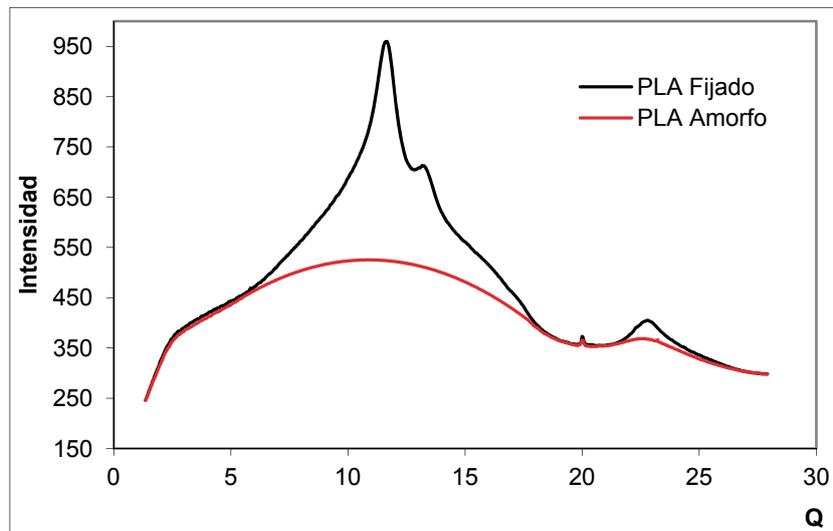


Fig. 66. Diffractograma de un sustrato de polilactida fijado y de uno amorfo

Se calcula la entalpia de cristalinidad mediante la siguiente fórmula:

Ecuación 25

$$\Delta_c = \Delta_T - \Delta_a$$

La cristalinidad se calcula según la siguiente fórmula:

Ecuación 26

$$Cristalinidad = \frac{\Delta_c}{\Delta_T} = \frac{\Delta_T - \Delta_a}{\Delta_T}$$

donde

Δ_c es el área de la zona cristalina del difractograma

Δ_T es el área total

Δ_a es el área del halo amorfo

3.3.7 Módulo sónico

Equipo y material

- Dynamic Modulus Tester PPM- 5R (H.M. Morgan Co., Inc) con precisión de ± 1 % de la velocidad absoluta del sonido.
- Juego de pesas

Técnica experimental

Mediante un Dynamic Modulus Tester PPM- 5R (H.M. Morgan Co., Inc) se determine la velocidad del sonido midiendo el tiempo que transcurre entre la transmisión de un pulso sónico a través de los filamentos de un hilo continuo y su recepción a una distancia determinada

La Fig. 67 muestra un esquema simple del aparato utilizado para calcular el módulo sónico y en la Fig. 68 se muestra un diagrama similar al que se obtiene para la determinación de la velocidad del sonido.

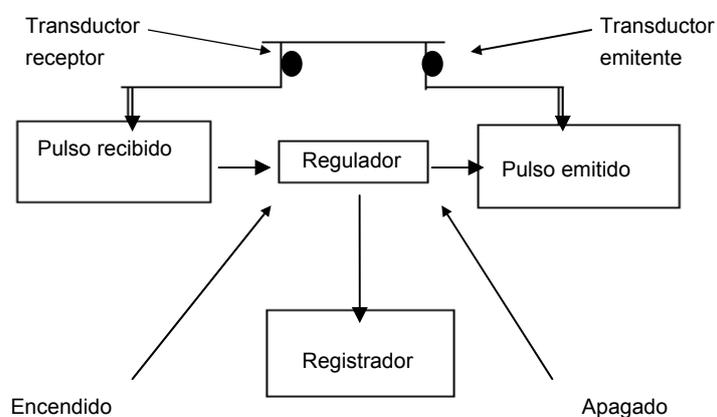


Fig. 67 Esquema de Dynamic Modulus Tester PPM-5R

La muestra se coloca en el soporte fijo del aparato y pasa por encima de los dos transductores y al extremo opuesto se le pone una pesa de 10 g. El espacio entre los transductores debe ser aproximadamente la mitad de la distancia total a analizar. Los transductores contienen un cristal piezoeléctrico con frecuencia 5 kHz. Uno de los transductores es fijo y el otro se pone en movimiento mediante motor síncrono a una velocidad de 2,5 cm/min. A continuación se conecta el registrador, buscando una lectura estable para obtener una pendiente exacta.

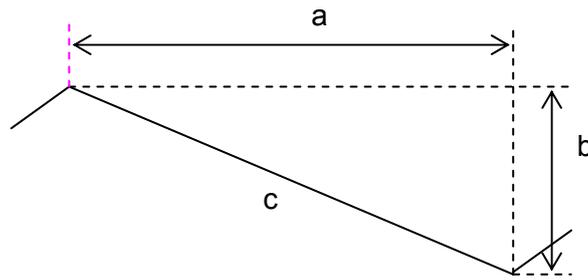


Fig. 68 Diagrama similar al que se obtiene para la determinación de la velocidad del sonido.

Se realizan 10 mediciones, cogiendo cada vez una muestra distinta. Se calcula la velocidad del sonido a partir del gráfico obtenido, dividiendo la longitud del hilo (a) por el tiempo que transcurre desde que el pulso sale de uno de los transductores y es registrado por el otro (b) (ver (a) y (b) en la Fig. 68).

La velocidad del sonido (c) en km/s será:

Ecuación 27

$$c = \frac{a \text{ (longitud del hilo en Km)}}{b \text{ (tiempo de tránsito en s)}}$$

donde: a: longitud del hilo (km)

b: tiempo de tránsito (s)

El módulo sónico (cN/tex) se calcula a partir de la velocidad del sonido según:

Ecuación 28

$$E = c^2 \cdot 99,7$$

El módulo sónico está relacionado con la orientación macromolecular a lo largo del eje de la fibra. Donde un aumento de la relación de estirado produce un aumento en la orientación de un sustrato.

3.3.8 Encogimientos

Prevorsek y Toblosky⁸ han observado que las fibras y los polímeros orientados en caliente a temperaturas próximas a la fusión presentaban, según la técnica de difracción de rayos X, una desorientación completa de las regiones cristalinas. El encogimiento en polímeros orientados comenzaba a temperaturas muy por encima de la fusión, es decir, que a bajas temperaturas tienen lugar ciertos cambios estructurales. Dismore y Statton⁹ estudiaron el encogimiento de hilos de poliamida 6,6 entre 140 y 250°C, observando, que no había pérdidas en la orientación inicial, como encogimientos tan grandes del 50%. Este hecho, se va a interpretar como una recristalización de otra estructura conteniendo un gran número de pliegues de la cadena. En términos generales, el origen del encogimiento es la relajación de las tensiones adquiridas a las etapas previas de la fabricación, adoptando un estado de equilibrio más estable. Heidemann et al.¹⁰ han relacionado el fenómeno observado de las fuerzas de contracción en las fibras de poliéster con la heterogeneidad estructural de estos, originada por las tensiones internas adquiridas en su fabricación.

Técnica experimental

Para estudiar el encogimiento térmico del hilado, se sigue la norma UNE-EN 13844:2005. Se determina, en porcentaje, la disminución de longitud del hilado como consecuencia de una exposición al calor en medio seco y en medio húmedo¹¹.

Productos químicos

- Disolución de hidróxido sódico al 1%.
- Disolución de ácido acético al 1%.
- Agua destilada.

Equipos y material

- Aspe JBA, con resolución ± 1 mm.
- Dispositivo de medida de longitud vertical.
- Peso fijo metálico de 497 g.
- Balanza Mettler, modelo AB204-S/FACT, resolución 0,0001 g, rango de trabajo de 0 a 220 g, tolerancia $\pm 0,002$ g.
- Pie de sujeción metálico.
- Estufa P-Selecta, resolución 0,1% a 1%°C, rango de trabajo de 35 a 200°C
- Linitest Herareus, resolución 2°C, rango de trabajo 0 a 150°C, tolerancia ± 2 °C.
- Calderín de 5 l de capacidad para el Linitest.
- Cronómetro Oregón Scientific, modelo SL888L, con resolución de 1/100 s, rango de trabajo de 1 a 120 min y tolerancia ± 2 s.

- pH metro Crison, modelo MV 506, resolución 0,001, rango de trabajo 1 a 14 pH, tolerancia $\pm 0,2$.
- Pinzas metálicas.
- Probeta Afora 2.000 ml.
- Mallas tejidas para ser utilizadas como portamuestras.
- Papel secante.

Preparación de la materia

Siguiendo las indicaciones de la norma, para realizar este ensayo se preparan probetas en forma de madeja que soporten un fuerza 0,05 cN/dtex. Teniendo en cuenta la densidad lineal del hilado (tex) y el peso metálico del que se dispone en el laboratorio (497 g), se harán madejas de 22 m mediante el aspe (cada vuelta completa de aspe equivale a un metro de longitud).

La densidad lineal del hilado se ha calculado siguiendo la norma UNE-EN 13392:2001.

Se preparan en total 6 madejas para cada una de las diferentes sustratos. Se necesitan 3 madejas para el ensayo en seco y 3 para el húmedo.

Se acondicionan las probetas durante 24 horas según la norma UNE-EN ISO 139:2005[†] en atmósfera normalizada de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $65\% \pm 4\%$.

3.3.8.1 Encogimiento en aire caliente sin tensión

Antes de empezar el ensayo, se mide la longitud inicial (L_0) de las probetas en un dispositivo de medición vertical. Las madejas se mantienen a tensión constante colgando de su extremo inferior un peso de 497 g.

Se programa la estufa a $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ y se deja estabilizar la temperatura antes de iniciar el ensayo.

Se colocan las probetas en la parte central de la estufa con ayuda de un pie metálico, colgadas sin tensión y sin tener contacto unas con otras, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$.

Antes de medir de nuevo las probetas después del ensayo (L_s), se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora.

[†]Última revisión de la norma en 2011.

3.3.8.2 Encogimiento en agua caliente sin tensión

Como en el apartado 3.3.8.1, se mide la longitud inicial (L_0) de las probetas sometidas a tensión.

Se utiliza, como portamuestras, unas mallas tejidas, que permiten colocar las tres madejas sin que tengan contacto entre sí y queden libres de tensiones.

Se pesan las madejas junto con la malla y se prepara un baño de agua destilada con RB 1:60 y pH 7 ± 1 . Se comprueba con el pH metro y se ajusta con los reactivos.

Se programa el termostato del Linitest a $95^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ según la norma.

Se coloca el baño en el calderín y se introduce en el Linitest. Se deja que tome la temperatura antes de sumergir las probetas.

La duración del ensayo será de $15 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$. Transcurrido el tiempo, se extraen las muestras y se elimina con cuidado el exceso de agua con un papel secante.

Se mide la longitud de salida (L_S) de las probetas mediante el dispositivo de medición vertical.

Expresión de resultados

El cálculo del encogimiento térmico viene expresado por la ecuación 29:

Ecuación 29 Encogimiento térmico (%) = $\frac{(L_0 - L_S) \times 100}{L_0}$

donde

L_0 es la longitud inicial de la madeja en cm,

L_S es longitud de la probeta después del tratamiento térmico en cm.

Finalmente se calcula el promedio de los resultados obtenidos de las 3 madejas.

3.3.9 Curva carga/alargamiento

La respuesta a la tracción es, una de las técnicas más utilizadas para la evaluación de un material textil.

Equipos

- Dinamómetro automático Uster Tensokid, modelo PE 4056
Características:
 - rango de trabajo de longitud de la probeta de 50 a 500 mm
 - sensor de fuerza de 500 N para hilados con rango de trabajo de 2 a 500N
 - incertidumbre $\pm 1\%$ para la fuerza y la elongación
 - rango de trabajo de velocidad de desplazamiento de las mordazas de 0,1 a 800 mm/min
 - elongación para test a 500 mm con rango de trabajo de 1 a 160%
 - pre-tensión ajustable
- Software testXpert Standard versión 6.01
- Pinzas

Condiciones del ensayo

Para realizar los ensayos de tracción se sigue la Norma UNE-EN ISO 2062:2010.

Se programa un ensayo de velocidad de alargamiento constante de la probeta, con las siguientes condiciones:

- longitud útil de la probeta: 250 mm \pm 1 mm
- célula de carga: 50N
- tensión previa=0,50 cN/tex
- velocidad de desplazamiento de la pinza: 300 mm/min \pm 2%
- error de la fuerza: < 2% de la fuerza real
- tiempo medio de rotura: 20 s \pm 3 s
- fuerza de rotura: 85% de la escala del instrumento
- dinamómetro automático
- tipo de pinza: mordaza para hilados

Las muestras deben llevarse al equilibrio de humedad en la atmósfera de acondicionamiento. Para madejas, suele ser suficiente un acondicionamiento de toda una noche, pero para arrollamientos (cono, bobina, etc.) fuertemente apretados, es necesario un mínimo de 48 horas.

Una probeta de hilo se alarga hasta la rotura mediante un dispositivo mecánico adecuado, y se anotan la fuerza de rotura y el alargamiento en la rotura. Se utiliza una velocidad de alargamiento constante de la probeta del 100% por minuto (tomando como base la longitud inicial de la probeta), pero se permiten velocidades más altas para dinamómetros automáticos, por acuerdo las partes interesadas. Se permiten dos longitudes útiles: usualmente, 500mm (con una velocidad de desplazamiento de 500 mm/min) y, excepcionalmente, 250 mm (con una velocidad de desplazamiento de 250 mm/min). La tensión previa de 0,5 cN/tex \pm 0,1 cN/tex para probetas acondicionadas.

El número de probetas para ensayar debe ser 50 para hilos individuales, y 20 para otros hilos. Las probetas deben distribuirse lo más uniformemente posible entre los 10 arrollamientos.

Al mantener la velocidad de desplazamiento de las mordazas constante, el tiempo de rotura se mantiene entre los valores de los 20 s \pm 3 s en todos los ensayos (tal como se indica en la norma).

3.3.10 Cromatografía por permeación en gel

El cromatógrafo líquido para la separación de componentes de diferente tamaño molecular consta de los siguientes elementos:

- un depósito que contiene la fase móvil,
- una bomba de líquido a alta presión,
- un inyector manual o automático (autosampler),
- una o varias columnas conectadas en serie,
- uno o varios detectores y
- un sistema de recogida de datos que pueden consistir en un registro gráfico a través de un ordenador.

La bomba empuja el eluyente hacia el inyector (en el que se introduce la muestra) y junto con la muestra entra en el gel contenido en un recipiente (generalmente cilíndrico) denominado columna, donde se produce la separación. A la salida de la columna se sitúa un detector que capta las moléculas eluidas. Las señales del detector son enviadas a un registro del que se obtiene un cromatograma.

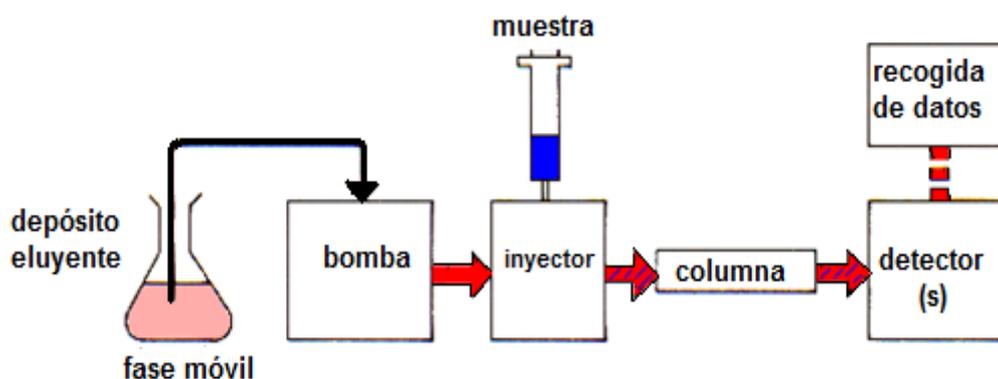


Fig. 69 Componentes básicos de un cromatógrafo para GPC

Para el análisis de los polímeros sintéticos orgánicos se suelen utilizar geles de poliestireno (Styrageles), los cuales están compuestos por polímeros sintéticos derivados del estireno con divinilbenceno como agente entrecruzante. El grado de entrecruzamiento es el parámetro que controla el tamaño de poro medio del gel. Este tipo de geles presenta dos características de interés: permiten cromatografiar sustancias con amplio intervalo de pesos moleculares (800 a 20.000.000 g/mol), y tienen una estructura muy rígida, lo que los hace especialmente adecuados para trabajar a alta presión. En GPC es habitual trabajar con columnas de tamaño de poro distinto, conectadas en serie, con el fin de conseguir selectividad y separación en un mayor rango de pesos moleculares.

El detector transmite una señal que está relacionada con la concentración de cada una de las fracciones que se van eluyendo.

El detector más utilizado en GPC es el detector de índice de refracción (IR) el cual mide continuamente la diferencia de índice de refracción entre la fase móvil y el conjunto fase móvil/muestra. En algunos casos el índice de refracción del eluyente y la muestra difieren muy poco, lo que da lugar a señales muy débiles y obliga a utilizar otro eluyente capaz de disolver la muestra y con un índice de refracción más diferente.

El detector IR es muy sensible a la temperatura y a pequeñas fluctuaciones de la velocidad del flujo. En algún caso se pueden presentar problemas derivados de una respuesta no uniforme dando lugar a picos negativos y falseando los resultados cuantitativos. Otros sistemas de detección se basan en la absorción en el ultravioleta (UV). El detector de difusión de la luz (*light scattering*), acoplado al refractómetro, constituye una de las más avanzadas modalidades de detección en el análisis por GPC.

Todavía no existe una teoría que permita predecir de forma absoluta los tiempos de retención o los volúmenes de elución en función del tamaño molecular en la cromatografía de permeación por gel.

Para asignar un peso molecular al tiempo de retención de una muestra determinada, es necesario calibrar el sistema cromatográfico, concretamente la columna. Existen varios modos de hacerlo, el más sencillo es la calibración relativa. Este método obliga a disponer de un conjunto de muestras estándar de polímero perfectamente caracterizados y con una distribución de pesos moleculares lo más estrecha posible. Tales patrones deberían ser, idealmente, monodispersos y su polidispersidad igual a 1.

Tratamiento de los datos

La calibración relativa se denomina de este modo porque tras calibrar el aparato, los pesos moleculares que se obtienen se refieren a la sustancia con la que se ha calibrado el sistema. Por ejemplo, si se analiza una muestra de polietilentereftalato pero se ha calibrado la columna con estándares de poliestireno, los pesos moleculares obtenidos tras la integración estarán basados en los de poliestireno. Es un método adecuado cuando lo que se pretende es comparar pesos moleculares de un conjunto de muestras, y no importa el que estos pesos moleculares no sean absolutos, siempre y cuando los valores obtenidos se hallen en un rango aceptable. Tras pasar la serie de muestras estándar a través del sistema cromatográfico se relaciona el logaritmo de los pesos moleculares y los tiempos de retención de los distintos estándares, obteniéndose una curva de regresión polinómica (normalmente de tercer o quinto grado).

Mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC) se obtienen, datos de los pesos moleculares medios en número y en peso (\bar{M}_n y \bar{M}_w respectivamente) y de la polidispersidad (\bar{M}_n/\bar{M}_w), así como los tiempos de retención (RT) del sustrato en las diferentes fases del envejecimiento.

Equipos y material

Equipos condiciones para fase móvil tetrahidrofurano

- Microbalanza Mettler-Toledo, modelo MX 5
- Pesa patrón de 100 mg Mettler, modelo: 15836
- Termómetro digital con sonda Crison, modelo 638
- Baño termostático de PEG Selecta, modelo Tectron 200, rango de trabajo de 35 a 140°C
- Agitador de vibración circular Heidolph, modelo Reax top
- Cromatógrafo para GPC Perkin-Elmer

- Columna Waters de Spyragel con tamaño medio de poro de 10^3\AA
- Software TotalChrom Navigator – TurboSEC v. 6.3.1.0504
- Baño de ultrasonidos Branson modelo 3510
- Tubos de ensayo de Pirex con tapón roscado
- Bureta Afora de 10 ml, tolerancia $\pm 0,02$ ml
- Viales Chromacol ámbar de 2 ml.
- Pipetas Pasteur de 1,5 ml graduadas
- Jeringas de plástico Terumo, modelo Syringe, sin aguja de 5 ml
- Filtros para jeringa de PTFE[‡] hidrofóbico de $0,45\ \mu\text{m}$
- Rejilla portatubos
- Pie de sujeción
- Pinzas

Reactivos

- Tetrahidrofurano (THF)[§]

Preparación de la materia

Se pesan en la balanza 25 mg de sustrato descudado y se colocan con la ayuda de las pinzas en un tubo de ensayo con tapón de rosca. Se referencia cada uno de los tubos.

Se añaden 10 ml de THF para disolver la fibra. La disolución no tiene lugar a temperatura ambiente, por lo que se introducen los tubos en el baño de PEG a una temperatura 87°C durante dos horas. El trasvase al vial se realiza en este método mediante una jeringa y con un filtro de PTFE para evitar que pequeñas fibrillas de PLA no disueltas taponen el circuito del cromatógrafo.

Condiciones del ensayo

Cuando la fase móvil es tetrahidrofurano, las condiciones operativas del cromatógrafo son las siguientes:

- temperatura del horno: 40°C
- fase móvil: tetrahidrofurano
- flujo de la bomba: 1 ml/min
- patrones estándar Varian de poliestireno

[‡] PTFE: politetrafluoretileno

[§] A lo largo del estudio las siglas THF harán referencia al tetrahidofurano

- columna Waters Ultra de Styragel, con tamaño de poro de 10^3 Å.

Técnica experimental

Se sonifica (desgasifica) el disolvente de la fase móvil para eliminar pequeñas burbujas de aire que pueden penetrar en el circuito y provocar errores de medición. Para ello, se coloca la botella que contiene el disolvente en un baño de ultrasonidos durante 20 min tiempo que se ha considerado adecuado para el volumen de disolvente (máximo de 2 l) que contiene la botella.

Se ponen en funcionamiento las diferentes partes del equipo hasta que está en condiciones de equilibrio y se puede empezar a trabajar.

Se define el método de trabajo en el equipo y se programa la secuencia de trabajo para el análisis de las diferentes muestras. Es necesario referenciar correctamente cada vial, para poder identificarlo en la secuencia.

Se colocan los viales que contienen la muestra disuelta en la bandeja portamuestras del cromatógrafo, siguiendo el orden de la secuencia como se programa el análisis y se realiza el ensayo automáticamente.

Para finalizar y para limpiar todos los conductos por los que circula la disolución, que contiene PLA, se determina añadir en la secuencia del GPC un último vial con THF y realizar dos ciclos de lavado.

Análisis de los cromatogramas

Durante la realización de este estudio, se ha puesto a punto el procedimiento operatorio para el análisis de los cromatogramas mediante el software TotalCrom Navigator y TurboSec.

3.3.11 Espectroscopia Infrarroja

Fundamento de la técnica

El equipo que más se utiliza es el interferómetro de Michelson (Fig. 70).

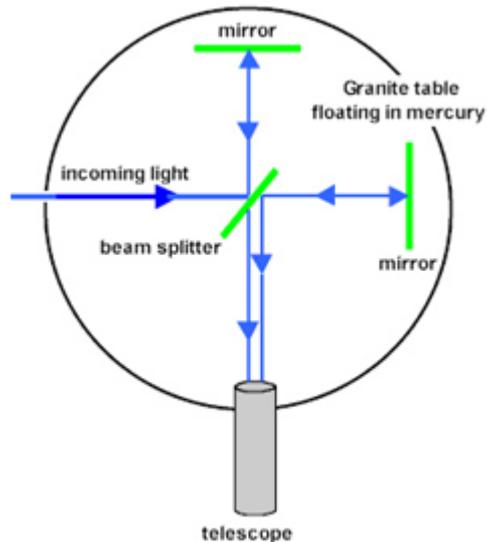


Fig. 70. Interferómetro de Michelson

Este dispone de dos brazos perpendiculares entre ellos, el primero tiene un espejo plano estacionario y el segundo un espejo plano móvil. En la bisectriz de los brazos se encuentra el separador (*beam splitting*) que separa la luz incidente en dos mitades de igual intensidad. Cuando la radiación pasa a través de los dos brazos, una parte experimenta un retraso óptico. Los dos rayos interferirán constructiva o destructivamente según sea la relación entre la diferencia de caminos ópticos y la longitud de onda de la radiación.

Si el retraso óptico entre los dos rayos de luz es cero o igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación, se producirá una interferencia constructiva. La interferencia será destructiva si la diferencia de caminos ópticos recorridos es $n \cdot \lambda/2$ (número entero de semilongitudes de onda). El resultado es que el rendimiento de la transmisión de la radiación monocromática a través de un interferómetro (*throughput*) varía según una onda coseno modulada produciendo un interferograma.

Si se pasa una radiación policromática, la representación del rendimiento de la transmisión respecto del retraso presenta un máximo cuando el retraso es cero, es decir, cuando los dos espejos de cada brazo del separador están a la misma distancia.

Esto es debido a que todas las longitudes de onda que pasan a través del separador están a la misma distancia, y se suman coherentemente, después de incidir en el

espejo, para producir un flujo máximo en el detector y se genera lo que se conoce como diferencia nula de caminos ópticos (ZPD: *Zero Path Difference*) (Fig.71).

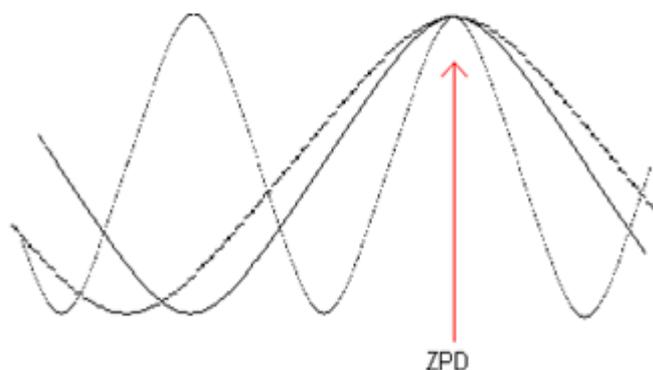


Fig.71 Ondas coseno moduladas, producto de tres tipos de ejes luminosos monocromáticos.

Si el espejo móvil se desplaza ligeramente hacia la izquierda, hasta una posición tal que la diferencia de caminos ópticos es $\lambda/4$, el desfase del *beam splitter* será $\lambda/2$ y la recombinación de los dos rayos será destructiva. Así se obtiene una señal mínima en esta posición. Estos máximos y mínimos se repetirán de manera periódica en cada distancia equivalente a $\lambda/4$. Este fenómeno se reproduce en todas y cada una de las frecuencias de la fuente de infrarrojo.

Cada radiación policromática produce una onda coseno y el interferograma (que es la señal de salida del interferómetro) (Fig. 72) se obtiene de la suma de todas estas ondas, atenuadas en cada caso por un factor que representa la intensidad.



Fig. 72 . Interferograma obtenido de un esoectofotómetro FTIR

Considerando que la onda coseno típica de una radiación de longitud de onda (λ), y la intensidad (I):

Ecuación 30
$$I(x) = I_{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

Donde x es el retraso óptico.

El interferograma tiene la forma

Ecuación 31

$$I(x) = \int_{x=0}^{x=\infty} I_{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) dx$$

Por tanto, al analizar el interferograma en función de la frecuencia, se obtiene la intensidad integrada de cada componente en función de la λ . Este procedimiento de análisis de la frecuencia se denomina transformada de Fourier. La radiación policromática se analiza haciéndola pasar a través del interferómetro y detectando la intensidad respecto al retraso. La radiación se digitaliza y el espectrograma es computerizado a partir del equipo.

La expresión matemática de la transformada de Fourier es la siguiente:

Ecuación 32

$$M_i = \int_{i=0}^{i=\infty} A_j \cos(\omega t + k\Delta x)$$

donde A_j es el módulo de la frecuencia infrarroja,
 ω es la pulsación angular de la onda,
 t el tiempo,
 k es la constante de propagación de la onda,
 x es la posición del espejo móvil.

Analizando la Ecuación 32, el término ωt puede ser considerado como una constante, ya que la pulsación angular (ω) es constante para cada una de las frecuencias, y el tiempo (t) en que salen las ondas de la fuente de radiación infrarroja es el mismo para todas ellas. Del término $k\Delta x$ la única variable es Δx que fija en cada momento la posición del espejo móvil.

Desarrollando matemáticamente la ecuación, para un espectro con resolución de 1 cm^{-1} en la región infrarroja ($4800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) se obtiene:

Ecuación 33

$$M_i = \sum_{i=400}^{i=4800} A_i \cos k\Delta x$$

Como cada punto del interferograma proporciona información sobre el rango completo de frecuencias según el número de punto que utilice el procesador del espectrofotómetro, se tendrán las correspondientes ecuaciones con el mismo número de incógnitas. Así, para n puntos se tiene:

$$M_1 = A_{400} \cos k_{400} \Delta x_1 + A_{401} \cos k_{401} \Delta x_1 + \dots + A_{4800} \cos k_{4800} \Delta x_1$$

$$M_2 = A_{400} \cos k_{400} \Delta x_2 + A_{401} \cos k_{401} \Delta x_2 + \dots + A_{4800} \cos k_{4800} \Delta x_2$$

$$M_n = A_{400} \cos k_{400} \Delta x_n + A_{401} \cos k_{401} \Delta x_n + \dots + A_{4800} \cos k_{4800} \Delta x_n$$

donde n es un número superior a 1000

M_1 es un valor conocido, ya que es el punto máximo del interferograma y se ha elegido en relación al valor de la luz blanca.

Al conocer M_1 y el valor cero (origen de coordenadas), se conocen todos los valores de M_i ; también se conocen los valores de x_i , ya que son las diferentes posiciones del cristal móvil, definidas por la radiación monocromática del laser. Los valores de las constantes de propagación (k_i) para cada longitud de onda (λ) también son conocidas. Por lo tanto, las únicas incógnitas son los módulos de cada frecuencia infrarroja (A_i) que se pueden calcular a partir de la n ecuaciones obtenidas de los n puntos del interferograma, obteniendo finalmente un espectro representado de la forma tradicional, es decir, en transmitancias o absorbancias en el eje Y y el número de onda en cm^{-1} en el eje X.

Procesado de la información

El interferograma es digitalizado mediante un convertidor analógico-digital a intervalos regulares. Este hecho tiene lugar mediante la utilización de un laser de referencia (helio-neón), la radiación que emite pasa a través del centro del interferómetro. El interferograma impulsa interferencias destructivas en función del láser. Por lo tanto, la diferencia de caminos recorridos entre dos datos sucesivos es siempre múltiplo de la longitud de onda del laser ($0,6328 \mu\text{m}$).

Todos los datos obtenidos están en forma de haz único. Para obtener los espectros de transmitancias, se toma el espectro de haz único y se compara con el espectro del *background* (espectro de un solo haz, registrado utilizando solo el portamuestras, sin muestra y que sirve como línea de base).

Se define la transmitancia como:

Ecuación 34

$$T = \left(\frac{I_s}{I_0} \right) \nu$$

donde I_s es la función respuesta del instrumento con la muestra
 I_0 es la función respuesta del instrumento sin la muestra
 ν es la frecuencia

Si la respuesta del equipo es la misma con muestra como sin muestra, el valor de la transmitancia será 1; pero si la muestra absorbe toda la radiación, el detector captará menos energía, y el valor de la transmitancia será 0, pues no llega ninguna señal al detector.

Resumiendo, se puede decir que el interferómetro codifica las frecuencias iniciales para que el detector las pueda interpretar. El recurso matemático utilizado es el transformada de Fourier, que sirve de decodificador, convirtiendo la señal detectada en un dominio medido, que es el de frecuencias.

Por otra parte, puede ser interesante trabajar con absorbancias en lugar de transmitancias, donde en lugar de medir la energía que desprende la muestra, se mide la energía que absorbe. La relación en transmitancia (T) y absorbancia (A) se presenta en continuación:

Ecuación 35

$$A = -\log(T/100)$$

Equipo y material

- Estufa de circulación de aire forzado Memmert , modelo UNB 200, rango de trabajo de 5 a 220°C, tolerancia $\pm 0,5^\circ\text{C}$
- Espectrofotómetro IR Shimadzu, modelo FTIR-8400S, rango de trabajo de 400 a 4000 cm^{-1} , resolución 4 cm^{-1} , tolerancia $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.
- Prensa manual Carver, modelo 4350.L, rango de trabajo de 0 a 12 t
- Desecador
- Cristales Pike de KBr para IR de 3 x 32 mm
- Software Shimadzu IRsolution versión 1.30
- Mortero de ágata

- Cronómetro Oregon Scientific, modelo SL888L, con resolución de 1/100 s, rango de trabajo de 1 a 120 min y tolerancia ± 2 s.
- Pinzas

Reactivos

- Bromuro potásico (KBr)

Preparación de las muestras

Se prepara una pastilla de KBr con un 10% de muestra (200/20 w/w KBr/PLA) dispersando la muestra en un mortero de ágata y obteniendo la pastilla mediante presión de 10 t durante 5 min en la prensa.

Condiciones del ensayo

Se realizan 20 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} entre 146 y 4600 cm^{-1} .

Se mide en modo transmitancia y se aplica un apodización *Happ-Genzel*.

Se utiliza un haz interno mediante detector estándar y una velocidad de espejo de 2,8.

3.3.12 Tratamiento de los resultados

Las variaciones de los diferentes parámetros de acuerdo a las condiciones de texturado y ensayos de temperatura han sido modeladas por regresión lineal múltiple.

La influencia de las variables de texturado de cada respuesta “y” fue analizado por análisis de regresión lineal ajustando el modelo empírico $y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{ij} b_{ij} x_i x_j$ (i, j = 1 a 2, i ≥ j), siendo x_1 la temperatura y x_2 la relación de estirado y x_3 la temperatura de ensayo e “y” es la respuesta media.

Para mejorar la influencia del análisis de cada parámetro, los factores codificados fueron usados de acuerdo a las siguientes formulas:

$$X1_i = \frac{DR_i - \overline{DR}}{\Delta DR} \quad X2_i = \frac{T_i - \overline{T}}{\Delta T} \quad X3_i = \frac{TT_i - \overline{TT}}{\Delta TT} \quad \text{o} \quad X3_i = \frac{TT_i - \overline{TT}}{\Delta TT / 2}$$

donde (X1,DR) es la relación de estirado, (X2, T) es la temperatura de texturado y (X3,TT) para número impar o par de la temperatura experimental, respectivamente).

La aplicación del análisis de varianza¹², permite eliminar las variables no significativas del modelo para obtener la mejor ecuación de regresión¹³.

La discusión acerca de la influencia de la estabilización y las variables de texturado sobre la estabilidad dimensional, microestructura, propiedades mecánicas estarán basadas en las obtenidas por la superficie de respuesta de los modelos empíricos, todos ellos significativos para el 0,1%, que incluye sólo los efectos significativos con sus respectivas ecuaciones.

En primer lugar se ha realizado la codificación de los diferentes sustratos y se identifican las variables del proceso y las interacciones.

El diseño experimental para una sola respuesta estudiada se desarrolla en la Tabla 15. De esta manera, sustituyendo los valores de las variables para cada uno de los sustratos y sus interacciones (X1X1, X1X2, X2X2), se obtiene un diseño experimental como el desarrollado a continuación.

Tabla 15. Codificación para un modelo de una sola respuesta o varias individualmente*

Ref. muestra	DR X1	T X2	DR*T X1*X2	DR*DR X1^2	T*T X2^2	SD (%)			
						25°C	30°C	35°C	40°C
A1	-1	-1	1	1	1	12,5	23,0	36,0	49,5
	-1	-1	1	1	1	11,5	21,6	33,7	42,6
A2	-1	0	0	1	0	9,5	17,3	29,4	36,4
	-1	0	0	1	0	15,6	25,8	41,0	53,1
A3	-1	1	-1	1	1	14,7	21,9	35,1	48,1
	-1	1	-1	1	1	13,8	19,5	30,9	38,5
B1	0	-1	0	0	1	20,2	27,4	44,3	52,8
	0	-1	0	0	1	15,6	23,0	35,4	49,5
B2	0	0	0	0	0	12,5	23,0	36,0	49,5
	0	0	0	0	0	11,5	21,6	33,7	42,6
B3	0	1	0	0	1	9,5	17,3	29,4	36,4
	0	1	0	0	1	15,6	25,8	41,0	53,1
C1	1	-1	-1	1	1	14,7	21,9	35,1	48,1
	1	-1	-1	1	1	13,8	19,5	30,9	38,5
C2	1	0	0	1	0	20,2	27,4	44,3	52,8
	1	0	0	1	0	15,6	23,0	35,4	49,5

* Sea el caso para la solubilidad diferencial o sorción de yodo con sus diferentes temperaturas ensayadas.

El diseño experimental completo juntando todas las variables (en este caso, las temperaturas de ensayo de la solubilidad diferencial), se denomina variable fija X3 y se recoge en la Tabla 16 (capítulo 4,3). El modelo que se presenta en la tabla es el de todas las temperaturas ensayadas para la solubilidad diferencial (SD).

Cabe señalar que modelos como este último presentado en la Tabla 16, se representa para la comparación de los resultados de las diferentes temperaturas ya sea ya sea 9, 1 ó 9.

Tabla 16. Variables, interacciones y respuestas estudiadas en el modelo incluyendo la variable X3

DR	T (°C)	TT (°C)	Interacciones						SD (%)
			X1	X2	X3	X1*X2	X1*X3	X2*X3	
-1	-1	-3	1	3	3	1	1	9	12,5
-1	0	-3	0	3	0	1	0	9	11,5
-1	1	-3	-1	3	-3	1	1	9	9,5
0	-1	-3	0	0	3	0	1	9	15,6
0	0	-3	0	0	0	0	0	9	14,7
0	1	-3	0	0	-3	0	1	9	13,8
1	-1	-3	-1	-3	3	1	1	9	20,2
1	0	-3	0	-3	0	1	0	9	15,6
-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	22,5
-1	0	-1	0	1	0	1	0	1	21,6
-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	17,3
0	-1	-1	0	0	1	0	1	1	25,8
0	0	-1	0	0	0	0	0	1	21,9
0	1	-1	0	0	-1	0	1	1	19,5
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	27,4
1	0	-1	0	-1	0	1	0	1	23,0
-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	36,0
-1	0	1	0	-1	0	1	0	1	33,7
-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	29,4
0	-1	1	0	0	-1	0	1	1	41,0
0	0	1	0	0	0	0	0	1	35,1
0	1	1	0	0	1	0	1	1	30,9
1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	44,3
1	0	1	0	1	0	1	0	1	35,4
-1	-1	3	1	-3	-3	1	1	9	51,4
-1	0	3	0	-3	0	1	0	9	42,6
-1	1	3	-1	-3	3	1	1	9	36,4
0	-1	3	0	0	-3	0	1	9	53,1
0	0	3	0	0	0	0	0	9	50,6
0	1	3	0	0	3	0	1	9	38,5
1	0	3	0	3	0	1	0	9	48,1

Debido a la naturaleza del diseño y a que, además, los niveles de las variables no son equidistantes, el análisis estadístico de los resultados, para la modelización de los tratamientos debe realizarse por el modelo lineal.

El modelo inicial es el mismo para el análisis de las dos respuestas que se pretenden estudiar, es decir la relación de estirado (DR) y la temperatura de texturado (T). Comprende los términos correspondientes a los efectos simples DR y T, su interacción, sus términos cuadráticos y la interacción de los efectos simples con los términos cuadráticos. La variable categórica (cualitativa) se introduce en el modelo multiplicándola individualmente y por los términos del modelo. Según esta estructura, el modelo sería el siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_0 Q_2 + \beta_1 X_1 Q_2 + \beta_2 X_2 Q_2 + \beta_{12} X_1 X_2 Q_2 + \beta_{11} X_1^2 Q_2 + \beta_{22} X_2^2 Q_2 + \varepsilon$$

siendo: Texturado $Q_2 = 0$
 Estabilizado $Q_2 = 1$

Cuando se hable del tratamiento, se referirá únicamente a los multifilamentos con el texturados o con la aplicación del estabilizado, en este caso, será una variable cualitativa con dos niveles. Esta variable se introduce en el análisis estadístico definiendo la variable categórica Q_2 , que adquiere diferentes niveles (0 ó 1) en función del tratamiento que se haya aplicado en cada experiencia:

Los modelos se han estimado por regresión paso a paso modalidad (backwards) hacia atrás. Se ha utilizado un riesgo de $\alpha = 5\%$ para determinar la significación del modelo y de cada coeficiente.

Así mismo, se han comprobado que se cumplen los supuestos del modelo lineal mediante gráficos de residuos.

La *varianza homogénea* se comprueba con una gráfica de residuos vs respuesta estimada (Fig. 73).

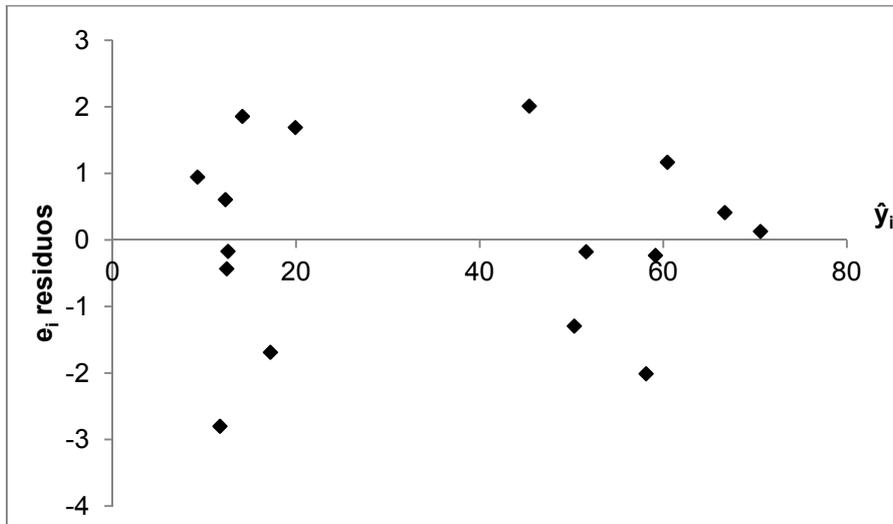


Fig. 73 Gráfica de residuos con comportamiento aleatorio

Para la distribución normal de la respuesta se completa con un gráfico probabilístico normal (Fig. 74).

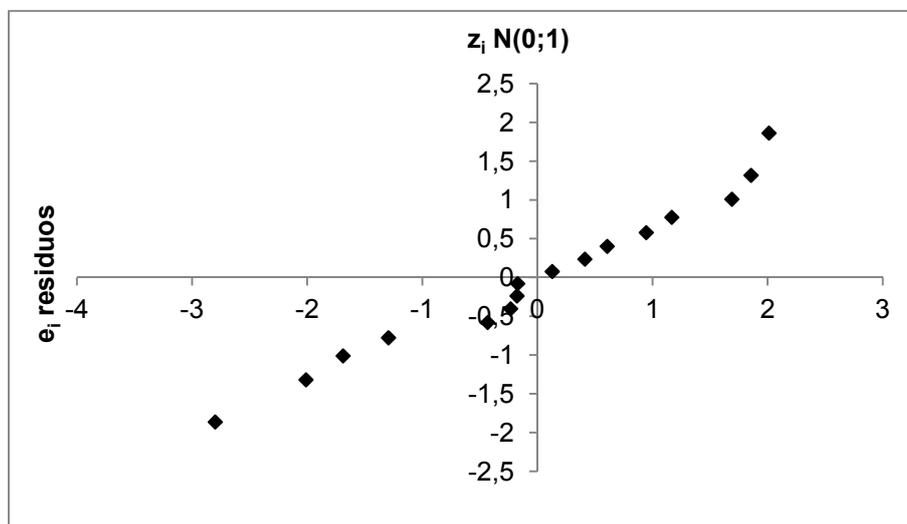


Fig. 74 Distribución normal

3.4 Bibliografía

-
- ¹ Ludewig H. "*Polyester fibres*", Wiley, 126-130, London 1971.
- ² Gacén, J., Maillo, J y Baixauli, Melliand Textilberichte, Febrero 1980, p. 187.
- ³ Cayuela, D., "Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones", Tesis Doctoral, Facultad de Química (UB), 1994
- ⁴ Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A., Kenia, S., J. Poly. Environ., 14, 171, 2006.
- ⁵ Norma UNE 53-020-73.
- ⁶ Bernal, F., "Influencia e interacción de las variables de termofijado en la estructura fina del poli(etilentereftalato)", Tesis Doctoral, Facultat de Ciències Químiques (UB), 1987.
- ⁷ Kalb, B. and Pennings, A., General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid). Polymer, 1980. 21 (6): p. 607-612.
- ⁸ Prevorsek i al., J. Macromolecular Science-Phys, 1973, vol. B8, pàg. 127.
- ⁹ Dismore, P., F., Statton, W., O., J. Polym. Sci., 1966, vol. 13, pàg.133.
- ¹⁰ Heidemann, G., Berndt, H., J., Chemiefasern Textile-industrie, 1974, vol. 24, pàg. 46.
- ¹¹ Gacén J, Cayuela D, Maillo J and Tzvetkova M. "Characterization of the fine structure of polyamide 6 fibres through the differential solubility test". *Afinidad* 65: 26-31,2008.
- ¹² Montgomery D C. "Design and analysis of experiments", 5th ed, New York, J Wiley & Sons, pp 194-201.
- ¹³ Draper N R, Smith H. "Applied Regression Analysis", 2nd. Ed. New York: J Wiley & Sons, pp. 294-311.

4.1 Puesta a punto de las técnicas físico-químicas

4.1.1 Lavado

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.

4.1.2 Tiempo crítico de disolución

Inicialmente se han estudiado las condiciones del ensayo de tiempo crítico de disolución (TCD) variando el tipo de mezcla disolvente/no disolvente, su concentración y la temperatura de ensayo. Una vez optimizadas las condiciones del ensayo, este se aplicará al estudio de la estructura fina de los diferentes grupos de sustratos.

El sustrato utilizado ha sido un hilo de multifilamento POY 167dtex/68 filamentos suministrados por la empresa Inglés Textil S.A. La optimización del ensayo del TCD para las fibras de polilactida se ha realizado mediante el estudio de mezclas disolvente/no disolvente, tales como fenol/isopropanol, fenol/agua, fenol/tetracloroetano, tetracloroetano, cloroformo, cloroformo/isopropanol, fenol 90%/agua. Alguna de ellas se ha empleado anteriormente en el estudio de la estructura fina de diferentes polímeros textiles (poliéster y poliamida)^{1,2,3} y otras tienen en cuenta el uso de estos disolventes en la determinación del peso molecular del PLA⁴.

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

En las distintas mezclas se han utilizado dos medios disolventes diferentes: cloroformo o fenol. El primero de ellos es un disolvente de la polilactida que se utiliza para determinar su peso molecular. Se ha pensado 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 ($\text{CHCl}_3/2\text{POH}$) a 40°C en diferentes proporciones en peso. Todos los ensayos se han realizado sobre 10 muestras de cada sustrato y el TCD se expresa como su valor medio; la desviación estándar se indica en las diferentes tablas entre paréntesis y cursiva.

Los resultados se han recogido en la Tabla 17.

Tabla 17. TCD (s) en diferentes mezclas de cloroformo/isopropanol

$\text{CHCl}_3/2\text{POH}$ (w/w)	Temperatura del ensayo ($^\circ\text{C}$)		
	30	35	40
35/65			>300
40/60			>300
45/55			>300
50/50	>300	3,2 (±3,3)	1,2 (±0,17)

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

En la última mezcla, $\text{CHCl}_3/2\text{POH}$ 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 tetracloroetano (TCE), isopropanol (2POH) y agua. Los resultados obtenidos con varias proporciones de las diferentes mezclas y a diferentes temperaturas se han recogido en la Tabla 18.

Tabla 18. TCD (s) en diferentes mezclas fenol/no disolvente de filamentos de polilactida texturada.

Mezcla	(w/w)	Temperatura del ensayo (°C)		
		20	30	40
Ph/TCE	10/90	1,2 ($\pm 0,08$)		
	5/95	1,2 ($\pm 0,06$)		
	2,5/97,5	1,2 ($\pm 0,09$)		
	0/100	1,2 ($\pm 0,07$)		
Ph/H ₂ O	90/10	1,9 ($\pm 0,22$)		
	70/30	1,3 ($\pm 0,04$)		
	50/50	Disolución no miscible		
	7,5/92,5	-	131 ($\pm 39,3$)	82 ($\pm 19,1$)
Ph/2POH	55/45	>300	27,6 ($\pm 4,6$)	6,5 ($\pm 1,1$)
	50/50		>300	22,6 ($\pm 10,6$)
	45/55			>300

De los resultados obtenidos en el ensayo del TCD, se deduce que no se puede utilizar la mezcla de fenol con tetracloroetano (Ph/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/H₂O 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 de ellas presenta un mejor comportamiento en el ensayo físico-químico del TCD.

Para ello se han realizado ensayos a diferentes temperaturas con las mezclas anteriormente estudiadas, cuyos resultados se han recogido en la Tabla 19 y representado en las Fig. 74 y Fig. 75.

Tabla 19. 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	
Ph/2POH ^a	55/45	>5'	96,6	25,8	19,8	11,6	8,2	6,3						
	52,5/47,5			>5'	27,4									
	50/50							>5'	14,6	8,1	5,5	3,3		
	47,5/52,5			>5'	>5'	>5'		>5'		8,8				
	45/55											>5'	8,9	
Ph 90%/H ₂ O ^b	10/100	154,	110,	111,		83,0		61,2		35,6		14	16,6	

^a Las proporciones de estas mezclas se expresan en peso

^b La proporción de esta mezcla se expresa en volumen

Se observa en la Fig. 74 que 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.

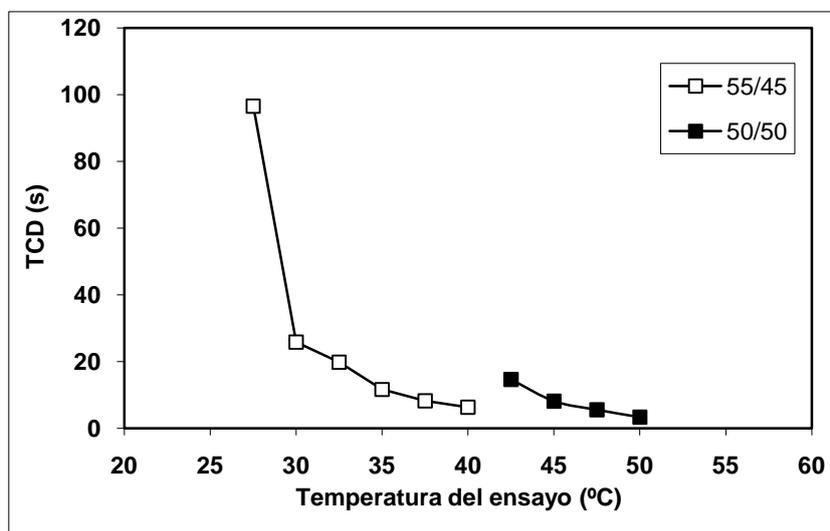


Fig. 74. TCD de PLA en mezclas Ph/2POH

Por otra parte, el uso de la mezcla Ph/H₂O parece no producir una disminución clara del TCD con la temperatura del ensayo (Fig. 75), 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 19). Debe hacerse constar que los resultados aquí presentados corresponden a una de las tres tandas de ensayos realizadas y, en ninguno de los casos, se observaba una disminución del TCD que presentara una reproducibilidad experimental que fuera correspondiente a la respuesta de la estructura fina de la fibra estudiada. Incluso no existía esta reproducibilidad entre los valores el TCD de las diferentes tandas realizadas al comparar una misma temperatura de ensayo.

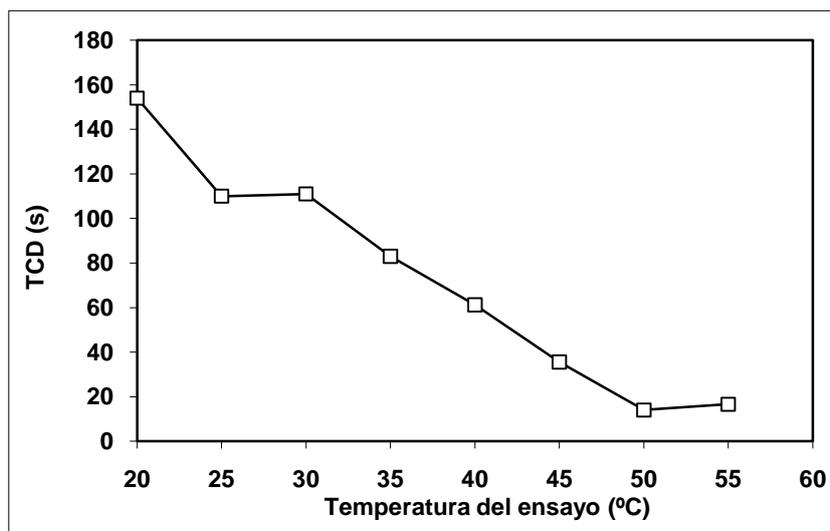


Fig. 75. TCD de PLA en mezclas Ph/H₂O

En las Fig. 76 y 77 se han representado, para las mezclas Ph/2POH y Ph/H₂O, respectivamente, el valor del logaritmo del inverso del TCD en función del inverso de la temperatura absoluta, siguiendo la sistemática desarrollada por Gacén y Canal con sustratos de poliéster⁵.

En el caso de la mezcla Ph/2POH 50/50 se observa una excelente correlación lineal de tipo Arrhenius entre ambos valores (Fig. 76). 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 interaccionar con la fibra mediante una mezcla de mayor capacidad disolvente.

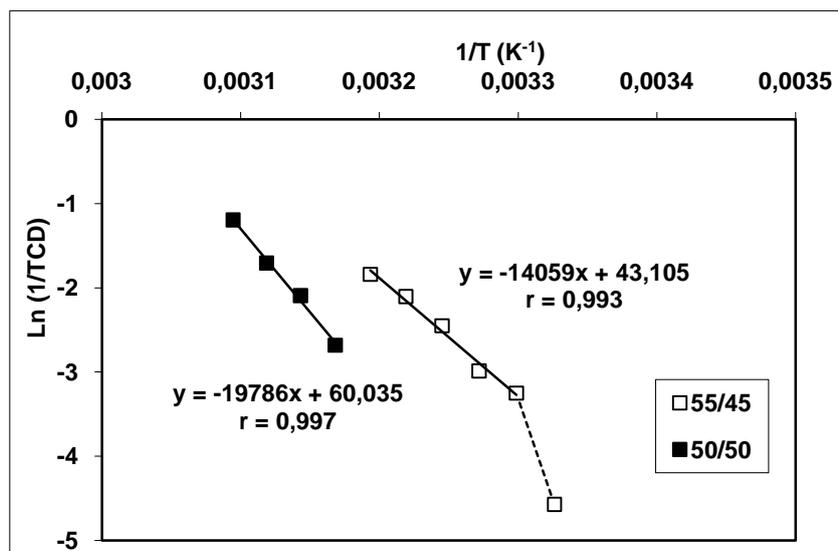


Fig. 76. Representación tipo Arrhenius de PLA en mezclas Ph/2POH

Por otra parte, la representación del valor del logaritmo del inverso del TCD en función del inverso de la temperatura absoluta (Fig. 77), de los valores del TCD de PLA en la mezcla Ph/H₂O 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.

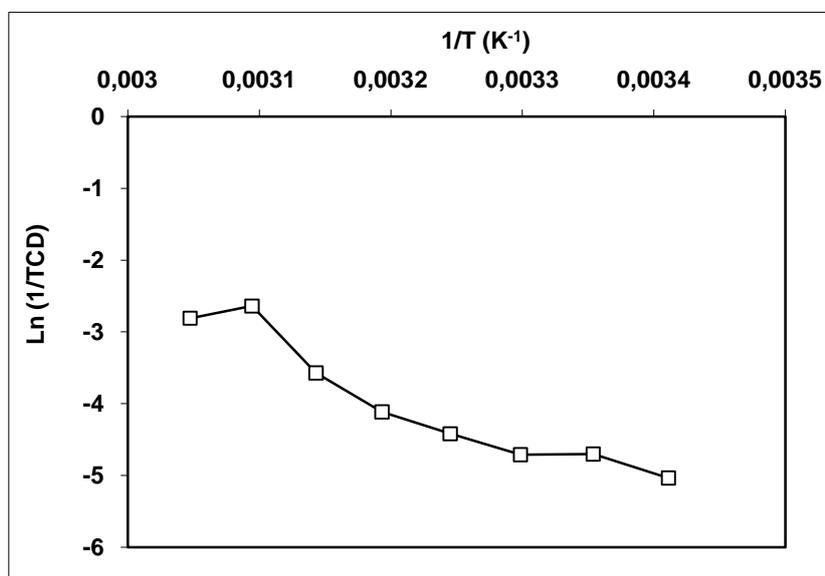


Fig. 77. Representación tipo Arrhenius de PLA en mezclas Ph/H₂O

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. 78 se observa que la disminución de esta temperatura con la concentración de fenol en la mezcla de ensayo es lineal, teniendo un coeficiente de correlación lineal de 0,987.

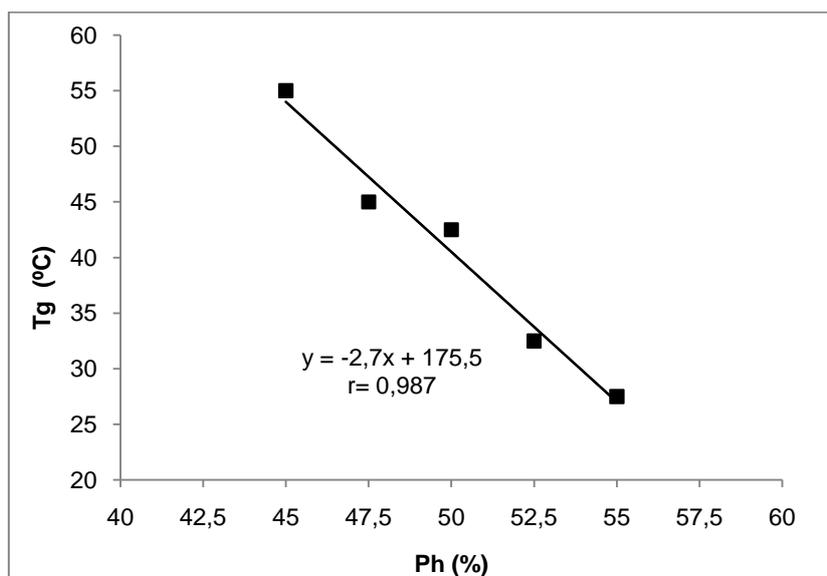


Fig. 78. Relación entre Tg del PLA en la mezcla del ensayo en función de la concentración de fenol

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 de 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^{6 7}.

4.1.3 Solubilidad diferencial

Se ha estudiado la aplicación de la técnica físico-química de la solubilidad diferencial en los diferentes sustratos texturados descritos en el apartado 3.1.

La solubilización de una proporción más o menos importante de la fibra está relacionada con la menor o mayor estabilidad de sus entidades morfológicas, las cuales a su vez, son consecuencia del historial térmico o termomecánico. Estos tratamientos y su intensidad son los que en definitiva fijan la morfología de la fibra y determinan las diferencias entre productos semejantes.

La técnica de solubilidad diferencial es muy sensible a las diferencias de microestructura que se pueden presentar entre sustratos sometidos a tratamientos térmicos de diferente intensidad. Ofrece una medida indirecta de la compacidad de la estructura fina, de modo que cuanto mayor es esta, como consecuencia de una mayor cristalinidad y/o orientación, menor debe ser su solubilidad diferencial, por la menor accesibilidad al disolvente o a la mezcla disolvente/ no disolvente.

Para la optimización del ensayo de solubilidad diferencial para analizar la estructura fina de la polilactida se ha partido de estudios realizados anteriormente en otros trabajos^{8, 9, 10}. En ellos se comprobó que la mezcla más adecuada para esta fibra era fenol/isopropanol (Ph/2POH), donde el fenol actúa como agente disolvente y el isopropanol como no disolvente. Es por ello que se conserva este par disolvente/no disolvente para este estudio.

El tiempo del ensayo se determinó en otros estudios realizados con otras fibras^{3 11,12} donde se observó que, independientemente del nivel de solubilización de la fibra, la proporción de material solubilizado en las condiciones estudiadas se mantenía constante entre 15 y 60 minutos. Con lo cual, se ha fijado como tiempo de ensayo de solubilidad diferencial 30 minutos¹³.

En un trabajo anterior¹³, se estudiaba la solubilidad diferencial de diferentes sustratos de PLA en mezclas 60/40 y 55/45 Ph/2POH. Se observó que a mayor concentración de disolvente, mayor era la solubilidad diferencial del sustrato a una temperatura de ensayo. Para determinar la proporción de la mezcla disolvente/no disolvente más adecuada para estudiar los sustratos texturados, se han realizado ensayos con Ph/2POH de proporciones de disolvente/no disolvente de 45/55, 50/50 y 55/45 a diferentes temperaturas entre 30 y 50 °C. Se han obtenido los resultados recogidos en la Tabla 20.

Tabla 20. Solubilidad diferencial (%) a diferentes temperaturas en mezclas Ph/2POH de diferentes proporciones en peso

T ensayo (°C)	Ph/2POH (p/p)	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2
30	55/45	66,4	73,0	-	-	80,7	-	-	84,1
	50/50	21,0	-	-	-	21,9	-	-	23,0
35	50/50	13,7	-	-	28,4	-	30,5	-	-
40	45/55	-	13,2	11,9	-	-	-	-	-
50	45/55	-	40,4	40,0	-	-	-	-	-

Como reflejan los resultados de la Tabla 20 para una concentración 55 Ph/45 2POH la solubilidad diferencial es mayor que la obtenida en una mezcla 50 Ph/50 2POH debido a la presencia de mayor cantidad de disolvente en la mezcla lo que hace que la fibra se disuelva considerablemente a 30°C. Este resultado indica que esta mezcla no permite hacer un buen estudio de nuestros sustratos ya que aumenta la dificultad para obtener una curva completa de solubilidad diferencial por tener que trabajar a temperaturas menores a la temperatura ambiente.

Por otra parte, podemos observar que la concentración 45 Ph/55 2POH, también da valores de solubilidad aceptables a las temperaturas de ensayo y puede ser buena para caracterizar la estructura fina, aunque parece no diferenciar tanto entre sustratos como la mezcla 50/50.

Así se ha escogido la mezcla 50/50 Ph/2POH ya que, como muestran los resultados, esta proporción de disolvente/no disolvente presenta un buen nivel de solubilidad diferencial, se puede trabajar a temperaturas superiores sin problemas y, además, se aprecia una buena diferenciación entre los sustratos a la temperatura de ensayo, tal como se muestra en la tabla de resultados para la solubilidad a 30 y 35°C. Esto permite estudiar los diferentes sustratos en condiciones óptimas de temperatura, es decir, no se necesitan equipos para bajar la temperatura por debajo de la ambiente ni se trabaja a temperaturas elevadas que pueden provocar vapores e, incluso, variaciones en la composición de la mezcla.

4.1.4 Sorción de yodo

4.1.4.1 Pruebas previas

En este apartado se desarrolla la técnica de sorción de yodo para conocer si permite estudiar variaciones de volumen libre 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. De esta manera conoceremos la respuesta de la polilactida a la disolución en las condiciones de ensayo.

Los ensayos de solubilidad diferencial se han realizado sobre filamentos de hilo de polilactida POY texturado de 167dtex/68 filamentos. 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).

Se estudian diferentes concentraciones de fenol en presencia y ausencia de ácido acético a diferentes temperaturas de ensayo (40, 60 y 80°C) para conocer la respuesta del PLA a estas variaciones.

En el caso de los sustratos ensayados en ausencia de ácido acético, de los resultados obtenidos (Tabla 21), 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 21 Solubilidad diferencial del PLA en diferentes concentraciones de fenol a 40°C y en ausencia de ácido acético

Ph del 90% (ml/l)	SD (%) 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. 79 se muestra una fotografía representativa de los residuos de los sustratos tratados hasta 50 ml/l fenol del 90%. 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. 80). Esto se vió 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.



Fig. 79 Aspecto de la fibra esponjosa a baja concentración de fenol en ausencia de ácido acético



Fig. 80 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 22.

Como pasaba en ausencia de ácido acético, se observa una pequeña solubilidad (alrededor del 1,5%) que, como ya se comentó, puede ser debida a la eliminación oligómeros e 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 22 también incluye estudios a 60 y 80°C.

Tabla 22 Solubilidad diferencial en presencia de 100 ml/l de ácido acético a diferentes temperaturas

Ph (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 23 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. 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.



Fig. 81 Aspecto de la fibra en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de ácido acético.

En la Tabla 23 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 23 Solubilidad diferencial. Apreciación visual de las fibras de PLA.

Evaluación Visual				
Ph 90% (ml/l)	CH ₃ 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
- Obligatorio 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 estudiado dos condiciones iniciales: las correspondientes a la sorción de yodo en sustratos de poliamida ¹⁴ y las correspondientes al poliéster ¹⁵.

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 24. Resultados de las pruebas previas con las condiciones de sorción de yodo de poliéster con diferente proporción de Ph en la polilactida.

Ph90% (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:

- 20 ml y 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 25 y en la Fig. 82, 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 25 Sorción de yodo entre 60-20°C PLA Original.

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

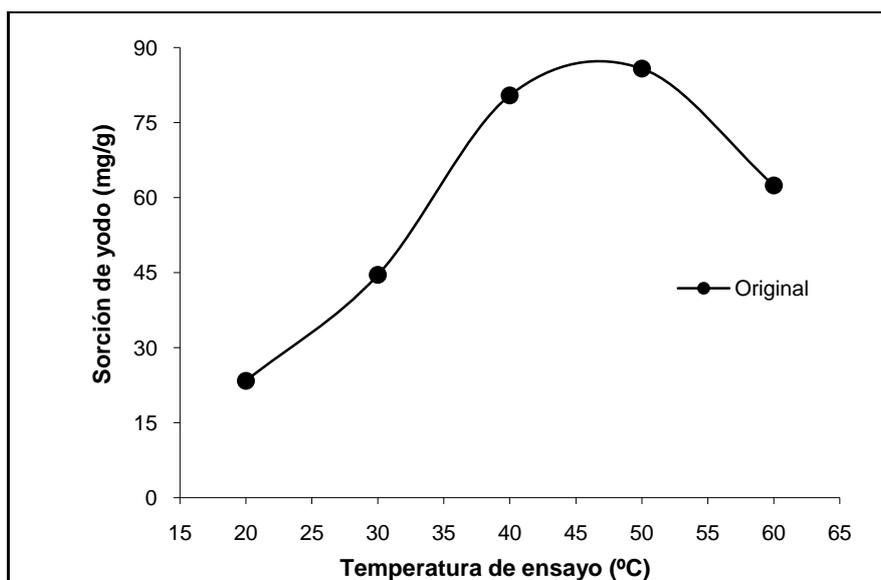


Fig. 82 Sorción de yodo del sustrato Original de PLA

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

50 ml Ph 90% + 100 ml/l de CH_3COOH + 127 g I_2 /+ 200g/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, haciendo una analogía a los estudios de Gacén et al. para el poliéster, en la curva de sorción de yodo de la polilactida se han encontrado 2 tramos. 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.

Si se plantea la hipótesis de que las curvas de los ensayos de sorción de yodo en función de la temperatura de ensayo para el PLA se desarrollan de la misma manera que las curvas de la sorción de yodo encontradas en investigaciones anteriores para el poliéster y la poliamida^{16,17,18,19,20,21}, la información más importante viene dada por la parte ascendente de la curva y la sorción máxima. Los dos factores principales que favorecen el incremento en la sorción de yodo cuando aumenta la temperatura de tratamiento podrían ser una dilatación de la fibra abierta inducida por el aumento de la temperatura de tratamiento, haciendo fácil la penetración del sustrato, y una alta capacidad de penetración de yodo cuando la temperatura de ensayo aumenta debido a la disociación y/o velocidad de las moléculas y /o los átomos de yodo.

Por otra parte, un aumento en la temperatura, podría causar una reducción de la sorción de yodo como una consecuencia de la disminución de la sorción de yodo en equilibrio. También, para una temperatura, las vibraciones térmicas podrían permitir la deformación de los segmentos moleculares de las zonas amorfas. En este caso, cuando los segmentos próximos se disponen paralelamente, podrían cohesionar y se produciría un aumento de la fracción cristalina y, entonces, una disminución de la cantidad del yodo fijado.

4.1.5 Bibliografía

-
- ¹ Gacén, J., Canal, J.M., Bol. Intexter, N° 81, 1982, pp. 61-67
 - ² Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Tintoreria, agosto 1993, p.52.
 - ³ Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1980, p. 187.
 - ⁴ Garlotta, D., Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9, No. 2, April 2001 (q 2002)
 - ⁵ Gacén, J. y Canal, J.M., Bull Scient. ITF, Vol. 7, N° 28, p. 427, Novembre (1978).
 - ⁶ Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF, Vol. 5, N° 17, p. 17, Febrero (1976).
 - ⁷ Dièval, F., Mathien, D., Viallier, P., Durand, B., Textile Research Journal, 2001, vol. 71, p.239 .
 - ⁸ Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Tzvetkova, M., Afinidad LXV, 2008, vol. 533, p. 26.
 - ⁹ Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J., Mercado, L., Revist. Quím. Textil, 2006, n.180, p. 55.
 - ¹⁰ Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Baixaulí, J.J., Afinidad LXV, 2011, n. 552, p. 95.
 - ¹¹ Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1985, p. 127, p. 275.
 - ¹² Cayuela, D., “Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones”, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.
 - ¹³ Morales. C., “Estudio de la estructura de las fibras de polilactida” Septiembre 2007, p. 125.
 - ¹⁴ 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.
 - ¹⁵ Gacén, I., Tesis doctoral: “Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas”, UPC, 2004, p. 184.
 - ¹⁶ Gacén J, Maillo J and Baixauli JJ. La sorption d'iode des substrats de polyester traités thermiquement. Influence de la concentration en phénol. *Bull. Scient. ITF* 1980; 9: 141-149.
 - ¹⁷ Gacén J, Maillo J, Cayuela D and Rodríguez M T. Influence of the thermal history on the fine structure of heatset polyester. *Melliand Textilberichte* 1993; 797-801.
 - ¹⁸ Gacén J, Cayuela D, Maillo J and Gacén I. Pysico-Chemical analytical techniques for evaluation of polyester heatsetting. *J Text I* 2002; 93: 29-42.
 - ¹⁹ Gacén J, Maillo J, Naik A and Cayuela D. Struktur und Eigenschaften unter verschiedenen Bendingungen thermofixierter Maschenwaren aus Polyester-POYGarnen. *Melliand Textilberichte* 1991; 347-351.
 - ²⁰ Gacén J, Cayuela D, Maillo J and Tzvetkova M. Parameters of the iodine sorption curve of polyester heatset at different temperatures. *Afinidad* 2008; 65: 342-349 26.
 - ²¹ Maillo J, Cayuela D, Gacén J, Fernámdez O and Mercado L. Istraživanje fine strukture teksturiranih vlakana od poliamida 6.6 – kristalnicnost i sorpcija joda. *Tekstil* 2006; 55: 189-196.

4.2 Sustratos texturados

4.2.1 Sustratos

Como materia prima se han utilizado filamentos continuos de polilactida, suministrados por la empresa Inglés Textil S. A. Se trata de un filamento POY de 167dtex/68 filamentos y del mismo filamento texturado mediante el proceso de falsa torsión realizado a diferentes temperaturas y relaciones de estirado.

En la Tabla 26 se muestran las condiciones de texturado y las referencias de los sustratos.

Tabla 26 Condiciones de texturado de los sustratos estudiados

Sustrato	Relación de estirado	Temperatura de estabilizado (°C)
A1	1,30	135
A2	1,30	150
A3	1,30	165
B1	1,35	135
B2	1,35	150
B3	1,35	165
C1	1,40	135
C2	1,40	150

4.2.2 Curva carga/alargamiento

Como caracterización y control previo de todas las muestras, se ha realizado el estudio del comportamiento de los sustratos a la tracción, cuya curva característica se aprecia en la Fig. 82. Las variaciones en los valores de los parámetros que se obtienen de las curvas carga/alargamiento de los sustratos estudiados serán debidas a una o a las dos variables objeto de estudio: la relación de estirado y/o la temperatura de estabilizado.

Los ensayos se han realizado según se ha descrito en el apartado 3.3.9 y los resultados del módulo inicial, el alargamiento a la rotura, l tenacidad, y el trabajo de rotura se recogen en la Tabla 17 y en las Fig. 83 a Fig. 86 mediante gráficos de superficie de respuesta con sus respectivas ecuaciones, donde X1 es la relación de estirado y X2 la temperatura de texturado.

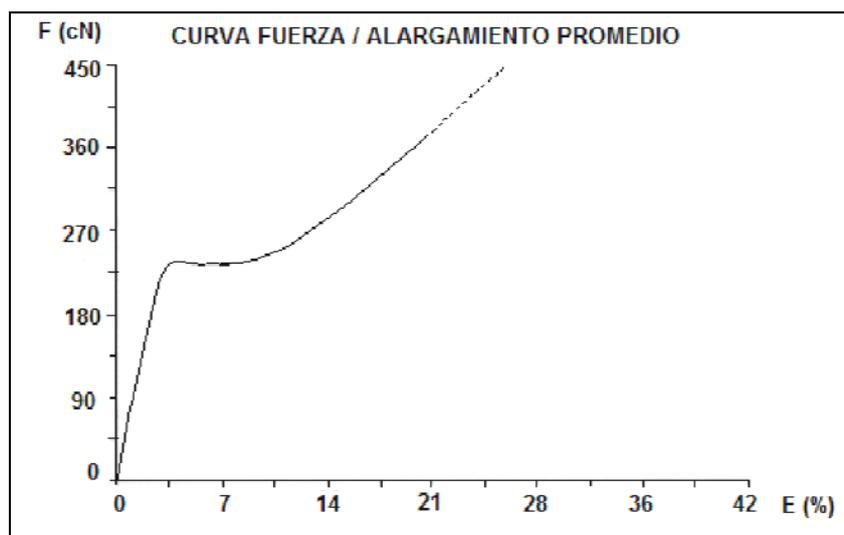


Fig. 82 Curva carga/alargamiento de PLA

Tabla 17 Resultados de curva carga alargamiento del PLA texturado

Sustrato	Modulo (0-2,5%) cN/tex	Alargamiento (%)	Tenacidad (cN/tex)	Trabajo de rotura (cN-cm)	Titulo (tex)
A1	325	28,1	19,0	3860	22,7
A2	332	27,6	19,2	3802	22,6
A3	334	29,2	20,5	4124	22,3
B1	326	25,8	19,7	3512	22,0
B2	351	26,8	21,6	3885	21,4
B3	343	27,1	21,5	3846	21,3
C1	357	21,3	19,1	2776	20,8
C2	360	22,8	20,6	3096	20,6

El modulo inicial (0-2,5 %), representado en la Fig. 83 aumenta conforme aumenta la temperatura de texturado y aumenta más pronunciadamente al aumentar la relación de estirado.

Los coeficientes de variación de las medidas de este parámetro se encuentran entre 1,6 y 2,5%.

El alargamiento a la rotura Fig. 84, la tenacidad Fig. 85 y el trabajo de rotura Fig. 86, tienen coeficiente de signo positivo respecto a la temperatura de texturado (X2), es decir, en los tres modelos estos parámetros aumentan al aumentar la temperatura de

texturado. Pero en cuanto a la relación de estirado se observa que al aumentar esta, disminuye el alargamiento a la rotura y el trabajo de rotura. En cuanto a la tenacidad aumenta al aumentar la relación de estirado.

Por otra parte, el término cuadrático de la relación de estirado es significativo y de signo negativo para el alargamiento a la rotura, la tenacidad y el trabajo de rotura, es decir, que cuando hay un aumento de la temperatura de texturado produce un menor incremento del alargamiento, tenacidad o trabajo de rotura, en los niveles de temperatura elevada.

Los coeficientes de variación de las medidas de tenacidad se encuentran entre 3,51 y 10,46%.

La ecuación obtenida para la modelización del módulo inicial es la siguiente:

Ecuación 36

$$\text{Módulo inicial (cN/tex)} = 343,57 + 15,02 \cdot X_1 + 5,51 \cdot X_2$$

$$R^2 = 79,68\%$$

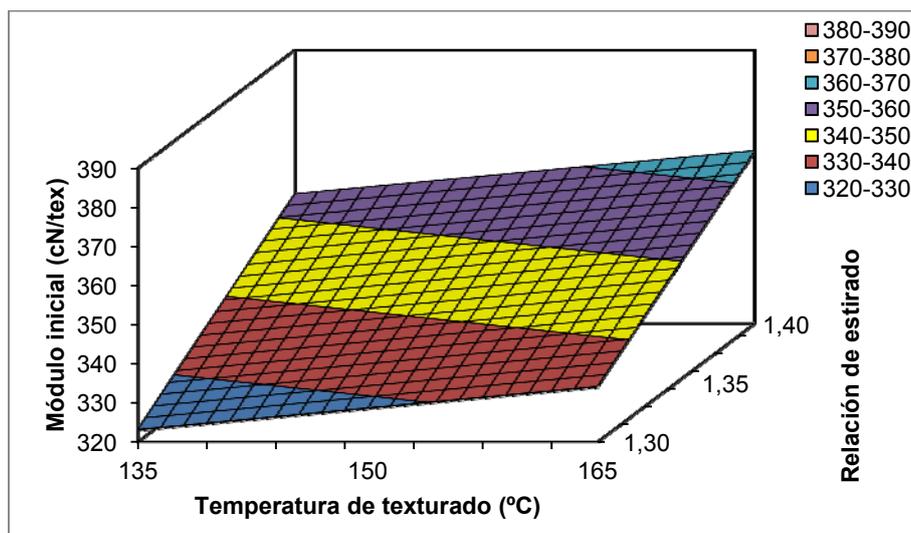


Fig. 83 Representación del modulo inicial de los sustratos texturados.

La ecuación obtenida para la modelización del alargamiento a la rotura es la siguiente:

Ecuación 37

$$\text{Alargamiento a la rotura (\%)} = 26,57 - 2,95 \cdot X_1 + 0,7 \cdot X_2 - 1,22 X_1^2$$

$$R^2 = 97,69\%$$

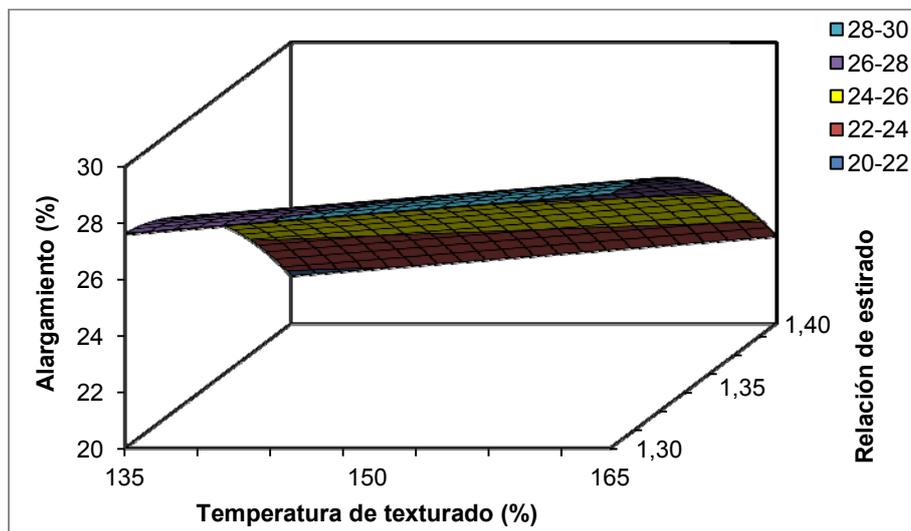


Fig. 84 Representación del alargamiento de los sustratos texturados.

La ecuación obtenida para la modelización la tenacidad es la siguiente:

Ecuación 38

$$\text{Tenacidad (cN/tex)} = 20,93 + 0,81 X_2 - 1,09 X_1 X_1$$

$$R^2 = 78,17\%$$

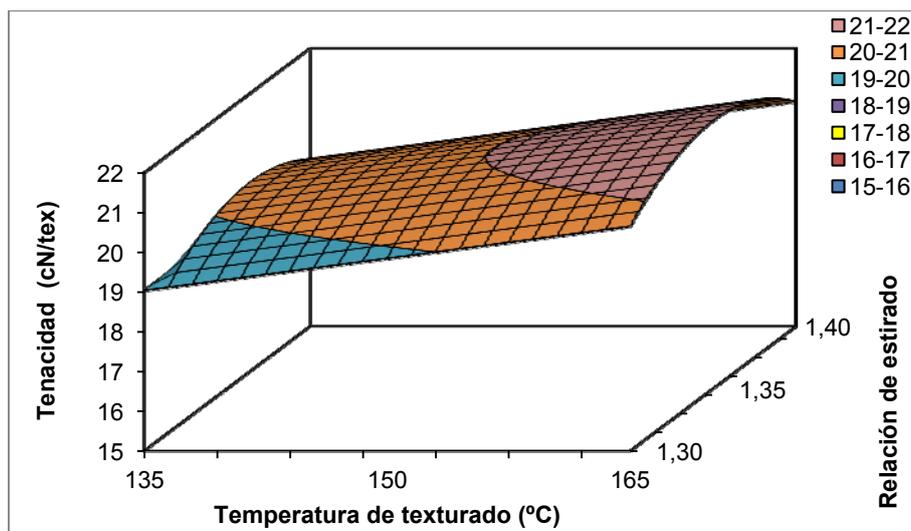


Fig. 85 Representación de la tenacidad de los sustratos texturados.

La ecuación obtenida para la modelización del trabajo de rotura es la siguiente:

Ecuación 39

$$\text{Trabajo de rotura (cN*cm)} = 3747,67 - 454,22 X_1 + 168,44 X_2 - 273,22 X_1 X_2$$

$$R^2 = 95,46\%$$

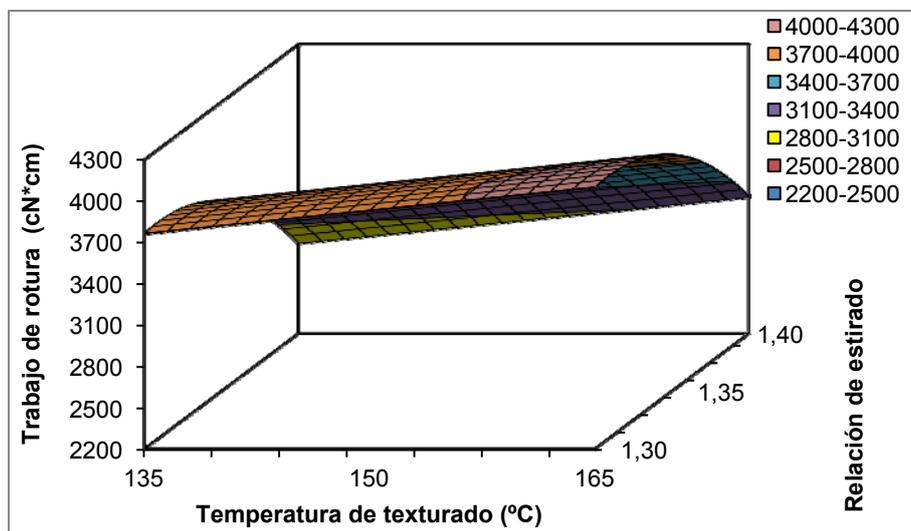


Fig. 86 Representación del trabajo de rotura de los sustratos texturados.

4.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA FINA

4.2.3.1 Cristalinidad

4.2.3.1.1 Densidad (columna de gradiente de densidades)

El objetivo de este ensayo es conocer la densidad y, a partir de ella, calcular el grado de cristalinidad de los sustratos de estudio. De esta manera se puede conocer en qué medida estos sustratos se modifican con las variables del texturado.

Para la puesta a punto de la determinación de la densidad en una columna de gradiente de densidades para la fibra de polilactida se utilizaron las mezclas disolventes que indica la norma UNE 53-020-73 para el intervalo de densidades correspondiente a la polilactida: n-heptano/tetracloruro de carbono y tolueno/tetracloruro de carbono y se prepararon con densidades de límite superior e inferior 1,2975 y 1,2470 kg/m³. Se observa que el sustrato no queda en equilibrio en la columna sino que va subiendo y bajando por la columna a lo largo del tiempo.

Para estudiar el motivo del no equilibrio en estos disolventes orgánicos se ha tratado el sustrato A1 a temperatura ambiente durante 1, 2, 3, 4 y 24 h en n-heptano, tetracloruro de carbono y tolueno. Se observa que con el tolueno se formaba una bola compacta debido a la plastificación del sustrato. Esto implica que no se puede utilizar la mezcla tolueno/tetracloruro de carbono.

Para la mezcla n-heptano/tetracloruro de carbono se han realizado estudios de comportamiento a la tracción (dinamometría) tras el contacto de la fibra con los correspondientes disolventes con la finalidad de analizar si tenía incidencia en las propiedades mecánicas, lo que podría informar sobre posibles interacciones no deseadas entre el sustrato y el disolvente. Los resultados de tenacidad y alargamiento se recogen en la Fig. 87.

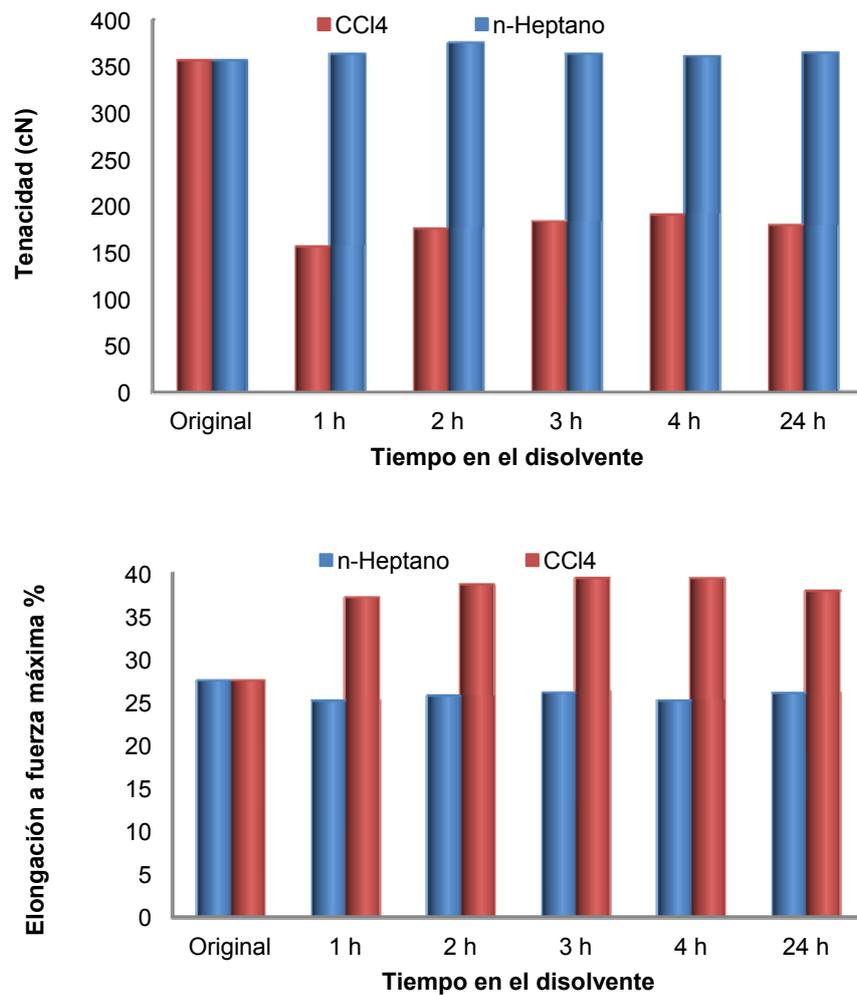


Fig. 87 Variación de los parámetros a la tracción de la curva carga/alargamiento para fibras de PLA tratadas con diferentes disolventes

Se puede observar, que la tenacidad para el sustrato de PLA A1 original disminuye notablemente a partir la primera hora de estar sumergida en tetracloruro de carbono (CCL₄). Esta disminución es del 56%, experimentando en las siguientes horas variaciones mínimas. Sin embargo, el sustrato tratado con n-heptano no experimenta variaciones sensibles.

Por otra parte, la elongación a la fuerza máxima (%) para el sustrato de PLA A1 original aumenta durante la primera hora de contacto con el tetracloruro de carbono con variaciones poco sensibles hasta las 24 horas. La elongación del sustrato tratado con n-heptano disminuye ligeramente y no se observan cambios significativos durante todo el tiempo de permanencia.

Debido al fuerte ataque que sufre la fibra con CCl_4 , y siendo este un disolvente común en ambas mezclas, se puede afirmar que la densidad de la polilactida no se puede determinar mediante estos disolventes.

Por ello, se estudió una mezcla inorgánica a base de agua y nitrato de calcio, que también se encuentra en la norma. Se observa que, cuando se pone en contacto la fibra con la disolución, se forman unas burbujas alrededor de la fibra debido a la absorción de CO_2 por el agua de la disolución, que son difíciles de eliminar completamente y que no permiten la correcta determinación de la densidad.

Por este motivo, no se ha podido determinar la cristalinidad a partir de la densidad.

4.2.3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas se han realizado siguiendo las indicaciones descritas en 3.3.4. En los termogramas obtenidos se pueden distinguir 3 zonas (Fig. 88).

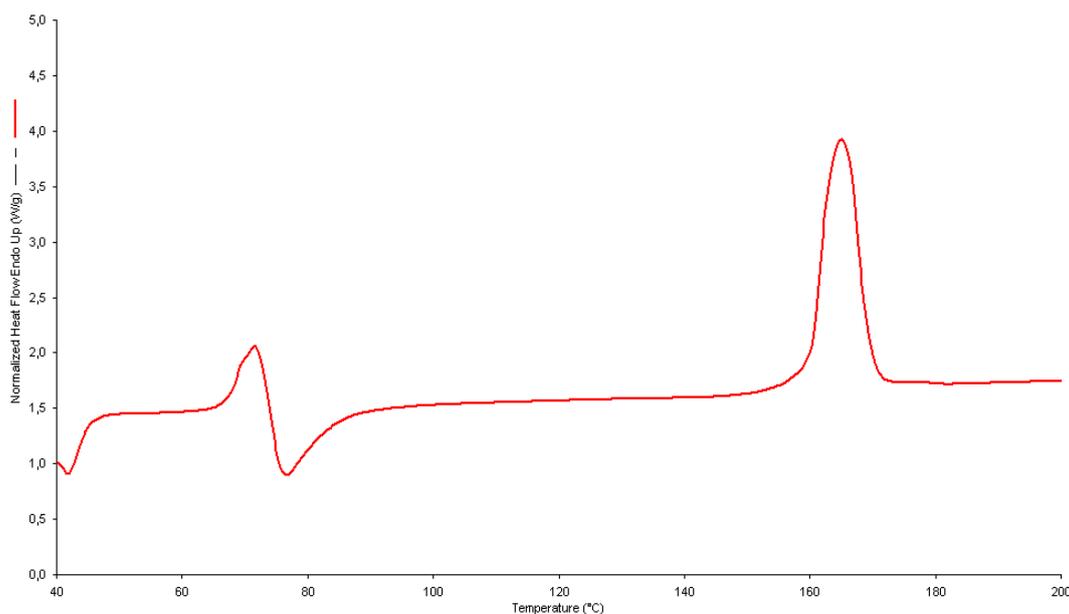


Fig. 88 Termograma del sustrato C2

1) Zona de transición vítrea/relajación.

Localizada entre 60 y 75°C, en la que tiene lugar el fenómeno de la transición vítrea que se debería traducir en los termogramas obtenidos en un cambio en la capacidad calorífica de la muestra (Δc_p), observable mediante análisis DSC por un salto en la línea de base. Sin embargo, en los sustratos analizados, la transición vítrea de las fibras se encuentra superpuesta a un amplio pico endotérmico que hace que no se

pueda determinar. Este pronunciado pico exotérmico corresponde a la relajación de las macromoléculas que se encuentran “bloqueadas” en el estado vítreo en una conformación no estable. Así, justo después de la transición vítrea, las macromoléculas tienen la suficiente movilidad para ajustarse en una conformación más estable¹.

2) Zona de cristalización fría.

Corresponde a la cristalización exotérmica localizada entre 70-75°C y 150-155°C. Esta cristalización tiene lugar cuando un sustrato poco cristalino cristaliza mediante el calor aportado durante la realización del ensayo.

En los sustratos de PLA estudiados en este proyecto, tal y como se observa en el termograma de la Fig. 89 el pico de relajación de las macromoléculas ocurre en el mismo rango de temperatura que la transición vítrea y que el inicio de la cristalización fría. Esto dificulta el establecimiento de la línea de base para el cálculo de la cristalinidad de los sustratos.

3) Zona de fusión

Situada entre 150-155 y 180°C. En esta zona aparece un pico endotérmico que se atribuye a la fusión de la fase cristalina del polímero. Como se ha explicado en el apartado 2.2.1, la cristalinidad de los sustratos estudiados está relacionada con la entalpía de fusión total de la muestra calculada mediante la suma de la entalpía de la endoterma de fusión y de la entalpía correspondiente a la exoterma de cristalización fría.

Como la cristalinidad de los sustratos estudiados están relacionados con la entalpía de fusión total de la muestra, y como hay múltiples transiciones térmicas que ocurren en el mismo rango de temperaturas, se han realizado algunas aproximaciones en el análisis de los termogramas estudiados. En estas aproximaciones se incluye la división de todo el termograma dentro de tres diferentes zonas definidas por valores de temperatura. Estas tres áreas han sido estudiadas separadamente y la entalpía de fusión total, para determinar la cristalinidad, ha sido obtenida por la adición de las zonas de cristalización y de fusión.

Para ello, se realiza un análisis general de los termogramas de manera que la línea de base enlace el inicio y el final del termograma. Se anota la temperatura inicial y la temperatura final para realizar la línea de base de cada uno de los sustratos. Se ha observado que estas temperaturas han sido muy similares para todas las muestras.

Por eso la primera aproximación ha sido fijar estas dos temperaturas, de manera que la línea de base de los distintos termogramas sea una recta entre los dos mismos

puntos (temperaturas) establecidos para todos los sustratos. A continuación, se han vuelto a analizar los termogramas con los límites de temperaturas escogidos (58 y 180° C) con el objetivo de analizar las diferentes transiciones con una línea de base fija y homogénea para todos los ensayos. Un ejemplo de ello se refleja en la Fig. 89.

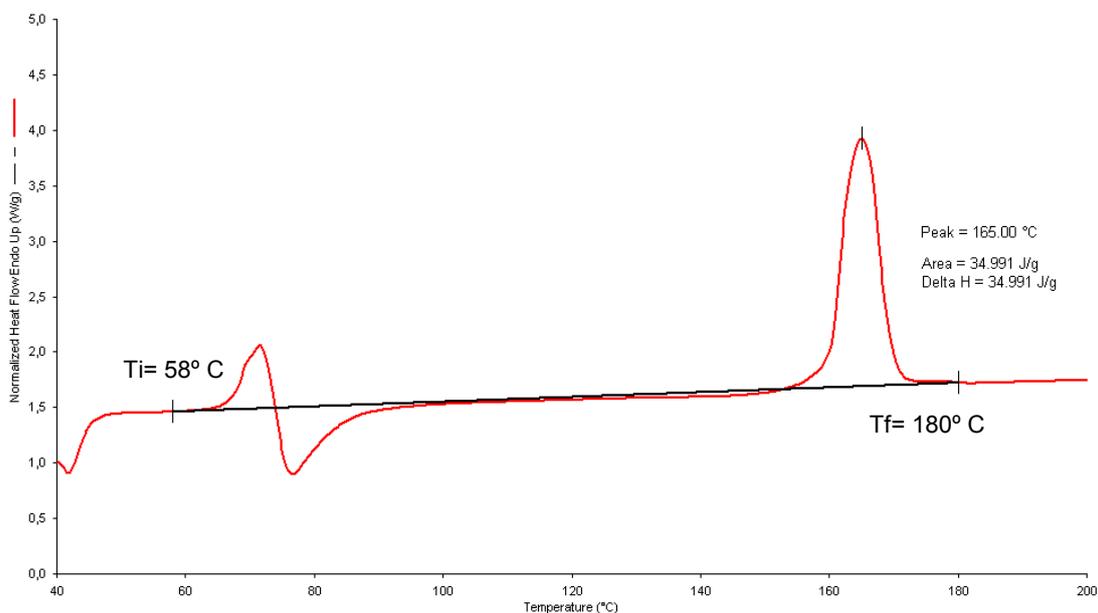


Fig. 89 Termograma del sustrato C2 con la línea de base fijada (58-180°C)

Una vez realizada esta primera aproximación, se puede observar (Fig. 90) que la línea de base cruza con el termograma en dos puntos (T2 y T3). El valor de estas temperaturas es muy similar en todos los sustratos y se han calculado los valores medios y las desviaciones estándar (σ) de estas temperaturas obteniendo los siguientes resultados:

$$T_2 = 73,8^\circ\text{C} \quad \sigma_2 = 0,21$$
$$T_3 = 152,77^\circ\text{C} \quad \sigma_3 = 0,42$$

Es decir, se han separado todos los termogramas en tres zonas delimitadas por los estos valores de temperatura (Fig. 90) que se han ajustado ligeramente para cada muestra individual (diferencias menores a 1°C). Estas tres zonas se han estudiado por separado para analizar cada una de las transiciones térmicas.

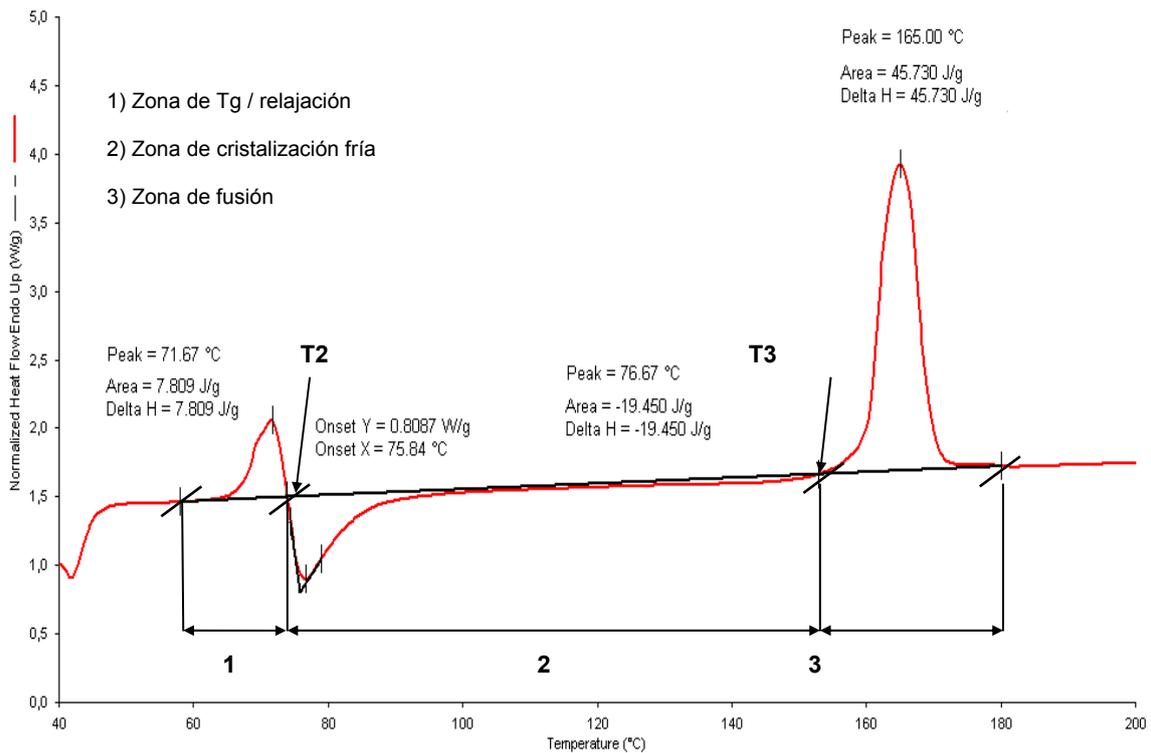


Fig. 90 Termograma del sustrato C2 con la línea de base fijada (58-180°C)

a) Análisis de las diferentes transiciones

En las Tabla 28, Tabla 29 y Tabla 30, se han recogido la temperatura del correspondiente pico exo o endotérmico y el incremento de entalpía asociados a las transiciones de cada una de las zonas definidas.

En cuanto a la zona correspondiente a la transición vítrea/relajación, ya se ha comentado que es imposible determinar la temperatura de transición vítrea al estar superpuestas esta zona y la de relajación.

Se han estudiado diferentes condiciones para intentar eliminar la entalpía de relajación y dejar la temperatura de transición vítrea aislada. Para ello se han realizado calentamientos hasta bajas temperaturas (60 a 75°C) y enfriamientos rápidos de manera que tuviera lugar una relajación de las macromoléculas, que hicieran que el pico de relajación desapareciera, sin llegar a la temperatura de cristalización para que no cambiara la cristalinidad del sustrato. Sin embargo, los ensayos realizados han mostrado posteriormente que existían cambios significativos en la entalpía de cristalización y en la temperatura de su pico tal y como se muestra en la Fig. 91. Es por ello que, para no cometer errores en el cálculo de la cristalinidad, se ha preferido incluir el área que corresponde al salto de capacidad calorífica dentro de la entalpía de

relajación y asumir que este error no puede variar mucho entre los diferentes sustratos.

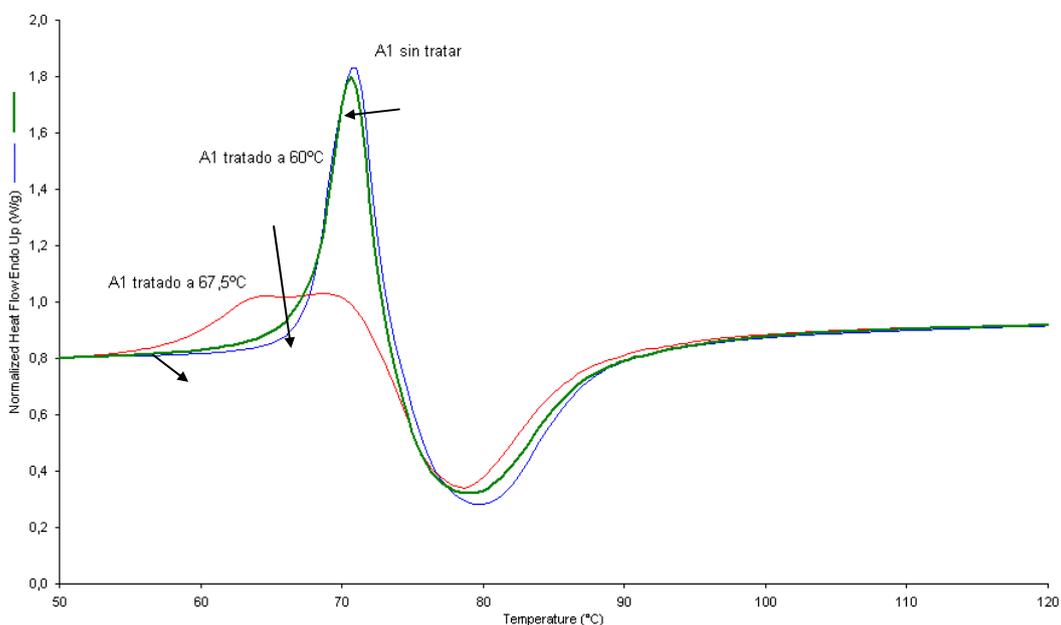


Fig. 91 Termograma del sustrato A1 sin tratamiento térmico y el mismo sustrato sometido a calentamiento hasta unas temperaturas de 67,5 y 70°C y posteriormente enfriadas rápidamente

Es por ello que en la Tabla 28 únicamente se ha recogido la temperatura correspondiente al pico de relajación y la entalpía asociada al área comprendida entre el termograma y la línea de base dibujada. A esta área la hemos llamado entalpía de relajación aunque incluye también el área correspondiente al salto en la capacidad calorífica debida a la transición vítrea.

Tabla 28 Temperatura del pico e incremento de la entalpía de relajación (ΔHr) correspondientes a la zona de transición vítrea/relajación.

Sustrato	Temperatura del pico (°C)	ΔHr (J/g)
A1	70,5	10,8
A2	71,3	10,6
A3	71,3	7,4
B1	70,8	9,4
B2	71,5	9,8
B3	71,0	6,2
C1	71,2	9,0
C2	71,7	8,1

En los resultados de la Tabla 28 no se observan diferencias significativas entre las temperaturas del pico de relajación de los diferentes sustratos. Sin embargo, sí que se observa un cambio en la entalpía de relajación de los diferentes sustratos. En la Fig. 92, se recogen los termogramas correspondientes a la zona de transición vítrea/relajación y de cristalización de los sustratos A1, A2 y A3, en los que se puede ver la variación de las diferentes transiciones con la temperatura texturado y en la Fig. 93, los termogramas de los sustratos A1, B1 y C1 en los que se puede apreciar la variación de las diferentes transiciones con la relación de estirado.

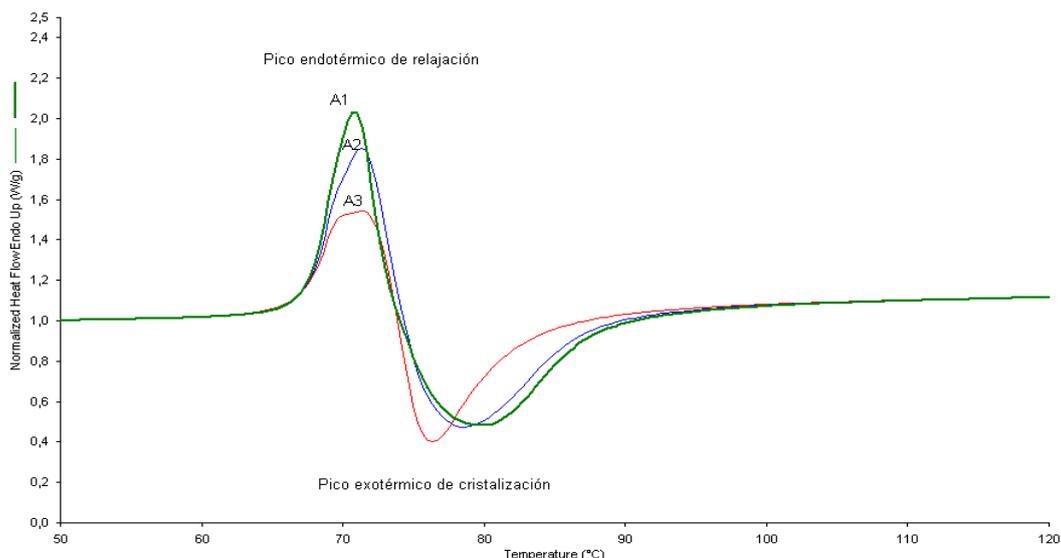


Fig. 92 Termograma de los sustratos A sometidos a la misma relación de estirado (1,3) y a diferentes temperaturas de texturado (A1:135°C, A2: 150°C y A3:165°C)

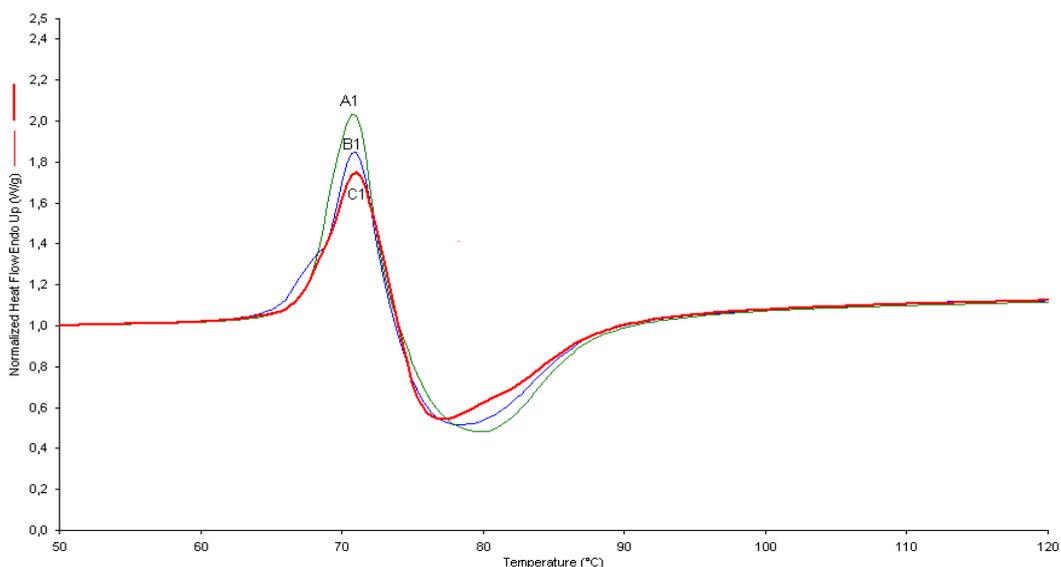


Fig. 93 Termograma de los sustratos 1 sometidos a la misma temperatura de texturado (135) y a diferentes relaciones de estirado (A1: 1,3, B1: 1,35 y C1: 1,40)

Para analizar mejor cómo cambia la entalpía de relajación de los diferentes sustratos con la relación de estirado y con la temperatura de texturado, se han representado las relaciones correspondientes en la Fig. 94.

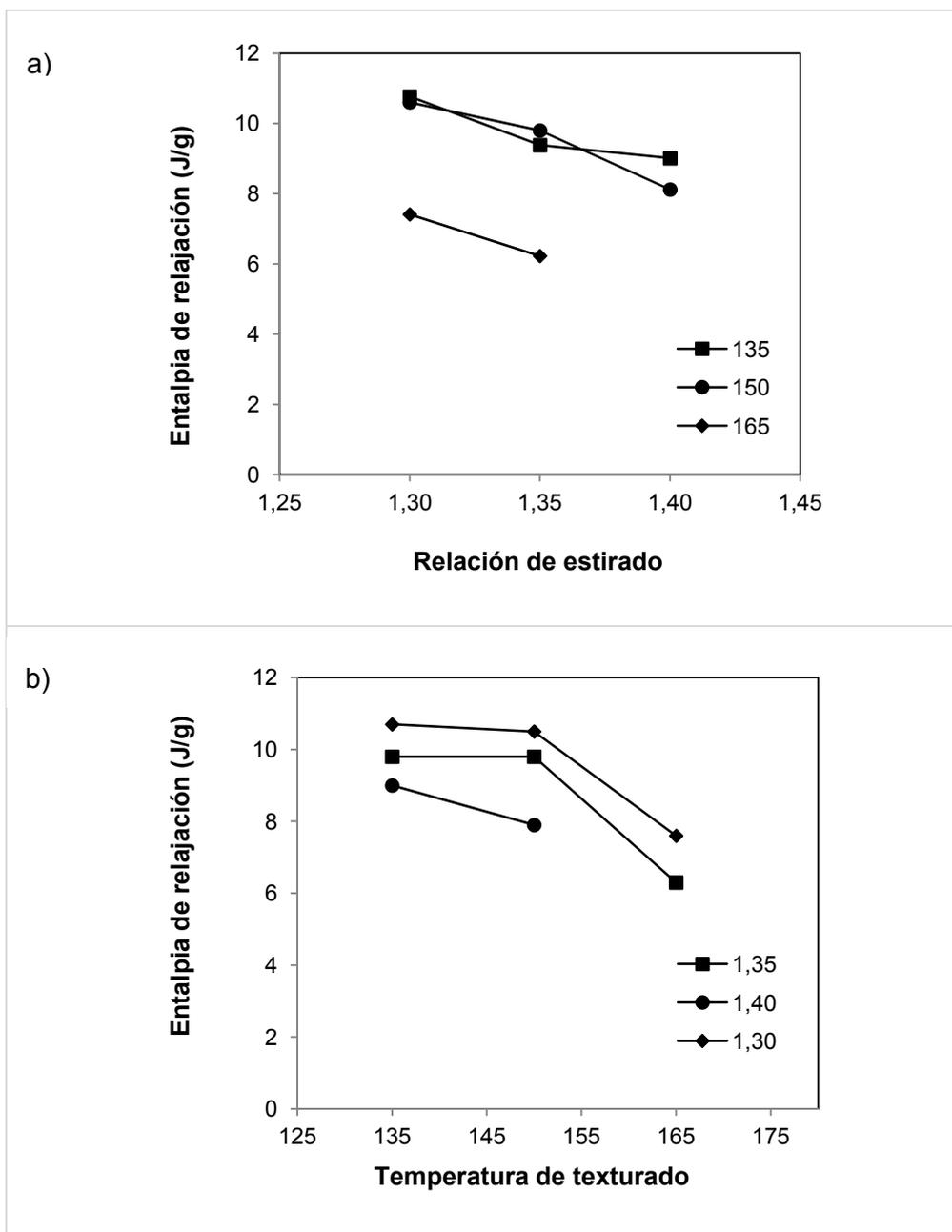


Fig. 94 Evolución de la variación de la entalpía de relajación en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

El ΔH_r disminuye al aumentar la relación de estirado y la temperatura de texturado. Esto es debido a que al aumentar estas dos variables el sustrato adquiere una conformación más estable por un incremento del orden de las macromoléculas ya sea por aumento de la orientación o por aumento de la cristalinidad. Es decir, la cantidad de macromoléculas que se relacionan con la movilidad de conformaciones no estables es menor al aumentar la compacidad global del sustrato. Esto coincide con los resultados observados por Solarski et al.², al estudiar sustratos de PLA a diferentes relaciones de estirado (2,5 - 3) y a diferentes temperaturas de texturado (80-120°C).

a) **Modelización de la entalpía de relajación ΔH_r**

La modelización de la superficie de respuesta se ha realizado siguiendo la metodología explicada en el apartado 3.3.12.

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 40

$$\Delta H_r \text{ (J/g)} = 9,5 - 1,09 \cdot X_1 - 1,74 \cdot X_2 - 1,51 \cdot X_2^2$$
$$R^2 = 97,57\%$$

donde X_1 es la relación de estirado y X_2 la temperatura de texturado.

En la modelización de la entalpía de relajación, Fig. 95, se observa que son significativos los factores de relación de estirado (X_1) y temperatura de texturado (X_2) y el término cuadrático de la temperatura de texturado.

Los coeficientes de los factores de control son de signo negativo, es decir, cuando disminuye la relación de estirado o la temperatura de texturado, aumenta la entalpía de relajación.

Como hemos dicho, también es significativo el término cuadrático de la temperatura de tratamiento, con signo negativo. Esto indica que cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, más rápidamente disminuye la entalpía de relajación.

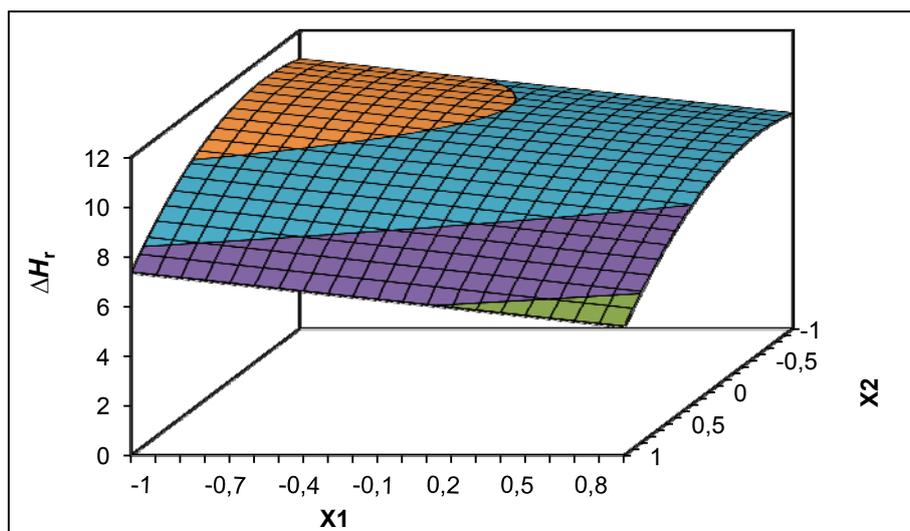


Fig. 95 Superficie de respuesta para la entalpía de relajación obtenida por DSC en función de la relación de estirado (X1) y la temperatura de texturado (X2)

b) Cristalización fría

En cuanto a la zona correspondiente a la cristalización fría, los resultados de sus transiciones se han recogido en la Tabla 29.

Tabla 29 Temperatura del pico e incremento de entalpía correspondientes a la zona de cristalización

Sustrato	Temperatura del pico (°C)	ΔH_c (J/g)
A1	78,9	-20,9
A2	77,7	-20,4
A3	75,8	-18,0
B1	76,6	-20,8
B2	76,7	-18,6
B3	75,6	-16,3
C1	76,0	-20,2
C2	75,9	-17,7

Se observa una ligera tendencia a disminuir la temperatura de cristalización al aumentar tanto la relación de estirado como la temperatura de texturado. Ejemplos de los termogramas correspondientes a esta zona se han recogido en las Fig. 92 y Fig. 93. Se debe indicar que aunque estas diferencias son pequeñas, se puede considerar

que son significativas ya que en ningún momento los duplicados de cada sustrato se cruzan con los otros sustratos objeto de comparación.

En la Fig. 96, se representa la relación entre esta temperatura de cristalización y la temperatura de texturado (a) o la relación de estirado (b).

Tal y como se ha observado en los termogramas de las Fig. 92 y Fig. 93, la temperatura de cristalización fría, Fig. 96, sufre una ligera disminución al aumentar la relación de estirado o la temperatura de texturado. Esta disminución es más importante cuando se comparan los sustratos que presentan una menor relación de estirado (sustratos A) y una menor temperatura de texturado (sustratos 1).

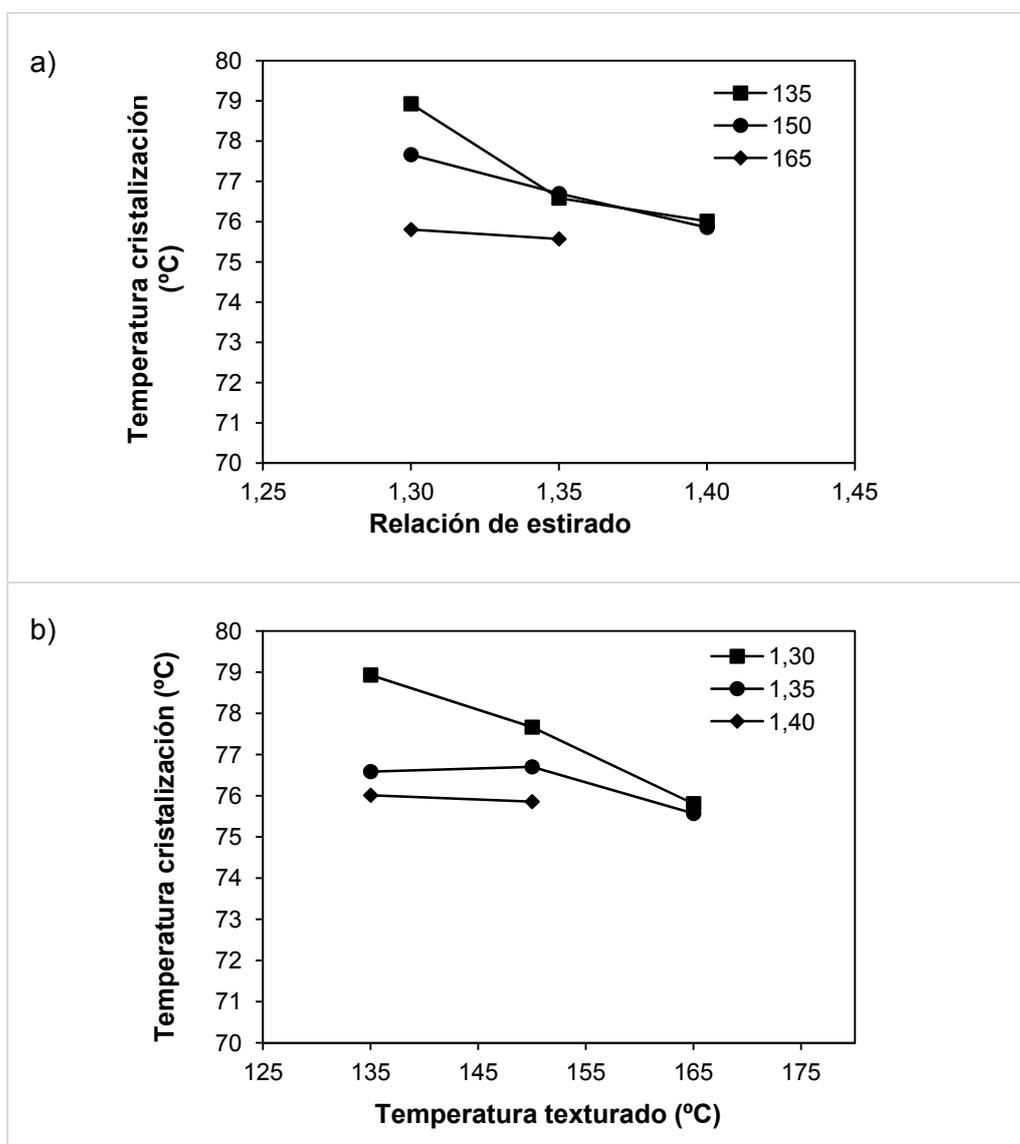


Fig. 96 Evolución de la temperatura de cristalización en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

En la Fig. 97, se representa la relación entre la temperatura de cristalización y la relación de estirado (a) o temperatura de texturado (b).

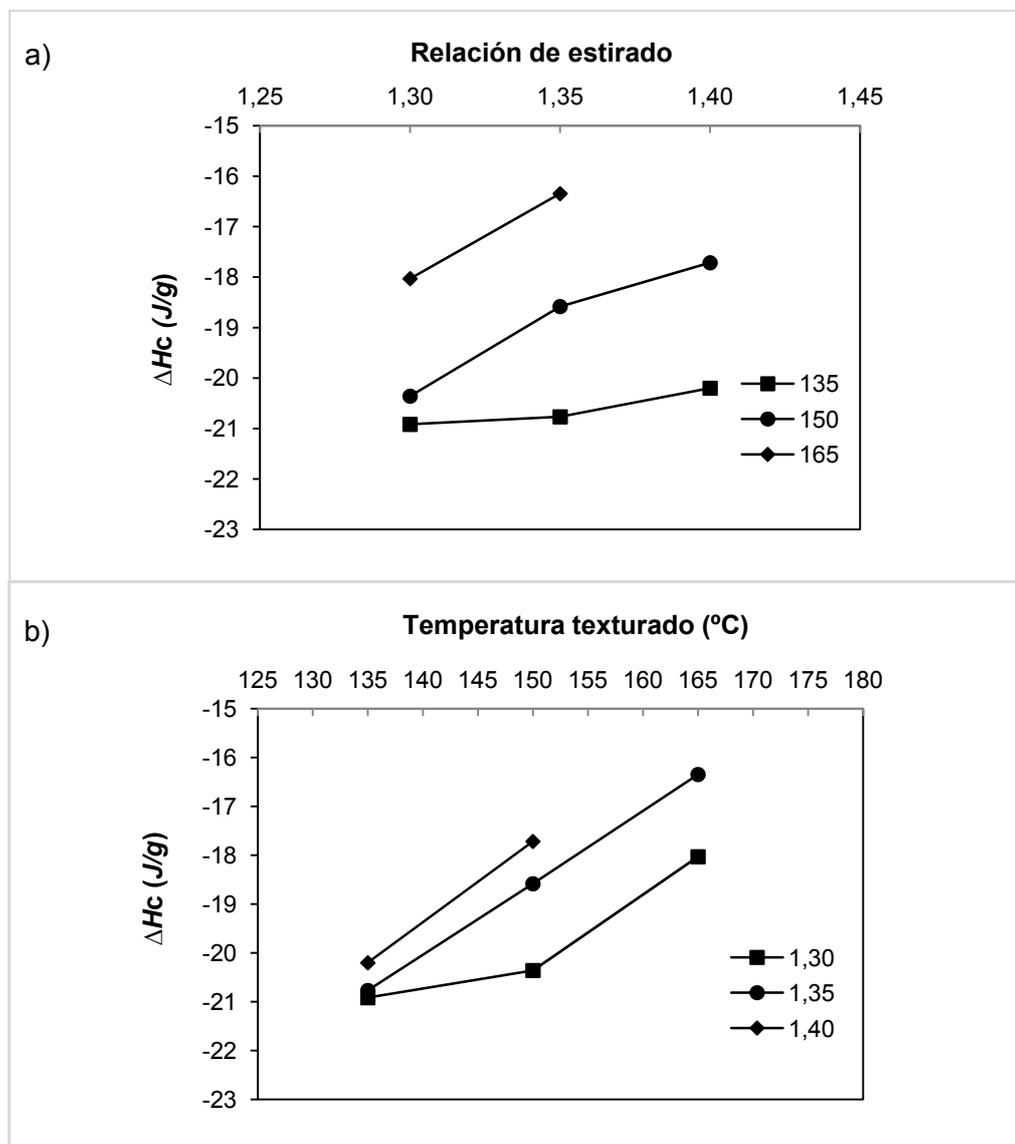


Fig. 97 Evolución de la variación de entalpía de cristalización en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

c) Modelización para la temperatura de cristalización

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 41

$$\text{Temperatura de cristalización (}^{\circ}\text{C)} = 165,71 - 0,42 \cdot X1 - 0,82 \cdot X2$$

$$R^2 = 85,74\%$$

donde X1 es la relación de estirado y X2 la temperatura de texturado.

En la modelización de la temperatura de cristalización Fig. 99, se observa que son significativos los dos factores de relación de estirado (X1) y temperatura (X2).

Los coeficientes de los factores de control son de signo negativo, es decir, cuanto menor es la relación de estirado o la temperatura de texturado, a mayor temperatura aparece el pico de cristalización.

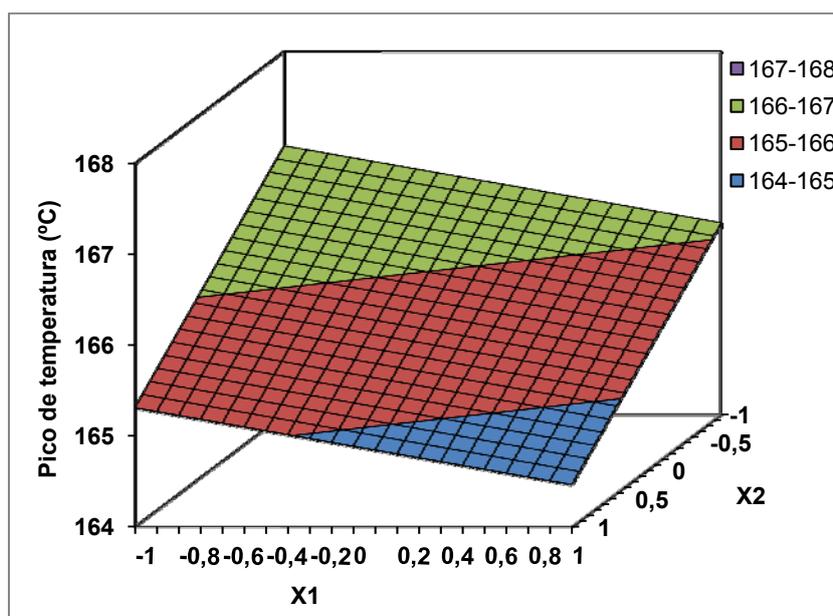


Fig. 98 Superficie de respuesta para la entalpía de cristalización obtenida por DSC en función de la relación de estirado (X1) y la temperatura de texturado (X2)

d) **Modelización de la entalpía de cristalización ΔH_c**

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 42

$$\Delta H_c \text{ (J/g)} = -18,75 + 0,92 \cdot X1 + 1,95 \cdot X2$$

$$R^2 = 92,09\%$$

donde X1 es la relación de estirado y X2 la temperatura de texturado.

En la modelización de la entalpía de cristalización, Fig. 99, se observa que son significativos los dos factores de relación de estirado (X1) y temperatura (X2).

Los coeficientes de los factores de control son de signo positivo, es decir, cuando aumenta la relación de estirado o la temperatura, aumenta la entalpía de cristalización.

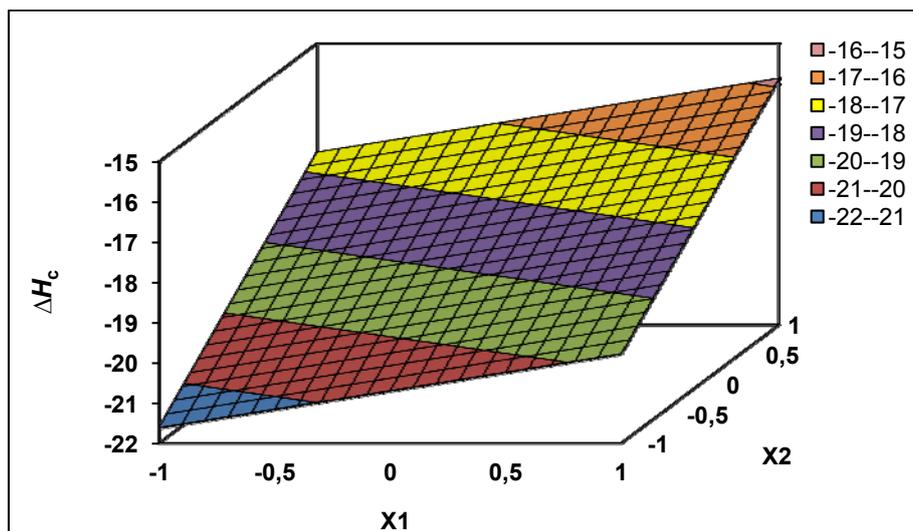


Fig. 99 Superficie de respuesta para la entalpía de cristalización obtenida por DSC en función de la relación de estirado (X1) y la temperatura de texturado (X2)

La entalpía de cristalización se relaciona con la cantidad de materia amorfa que es capaz de cristalizar durante el ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Cuanto mayor es el valor absoluto del incremento de entalpía asociado a esta transición, mayor es la cantidad de materia amorfa que ha cristalizado, es decir, cuanto mayor sea la entalpía de cristalización menos cristalino era el sustrato original. Mediante el calor aportado durante el análisis ha cristalizado parte de la zona amorfa que no era antes cristalina, con lo que a mayor cristalinidad y orientación previas del sustrato,

mayor es la compacidad (orientación y cristalinidad) de las macromoléculas y, como consecuencia, disminuye el incremento de entalpía de cristalización que tiene lugar durante el ensayo de DSC.

La ΔH de cristalización disminuye (en valor absoluto) al aumentar relación de estirado y/o la temperatura de texturado debido a una mayor orientación (que induce la cristalización) y/o cristalinidad.

Debido a que tanto la entalpía de relajación como la de cristalización fría responden al mismo fenómeno, en la Fig. 100, se ha representado la evolución de la entalpía de cristalización en función de la entalpía de relajación para todos los sustratos (A, B y C), para poder analizar la relación entre estas zonas.

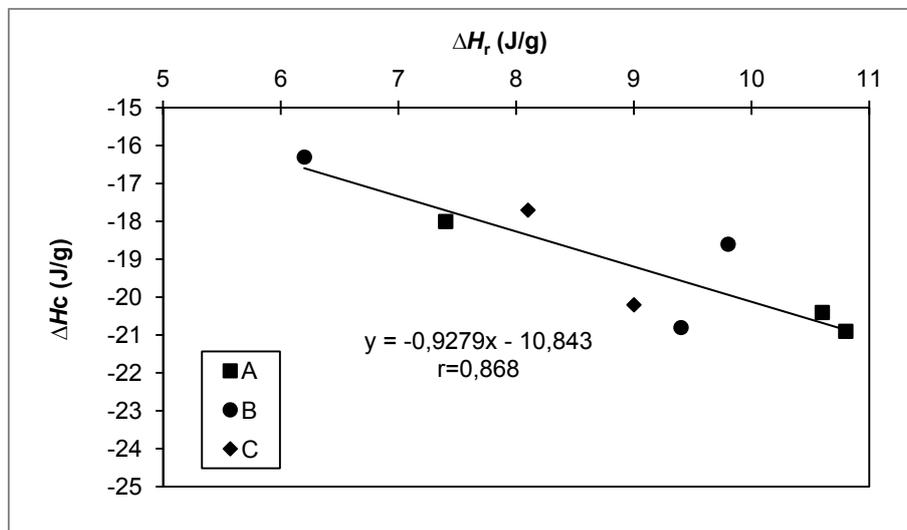


Fig. 100 Entalpía de cristalización en función de la entalpía de relajación para todos los sustratos estudiados.

Se observa una buena relación lineal ($r = 0,868$) entre el valor de estas entalpías, presentándose una disminución del valor absoluto de la entalpía de cristalización al disminuir la entalpía de relajación. Es decir, cuanto mayor es la entalpía de relajación mayor es la cantidad de macromoléculas que han pasado, durante el ensayo de calorimetría diferencial de barrido, de una conformación no estable a otra más estable y, teniendo en cuenta el aumento de la entalpía de cristalización (en valor absoluto) al aumentar esta entalpía de relajación, más amorfo (o menos cristalino) era inicialmente el sustrato.

e) Zona de fusión

En la Tabla 30 se han recogido los resultados de las transiciones correspondientes a la zona de fusión.

Tabla 30 Temperatura del pico e incremento de entalpía correspondientes a la zona de fusión

Sustrato	Temperatura de fusión (°C)	ΔH_m (J/g)
A1	166,5	44,1
A2	166,5	44,8
A3	165,2	46,6
B1	166,7	45,3
B2	166,0	46,2
B3	164,8	47,6
C1	166,2	44,9
C2	165,0	46,8

Se observa que la temperatura de fusión para los diferentes sustratos es prácticamente constante, con lo que podemos afirmar que una variación en la relación de estirado o en la temperatura de texturado, no provoca cambios significativos en esta temperatura, es decir, los sustratos funden a la misma temperatura, independientemente de las variaciones de las variables estudiadas en su procesado.

En la Fig. 101, se representa la relación entre la entalpía de fusión y las diferentes temperaturas de texturado (a) y relaciones de estirado (b).

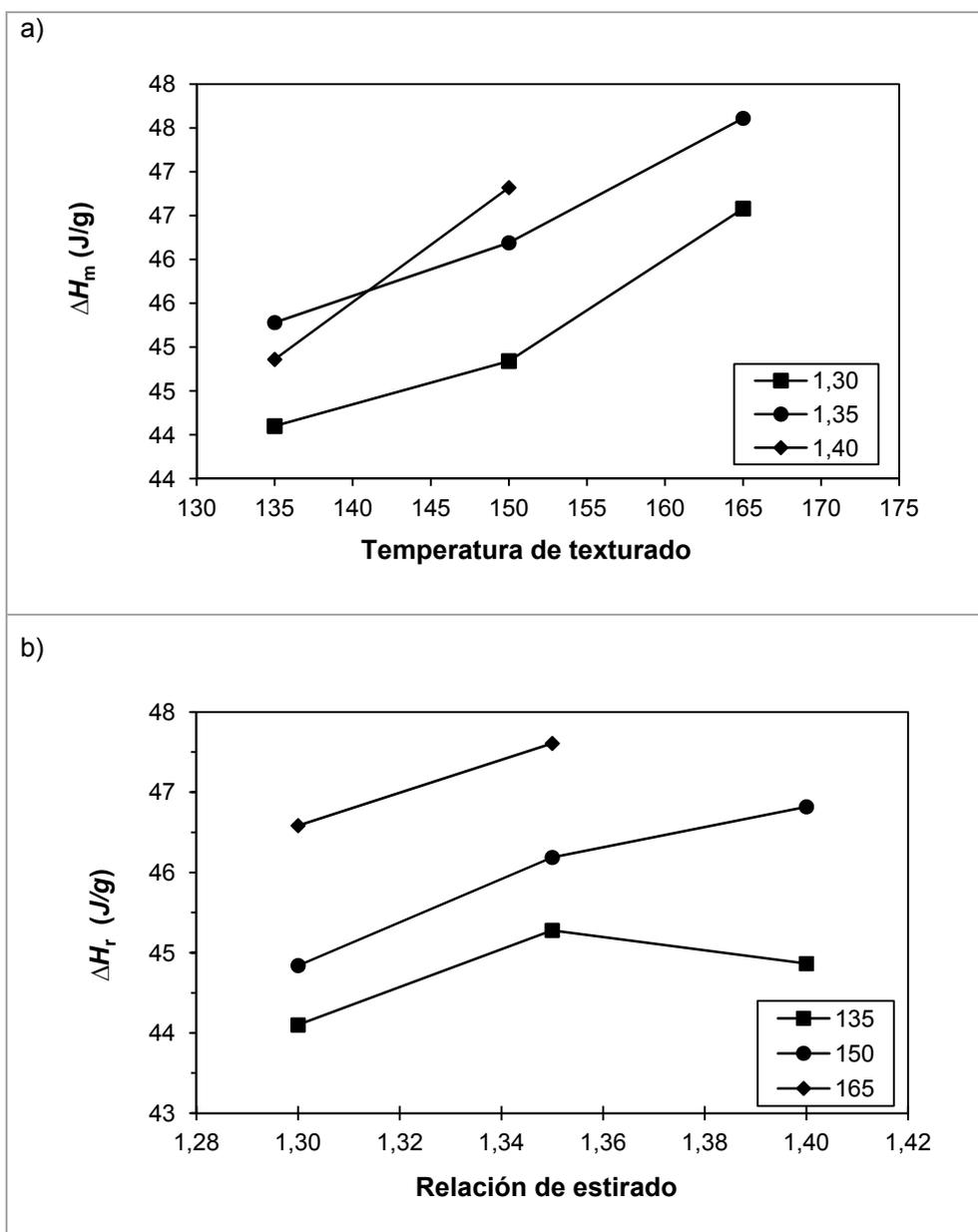


Fig. 101 Evolución de la variación de entalpía de fusión en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

En las figuras se observa que la entalpía de fusión aumenta con la relación de estirado al pasar de 1,30 a 1,35 y se mantiene constante hasta 1,40. Por otra parte, al aumentar la temperatura de texturado, la entalpía de fusión aumenta con cualquiera de las temperaturas estudiadas. Hay que tener en cuenta que esta entalpía de fusión no es la verdadera entalpía de fusión a partir de la cual calcular la cristalinidad del sustrato, sino que incluye la fusión de los cristalitos formados en la cristalización fría que tiene lugar durante el ensayo de DSC.

f) Cálculo de la cristalinidad

Una vez estudiadas cada una de las zonas por separado y haber analizado los diferentes parámetros significativos e influyentes para cada una de ellas, se ha estudiado la cristalinidad de los sustratos.

La entalpía total que se determina en un ensayo de calorimetría diferencial de barrido, entendiendo como tal la suma de la entalpía de cristalización y la de fusión, se relaciona con la cristalinidad de la fibra. Ello es debido a que la endoterma de fusión corresponde a la entalpía de fusión de la proporción cristalina del sustrato inicial más la proporción que ha cristalizado durante el ensayo. Como esta segunda entalpía también se calcula a partir del termograma, el incremento de entalpía total se puede calcular a partir de las entalpías de cristalización y fusión calculadas según la siguiente fórmula (ley de Hess):

Ecuación 43

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_c + \Delta H_m$$

donde ΔH_c es el incremento de entalpía de cristalización

ΔH_m es el incremento de entalpía de fusión

Por otra parte, el cálculo de la cristalinidad (α) a partir de la entalpía total se realiza con la ecuación descrita en el apartado 3.3.4, de manera que cuanto mayor es el valor de la entalpía total del proceso, más cristalino es el polímero.

En la Tabla 31, se ha recogido el valor de la entalpía total y cristalinidad de cada uno de los sustratos objeto de estudio.

Tabla 31 Entalpía total del proceso y cristalinidad de los diferentes sustratos

Sustrato	ΔH_t (J/g)	Cristalinidad (%)
A1	23,2	24,8
A2	24,5	26,2
A3	28,6	30,5
B1	24,5	26,2
B2	27,6	29,5
B3	31,3	33,4
C1	25,2	26,9
C2	29,1	31,1

En la Fig. 102, se representa la variación de la cristalinidad de los diferentes sustratos con la relación de estirado (a) y con la temperatura de texturado (b).

Un aumento de la relación de estirado de 1,30 a 1,35 provoca un aumento de la cristalinidad de la fibra haciéndose constante a partir de esta relación de estirado. Para una misma relación de estirado un incremento de la temperatura de texturado también provoca un incremento de la cristalinidad, siendo este cambio más significativo para la temperatura de texturado más elevada (165°C). Esto significa que un aumento de cualquiera de las dos variables (relación de estirado y temperatura de texturado) en el procesado de la fibra se traduce en un aumento de la cristalinidad del sustrato.

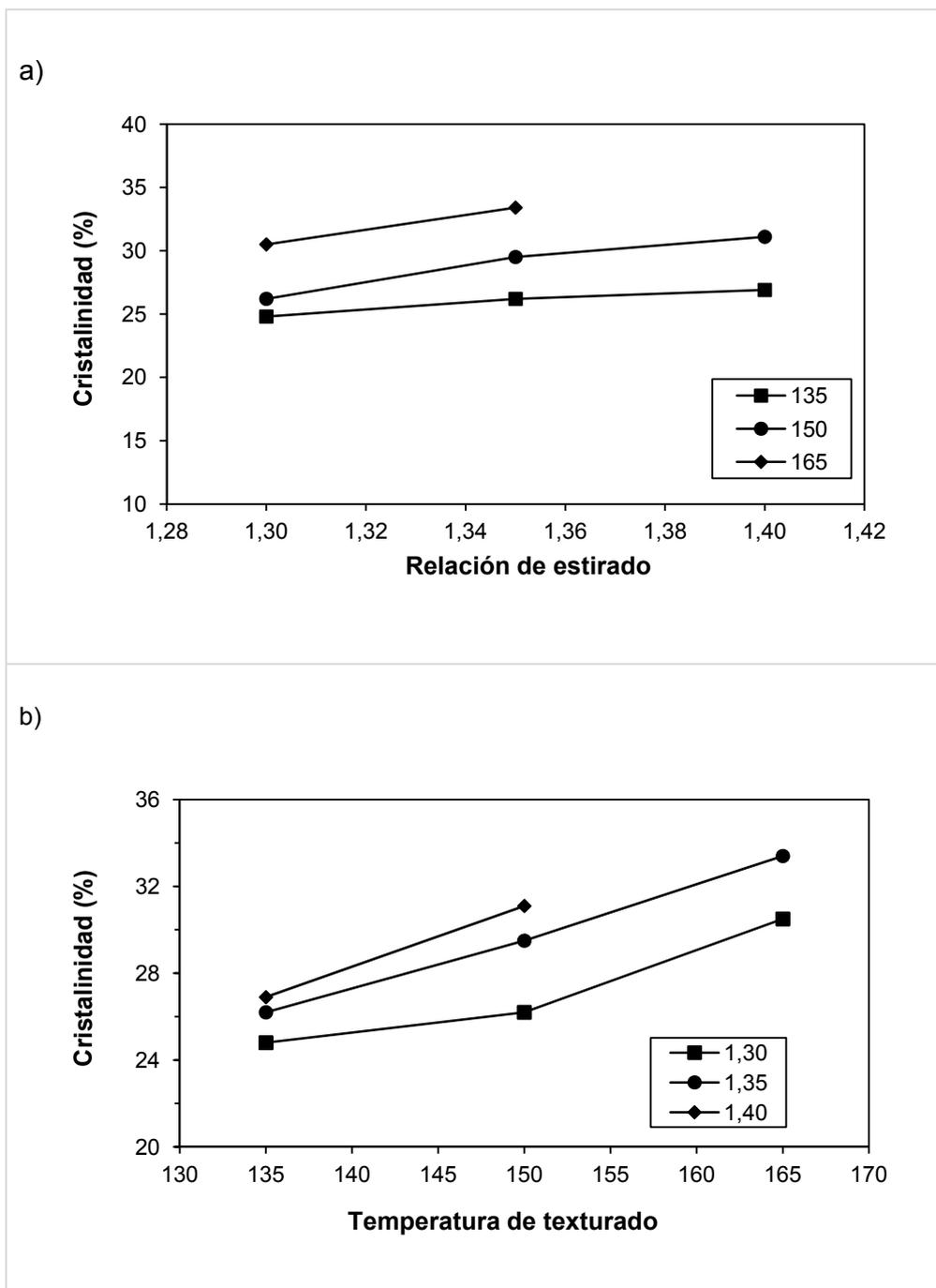


Fig. 102 Cristalinidad del sustrato en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

g) Modelización de la cristalinidad obtenida mediante DSC

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 44

$$\text{Cristalinidad (\%)} = 29.22 + 1.85 \cdot X1 + 3.41 \cdot X2$$

$$R^2 = 94,24 \%$$

donde X1 es la relación de estirado y X2 la temperatura de texturado.

Según el modelo, la relación de estirado y la temperatura de texturado son significativas pero no su interacción, ni entre los factores ni los términos cuadráticos. Esto significa que la relación es lineal. En la Fig. 103 se ha representado la superficie de respuesta.

En ambos casos el coeficiente de control de factores son de signo positivo, esto es, cuando la temperatura de texturado o la relación de estirado aumentan, la cristalinidad también aumenta. El alto valor del coeficiente X2 significa que un incremento de la temperatura de texturado tiene mayor influencia en el aumento de cristalinidad que el incremento de la relación de estirado.

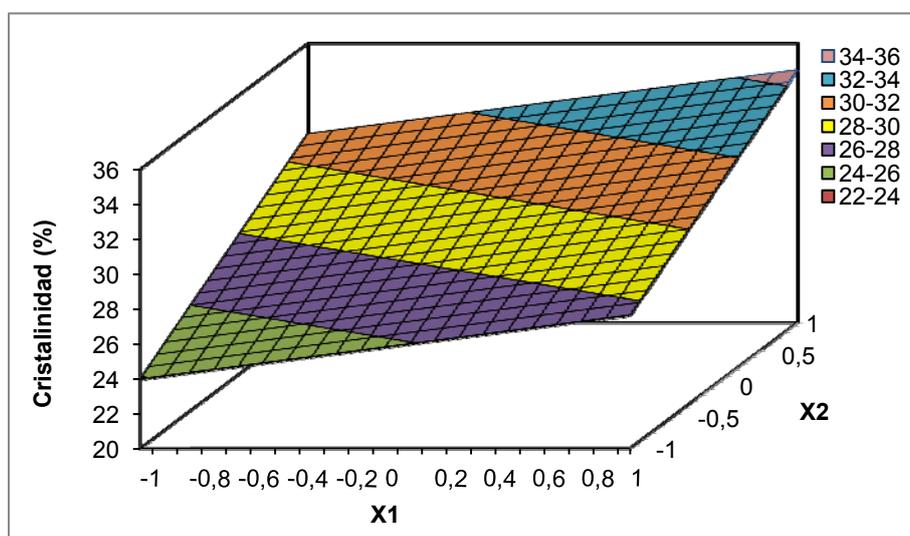


Fig. 103. Superficie de respuesta para la cristalinidad obtenida por DSC en función de la relación de estirado (X1) y la temperatura de texturado (X2)

4.2.3.1.3 Rayos X (WAXS)

Para caracterizar las variaciones de la cristalinidad de fibras de PLA con las variables del proceso de texturado estudiadas en esta tesis, se realizaron ensayos mediante WAXS (*dispersión de rayos X de gran ángulo*).

Con este método, se desea obtener un valor de la cristalinidad mediante un procedimiento alternativo que permita confirmar las aproximaciones que se han realizado en los cálculos de cristalinidad mediante DSC.

a) Cálculo de la cristalinidad a partir de los resultados de rayos X

Los modelos de difracción obtenidos son los correspondientes a una sustancia orientada y de muy baja cristalinidad (Fig. 104).

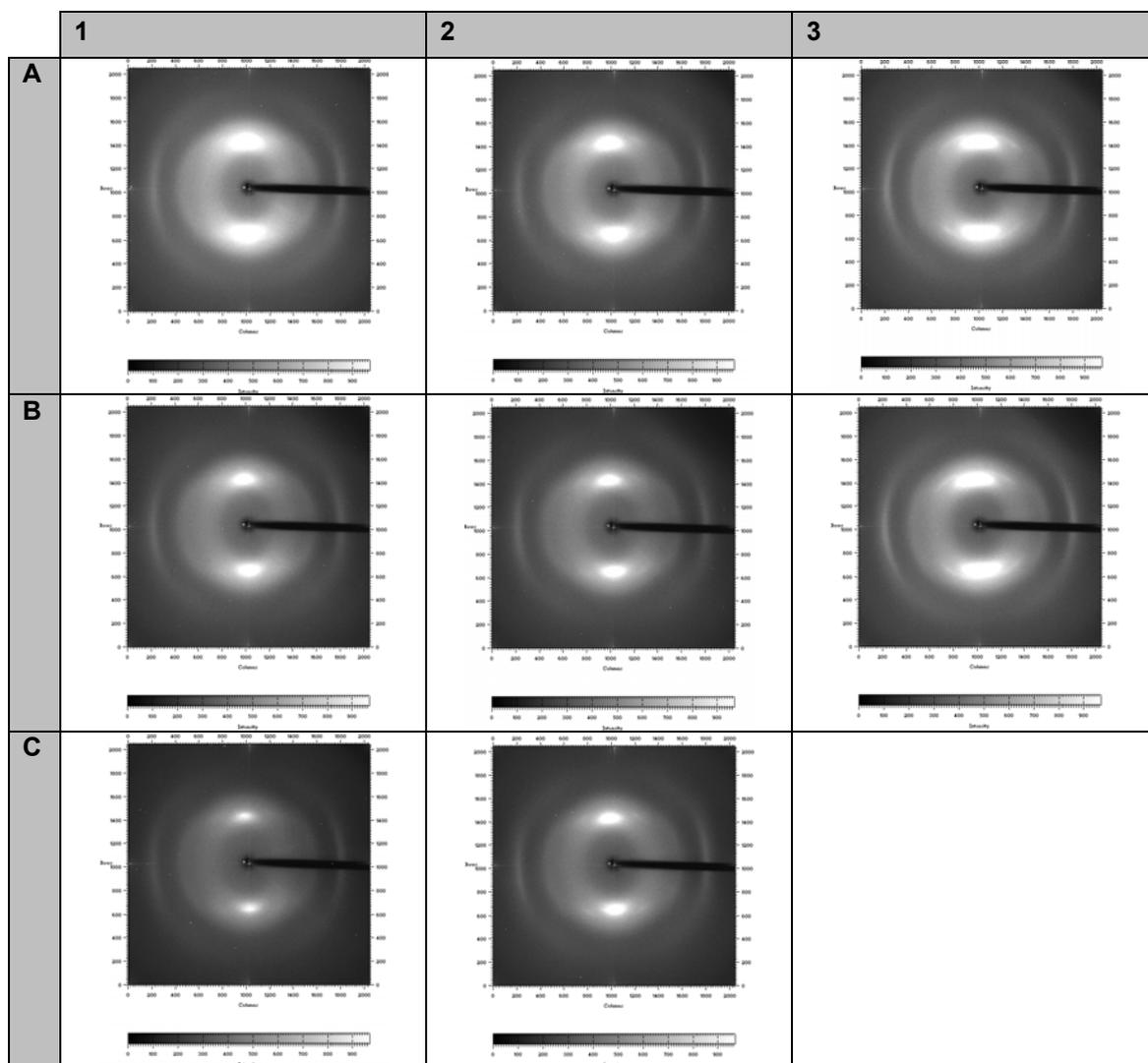


Fig. 104. Patrones WAXS sustratos texturados

A partir de estas imágenes se ha calculado, con el programa *Fit2d*, el difractograma correspondiente a cada sustrato y también se ha calculado la cristalinidad a partir de la relación desarrollada en el apartado 2.2.3.

Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 32.

Tabla 32 Cristalinidad de los diferentes sustratos obtenidos mediante WAXS

Sustratos	Cristalinidad Rayos X (%)
A1	21,6
A2	23,5
A3	28,8
B1	23,5
B2	26,2
B3	32,2
C1	25,3
C2	27,7

En la Fig. 105 y Fig. 106 se representa la variación de la cristalinidad de los diferentes sustratos con la relación de estirado (a) y con la temperatura de texturado (b).

a)

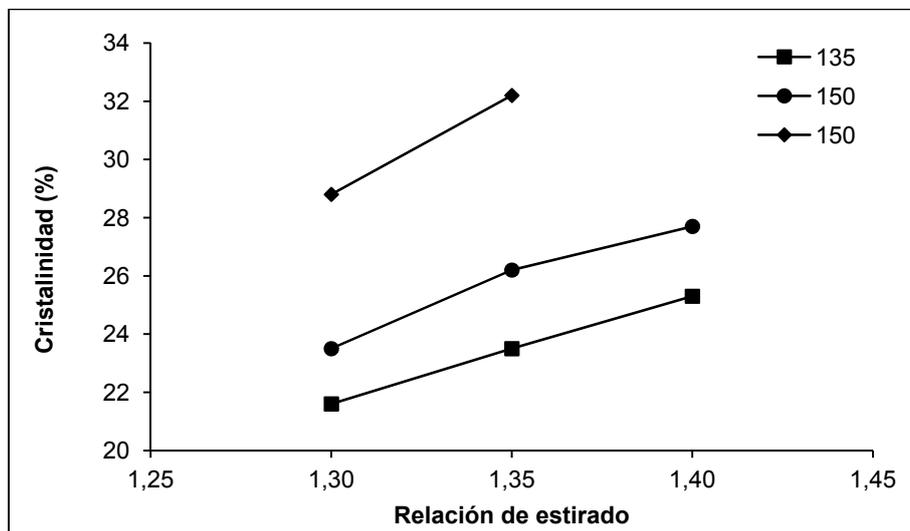


Fig. 105. Cristalinidad del sustrato en función de la relación de estirado.

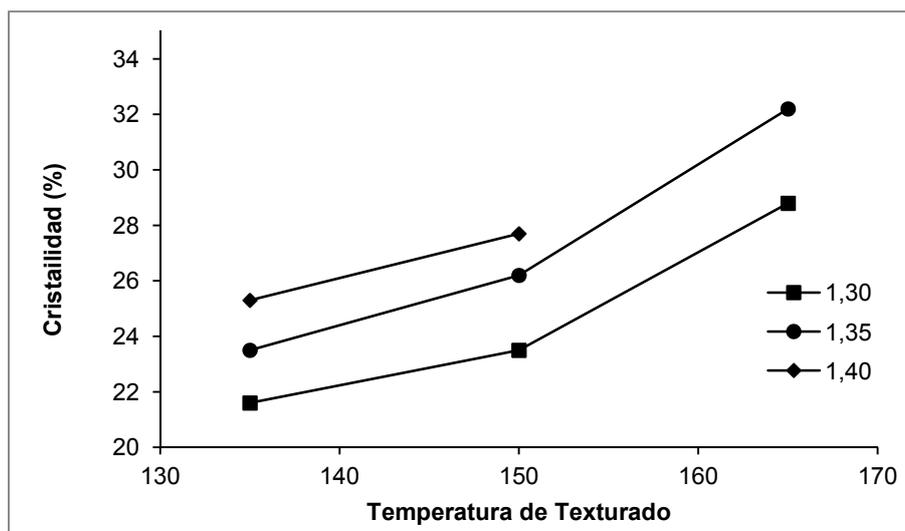


Fig. 106 Cristalinidad del sustrato en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

b) Modelización de la cristalinidad obtenida mediante WAXS

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 45

$$\text{Cristalinidad (\%)} = 25,8 + 2,13 \cdot X_1 + 4,05 \cdot X_2 + 1,72 \cdot X_2^2$$

$$R^2 = 98,52 \%$$

Al igual que en el cálculo de la cristalinidad mediante DSC, la relación de estirado y la temperatura de texturado son significativas. En este caso, además, es significativa la forma cuadrática de la temperatura de texturado.

Que los coeficientes de X_1 y X_2 sean de signo positivo significa que cuando la temperatura de texturado o la relación de estirado aumentan, la cristalinidad también aumenta. El alto valor del coeficiente X_2 significa que un incremento de la temperatura de texturado tiene mayor influencia en el aumento de cristalinidad que el incremento de la relación de estirado. Que sea significativa la forma cuadrática de la temperatura de texturado permite al modelo explicar mejor su influencia sobre la cristalinidad: un aumento de la temperatura de texturado produce un mayor incremento de la cristalinidad en los niveles de temperatura elevados.

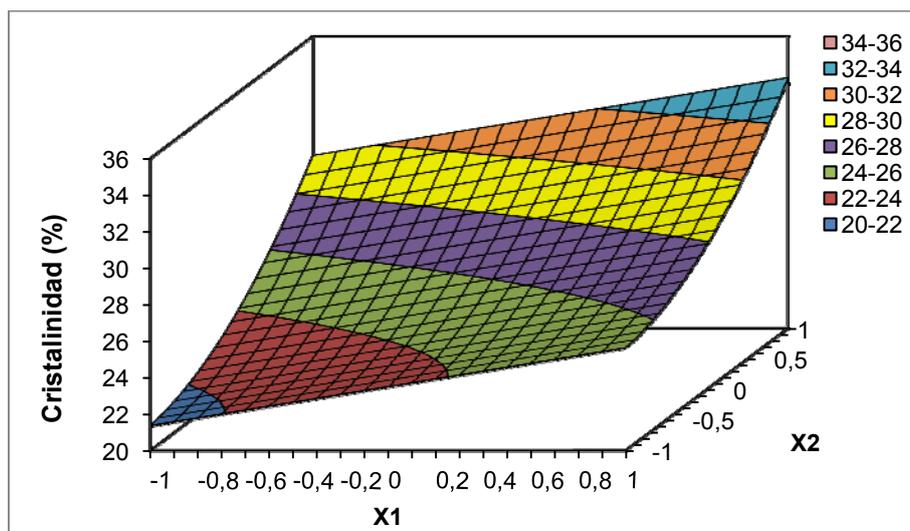


Fig. 107. Superficie de respuesta para la cristalinidad obtenida por WAXS en función de la relación de estirado (X1) y la temperatura de texturado (X2).

4.2.3.2 Comparación entre la cristalinidad calculada por los diferentes métodos.

En cuanto a la relación entre la cristalinidad obtenida por DSC y la obtenida por WAXS (Fig. 108), existe una muy buena correlación lineal entre ellas ($r = 0,973$), siendo la cristalinidad de WAXS alrededor de 5 puntos porcentuales menor que la cristalinidad de DSC. Esto significa que las aproximaciones que han sido aplicadas para el cálculo de la cristalinidad por DSC pueden considerarse correctas.

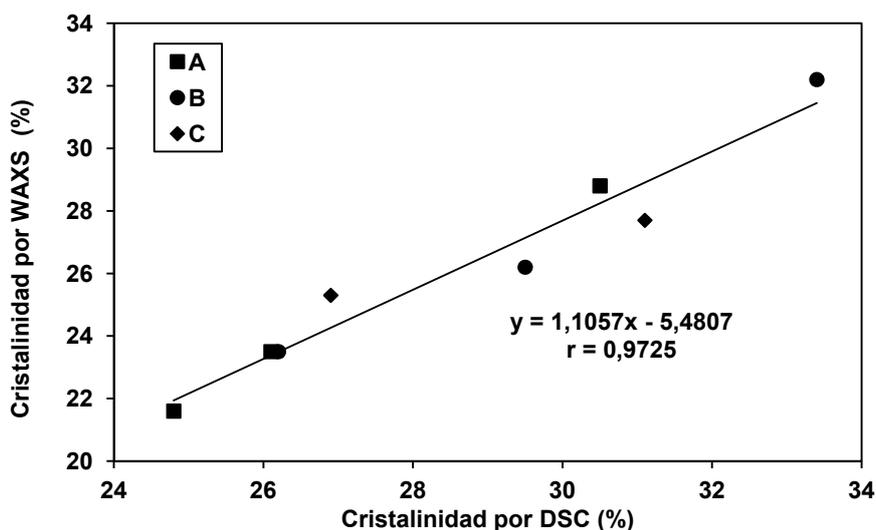


Fig. 108. Relación entre la cristalinidad obtenida por WAXS y por DSC.

4.2.3.3 Orientación: módulo sónico

Se ha determinado el módulo sónico de los diferentes sustratos tratados con diferentes relaciones de estirado y temperaturas de texturado, según las condiciones experimentales descritas en el apartado 3.3.7. Los ensayos se han realizado por triplicado con cada uno de los sustratos para obtener una media entre estas tres medidas.

Se ha calculado el modulo sónico a partir de la velocidad del sonido (c) tal y como se especifica en el apartado 3.3.7 de esta tesis. Los resultados se han recogido en la Tabla 33.

Tabla 33 Velocidad del sonido (c) y módulo sónico (E) con sus respectivas desviaciones típicas para cada uno de los sustratos

Sustrato	c (km/s)	σ_c	E (cN/tex)
A1	1,62	$\pm 0,01$	261
A2	1,81	$\pm 0,01$	328
A3	1,95	$\pm 0,01$	381
B1	1,75	$\pm 0,07$	304
B2	1,88	$\pm 0,07$	352
B3	1,94	$\pm 0,04$	376
C1	1,94	$\pm 0,02$	377
C2	1,98	$\pm 0,02$	389

En la Fig. 109, se ha representado el valor del módulo sónico en función de la relación de estirado (a) o de la temperatura de cristalización (b), para determinar cómo influyen los niveles de estos dos parámetros en la orientación final de la fibra obtenida.

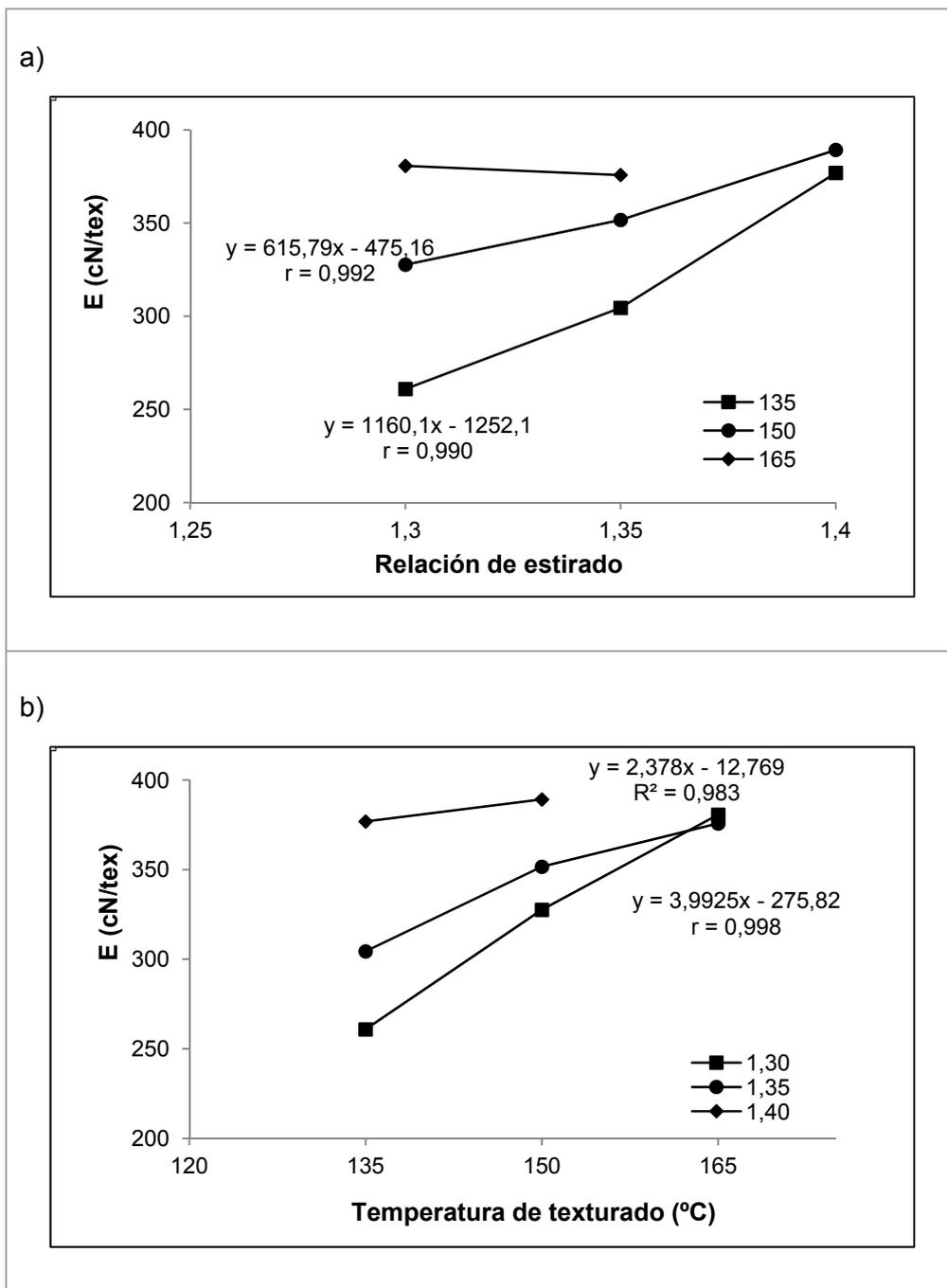


Fig. 109 Módulo sónico del sustrato en función de la relación de estirado (a) y de la temperatura de texturado (b)

En las figuras se observa que un aumento de la relación de estirado produce un incremento en el valor del módulo sónico. Esto es debido a que al aplicar una mayor relación de estirado en el procesado de la fibra, las macromoléculas se orientan en la dirección del eje de la fibra y, por tanto, al aplicar un impulso sónico en un extremo de un filamento este llegará con más rapidez cuanto más orientada está la fibra ya que el camino a recorrer es menos sinuoso. Además, como se puede apreciar en la misma figura, para una temperatura de texturado dada, el módulo sónico aumenta linealmente al aumentar la relación de estirado que se aplica al sustrato, es decir, la orientación aumenta linealmente al aumentar la relación de estirado. El coeficiente de correlación lineal para estas relaciones es de 0,989 para los sustratos texturados a 135°C y de 0,992 para los texturados a 150°C. No se puede decir nada para los sustratos texturados a 165°C porque sólo tenemos 2 puntos.

Por otra parte se puede observar que un aumento de la temperatura de texturado responde de la misma forma que la relación de estirado, es decir, provoca un incremento en el módulo sónico. Para una misma relación de estirado, el módulo sónico adquiere un valor mayor para las temperaturas de texturado altas. El aumento del módulo sónico al aumentar la temperatura de texturado significa que ha habido un aumento de la orientación de las macromoléculas a lo largo del eje de la fibra. Para poder explicar este fenómeno hemos de considerar dos aspectos:

1. Estos sustratos se encogen más de un 70% cuando se realiza un ensayo de encogimiento en seco (120°C, 10 min) o en húmedo (90°C, 30 min) (ver apartado 3.3.8).
2. El texturado se realiza entre los dos rodillos que, mediante el control de sus velocidades, fijan la relación de estirado aplicada durante el texturado,

Así, el aumento del módulo sónico al aumentar la temperatura de texturado podría deberse a que los sustratos se encogen muchísimo con el calor aplicado, siendo mayor el encogimiento cuanto mayor es la temperatura de texturado y, como se fuerzan las dimensiones finales del sustrato durante el texturado (según la relación de estirado impuesta), esto implica que, además de la propia orientación debida a la relación de estirado, hay una fuerza adicional que debe oponerse a este encogimiento no permitido que se traduce en una mayor orientación de las macromoléculas en la misma dirección del eje de la fibra. Es por ello que existe el aumento de orientación al aumentar la temperatura de texturado.

a) Modelización de la orientación

El modelo obtenido ha sido el siguiente:

Ecuación 46

$$\text{Módulo sónico} = 35,73 + 3,12 \cdot X_1 + 3,40 \cdot X_2 - 2,80 \cdot X_1 \cdot X_2$$

$$R^2 = 97,35 \%$$

donde X_1 es la relación de estirado y X_2 la temperatura de texturado.

Los coeficientes de los factores de control son de signo positivo, es decir, cuando aumenta la temperatura o la relación de estirado, aumenta la orientación. La mayor influencia la tiene la relación de estirado.

La interacción de $X_1 X_2$ es de signo negativo. Lo que significa que cuando la relación de estirado y la temperatura de texturado son pequeñas provoca un pequeño aumento en la orientación.

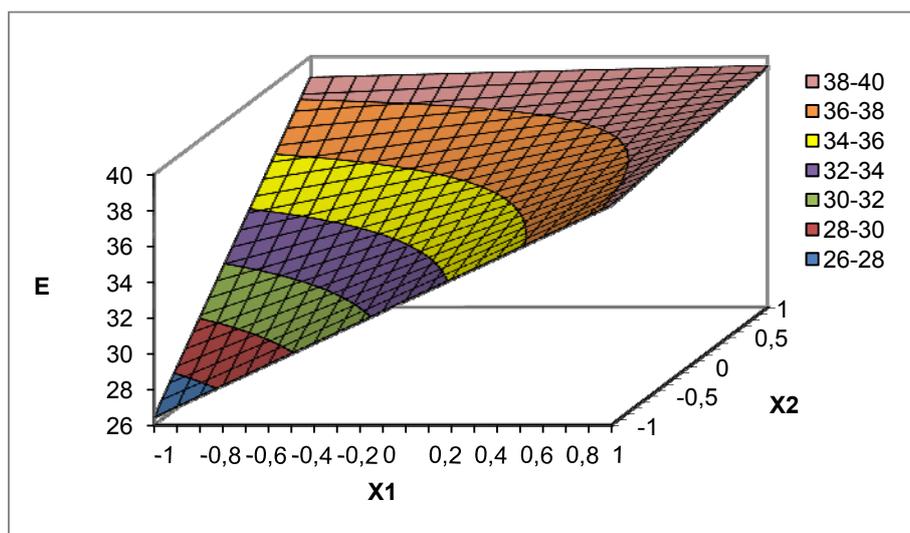


Fig. 110 Superficie de respuesta para la orientación obtenida por módulo sónico en función de la relación de estirado (X_1) y la temperatura de texturado (X_2).

b) Relación entre cristalinidad y orientación

Se ha representado la cristalinidad obtenida por la técnica de DSC (Fig. 111) y la obtenida por WAXS (Fig. 112) en función del modulo sónico. Se observa que conforme la orientación aumenta, aumenta también la cristalinidad. Esto se debe a que la estructura del polímero se ordena debido a que las macromoléculas se orientan según el eje de los filamentos, lo que ayuda a la cristalización, con lo que el grado de cristalinidad aumenta.

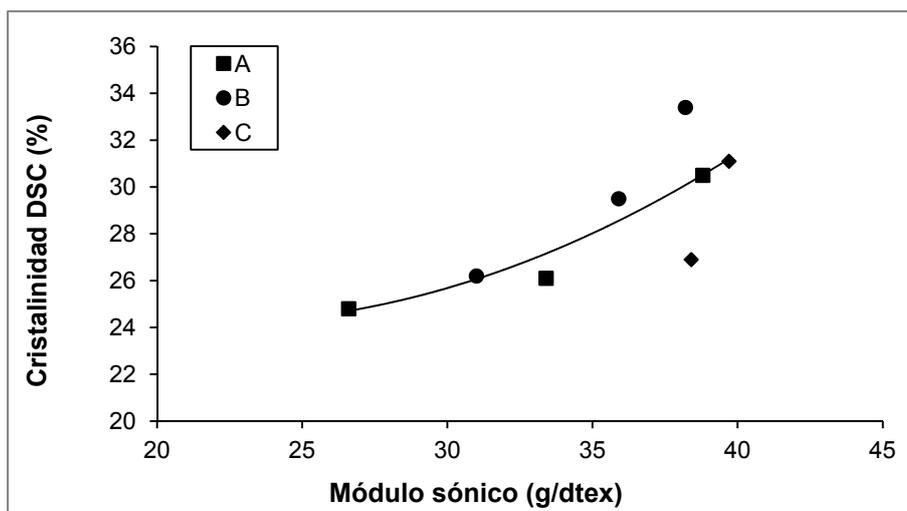


Fig. 111. Relación entre la cristalinidad obtenida por DSC con la orientación obtenida por el módulo sónico.

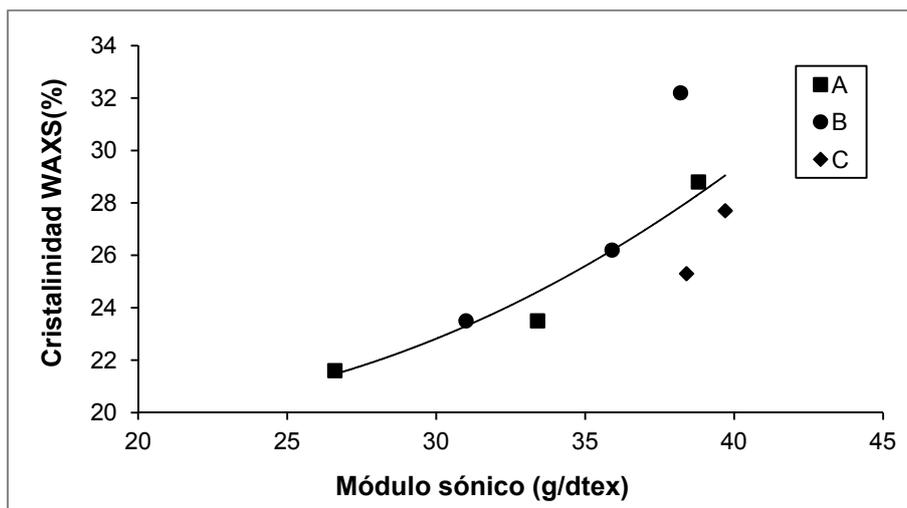


Fig. 112. Relación entre la cristalinidad obtenida por WAXS y el módulo sónico.

4.2.4 Técnicas físico-químicas de caracterización

Se ha determinado el tiempo crítico de disolución de los sustratos texturados según los resultados de la puesta a punto previa. Los resultados obtenidos no han sido útiles para estudiar los sustratos texturados ni con diferentes proporciones de la mezcla disolvente no disolvente, ni a diferentes temperaturas, ya que los sustratos pasaban de no disolverse a una temperatura , a disolverse en muy pocos segundos a la temperatura inmediatamente superior. De los resultados obtenidos, incluidos en la Tabla 34, se ha deducido que la técnica no es útil para determinar diferencias de microestructura entre sustratos texturados en diferentes condiciones.

Tabla 34 Mezclas ensayadas para TCD, multifilamento POY texturados con diferente relación de estirado y temperatura de texturado

Sustrato	Mezcla Ph/2POH				
	47,5/52,5		50/50	52,5/47,5	
	30 °C	35°C	32,5 °C	30°C	32,5 °C
A1		6,5	11,4	7,0	5,4
A2			12,0	8,7	7,1
A3			10,2		
B1			10,5		
B2	>300		0,3	6,8	
B3			10,7		
C1			9,4		
C2	>300	18,2	8,9	5,0	

Tal y como se desarrollará más adelante, el proceso de texturado no es lo suficientemente intenso para producir unos sustratos estabilizados como resultado de una estructura macromolecular de propiedades adecuadas. Así, al no ser una estructura fibrilar ya consolidada, esta técnica resulta no aplicable a estos multifilamentos de PLA”.

4.2.4.1 Solubilidad diferencial (SD) de los sustratos texturados

Esta parte experimental tiene como objetivo la aplicación de la técnica físico-química de la solubilidad diferencial a los sustratos texturados para poder determinar la variación de la microestructura al variar las condiciones del proceso.

Una vez fijada la composición de la mezcla disolvente/no disolvente, se ha procedido a realizar los ensayos a diferentes temperaturas (25, 30, 35, 40 y 45°C). Los ensayos se han realizado por duplicado con cada uno de los sustratos para obtener una solubilidad media entre los dos experimentos para cada sustrato. Los resultados se han recogido en la Tabla 35.

Tabla 35 Solubilidad diferencial (%) de los sustratos estudiados a las diferentes temperaturas de ensayo en la mezcla disolvente/no disolvente 50Ph/502POH

	Relación estirado	Temp. texturado (°C)	SD (%)				
			25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
A1	1,30	135	12,5	23,0	36,0	49,5	50,4
A2	1,30	150	11,5	21,6	33,7	42,6	46,8
A3	1,30	165	9,5	17,3	29,4	36,4	42,8
B1	1,35	135	15,6	25,8	41,0	53,1	58,1
B2	1,35	150	14,7	21,9	35,1	48,1	62,3
B3	1,35	165	13,8	19,5	30,9	38,5	59,3
C1	1,40	135	20,2	27,4	44,3	52,8	55,8
C2	1,40	150	15,6	23,0	35,4	49,5	49,7

Para el análisis de los resultados, se ha descartado la temperatura de ensayo a 45°C ya que durante la solubilización de la fibra a dicha temperatura de ensayo se forma un gel, es decir, se rompe la estructura fibrosa del PLA con lo que ya no se está estudiando la estructura fina del sustrato objeto de estudio.

En las Fig. 113 a Fig. 118, se observa la evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura de ensayo para cada uno de los sustratos estudiados. En las Fig. 113, Fig. 114 y Fig. 115, se aprecia las diferencias entre los sustratos obtenidos con una misma relación de estirado a diferentes temperaturas (referencias A, B y C) y en las Fig. 116, Fig. 117 y Fig. 118 los obtenidos a diferentes temperaturas de texturado tras la misma relación de estirado (referencias 1, 2 y 3).

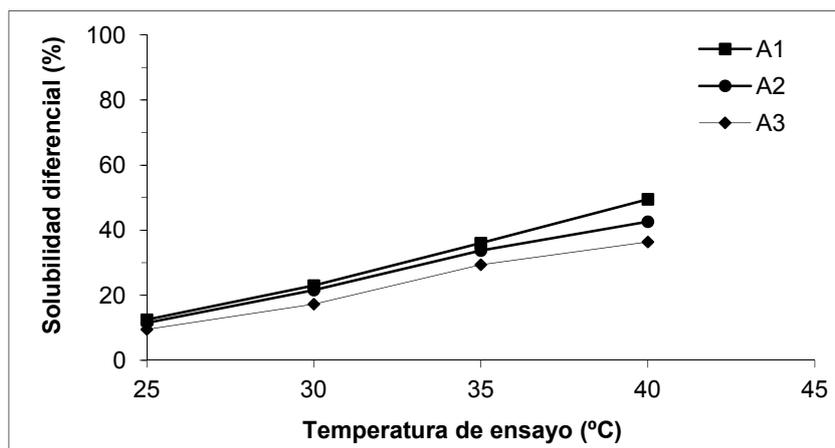


Fig. 113 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados con una relación de estirado de 1,30 y a diferentes temperaturas de texturado

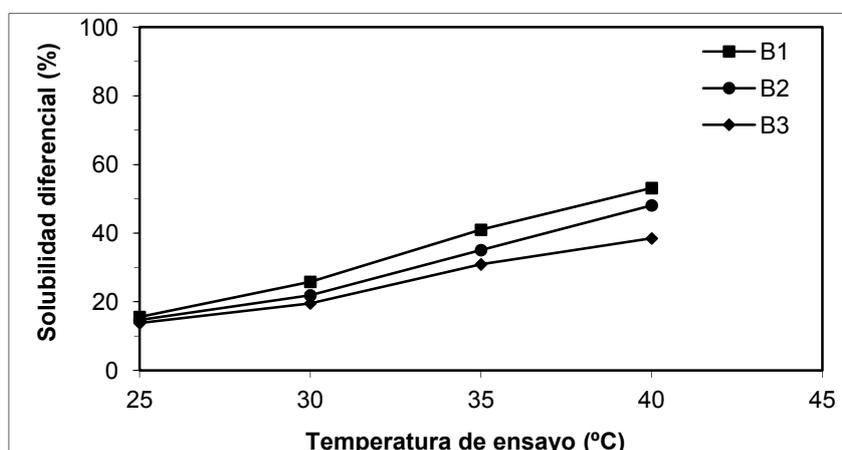


Fig. 114 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados con una relación de estirado de 1,35 y a diferentes temperaturas de texturado

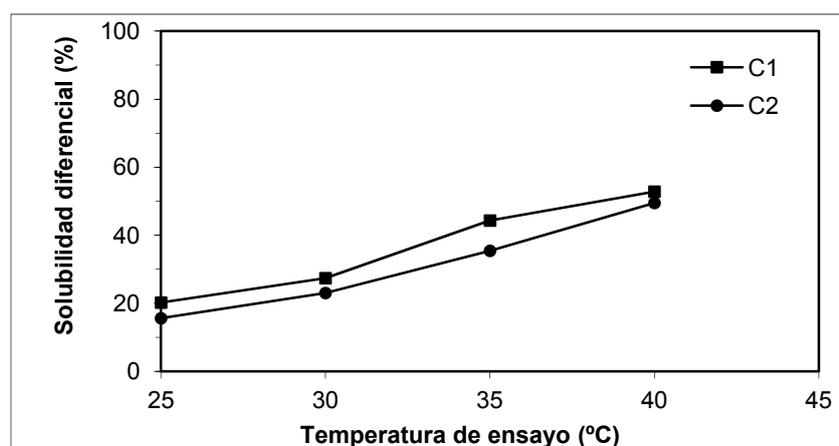


Fig. 115 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados con una relación de estirado de 1,40 y a diferentes temperaturas de texturado

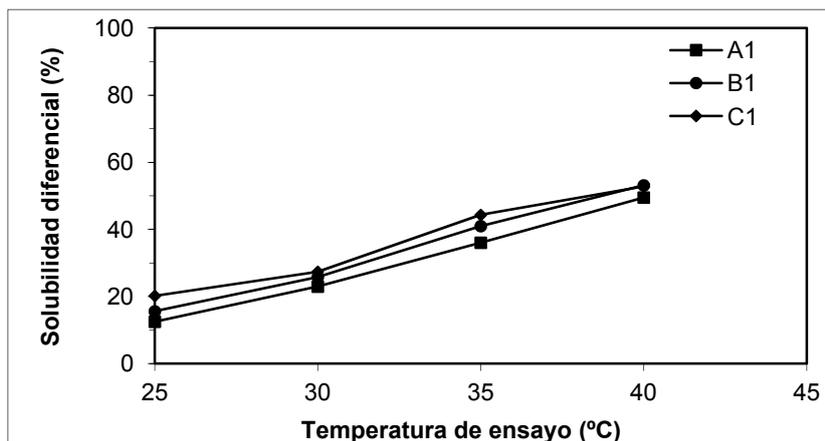


Fig. 116 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados a una temperatura de texturado de 135°C y con diferentes relaciones de estirado previas

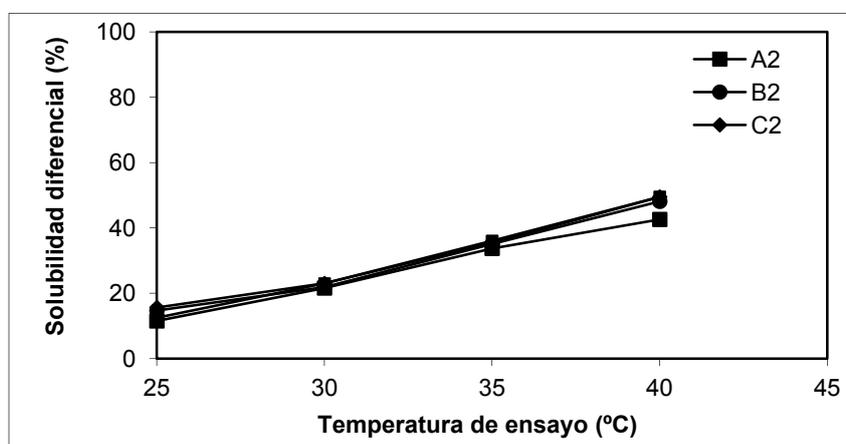


Fig. 117 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados a una temperatura de texturado de 150°C y a diferentes relaciones de estirado previas

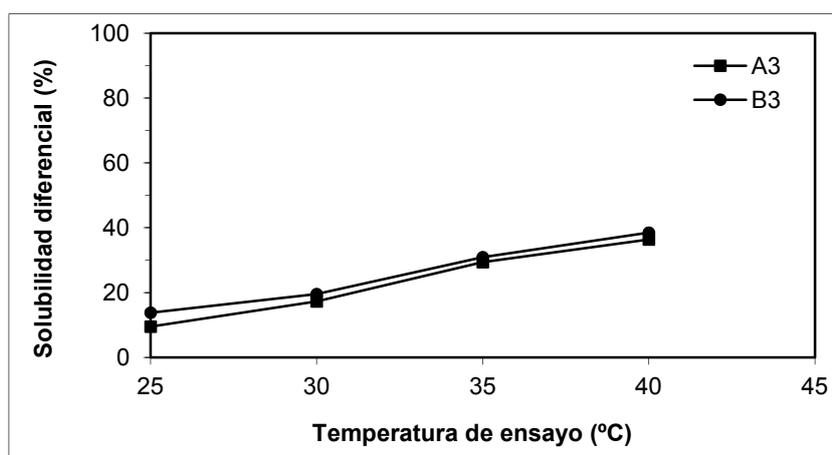


Fig. 118 Evolución de la solubilidad diferencial en función de la temperatura del ensayo de los sustratos tratados a una temperatura de texturado de 165°C y a diferentes relaciones de estirado previas

En las figuras anteriores se aprecia que la solubilidad diferencial aumenta al hacerlo la temperatura del ensayo. Esto es debido a que al aumentar la temperatura del ensayo se tiene acceso a zonas más compactas de la estructura a las que no es accesible la mezcla disolvente/no disolvente a temperaturas de ensayos más bajas.

4.2.4.1.1 Variación de la solubilidad diferencial con las variables del procesado

Para realizar un análisis más profundo de los resultados obtenidos, en las Fig. 119 a Fig. 122, se ha representado para cada temperatura de ensayo la solubilidad diferencial de los diferentes sustratos en función de la relación de estirado o de la temperatura de texturado.

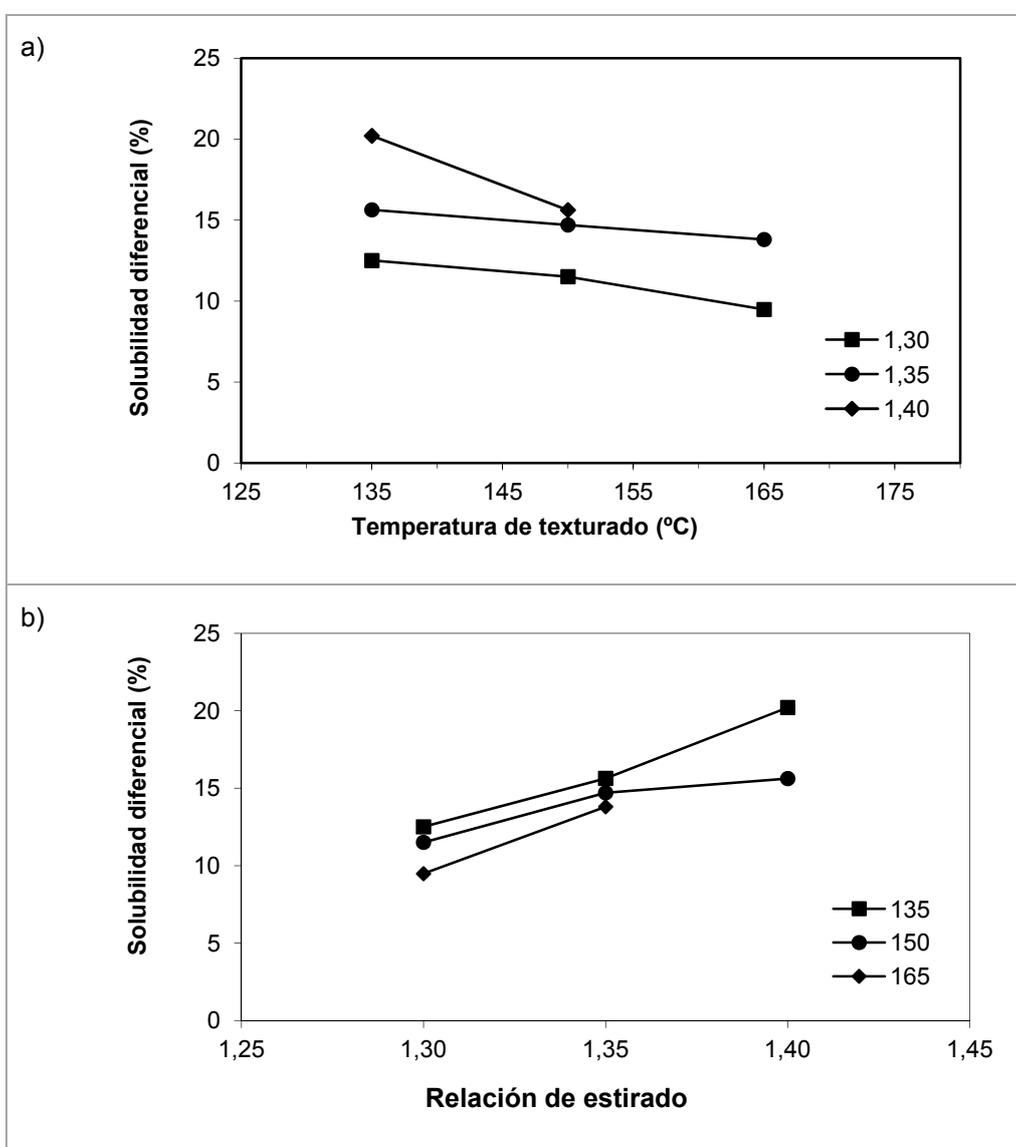


Fig. 119 Evolución de la solubilidad diferencial a 25°C en función de la temperatura de texturado (a) y de la relación de estirado (b)

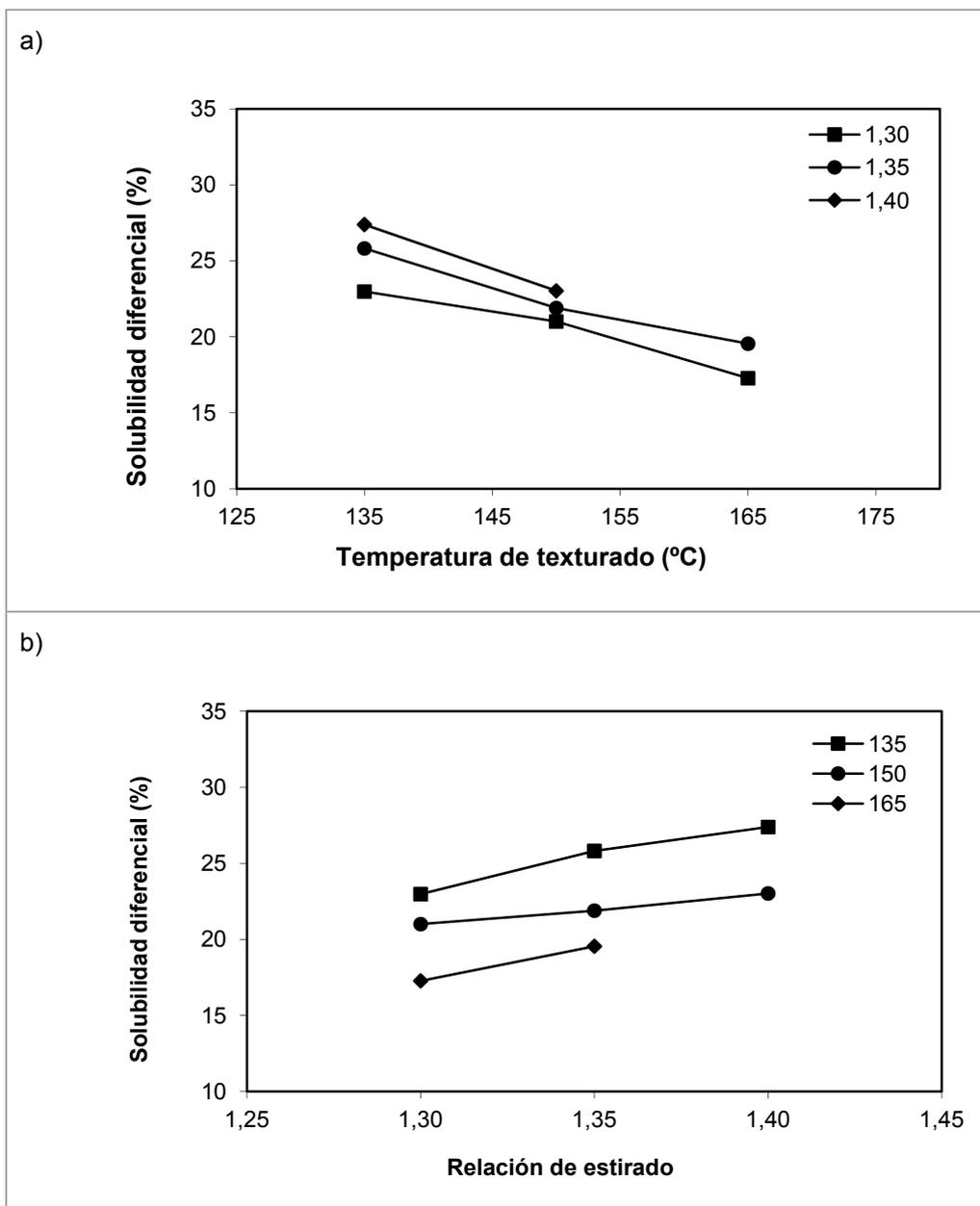


Fig. 120 Evolución de la solubilidad diferencial a 30°C en función de la temperatura de texturado (a) y de la relación de estirado (b)

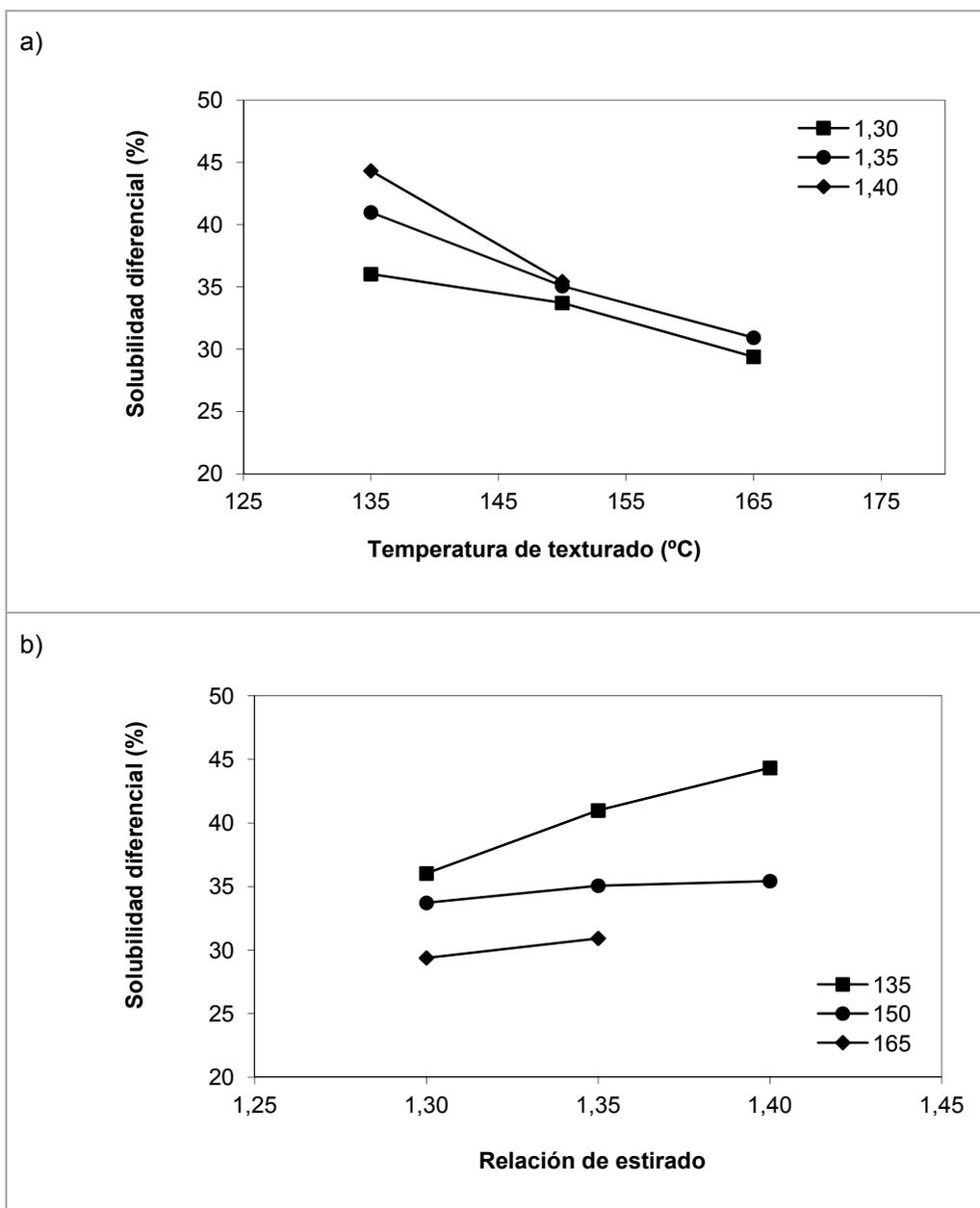


Fig. 121 Evolución de la solubilidad diferencial a 35°C en función de la temperatura de texturado (a) y de la relación de estirado (b)

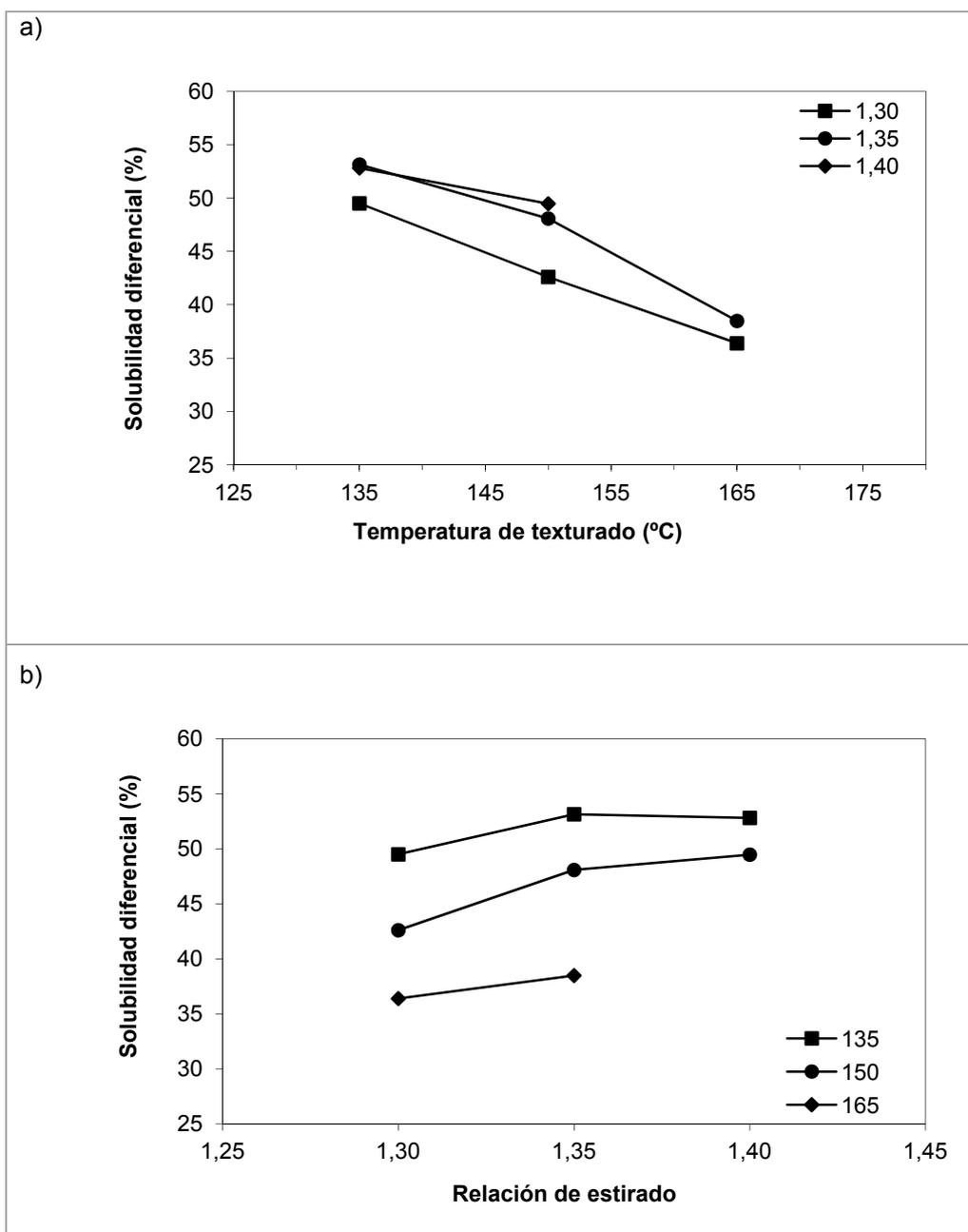


Fig. 122 Evolución de la solubilidad diferencial a 40°C en función de la temperatura de texturado a las diferentes relaciones de estirado.

Se aprecia en las figuras a) que la solubilidad decrece al aumentar la temperatura de texturado. Esto significa que al aumentar la temperatura de texturado aumenta la proporción de material más compacto por un posible aumento de la cristalinidad y/u orientación. Esto puede dificultar la disolución de las regiones más compactas de la fibra con lo que la solubilidad diferencial es menor.

En cuanto a las figuras b), se aprecia que la solubilidad diferencial aumenta cuando aumenta la relación de estirado. Este fenómeno parece que va en sentido contrario a lo indicado en la bibliografía, ya que en esta se dice que la solubilidad diferencial disminuye al aumentar la compacidad global de la fibra. Se espera que un aumento de la relación de estirado aumente la compacidad del sustrato y, por ello, el resultado esperado debería de ser que la solubilidad diferencial disminuya al aumentar la relación de estirado. Más adelante se intentará dar respuesta a este fenómeno cuando se compare SD con cristalinidad y orientación.

a) Modelización de la respuesta de la solubilidad diferencial a las variables del procesado estudiado

El modelo obtenido para la solubilidad diferencial (SD) con la relación de estirado (RE, X1), la temperatura de texturado (T, X2) y la temperatura de ensayo (TT, X3) ha sido el siguiente:

Ecuación 47

$$SD (\%) = 28,66 + 2,22 \cdot X1 - 4,02 \cdot X2 + 5,44 \cdot X3 - 0,86 \cdot X2 \cdot X3 + 0,17 \cdot X3^2$$

$$R^2 = 98,53 \%$$

Los tres factores son significativos. Se observa un efecto positivo de la relación de estirado y un efecto negativo de la temperatura de texturado sobre la solubilidad diferencial. La interacción es de signo negativo entre la temperatura de texturado y la de ensayo indica que a mayores temperaturas de ensayo se potencia el efecto negativo de la temperatura de texturado sobre la solubilidad diferencial. Finalmente, cuanto mayor es la temperatura de ensayo (X3), mayor es la solubilidad, que, además tiene un efecto cuadrático significativo y de signo positivo, esto indica que conforme la velocidad a la cual la solubilidad diferencial aumenta es mayor cuando la temperatura de ensayo aumenta.

Para explicar mejor el significado del parámetro de solubilidad diferencial, se ha calculado el modelo para cada una de las temperaturas de ensayo que se representan en la Fig. 123.

Las ecuaciones obtenidas para la solubilidad diferencial del modelo , pero de cada una de las temperaturas son las siguientes:

Ecuación 48 $SD_{X_3=-3} = 13,89 + 2,22 \cdot X_1 - 1,45 \cdot X_2$

Ecuación 49 $SD_{X_3=-1} = 23,40 + 2,22 \cdot X_1 - 3,17 \cdot X_2$

Ecuación 50 $SD_{X_3=1} = 34,27 + 2,22 \cdot X_1 - 4,88 \cdot X_2$

Ecuación 51 $SD_{X_3=3} = 46,53 + 2,22 \cdot X_1 - 6,60 \cdot X_2$

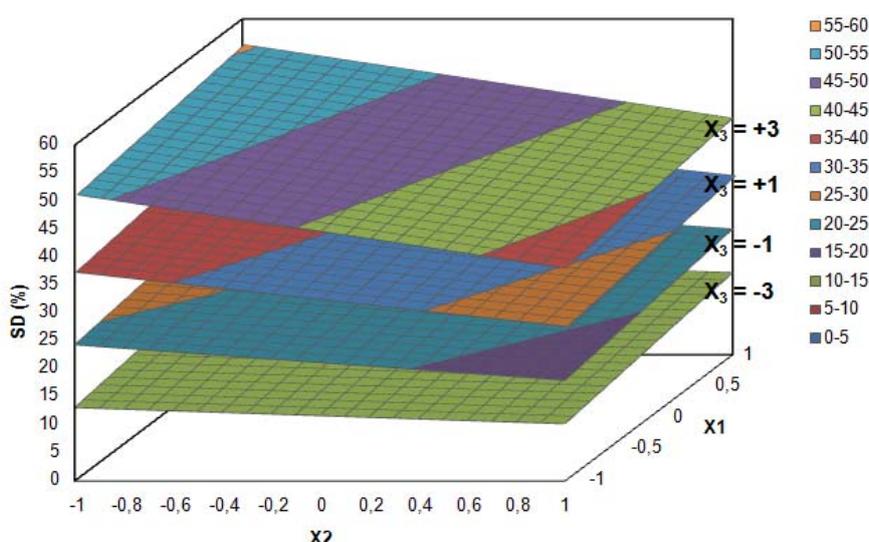


Fig. 123 Modelo de superficie de respuesta de la solubilidad diferencial para los substratos estudiados a diferentes temperaturas

En todos los casos el coeficiente X_1 es de signo positivo lo que significa que cuando la relación de estirado aumenta, también aumenta la solubilidad diferencial. Por otra parte el coeficiente de X_2 es de signo negativo, lo que significa, que cuando la temperatura de texturado aumenta, la solubilidad diferencial disminuye.

Comparando los modelos, el coeficiente de X_1 permanece constante a las diferentes temperaturas de ensayo: el efecto de la relación de estirado sobre la solubilidad diferencial es independiente de las condiciones del ensayo. El efecto de la temperatura de texturado sobre la SD dependen de la temperatura de ensayo como consecuencia de la magnificación que la temperatura de ensayo produce sobre el efecto de la temperatura de texturado y en el cambio en la intercepción, la cual depende de la temperatura de ensayo y el nivel de la relación de estirado. El aumento del coeficiente X_2 con la temperatura de ensayo indica que el efecto de la temperatura de texturado es más notable temperaturas de ensayo superiores.

4.2.4.1.2 Temperatura de 30% de solubilización

El parámetro global de la estructura fina correspondiente al ensayo físico-químico de la solubilidad dimensional es la temperatura de media solubilidad ($T_{1/2S}$), que corresponde a aquella a la cual se disolvería teóricamente el 50% del sustrato ensayado³. Esta temperatura puede ser considerada como un parámetro global del proceso de disolución de la fibra en las condiciones del ensayo y puede ser de gran utilidad para comparar sustratos con líneas de solubilidad muy desplazadas entre sí.

Como debido al efecto de gelificación por encima de 40°C no se consiguió la solubilización de más del 50% de los sustratos a efecto de comparación de los sustratos texturados se calcula la temperatura del 30% (T_{30}) de solubilidad diferencial, es decir, la temperatura a la que se disuelve el 30% del sustrato.

En la Tabla 36 están indicados los valores de la T_{30} de los sustratos texturados, pudiéndose apreciar como aumenta la T_{30} a medida que lo hace también la temperatura de texturado (Fig. 123), con la relación de estirado se observa el efecto contrario, es decir, una disminución de la T_{30} a medida que aumenta la relación de estirado, se representa en la Fig. 125. Esta evolución es lógica puesto que a mayores temperaturas de texturado (tratamiento), corresponde mayor cristalinidad y compacidad de la estructura y, lógicamente, debe ser también mayor la temperatura a la cual teóricamente se disolvería el 30% de la fibra.

Tabla 36 Temperaturas del 30% de solubilidad (T_{30}) de los sustratos texturados

Sustrato	Relación estirado	Temperatura. texturado (°C)	T_{30} (°C)
A1	1,30	135	32,7
A2	1,30	150	33,5
A3	1,30	165	35,4
B1	1,35	135	31,4
B2	1,35	150	33,1
B3	1,35	165	34,6
C1	1,40	135	30,8
C2	1,40	150	32,8

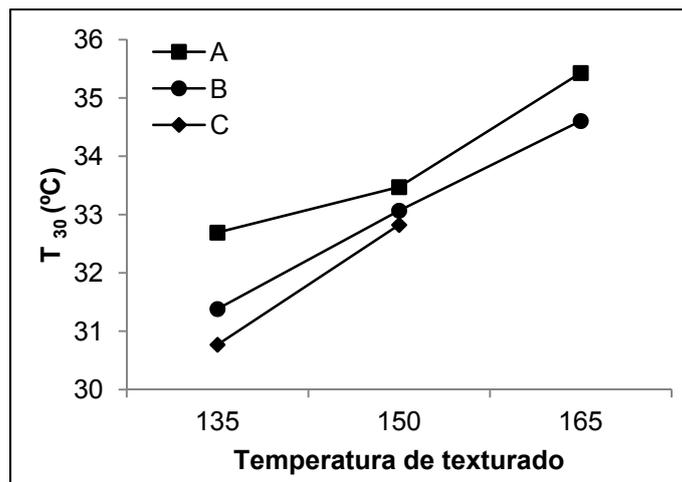


Fig. 123. Temperatura de media solubilidad vs temperatura de texturado

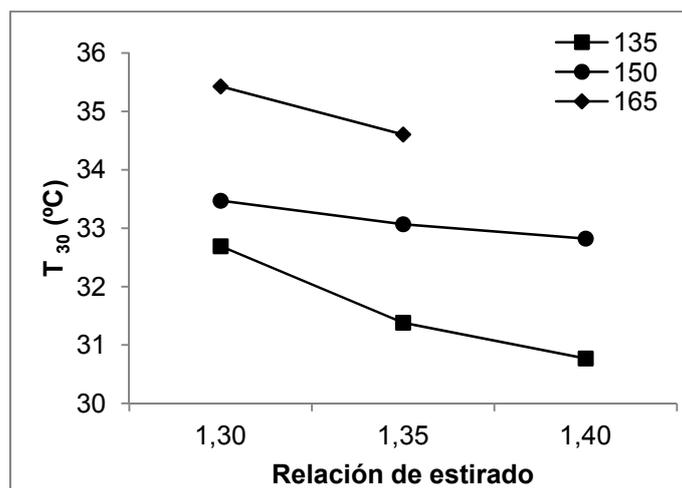


Fig. 125. Temperatura de media solubilidad vs. relación de estirado

a) Modelización de la respuesta de la T₃₀

La ecuación obtenida del modelo para la T₃₀ ha sido la siguiente:

Ecuación 52

$$T_{30} (\text{°C}) = 33,14 - 0,67 \cdot X1 + 1,52 \cdot X2$$

$$R^2 = 97,18 \%$$

en donde (X1) es la relación de estirado y (X2) la temperatura de texturado.

En el modelo se observa que los coeficientes de los factores de control son significativos, pero no su interacción ni sus términos cuadráticos.

La relación de estirado es de signo negativo, esto quiere decir que mientras la relación de estirado aumenta, disminuye la temperatura a la cual se disolverá el 30 por ciento de la fibra.

La temperatura de texturado que es de signo positivo, es decir, que cuanto mayor es la temperatura de texturado, mayor es la temperatura a la cual se disolverá el 30 por ciento de la fibra, además se observa en el modelo que este incremento de la T_{30} es bastante pronunciado.

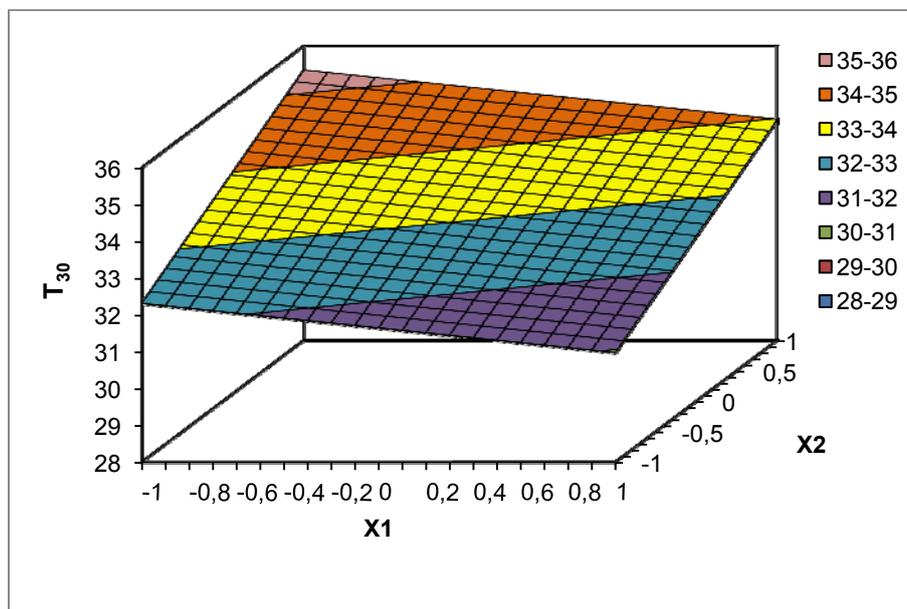


Fig. 126. Superficie de respuesta para la T_{30}

4.2.4.1.3 Relación de la SD con la cristalinidad y la orientación

Hasta ahora conocemos que la solubilidad diferencial disminuye al aumentar la temperatura de texturado y aumenta al aumentar la relación de estirado.

Sin embargo, las condiciones más habituales de aplicación de esta técnica de caracterización parten de un desconocimiento de las condiciones exactas de su obtención. Esto es debido a que suele ocurrir que las empresas se encuentren con diferencias de comportamiento de diferentes partidas de su producción o de diferencias entre cadenas de producción, debido a errores no controlados producidos

en el procesado. Por ejemplo, un caso sería el de disponer de diferentes máquinas de estirado para una misma partida de polilactida y que una de estas máquinas sufriera una desviación en alguno de sus parámetros, con lo que no aplicaría la relación de estirado exacta deseada. Este factor afectaría a toda una partida de producto que sería defectuosa, es decir, influiría, más o menos dependiendo de la desviación, en las propiedades finales de la fibra. Lo mismo ocurriría en el caso de que hubiera cualquier error de proceso relacionado con la temperatura de texturado o la relación de estirado, con la variación, controlada o no, de una o de dos variables existentes.

Es por ello, que los datos de la solubilidad diferencial se deben relacionar con los dos parámetros de la estructura fina (cristalinidad y orientación) que se han desarrollado y que sí que se pueden determinar experimentalmente mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y el módulo sónico explicadas en apartados anteriores. Con el apoyo de estas dos técnicas se puede relacionar la solubilidad diferencial con la cristalinidad y la orientación.

La relación entre la solubilidad diferencial, la cristalinidad y la orientación se muestran en las Fig. 127 y Fig. 128, respectivamente. No se observa una clara relación entre la solubilidad diferencial y ambos parámetros, es decir, con la microestructura, con lo que se puede considerar que este parámetro no es válido para determinar diferencias de microestructura para sustratos texturados a diferentes relaciones de estirado y temperaturas de texturado.

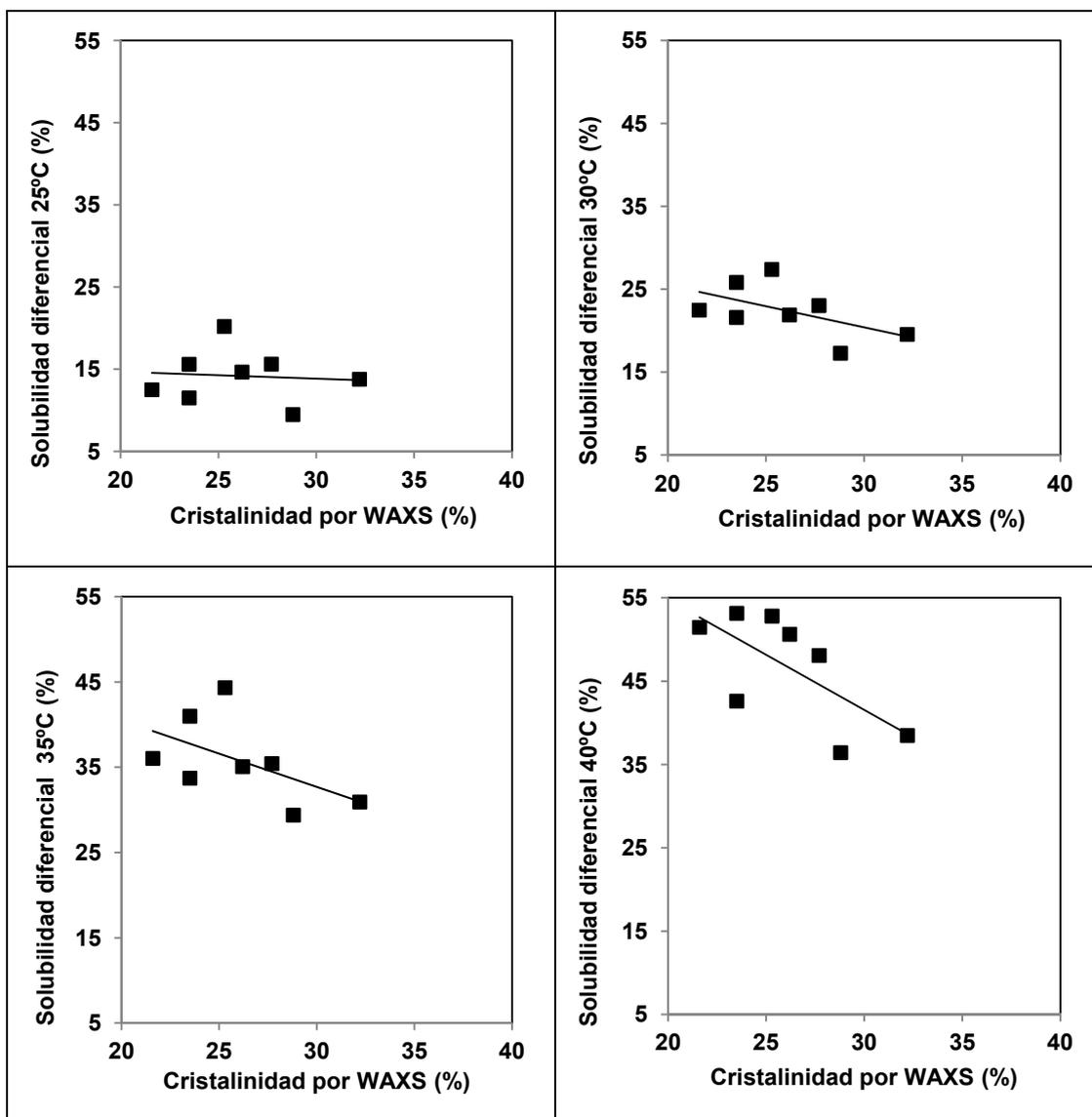


Fig. 127 Evolución de la solubilidad diferencial en función de (a) cristalinidad

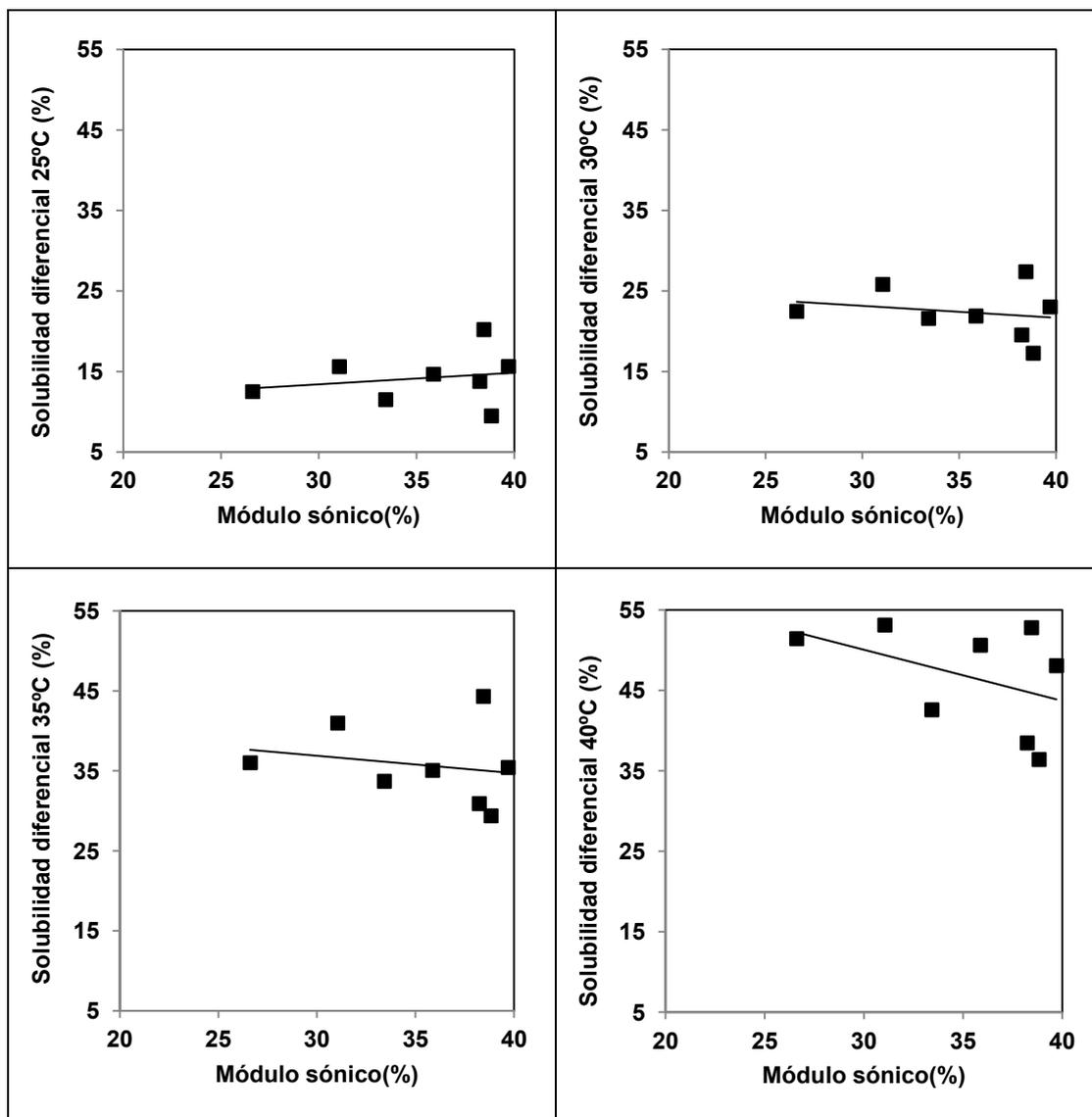


Fig. 128 Evolución de la solubilidad diferencial en función de (b) módulo sónico

Sin embargo, si se representa la solubilidad diferencial en función de la cristalinidad a una temperatura dada (Fig. 129), se observa un comportamiento que puede resultar útil para determinar si defectos de producción son debidos a errores en la relación de estirado o temperatura de texturado.

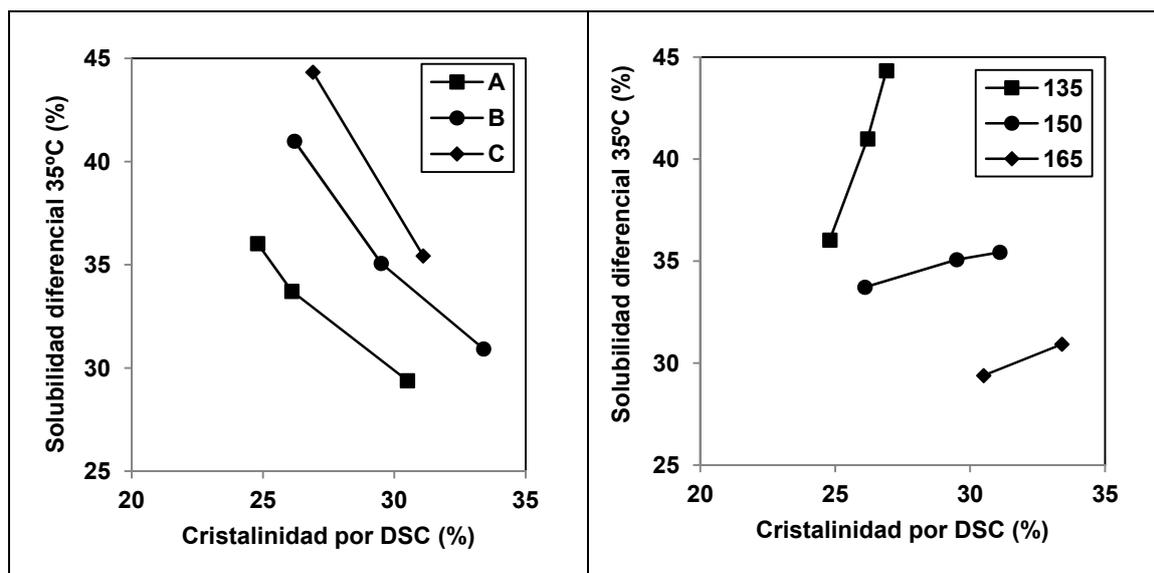


Fig. 129 Solubilidad diferencial en función de la cristalinidad.

Para este propósito, es necesario para determinar la cristalinidad, CR, (por DSC, por ejemplo) y solubilidad diferencial (SD) de dos sustratos: el correspondiente a un sustrato de comportamiento "normal" (sustrato A) y otro obtenido en condiciones erróneas (sustrato B). Entonces, se debe calcular las diferencias de cristalinidad y de solubilidad diferencial (medida en las mismas condiciones):

$$\Delta CR = CR_A - CR_B$$

$$\Delta SD = SD_A - SD_B$$

Después, según la Fig. 129 se aplica, el siguiente criterio:

Si $\frac{\Delta DS}{\Delta CR} > 1$, entonces, ha ocurrido un error en la relación de estirado.

Si $\frac{\Delta DS}{\Delta CR} < 1$, entonces, ha ocurrido un error en la temperatura de texturado.

4.2.4.2 Sorción de yodo

En la descripción de la técnica de sorción de yodo se ha señalado que este parámetro de la estructura fina de las fibras de poliéster ofrece información sobre la accesibilidad del yodo presente en un medio de sorción a los sustratos objeto de estudio, de modo que cuanto mayor es la cristalinidad y/u orientación de la fibra menor es la sorción de yodo. Esta técnica es la más sensible de las técnicas físico-químicas a las variaciones de orientación que resultan de la aplicación en fibras de poliéster de diferentes relaciones de estirado en el estirado post-hilatura⁴.

4.2.4.2.1 Variación de la sorción de yodo con las variables del proceso de texturado

Anteriormente en el apartado 4.1.4 se optimizó este ensayo de manera que el medio de reacción es el siguiente:

50 ml Ph 90% + 100 ml/l de CH₃COOH + 127 g I₂/+ 200g/l KI

En la Tabla 37 se muestran los valores de la sorción de yodo a diferentes temperaturas de ensayo. Las correspondientes curvas se han representado en las Fig. 130 y Fig. 131.

Tabla 37 Sorción de yodo entre 25 y 50°C. Sustratos texturados

Sustrato	Relación estirado	Temp. text (°C)	Temperatura del ensayo (°C)						
			25	30	35	37,5	40	45	50
A1	1,30	135	18,8	82,4	154,9	170,1	147,3	110,8	107,2
A2	1,30	150	12,3	72,3	141,9	151,1	135,4	107,1	102,9
A3	1,30	165	4,5	55,0	133,8	148,3	135,8	102,2	92,0
B1	1,35	135	11,8	60,5	129,4	152,2	140,5	101,3	99,8
B2	1,35	150	8,7	46,7	114,3	129,1	130,1	92,0	91,2
B3	1,35	165	3,5	22,4	93,5	108,8	121,3	88,6	88,0
C1	1,40	135	8,1	49,6	114,0	132,9	110,3	92,6	85,4
C2	1,40	150	5,0	35,5	97,0	115,3	109,8	81,8	82,3

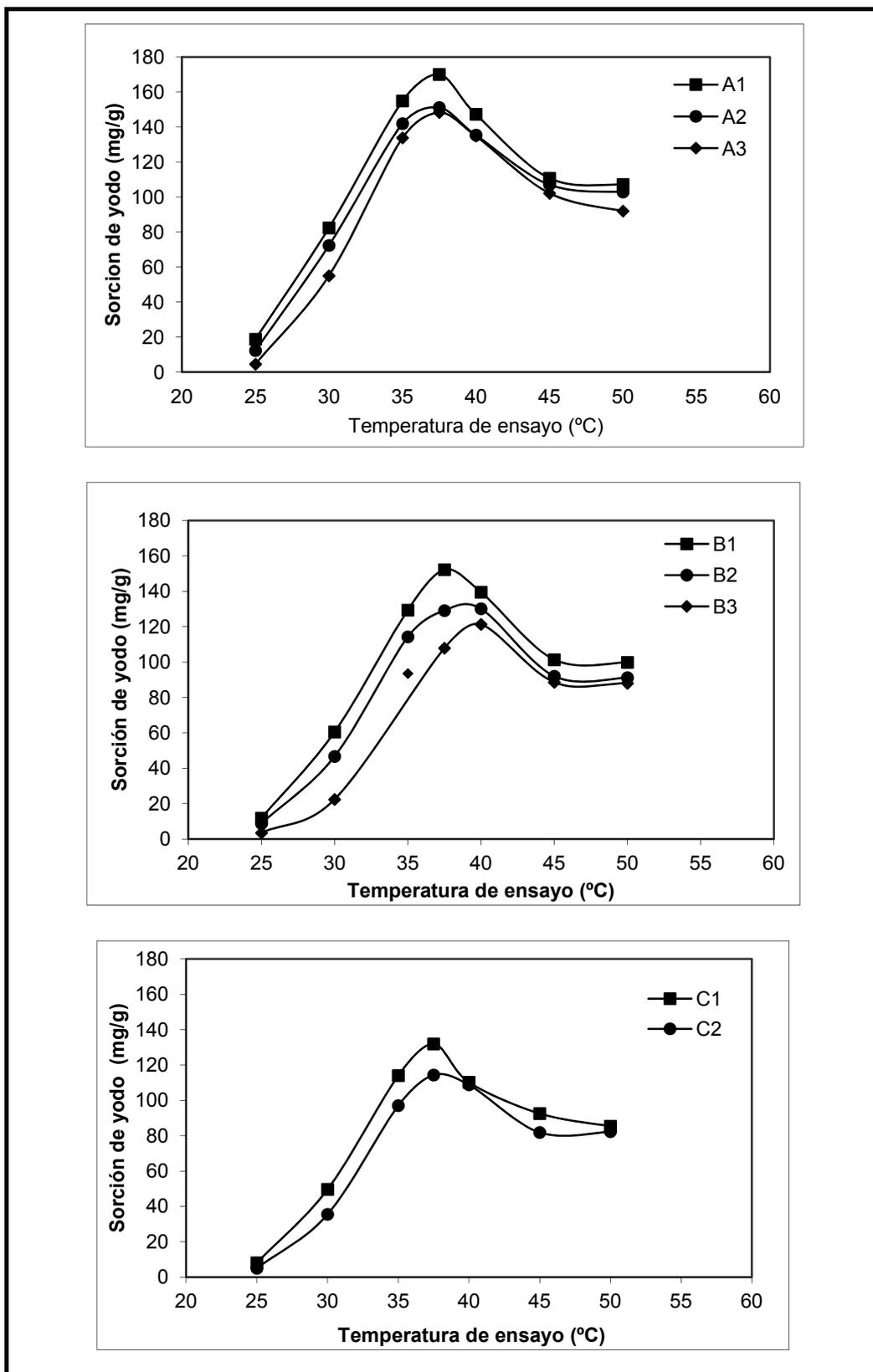


Fig. 130 Evolución de la sorción de yodo con la temperatura de ensayo para los diferentes sustratos a diferentes temperaturas, según su relación de estirado

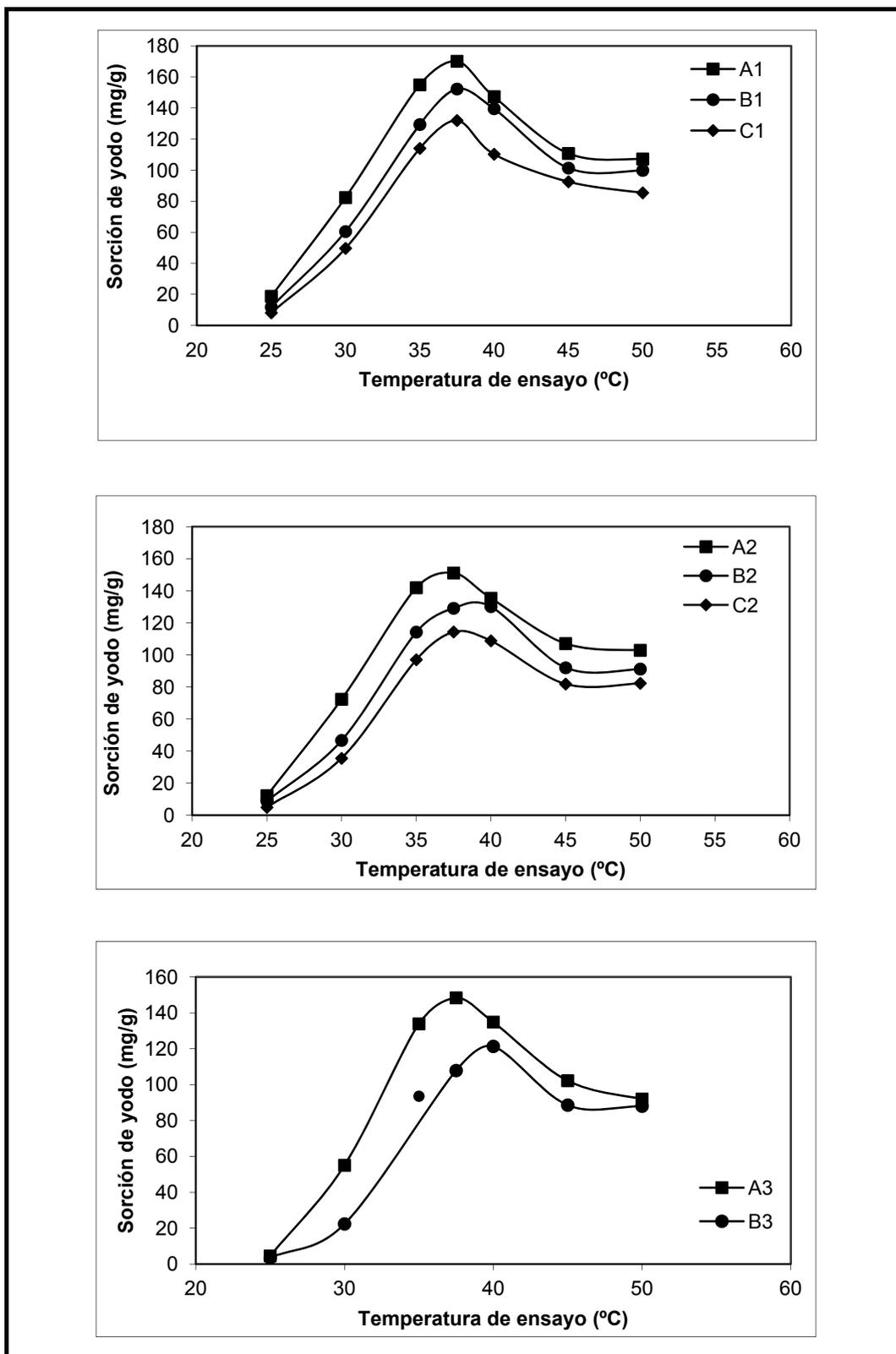


Fig. 131 Evolución de la sorción de yodo en función de la temperatura de ensayo para los sustratos texturados a diferentes relaciones de estirado según su temperatura de texturado

Se considera que la sorción de yodo, a efectos de comparación de todos los sustratos a una única temperatura, debe estar necesariamente localizada en el tramo ascendente de las curvas correspondientes, ya que de este modo en todos ellos predomina el fenómeno que produce un mayor aumento de la sorción de yodo al aumentar la temperatura de ensayo. Esta condición sólo se cumple en la sorción a 25, 30 y 35°C. A este respecto se ha considerado como referencia la sorción de 35°C (Fig. 132).

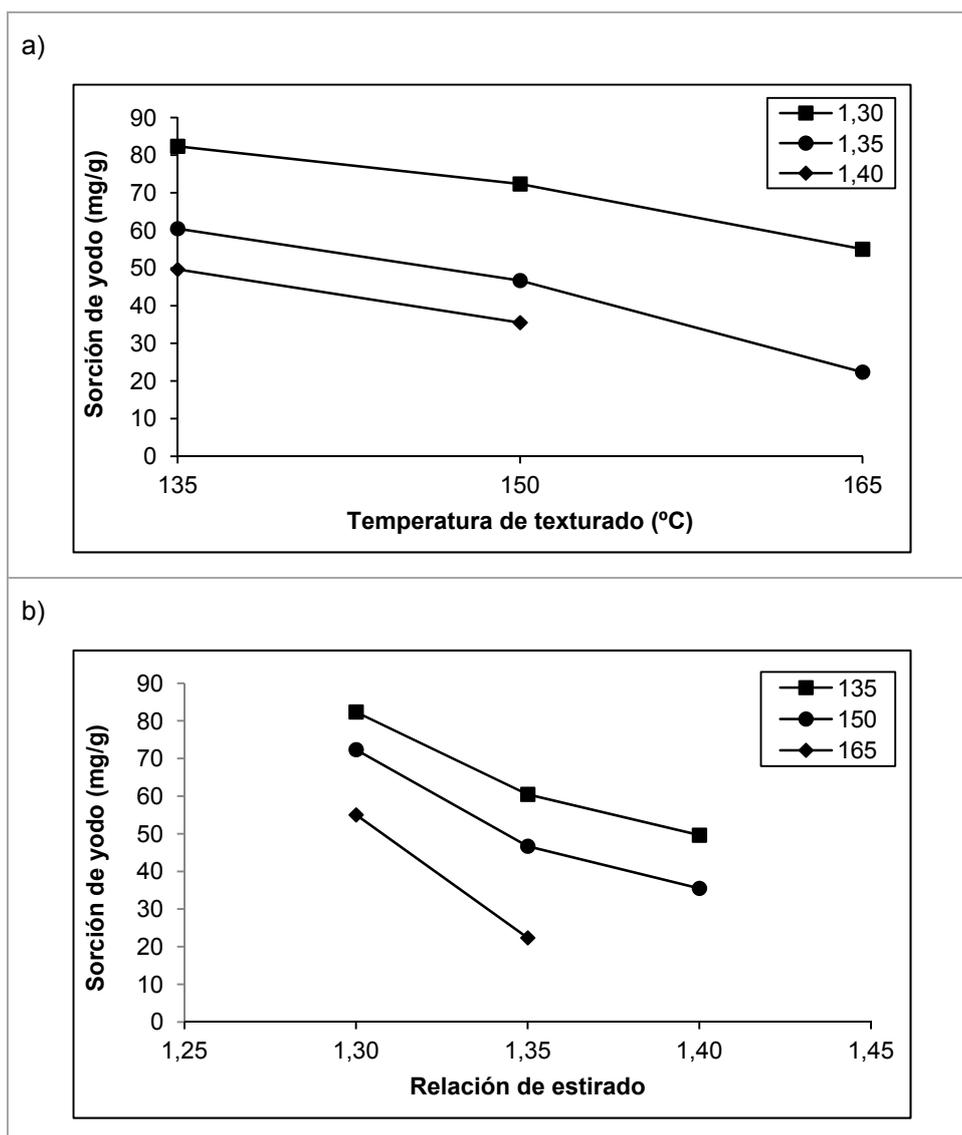


Fig. 132. Sorción de yodo en función de la temperatura de texturado (a) y la relación de estirado (b).

La Tabla 38 contiene los valores de los parámetros de las coordenadas del máximo de sorción (S_{\max} y T_{\max}), considerados como parámetros globales del ensayo de sorción de yodo.

Tabla 38 Parámetros de la sorción de yodo y máxima sorción

Sustratos	Relación estirado	Temp est. (°C)	T. máx. sorción (°C)	Sorción máxima (mg/g)
Original			50,0	86,0
A1	1,30	135	37,5	170,0
A2	1,30	150	37,5	151,0
A3	1,30	165	37,5	148,0
B1	1,35	135	37,5	152,0
B2	1,35	150	40,0	130,0
B3	1,35	165	40,0	121,0
C1	1,40	135	37,5	132,0
C2	1,40	150	37,5	114,0

Contrariamente a lo que ocurre con el poliéster y al igual que en el caso de la poliamida, no existen diferencias significativas entre la temperatura del máximo de sorción y las variables de texturado.

En las Fig. 133 y Fig. 134 se ha representado la máxima sorción en función de la temperatura de estabilización y relación de estirado. En ambas figuras, se puede apreciar que para los sustratos con una temperatura de estabilización o relación de estirado diferentes, un determinado aumento de estos parámetros disminuye la sorción máxima de yodo, debido a la estructura más compacta.

Como la sorción de yodo está relacionado con el volumen libre de la estructura fina de las fibras, y por consiguiente con sus regiones amorfas, esta disminución podría estar atribuida a un aumento en la compacidad (menor accesibilidad) de las regiones amorfas, debido al aumento en la relación de estirado y/o la temperatura de texturado.

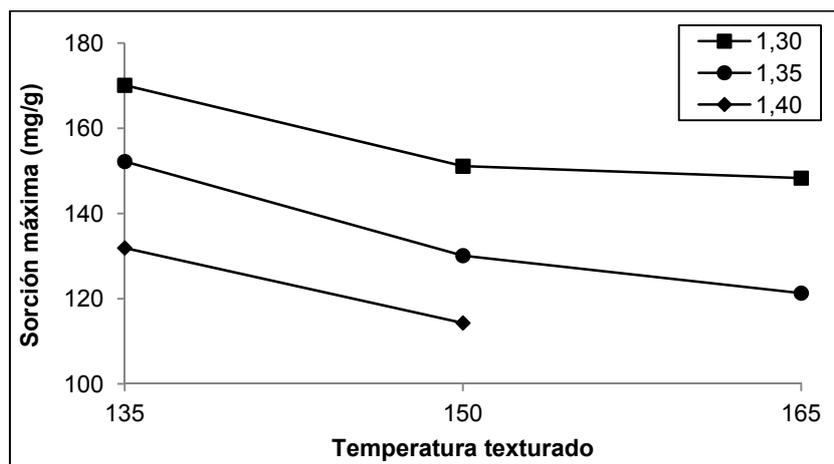


Fig. 133. Relación entre la sorción máxima y la temperatura de estabilización.

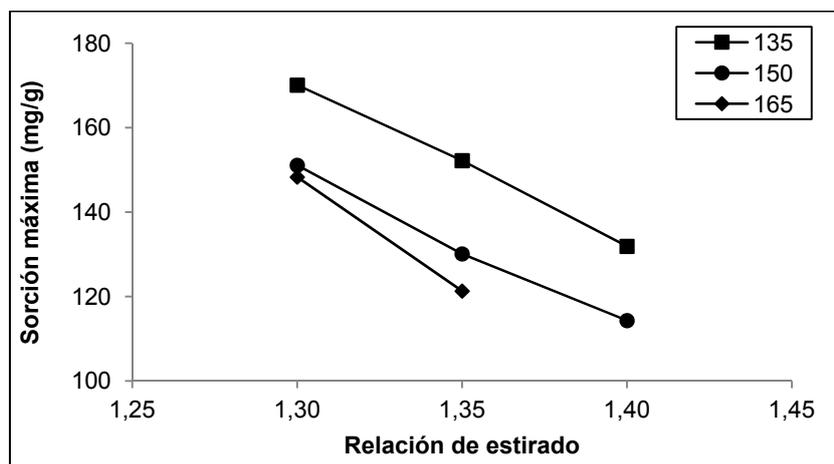


Fig. 134. Relación entre la sorción máxima y la relación de estirado.

a) Modelización para la sorción de yodo

Para estudiar la influencia de las muestras tratadas con la sorción de yodo se estudian las temperaturas de la parte ascendente de la curva (25°C, 30°C y 35°C).

El ajuste del modelo de regresión lineal de la sorción de yodo (SI) frente a la relación de estirado (RE, X1), temperatura de texturado (T, X2) y la temperatura de ensayo (TT, X3) es la siguiente:

Ecuación 53

$$\text{Sorción de yodo (mg/g)} = 46,07 - 14,79 \cdot X_1 - 12,01 \cdot X_2 + 54,79 \cdot X_3 - 9,76 \cdot X_1 \cdot X_3$$

$$- 5,02 \cdot X_2 \cdot X_3 + 5,79 \cdot X_1^2 + 12,67 \cdot X_3^2$$

$$R^2 = 99,30\%$$

Los tres factores son significativos. Ambos parámetros de texturado, relación de estirado y temperatura de texturado, tienen coeficiente negativo, lo cual significa que la sorción de yodo disminuye con la intensidad del texturado. El término cuadrático de X1 de signo positivo, es decir que, el valor de sorción de yodo disminuye con el incremento de la relación de estirado haciéndose cada vez menor cuando la relación de estirado es aumentada. Igualmente la sorción de yodo está relacionada con el volumen libre de la estructura fina de la fibra, y por consiguiente con sus regiones amorfas, esta disminución podría ser atribuida a un aumento de su estrechez (pequeña accesibilidad) de las regiones amorfas cuando la relación de estirado y/o temperatura de texturado aumenta.

Cuanto mayor sea la temperatura de ensayo (X3), mayor es la sorción de yodo. La interacción negativa de la temperatura de ensayo con la relación de estirado y la temperatura de texturado indican el aumento de la temperatura de ensayo, la alta influencia negativa de la relación de estirado y la temperatura de texturado en la sorción de yodo. Si se representa la superficie de respuesta de la sorción de yodo a las diferentes temperaturas de ensayo (Fig. 135) se observa que el efecto de la relación de estirado y la temperatura de texturado en la sorción de yodo es más notable cuando el ensayo es llevado a cabo a temperaturas elevadas, facilitando la detección y el análisis de variaciones en la microestructura del polímero.

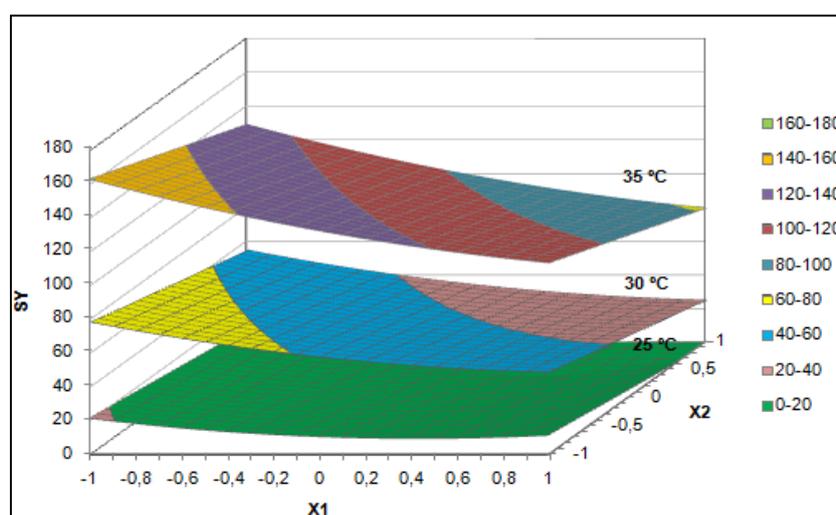


Fig. 135. Modelo de superficie de respuesta de la sorción de yodo para los sustratos estudiados a diferentes temperaturas

b) Superficie respuesta sorción máxima

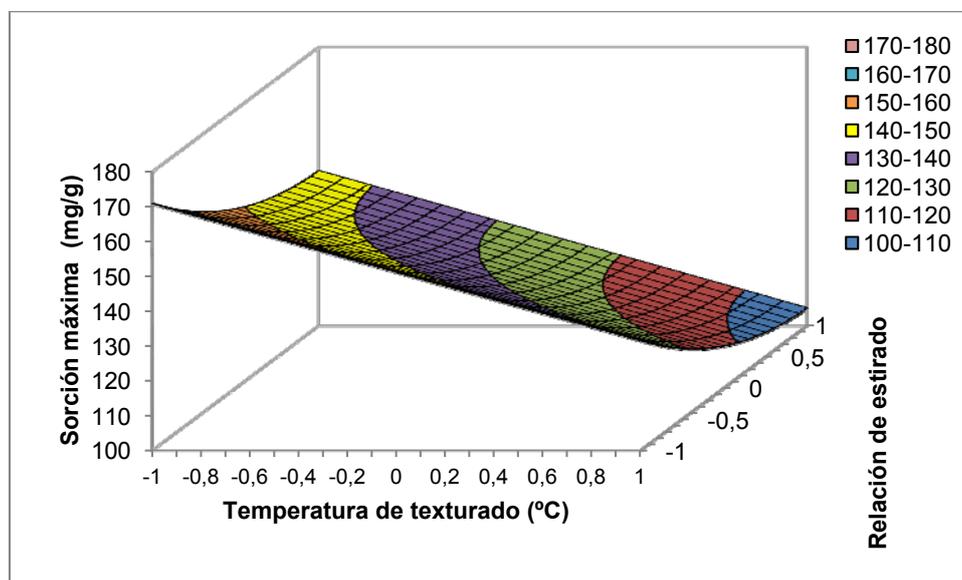


Fig. 136. Modelo de superficie de respuesta de la sorción máxima

Se estudia la influencia de la máxima sorción de las muestras objeto de estudio. El modelo del ajuste de regresión lineal para la sorción máxima es el siguiente:

Ecuación 54

$$\text{Sorción máxima (mg/g)} = 131,67 - 19,67 \cdot X_1 - 13,33 \cdot X_2 + 6,33 \cdot X_2^2$$

$$R^2 = 98,55\%$$

En la sorción máxima son significativas la temperatura de texturado y la relación de estirado que son de signo negativo, es decir, que la sorción máxima disminuye al aumentar la relación de estirado y la temperatura de texturado pero cada vez es más lentamente para valores de la temperatura de texturado (X_2) más elevados. El término cuadrático del coeficiente de la relación de estirado es de signo positivo, lo que significa que hay una aceleración en la velocidad del aumento de la sorción de yodo a medida que disminuye la relación de estirado.

4.2.4.2.2 Relación de la sorción de yodo con la cristalinidad y la orientación

La sorción de yodo está relacionada con la cristalinidad de la Fig. 137 se representa en función de la obtenida por Rayos X y es equivalente la relación a la cristalinidad obtenida mediante DSC, por lo que se ha obviado y la orientación medida por módulo sónico (Fig. 138). Según los resultados, la sorción de yodo está inversamente relacionada con la cristalinidad y la orientación. Esto significa que cuanto mayor es la compactación (cristalinidad) y ordenación (orientación) de la microestructura, menor es la sorción de yodo debido a la disminución del volumen libre de la fibra.

Es decir, la sorción de yodo, sí que está relacionada de manera unívoca con la microestructura de la fibra de PLA.

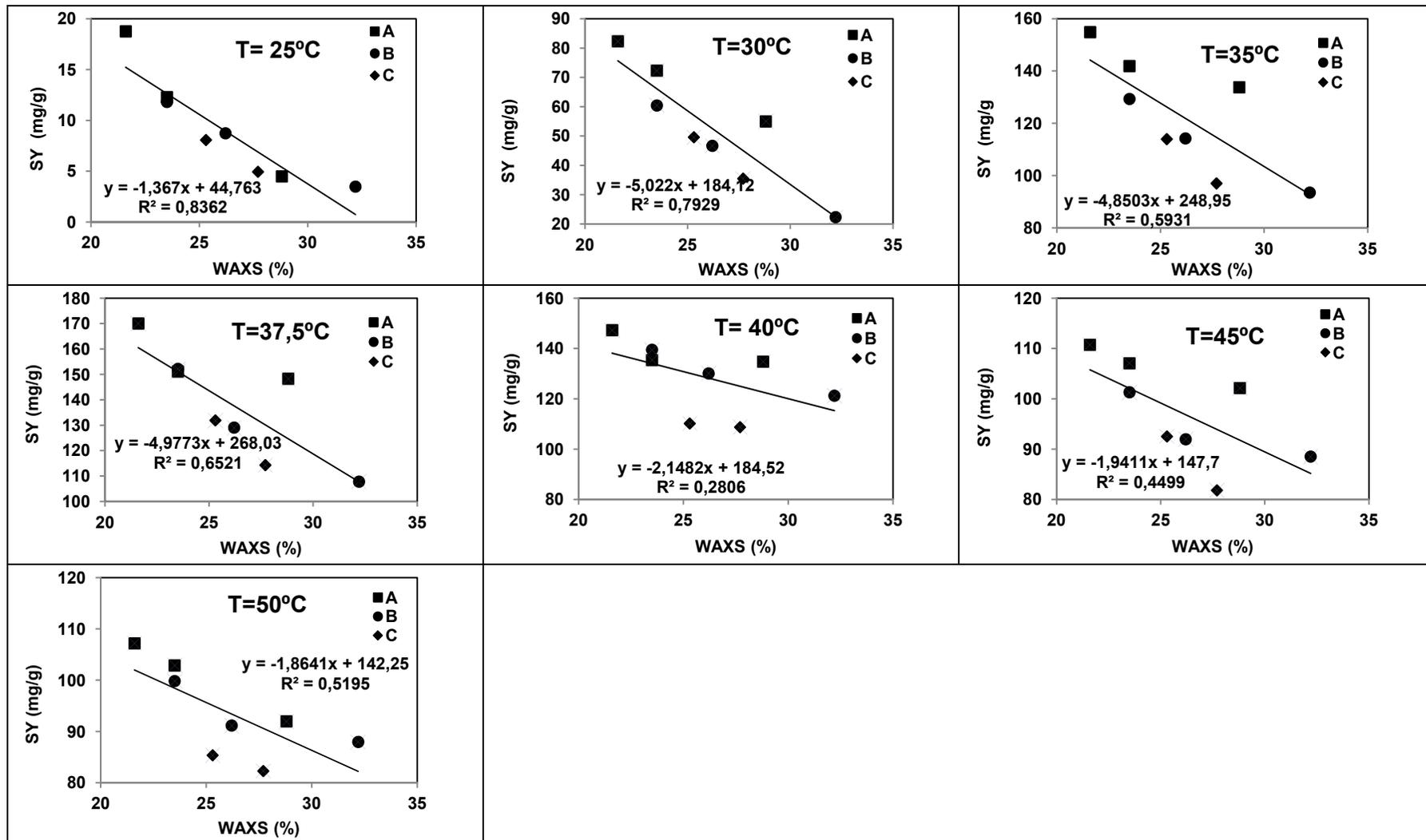


Fig. 137 Evolución de la sorción de yodo en función de la cristalinidad

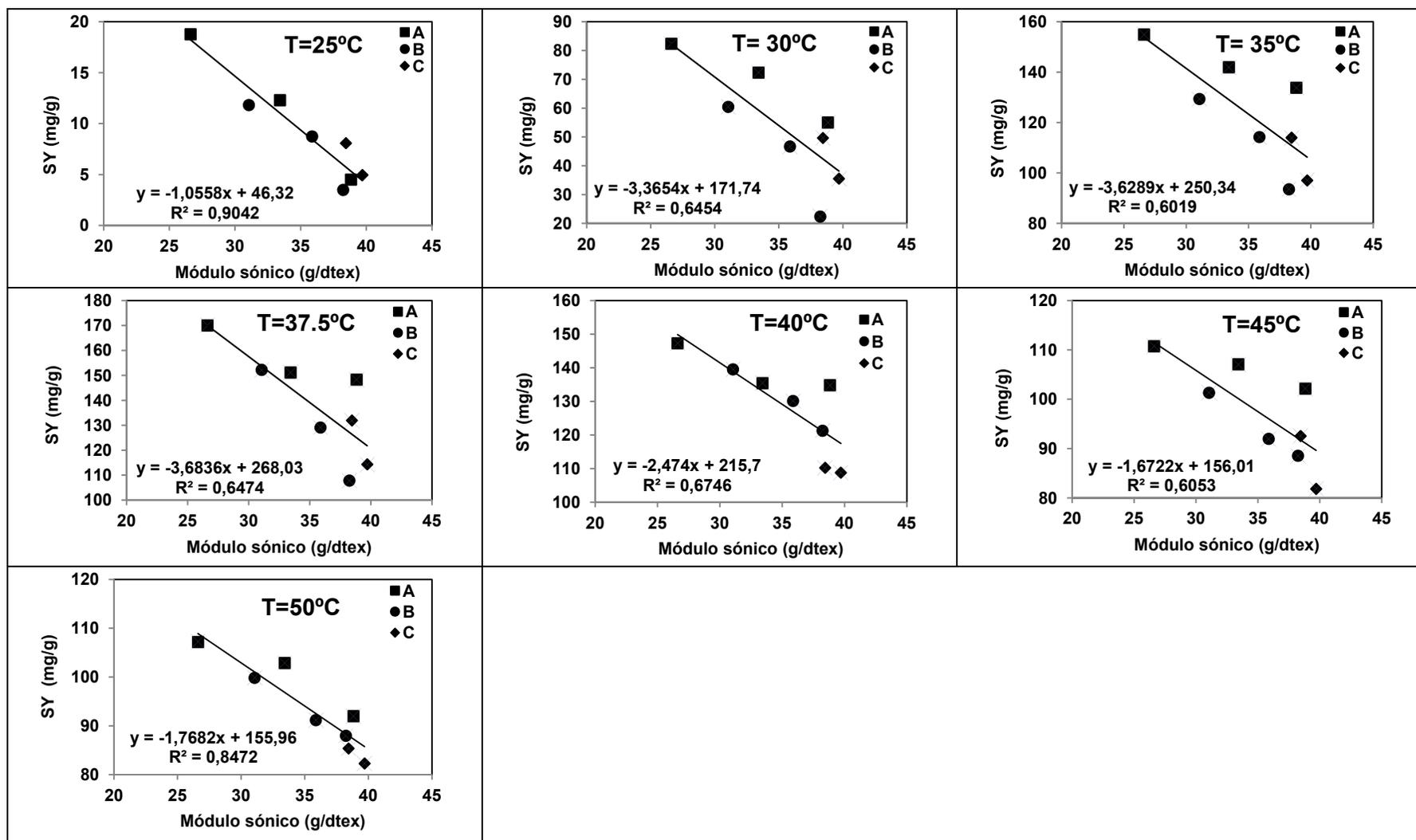


Fig. 138 Evolución de la sorción de yodo en función del módulo sónico

4.2.5 Bibliografía

- ¹ Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1985, p. 127.
- ² Solarski, S., Ferreira, M., Devauz, E., Caracterización of the termal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles Polymer. 2005;46:11187–92.
- ³ Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1980, p. 187
- ⁴ Gacén, J., Maillo, J., Olmos y Baixauli, J; Bull Scient. I.T.F., Vol. 12, nº 47, 1983, p.21.

4.3 Sustratos estabilizados

Se ha comprobado que durante el descrudado a 60°C durante 10 min¹ de los sustratos texturados para preparar la materia para la caracterización, los multifilamentos presentaban un encogimiento demasiado elevado. Para ello, la materia no se descrudó, si no que se lavo según lo especificado en el apartado 3.2.

Debido a este encogimiento y que, además, el sustrato adquiriría un tacto ligeramente rígido y esto producía dificultades en su tratamiento posterior, se consideró que para obtener una aplicación textil se requería un tratamiento de estabilizado de los multifilamentos texturados.

Por otra parte, ha parecido interesante conocer la influencia que tiene el tratamiento de estabilizado sobre los sustratos texturados, mediante análisis de regresión de cada uno de los ensayos realizados. Por ello, en este apartado, se representa mediante superficies de respuesta los diferentes comportamientos de las variables de la estabilidad dimensional, propiedades mecánicas, microestructura, y las técnicas físico-químicas.

4.3.1 Estudio de la estabilidad dimensional de los sustratos texturados

Antes de estabilizar el material se llevan a cabo estudios de estabilidad dimensional. El encogimiento es un método de caracterización de las fibras textiles que tiene como finalidad comprobar la incidencia o efectividad de un fijado térmico o hidrotérmico. Esto es debido, a que un tratamiento suficientemente intenso en temperatura y/o tiempo, debería fijar los sustratos de manera que sean dimensionalmente estables durante los tratamientos posteriores que tendrán lugar.

Uno de los métodos de control habituales en los laboratorios textiles, se basa en el estudio del encogimiento de los sustratos en tratamientos en seco y en húmedo para conocer su estabilidad dimensional, según la norma UNE-EN 13844. De esta manera, se puede conocer la respuesta de los sustratos estudiados a los tratamientos térmicos (termofijado) o hidrotérmicos (tintura). Por ello, se han determinado los encogimientos de los sustratos de polilactida texturados, obtenidos con diferentes relaciones de estirado (1,30, 1,35 y 1,40) y temperaturas de texturado (135, 140 y 145°C). Las condiciones de los ensayos se incluyen en el apartado 3.3.6.

Los resultados de los encogimientos se muestran en la Tabla 39 y en la Fig. 139. Comparación de encogimiento en húmedo y en seco de sustratos texturados de PLA

Tabla 39. Valores de los encogimientos en seco y en húmedo para los sustratos de PLA a las diferentes condiciones de texturado.

Muestras	Encogimiento %	
	Seco	Húmedo
A1	76,0	67,1
A2	72,2	58,9
A3	60,0	51,4
B1	77,3	70,7
B2	68,9	61,6
B3	49,9	49,0
C1	73,1	56,1
C2	66,5	47,4

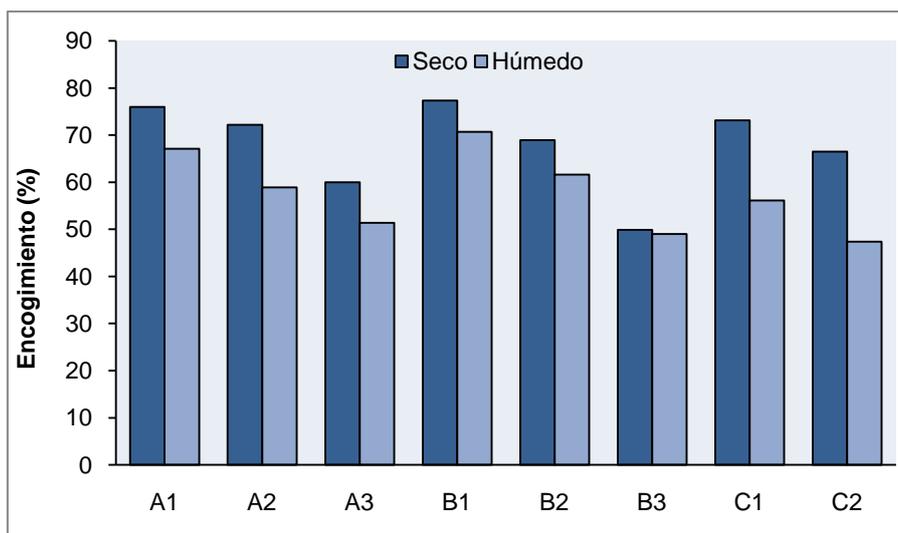


Fig. 139. Comparación de encogimiento en húmedo y en seco de sustratos texturados de PLA

Según los resultados obtenidos, los encogimientos en seco son mayores que los encogimientos en húmedo y disminuyen al aumentar la temperatura de texturado (Fig. 140). Sus valores van desde 47,4 a 70,7% de encogimiento en seco y del 49,9 al 77,3% de encogimiento en húmedo.

Estos valores hacen que estos sustratos no puedan ser utilizados directamente para la fabricación de tejidos que deban ser posteriormente teñidos y acabados, ya que presentarían unos encogimientos tan elevados durante estos tratamientos que serían

improcesables. Es por ello que ha resultado necesario realizar un estudio previo que permitiera estabilizar las dimensiones de los sustratos.

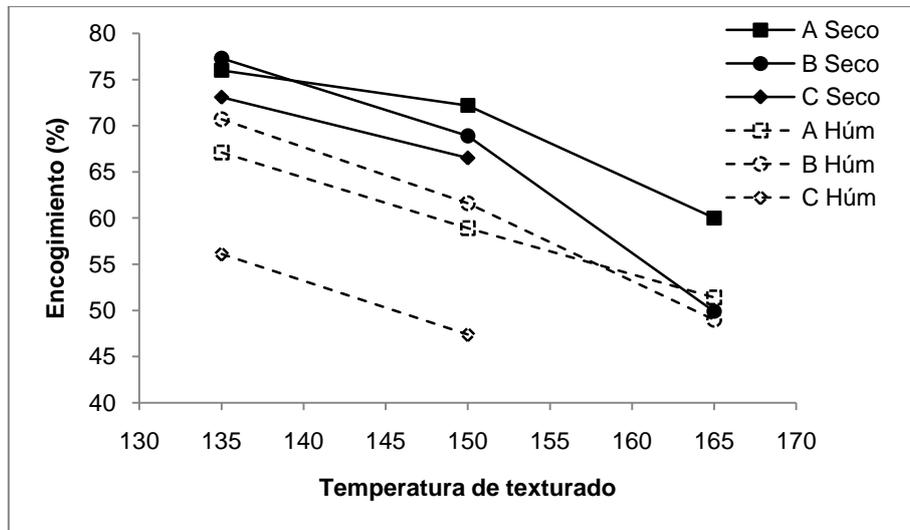


Fig. 140. Encogimiento de PLA texturado en función de la temperatura de texturado

a) Modelización de la estabilidad dimensional de sustratos texturados

De aquí en adelante, según el modelo definido, existen términos significativos que incluyen la variable categórica Q2, por lo que se puede asegurar que las respuestas serán significativamente diferentes en función del tratamiento aplicado.

donde X1 es la relación de estirado, X2 es la temperatura de texturado y Q2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado.

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 55

$$\text{Encogimientos texturados} = 68,11 - 3,59X1 - 11,15X2 - 2,66X1X2 - 3,68X2^2 - 5,23 Q2 - 3,86X1Q2 - 8,75Q2X1^2$$

$$R^2 = 97,51\%$$

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q2, obtenemos que:

Ecuación 56

$$\text{Encogimiento en seco} = 68,11 - 3,59 \cdot X1 - 11,15 \cdot X2 - 2,66 \cdot X1 \cdot X2 - 3,68 \cdot X2^2$$

Ecuación 57

$$\text{Encogimiento en húmedo} = 62,89 - 7,45 \cdot X1 - 11,15 \cdot X2 - 2,66 \cdot X1 \cdot X2 - 8,75 \cdot X1^2 - 3,68 \cdot X2^2$$

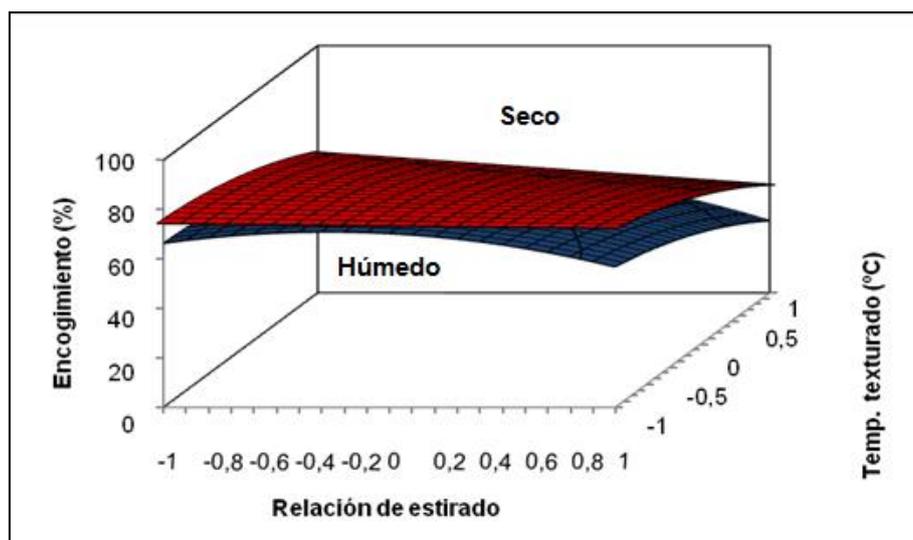


Fig. 141. Superficie de respuesta de la estabilidad dimensional de los sustratos texturados

En la superficie de respuesta (Fig. 141), se observa que la influencia de la variable categórica es significativa, que la influencia también es significativa para las mismas variables, es decir, para X_1 , X_2 , la interacción de X_1X_2 y el término cuadrático de X_2^2 , todas de signo negativo. Para los encogimientos en húmedo hay que tomar en cuenta el término cuadrático X_1^2 que también es significativo y de signo negativo.

En general para este modelo se observa que conforme aumenta la relación de estirado disminuye el encogimiento sobre todo el encogimiento en húmedo, la intersección disminuye un poco el encogimiento pero el término cuadrático X_1^2 acelera aún más esa disminución del encogimiento en húmedo. Además, cuando aumenta la temperatura de texturado disminuye el encogimiento para ambos encogimientos y, el término cuadrático de esta variable X_2 disminuye el encogimiento tanto en seco como en húmedo.

4.3.2 Proceso de estabilizado

La finalidad del estabilizado térmico es relajar las tensiones generadas en el estirado y texturado post-hilatura. En general, este tratamiento, denominado estabilización térmica, prefijado o fijado, se realiza a temperaturas que dependen del polímero y durante tiempos muy breves. Es decir, a través de un tratamiento de fijado térmico, se desea encontrar condiciones industrialmente viables para relajar las tensiones del PLA y producir un encogimiento como máximo del 10%.

Como ya se ha mencionado, en un trabajo anterior² se han optimizado las condiciones del fijado térmico de los sustratos de PLA texturado con diferentes relaciones de estirado y a diferentes temperaturas. Para ello², se puso a punto un equipo en el que

el filamento de PLA se hacía pasar por el interior de una columna de vidrio termostatzada con polietilenglicol que circulaba por el interior como líquido calefactor.



Fig. 142. Máquina prototipo de prefijado térmico.

En esta tesis, se ha mejorado la columna para evitar pérdidas de calor y se ha realizado el estudio con una columna de acero inoxidable con camisa exterior por la que circula el polietilenglicol. Para controlar la temperatura de tratamiento de fijado se utilizó un baño termostático que calentaba la columna y, por tanto, el filamento que circula por su interior (99,9°C).



Fig. 143 Máquina prototipo con columna de acero inoxidable.

La máquina de fijado incluye una máquina prototipo de hilatura neumática que permite realizar el tratamiento en condiciones de velocidad controlada. Este equipo de fijado térmico para fibras, consta de un baño termostático, columna de fijado, rodillos de control de velocidad y estirado y sistema de recogida.

Se estudiaron¹ sobre los sustratos A1 y B1, temperaturas de estabilizado desde 70 a 130°C y de 90 a 110°C para velocidades de 20 y 50 m/min (siendo esta última la máxima que se pudo conseguir con este equipo), respectivamente. A continuación, se realizaron los ensayos de encogimiento en seco y en húmedo.

Los resultados de los encogimientos de este estudio se han recogido en las Tabla 40 y Tabla 41, los resultados se representan para el sustrato B1 en la Fig. 144.

Tabla 40. Valores de los encogimientos (%) en seco de los sustratos A1 y B1 en las diferentes condiciones de estabilizado.

Velocidad (m/min)	Sustrato	Temperatura de estabilizado (°C)						
		70	75	80	90	95	100	110
20	A1	77,5	76,9	7,9	4,7			
	B1	77,7	76,4	9,2	5,2			
50	A1				73,5	35,2	4,3	4,6
	B1				77,2	20,7	4,6	5,8

Tabla 41. Valores de los encogimientos (%) en húmedo de los sustratos A1 y B1 en las diferentes condiciones de estabilizado.

Velocidad (m/min)	Sustrato	Temperatura de estabilizado (°C)						
		70	75	80	90	95	100	110
20	A1	70,2	71,0	13,4	4,1			
	B1	67,9	77,1	15,1	4,8			
50	A1				74,9	37,8	6,7	5,3
	B1				74,9	29,4	7,4	4,7

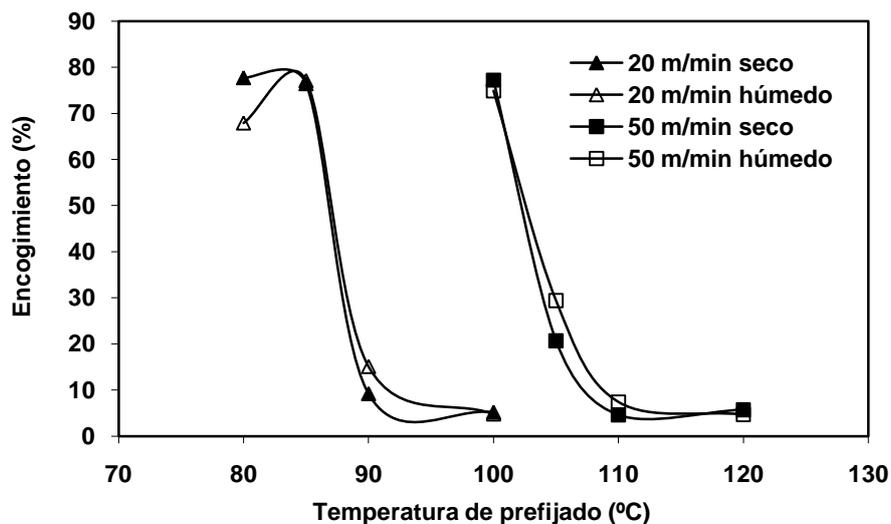


Fig. 144 Variación del encogimiento (en seco y en húmedo) a diferentes velocidades y temperaturas de tratamiento de estabilizado del sustrato B1.

Se han optimizado las condiciones de estabilizado para la columna de fijado de acero inoxidable utilizada en esta tesis, a partir de los resultados del estudio anterior. Se ha determinado las condiciones de estabilizado mediante el estudio del encogimiento del sustrato B2, tras el fijado a 50°C/min a 90, 95 y 100°C.

Se determina que en las condiciones del tratamiento de estabilizado térmico, la temperatura óptima de estabilizado es de una temperatura nominal de 100°C y a una velocidad de 50 m/min de salida, con una relación de estirado 1,07 entre los rodillos de entrada y de salida de la columna. Estas condiciones se han aplicado a todos los sustratos texturados y se han controlado todas estas variables al inicio del proceso.

4.3.3 Caracterización de la estructura y de las propiedades de los sustratos fijados

La caracterización de la estructura y propiedades de los sustratos estabilizados y su comparación con los sustratos texturados se han relacionado con las variables del texturado mediante el modelo de superficie de respuesta, donde el texturado y el fijado son variables codificadas de -1 y +1, respectivamente. La influencia de las variables de texturado sobre cada respuesta fue analizada mediante el análisis de regresión lineal ajustando el modelo empírico (apartado 3.3.12).

La discusión acerca de la influencia de la estabilización y las variables de texturado sobre el comportamiento de estabilidad dimensional, microestructura y propiedades mecánicas y termomecánicas se han basado en la superficie de respuesta dada por

los modelos empíricos todos ellos significativos al 0,1%, donde solamente se incluyen efectos significativos.

4.3.3.1 Estabilidad dimensional en seco y en húmedo

De los sustratos estabilizados térmicamente se han determinado los encogimientos en seco y en húmedo, ya que la estabilidad dimensional es el parámetro que se está optimizando. A continuación se ha estudiado la curva carga/alargamiento para conocer la variación de las propiedades mecánicas en el proceso y, finalmente, se han estudiado los parámetros globales de la estructura fina (cristalinidad y orientación).

En la Tabla 42 se recogen los resultados correspondientes a los encogimientos en seco y en húmedo de los sustratos estabilizados térmicamente.

Tabla 42. Valores de los encogimientos en seco y húmedo para los sustratos de PLA en las diferentes condiciones de estabilizado térmico.

<i>Muestra</i>	<i>Encogimiento (%)</i>			
	<i>Seco</i>	<i>CV (%)</i>	<i>Húmedo</i>	<i>CV (%)</i>
A1	7,5	8,8	10,2	4,3
A2	7,0	0,0	8,9	1,3
A3	8,8	6,2	16,0	8,9
B1	6,6	3,6	12,4	3,5
B2	8,1	3,9	12,0	1,7
B3	8,8	2,3	12,9	0,0
C1	12,8	3,3	21,6	37,0
C2	10,5	0,0	15,5	5,1

Se observa en la Fig. 145, que para los sustratos con un tratamiento en seco tienen lugar encogimientos entre 6,6 y 12,8, y para los sustratos con un tratamiento en húmedo los encogimientos son más elevados, es decir, de entre 8,9 y 16,0% a excepción del sustrato C1 que se encuentra con un encogimiento de 21,6%. Es decir, se han conseguido encogimientos muy importantes que se encuentran por debajo o alrededor del 10% en el encogimiento en seco y ligeramente por encima del 10% en los encogimientos en húmedo.

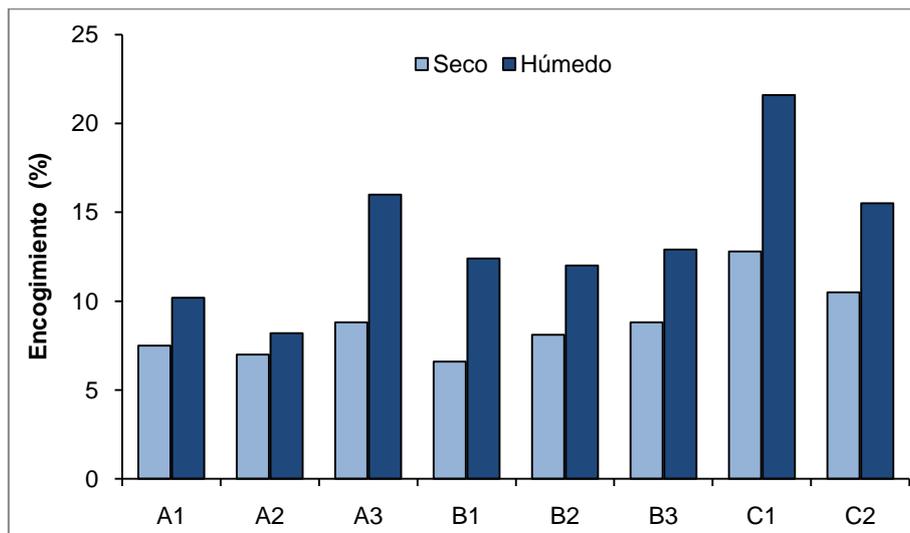


Fig. 145 Comparación de encogimiento en húmedo y en seco de sustratos estabilizados térmicamente de PLA

El tratamiento de estabilizado térmico dado a los hilos texturados es positivo en el sentido de que la contracción de hilo, tanto húmeda como seca, se ha reducido considerablemente con el tratamiento de estabilizado, con lo que se espera que sea fácilmente manipulable durante los tratamientos de acabado en seco (termofijado, por ejemplo) y de acabado en húmedo (tintura, por ejemplo).

a) Modelización de la estabilidad dimensional de los sustratos estabilizados

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente para los sustratos estabilizados:

Ecuación 57

$$\text{Encogimiento de estabilizados} = 7,82 + 2,38 X_1 + 1,98 X_1^2 + 2,99 Q_2 - 3,26 X_1 X_2 Q_2 + 2,44 Q_2 X_2^2$$

$$R^2 = 94,37\%$$

donde X_1 es la relación de estirado, X_2 es la temperatura de texturado y Q_2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q_2 , obtenemos que:

Ecuación 58 y 59

$$\text{Encogimientos en seco} = 7,82 + 2,38 \cdot X_1 + 1,98 \cdot X_1^2$$

$$\text{Encogimiento en húmedo} = 10,82 + 2,38 \cdot X_1 + 1,98 \cdot X_1^2 - 3,26 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,44 \cdot X_2^2$$

En la superficie de respuesta para los sustratos estabilizados (Fig. 146), se observa que los encogimientos en seco son menores que los encogimientos en húmedo y que

conforme aumenta la relación de estirado o la temperatura de texturado aumenta el encogimiento, aunque la mayor influencia en el aumento del encogimiento lo tiene la relación de estirado en los niveles más elevados para el encogimiento, además en el encogimiento en húmedo el término cuadrático de X1 de signo positivo acelera el encogimiento pero este se ve afectado por una desaceleración por la interacción X1X2 que es de signo negativo.

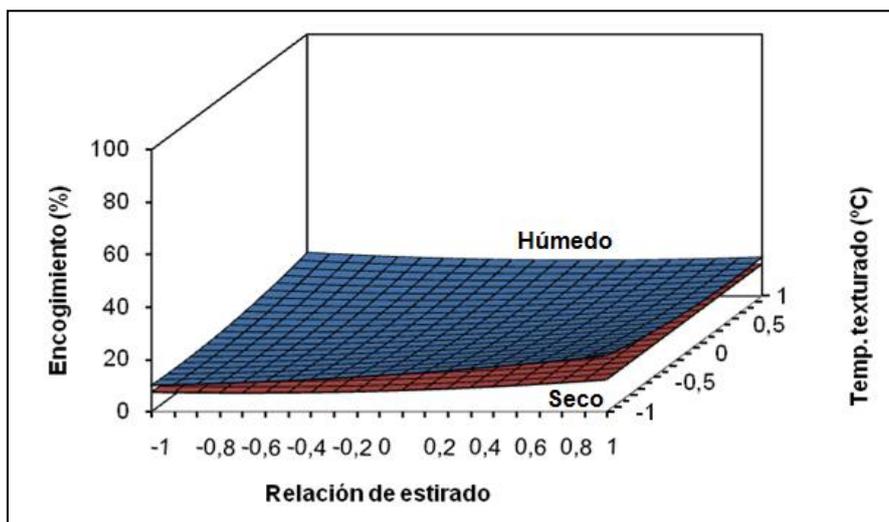


Fig. 146. Superficie de respuesta de la estabilidad dimensional de los sustratos estabilizados.

En la Fig 147 se representan los modelos de ambos sustratos objeto de estudio con sus respectivos encogimientos tanto en seco como en húmedo. En donde se muestra como el tratamiento de estabilizado ha ayudado a disminuir notablemente los encogimientos iniciales de los sustratos solamente texturados.

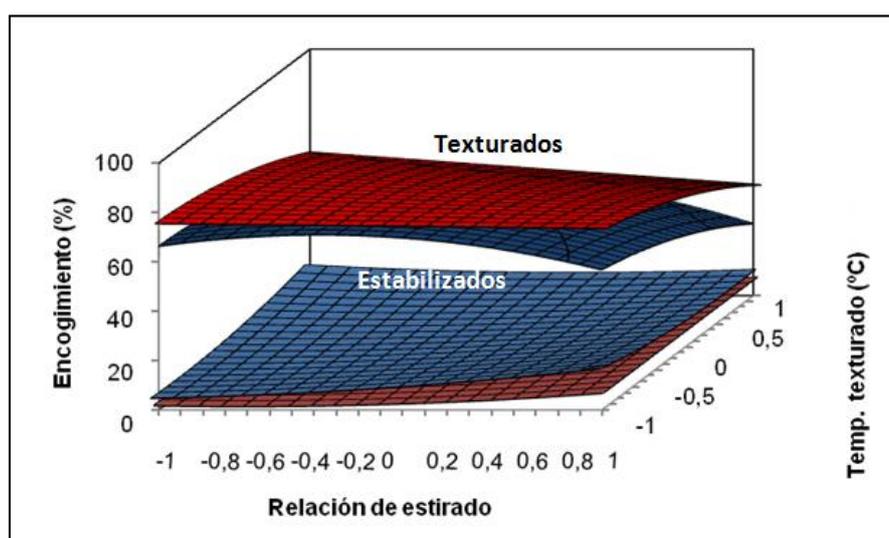


Fig. 147. Superficie de respuesta comparativa entre encogimientos de sustratos texturados y los posteriormente estabilizados.

En el comparativo global se puede apreciar claramente que los sustratos texturados tienen encogimientos muy elevados, tanto en seco como en húmedo, el tratamiento de estabilizado a contribuido notablemente a disminuir esos encogimientos de los sustratos solamente texturados.

4.3.3.2 Curva carga/alargamiento

Los resultados de las curvas carga/alargamiento obtenidas mediante dinamometría según las especificaciones de la norma UNE-EN ISO 2062:2010, se recogen en la Tabla 43.

Tabla 43. Resultados de curva carga alargamiento del PLA estabilizado.

Sustrato	Módulo (0-2,5%) cN/tex	Tenacidad cN/tex	Alargamiento (%)	Título (tex)
A1	378	16,72	43,7	22,2
A2	361	15,8	41,3	22,7
A3	386	21,3	47,8	21,6
B1	373	18,0	42,0	21,6
B2	370	19,3	42,5	21,8
B3	380	19,3	41,1	21,5
C1	381	16,7	37,7	21,0
C2	386	16,9	34,9	21,0

En las Fig. 147 a 149 se muestra comparativamente el comportamiento a la tracción de los hilos texturados y de los fijados. La Fig. 150 presenta las curvas carga/alargamiento de los sustratos texturados y de los fijados.

Comparando los multifilamentos estabilizados con los texturados previos, el módulo aumenta considerablemente para todos los sustratos ensayados, mientras que la tenacidad disminuye ligeramente, la elongación al aumenta considerablemente debido al propio tratamiento. Como consecuencia de ello, disminuye el trabajo de rotura.

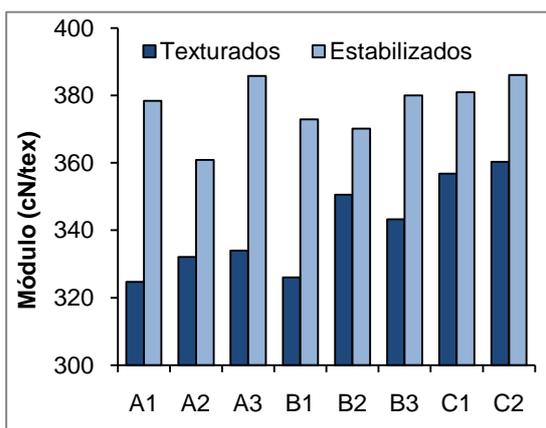


Fig. 148. Módulos de sustratos texturados y estabilizados

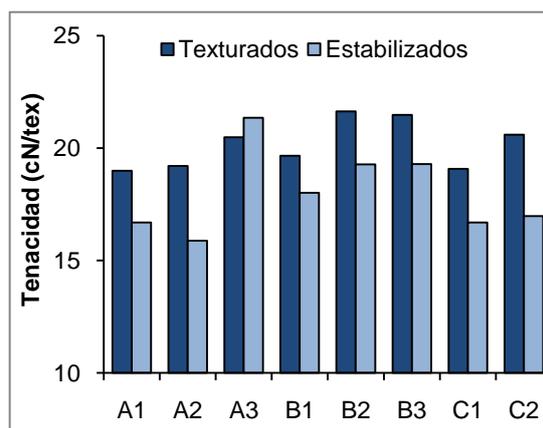


Fig. 149. Tenacidad de sustratos texturados y estabilizados

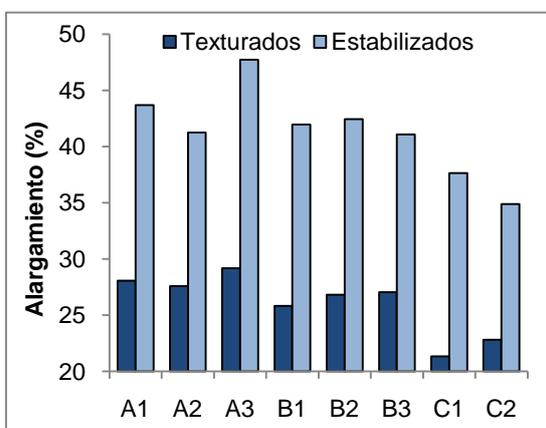


Fig. 150. Alargamiento de sustratos texturados y estabilizados

a) Modelización de la influencia del tratamiento de estabilizado sobre las propiedades mecánicas de los sustratos texturados

En las Fig. 151 a Fig. 153 se muestra mediante gráficos de superficie de respuesta el efecto de las variables de estabilización y el texturado sobre las propiedades de mecánicas (modulo, tenacidad y alargamiento) de los multifilamentos de polilactida, con sus respectivas ecuaciones donde X1 es la relación de estirado, X2 es la temperatura de texturado y Q2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado, es decir, sustratos texturados o estabilizados.

En la Fig. 151 la estabilización claramente incrementa el modulo gracias al incremento en la cristalinidad y la orientación inducido por la estabilización del proceso. El incremento en el módulo inicial es especialmente relevante por la baja orientación de los filamentos texturados.

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 60

$$\text{Módulo inicial (cN/tex)} = 342,10 + 8,83 \cdot X_1 + 35,9 \cdot Q_2$$

$$R^2 = 84,55\%$$

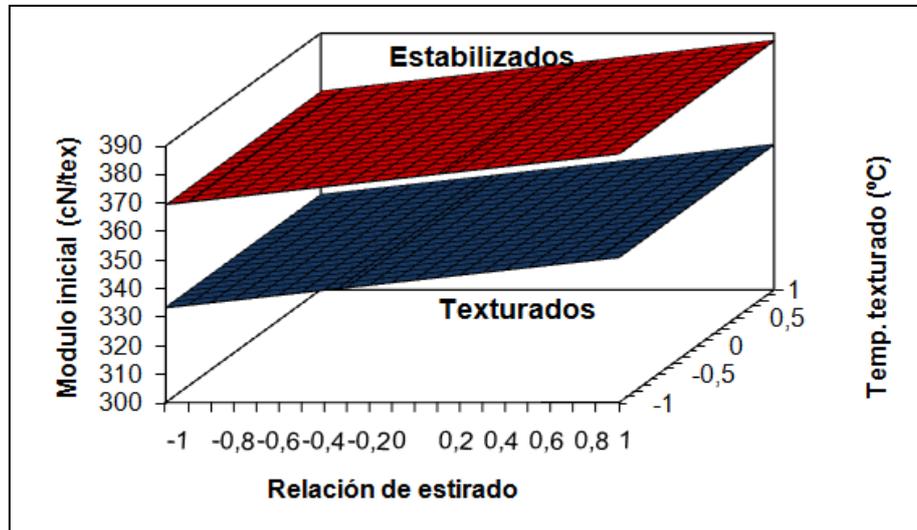


Fig. 151. Efecto de los sustratos texturados y estabilizados sobre el módulo inicial.

En el modelo obtenido se observa que es significativa la variable categórica Q2, con lo que la diferencia producida por el estabilizado en el módulo inicial es significativa.

En cuanto a las otras variables sólo resulta significativa la relación de estirado (X1) y de signo positivo. Es decir, el módulo inicial crece al hacerlo la relación de estirado.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q2, obtenemos que:

Ecuación 61 y 62

$$\text{Módulo inicial texturados (cN/tex)} = 342,10 + 8,82 \cdot X_1$$

$$\text{Módulo inicial estabilizados (cN/tex)} = 378,00 + 8,82 \cdot X_1$$

La variable categórica sólo ha resultado significativa en el término independiente, por lo que el tratamiento de estabilización sólo influye en un cambio en el origen (es mayor para los sustratos estabilizados) pero no produce cambios en la pendiente.

La tenacidad se muestra en la Fig. 152, donde la mayor influencia la tiene el efecto de la relación de estirado (X2) que es de signo positivo y que se mantiene después de la estabilización, siendo los valores óptimos los mostrados por los

El efecto positivo de la relación de estirado se mantiene después de la estabilización, siendo los valores más óptimos de tenacidad aquellos mostrados por los filamentos con valores más bajos en la relación de estirado.

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 63

$$\text{Tenacidad (cN/tex)} = 20,30 + 1,18 \cdot X_2 - 2,14 \cdot Q_2$$

$$R^2 = 64,32\%$$

El coeficiente de determinación R^2 es pequeño, el nivel de significación (P-value) es de 0,001, por lo tanto, es un modelo significativo, pero no es tan ajustado como los otros modelos.

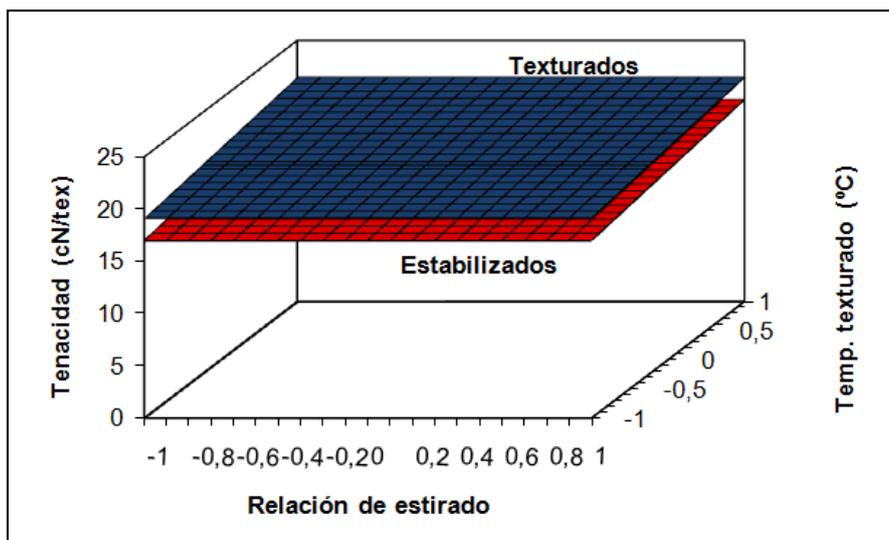


Fig. 152 Efecto de los sustratos texturados y estabilizados sobre la tenacidad.

En el modelo obtenido se observa que es significativa la variable categórica Q_2 , con lo que la diferencia producida por el estabilizado en la tenacidad es significativa.

En cuanto a las otras variables sólo resulta significativa la temperatura de texturación (X_2) y de signo positivo. Es decir, la tenacidad aumenta al hacerle la temperatura de texturación.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q_2 , obtenemos que:

Ecuación 64 y 65

Tenacidad texturados (cN/tex) = 20,30 + 1,18 · X_2

Tenacidad estabilizados (cN/tex) = 18,16 + 1,18 · X_2

La variable categórica sólo ha resultado significativa en el término independiente, por lo que el tratamiento de estabilización sólo influye en un cambio en el origen (es mayor para los sustratos estabilizados) pero no produce cambios en la pendiente.

El tratamiento de estabilización hace que la tenacidad disminuya, probablemente debido a la poca resistencia a la hidrólisis del PLA que podrían estar asociados a la baja degradación por la resistencia al calor.

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 66

$$\text{Alargamiento (\%)} = 25,66 - 3,44 \cdot X_1 + 15,29 \cdot Q_2$$

$$R^2 = 96,34\%$$

En el modelo obtenido (Fig. 153), se observa que es significativa la variable categórica Q2, con lo que la diferencia producida por el estabilizado en el alargamiento es significativa.

En cuanto a las otras variables sólo resulta significativa la relación de estirado (X1) y de signo negativo. Es decir, el alargamiento a la rotura disminuye al aumentar la relación de estirado.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q2, obtenemos que:

Ecuación 67 y 68

$$\text{Alargamiento texturados (\%)} = 25,66 - 3,44 \cdot X_1$$

$$\text{Alargamiento estabilizados (\%)} = 40,94 - 3,44 \cdot X_1$$

El alargamiento es claramente dependiente de la relación de estirado: cuanto mayor sea la orientación menor es, el alargamiento a la rotura.

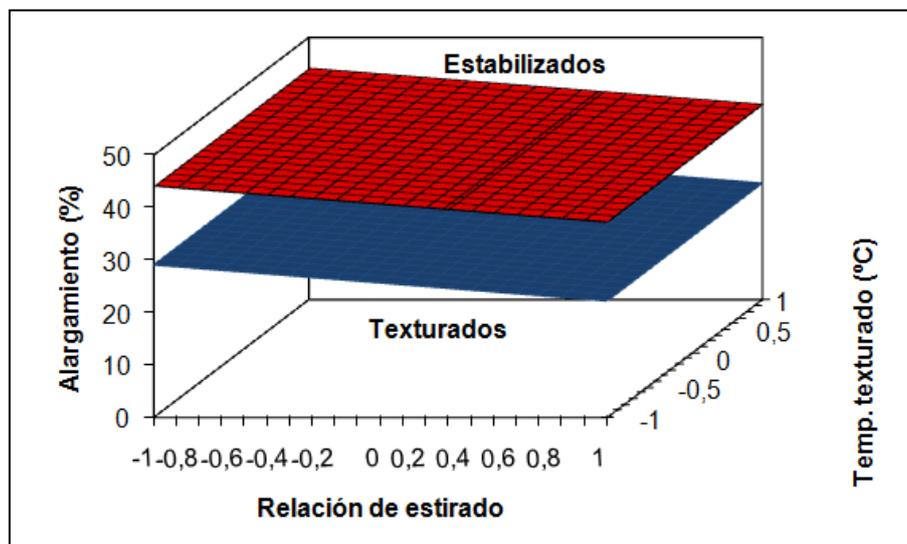


Fig. 153. Efecto de los sustratos texturados y estabilizados sobre el alargamiento.

4.3.4 Caracterización de la estructura fina

4.3.4.1 Orientación. Módulo sónico

Se ha determinado el módulo sónico de los sustratos estabilizados y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 44.

Tabla 44 Módulo sónico de los sustratos estabilizados

Sustrato	Relación de estirado	Temperatura de texturado (°C)	c (km/s)	σ_c	E (cN/tex)
A1	1,30	135	2,28	$\pm 2,7$	520
A2	1,30	150	2,36	$\pm 1,5$	555
A3	1,30	165	2,27	$\pm 0,0$	514
B1	1,35	135	2,34	$\pm 0,0$	546
B2	1,35	150	2,45	$\pm 1,6$	598
B3	1,35	165	2,31	$\pm 2,6$	529
C1	1,40	135	2,39	$\pm 3,4$	568
C2	1,40	150	2,36	$\pm 1,5$	555

El sustrato de mayor orientación es el sustrato B2 con 598 cN/tex.

En general, cuanto mayor es la relación de estirado previa, mayor es la orientación de los sustratos estabilizados, excepto para el sustrato con una temperatura de texturado inicial de 150°C con una relación de estirado de 1,4 que presenta un modulo sónico menor que el del sustrato texturado a 135°C con la misma relación de estirado (Fig. 154).

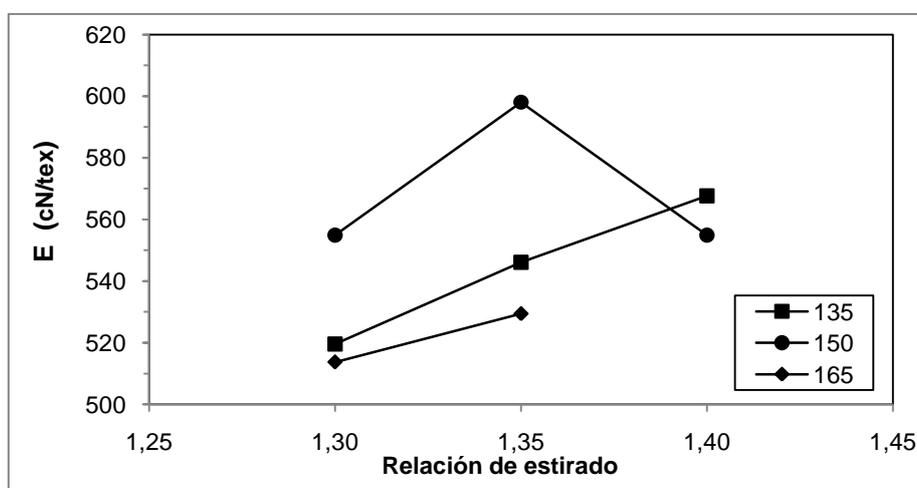


Fig. 154. Módulo sónico del sustrato en función de la relación de estirado

No se observa ninguna relación entre la temperatura de texturado previa y el encogimiento tras el estabilizado térmico.

Comparando la orientación (módulo sónico) de los sustratos texturados y de los posteriormente estabilizados (Fig. 155), se observa que los sustratos estabilizados han incrementado notablemente su orientación frente a los hilos texturados.

En el tratamiento de estabilizado tiene lugar un encogimiento debido a la temperatura de aplicación que relaja las cadenas macromoleculares que se encuentran en una conformación no estable. Aunque normalmente, el tratamiento se hace con poca tensión (R.E.=1,07). En realidad, como tiene lugar un encogimiento debido al tratamiento térmico, el hecho de querer mantener prácticamente la misma longitud final que la inicial, implica que se está aplicando una orientación al filamento y que esta orientación, según se extrae de las figuras, es mayor cuando más alta es la temperatura de tratamiento.

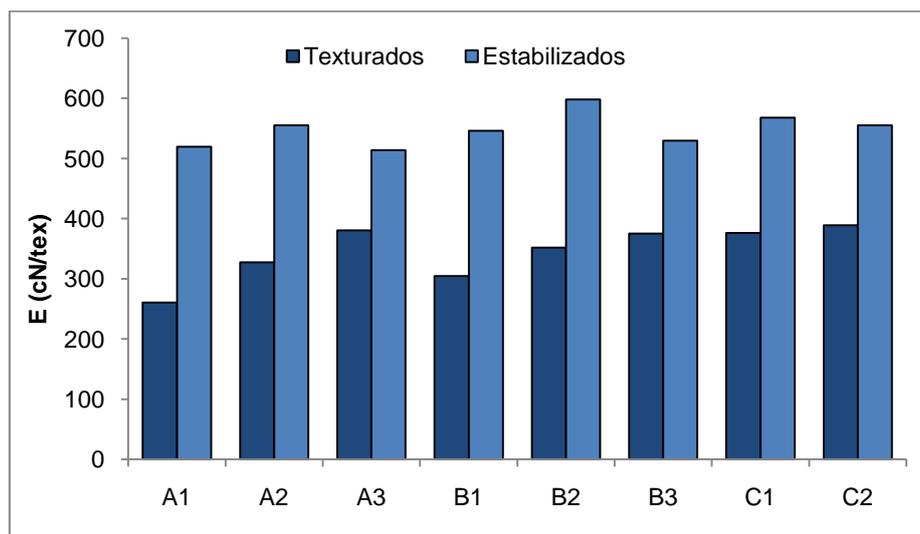


Fig. 155. Sustratos texturados y fijados en función del módulo sónico

a) Modelización de la influencia del tratamiento de estabilizado sobre la velocidad del sonido de los sustratos texturados

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 69

$$\text{Velocidad del sonido (km/s)} = 1,88 + 0,09 \cdot X_1 + 0,10 \cdot X_2 - 0,06 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,56 \cdot Q_2 - 0,09 \cdot X_1 \cdot Q_2 - 0,14 \cdot X_2 \cdot Q_2 - 0,06 \cdot Q_2 \cdot X_1^2 - 0,10 \cdot Q_2 \cdot X_2^2$$

$$R^2 = 99,42\%$$

donde X1 es la relación de estirado, X2 es la temperatura de texturado y Q2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado.

Según el modelo definido, existen términos significativos que incluyen la variable categórica Q2, por lo que se puede asegurar que la respuesta de la velocidad del sonido será significativamente diferente en función del tratamiento aplicado.

Del modelo obtenido han resultado significativos los efectos simples X1 y X2 con signo positivo, la interacción X1X2 también es significativa pero de signo negativo. Con ello se puede afirmar que cuando aumenta la relación de estirado o la temperatura de texturado aumenta la velocidad del sonido (orientación), aunque la interacción de signo negativo hace que ese aumento sea menor para valores altos de una u otra variable. Así mismo ha resultado significativa la variable categórica Q2 que es de signo positivo, sus interacciones con X1 y X2, también las interacciones con los términos cuadráticos X1² y X2² son significativas y todas estas son de signo negativo.

Al separar el modelo obtenido, en los modelos individuales para cada tratamiento según los valores de Q2, se obtienen los siguientes modelos individuales:

Ecuación 70 y 71

Velocidad del sonido texturados= $1,88 - 0,08 \cdot X_1 + 0,11 \cdot X_2 - 0,06 \cdot X_1 \cdot X_2$

Velocidad del sonido estabilizados= $2,43 - 0,13 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 - 0,06 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,6 \cdot X_1^2 - 0,10 \cdot X_2^2$

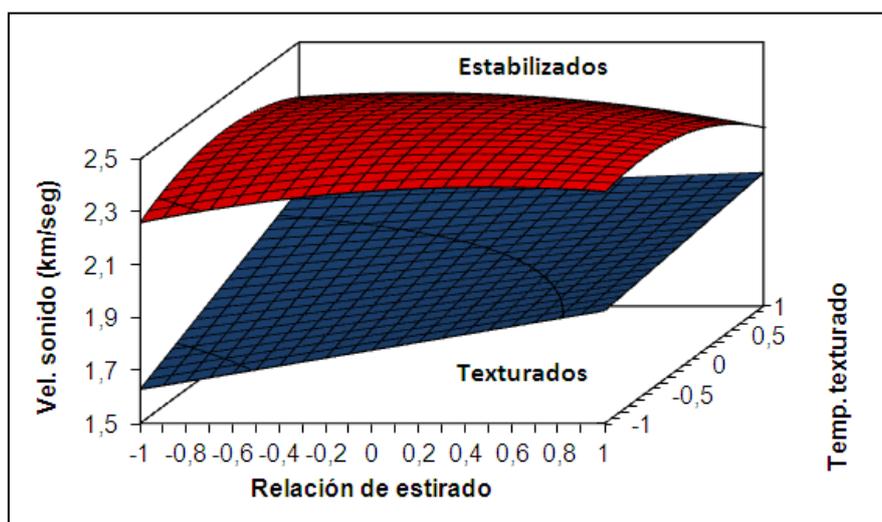


Fig. 156. Influencia del tratamiento de estabilizado sobre la velocidad del sonido de los sustratos texturados

En los modelos se observa que la influencia de los efectos simples y la interacción es muy similar en ambos sustratos. La diferencia radica en el origen, más elevado para los sustratos estabilizados, y en los términos cuadráticos que han resultado

significativos en el estabilizado, ambos con signo negativo. En la relación de estirado coinciden los signos de término lineal y cuadrático con lo que este último revela una aceleración en la disminución de la velocidad del sonido para valores elevados de la variable. En la temperatura de texturado los signos son contrarios, con lo que el término cuadrático indica que hay una desaceleración en el aumento de la velocidad del sonido para valores elevados de esta variable.

4.3.4.2 Cristalinidad

4.3.4.2.1 Calorimetría diferencial de barrido

Debido a la complejidad del cálculo de cada una de las transiciones de la polilactida, se ha seguido la metodología desarrollada por Cayuela et al.³ Mediante esta metodología se comparan, por diferencia respecto a un mismo sustrato original o patrón, las temperaturas y entalpías de fusión (ΔH_m) de los distintos sustratos.

Para realizar los cálculos se toma uno de los termogramas como patrón (Fig. 157). Para el presente estudio se usa el termograma del sustrato "A1", que se analiza minuciosamente de manera individual. A continuación, se resta a cada uno de los termogramas de estudio este patrón. Mediante esta operación se elimina la dificultad de determinar correctamente el área de las endotermas con salto en la capacidad calorífica, debido a la dificultad y error cometido en la interpolación de la línea de base⁴. En la Fig. 158 se ha recogido el aspecto del termograma del sustrato A2 al que se le ha sustraído el patrón. Se observa que no existe ninguna dificultad en dibujar una línea recta como línea de base, con lo que los errores de cálculo se minimizan. Una vez trazada la línea de base, se determina el área comprendida entre esta y la curva resultante de la sustracción (ΔH_s) y así se puede determinar muy fácilmente la entalpía asociada a la diferencia entre el sustrato analizado (A2) y el patrón (0,156 J/g en el ejemplo de la Fig. 158).

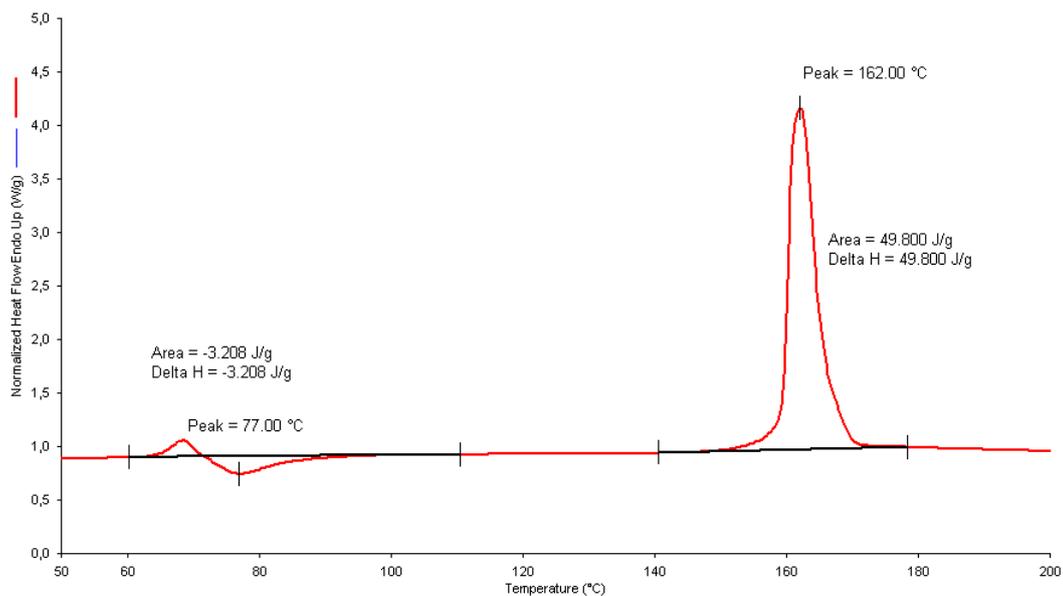


Fig. 157. Análisis del termograma patrón

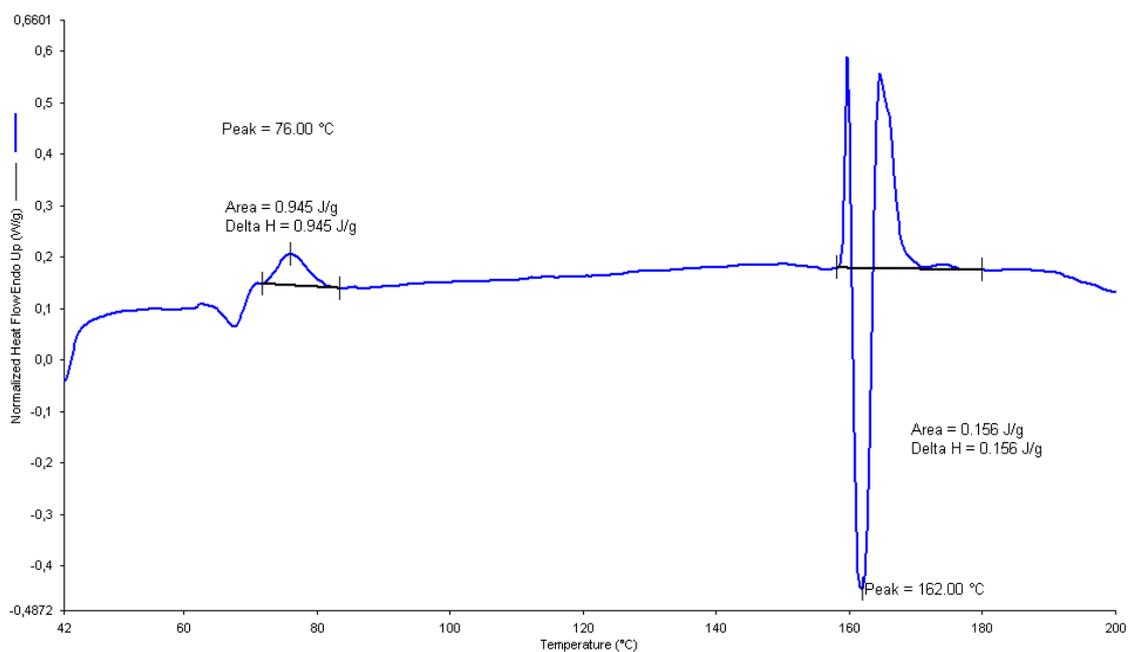


Fig. 158. Cromatograma de la sustracción

Finalmente, para calcular la entalpia de fusión del sustrato objeto de estudio se suma esta entalpia de “sustracción” a la entalpia de fusión del termograma patrón (49,8 J/g, Fig. 157), quedando:

Ecuación 72

$$\Delta H_m = \Delta H_s + \Delta H_{mA1}$$

donde:

ΔH_m = Entalpia de fusión

ΔH_s = Entalpia de sustracción

ΔH_{MA1} = Entalpia de fusión del sustrato patrón A1

En la Tabla 45 se ha recogido el valor de la entalpia total y de la cristalinidad calculada a partir de ella, de cada uno de los sustratos objeto de estudio.

Tabla 45. Entalpia total del proceso y cristalinidad de los diferentes sustratos estabilizados térmicamente.

Sustratos	ΔH_T (J/g)	Cristalinidad (%)
A1	47,0	49,8
A2	48,2	51,4
A3	47,8	51,1
B1	49,2	52,6
B2	49,3	52,7
B3	48,3	51,7
C1	45,3	48,4
C2	47,5	50,7

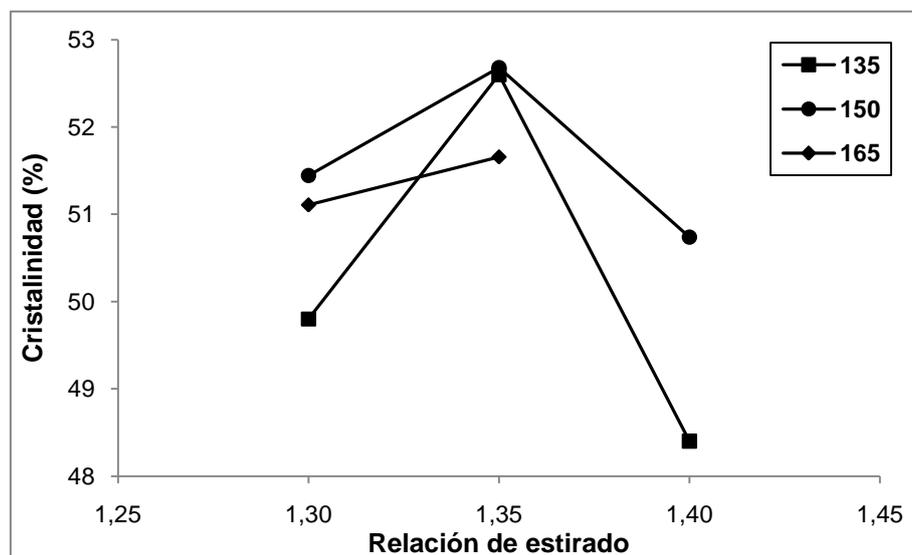


Fig. 159. Cristalinidad del sustrato en función de la relación de estirado.

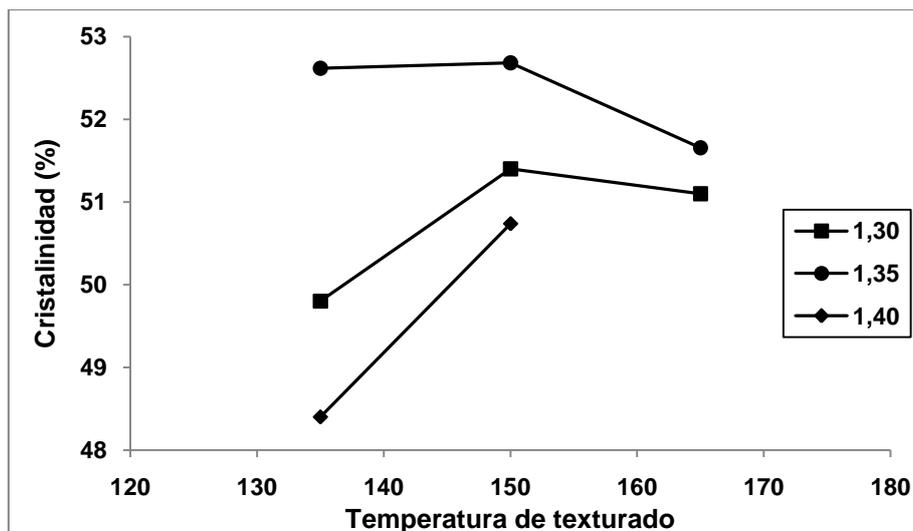


Fig. 160 Crystallinity del sustrato en función de la temperatura de texturado

Por otra parte, en la Fig. 161 se ha representado la cristalinidad tanto de los sustratos texturados como de los prefijados. En ella se observa que la cristalinidad porcentual promedio de los sustratos texturados es de 28,6%, mientras que la de los sustratos estabilizados es de 51,1%, ello significa que con el tratamiento de estabilizado térmico aplicado se crea una estructura mucho más cristalina.

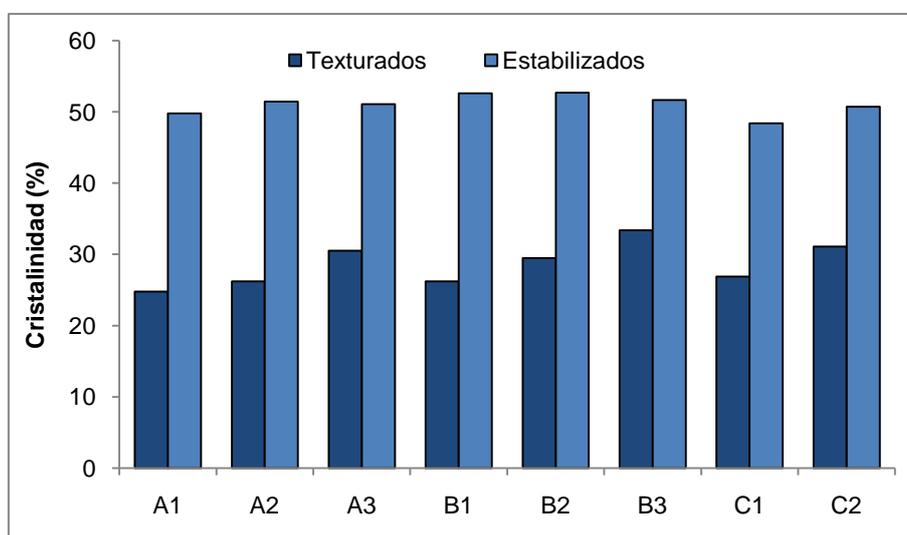


Fig. 161 Representación de sustratos texturados y estabilizados térmicamente en función de la cristalinidad.

a) **Modelización de la influencia del tratamiento de estabilizado sobre la cristalinidad de los sustratos texturados**

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 73

$$\text{Cristalinidad (\%)} = 29,22 + 1,85 \cdot X_1 + 3,41 \cdot X_2 + 23,11 \cdot Q_2 - 2,37 \cdot X_1 \cdot Q_2 - 3,07 \cdot X_2 \cdot Q_2 - 2,09 \cdot Q_2 \cdot X_1^2 \quad R^2 = 99,62\%$$

donde X_1 es la relación de estirado, X_2 es la temperatura de texturado y Q_2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado.

Según el modelo definido, existen términos significativos que incluyen la variable categórica Q_2 , por lo que se puede asegurar que la respuesta de la cristalinidad será significativamente diferente en función del tratamiento aplicado.

En función del valor de la variable categórica Q_2 , se obtienen los siguientes modelos individuales para cada tratamiento:

Ecuación 74 y 75

$$\text{Cristalinidad texturados (\%)} = 29,22 + 1,85 \cdot X_1 + 3,41 \cdot X_2$$

$$\text{Cristalinidad estabilizados (\%)} = 52,33 - 0,52 \cdot X_1 + 0,34 \cdot X_2 - 2,09 \cdot X_1^2$$

Los coeficientes de los factores de control son de signo positivo, es decir, que cuando aumenta la temperatura de texturado o la relación de estirado, aumenta la cristalinidad en el caso de los sustratos texturados.

En los sustratos estabilizados, en cambio, el coeficiente de la relación de estirado es negativo y también es significativo el término cuadrático con signo negativo. En este caso, se produce una disminución de la cristalinidad con el aumento de la relación de estirado que es más pronunciado para valores elevados de la variable.

En la superficie de respuesta se observa que la estabilización aumenta la cristalinidad de los sustratos texturados, indistintamente de la cristalinidad inicial de los multifilamentos texturados, los cuales aumentan con la intensidad del tratamiento. Después del tratamiento de estabilizado todos los filamentos llegan hasta cristalinidades alrededor del 50%. La estabilización podría tener dispuestas grandes diferencias encontradas en los sustratos texturados.

En los modelos individuales todos los coeficientes son significativos, en ellos se observa que las variables de X_1 y X_2 son de signo positivo para los sustratos texturados, es decir, que con forme aumentan las variables del procesado aumenta la cristalinidad. En el caso de los sustratos estabilizados se observa que el coeficiente inicial es mayor que el observado en los sustratos texturados. El coeficiente X_1 es de signo negativo, el coeficiente X_2 de signo positivo y el término cuadrático es de signo negativo, es decir, que la mayor influencia la tienen los sustratos estabilizados y que al

aumentar la relación de estirado hay una pequeña disminución de la cristalinidad conforme aumenta la relación de estirado. Además de que esta disminución se pronuncia más con el término cuadrático de signo negativo que tiene mayor influencia, en cuanto a la temperatura de texturado (X_2), se observa que cuando aumenta X_2 también aumenta la cristalinidad.

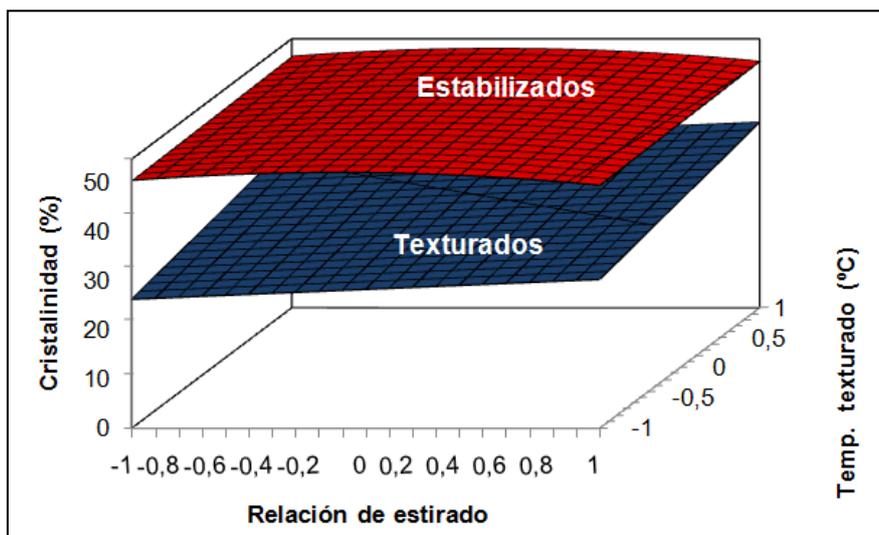


Fig. 162. Influencia del tratamiento de estabilizado sobre la cristalinidad de los sustratos texturados

4.3.5 Técnicas físico-químicas de caracterización

4.3.5.1 Solubilidad diferencial

Los resultados de solubilidad diferencial en la mezcla Ph/2POH 50/50 de los sustratos estabilizados térmicamente en función de la temperatura del ensayo, se han recogido en la Tabla 46 y se representa en las Fig. 163 a Fig. 166.

Tabla 46. Solubilidad diferencial (%) de los sustratos estabilizados térmicamente en la mezcla disolvente/no disolvente 50Ph/502POH

Sustratos	SD (%)		
	30°C	35°C	40°C
A1	18,8	21,5	40,5
A2	17,2	21,8	39,5
A3	17,5	20,9	37,4
B1	19,0	19,3	33,6
B2	20,7	19,7	34,5
B3	18,6	20,5	35,1
C1	20,5	23,6	40,4
C2	19,7	21,2	37,1

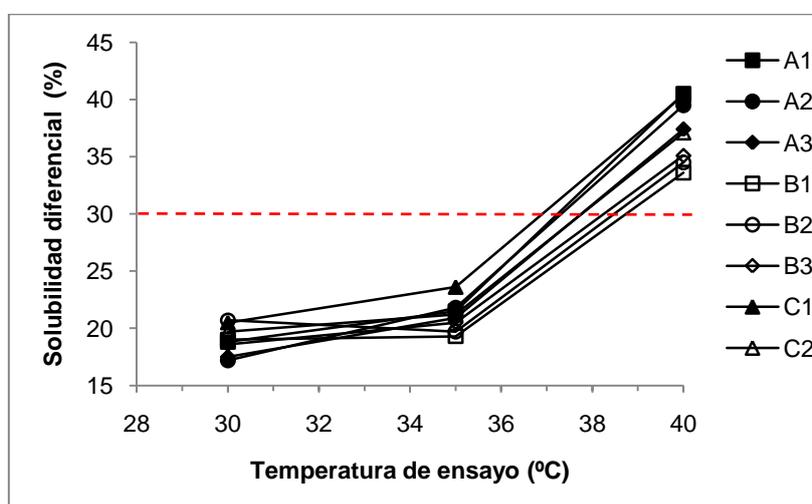


Fig. 163. Solubilidad diferencial de sustratos estabilizados térmicamente.

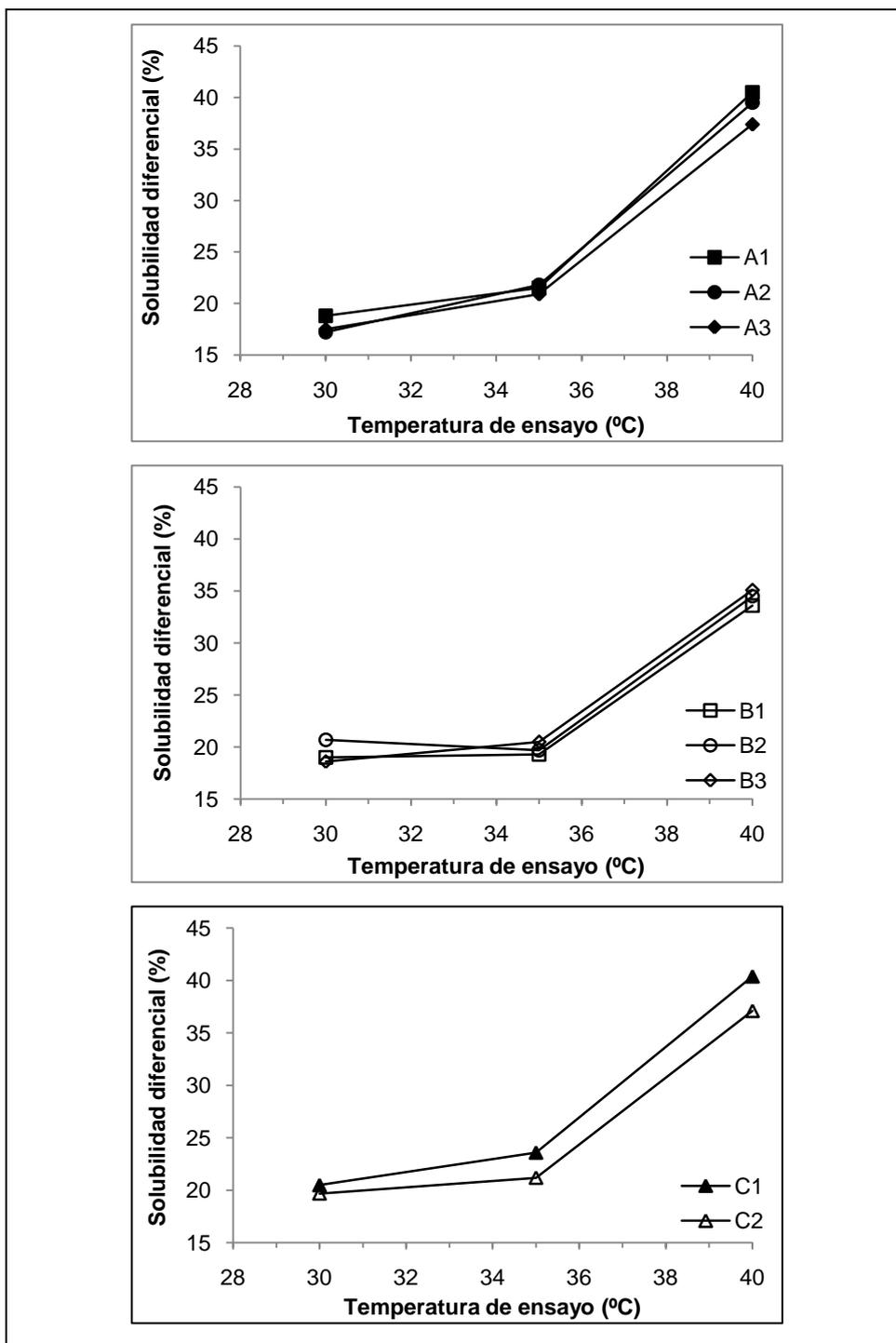


Fig. 164 Solubilidad diferencial de las muestras en función de la relación estirado.

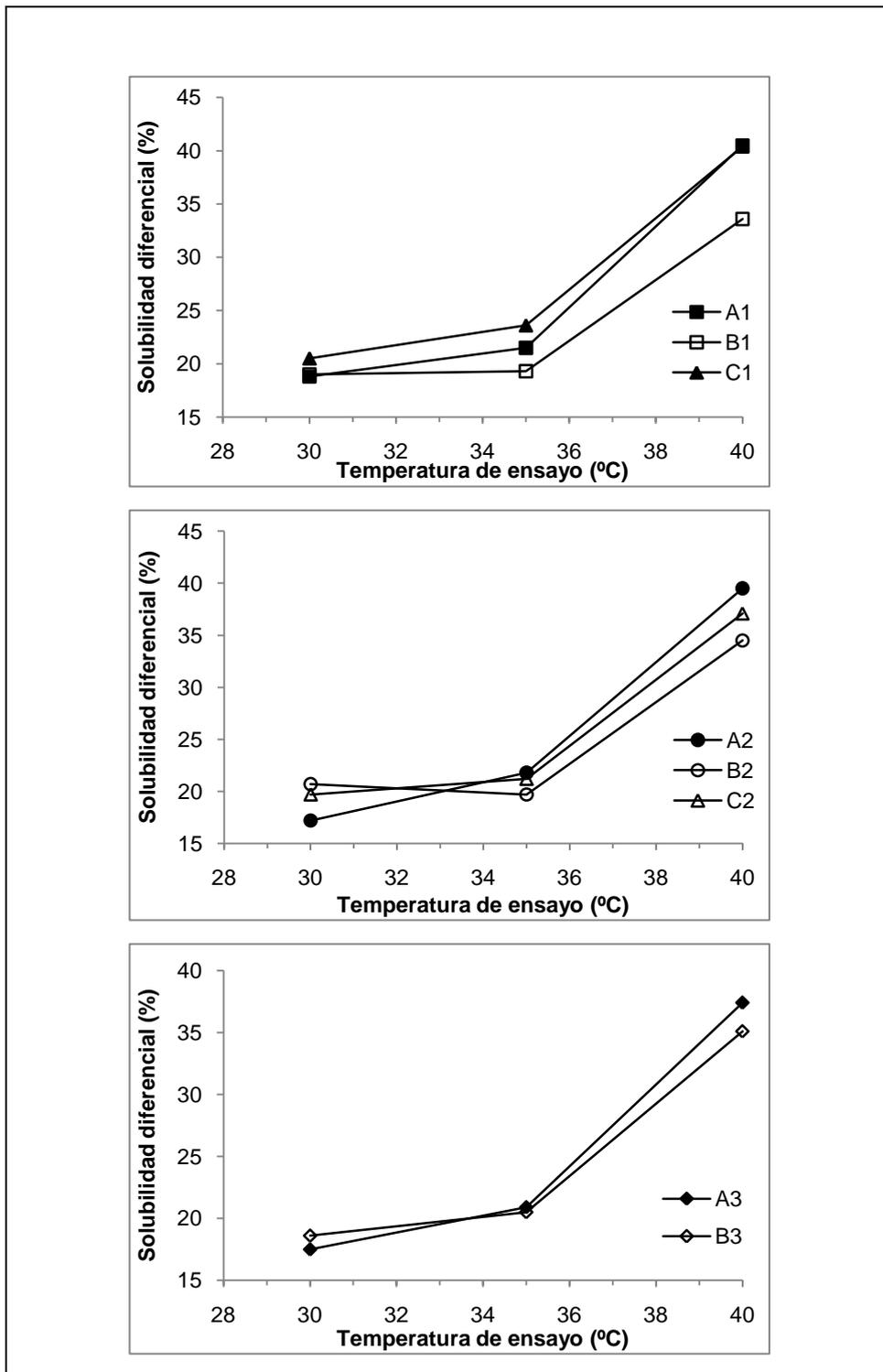


Fig. 165. Solubilidad diferencial de las muestras en función de la temperatura de ensayo.

Como se puede apreciar en las Fig. 164 y Fig. 165, la solubilidad para todos los sustratos presenta dos tramos, el primero de 30 a 35°C la solubilidad permanece constante hasta llegar a un segundo tramo localizado a 35°C, donde aumenta con menor o mayor fluctuación a partir de esta temperatura.

Debido a que no existe una temperatura del ensayo que pueda servir de referencia para evaluar la respuesta de la técnica de la solubilidad diferencial a las diferencias de estructura fina entre cualquiera de los sustratos estabilizados, se calcula la temperatura del 30% (T_{30}) para solucionar esta limitación, como se hizo en un capítulo anterior para el PLA texturado (4.2.6.4).

La T_{30} de solubilidad de los sustratos texturados anotados en la sección (4.2.6.4) y los estabilizados térmicamente a 100°C a 50m/min ha sido calculada teóricamente y se recogen en la Tabla 47.

En las Fig. 166. y Fig. 167 permiten comparar la temperatura del 30% de solubilidad de los sustratos texturados y estabilizados térmicamente en función de la relación de estirado y de la temperatura de texturado y la. Por ejemplo, en la Fig. 166 tenemos la T_{30} en función de la temperatura de texturado para el grupo de sustratos con una relación de estirado de 1,30 (grupo A- texturado y prefijado) denominado AT o AP según sea el caso, se observa que los sustratos estabilizados (BP) tienen un coeficiente de correlación de 0,95 mientras que para los sustratos estabilizados es menor, en todos los casos.

Tabla 47. Temperatura del 30% de solubilidad (T_{30}) de los sustratos texturados y fijados.

Sustratos	Relación de estirado	Temperatura de texturado (°C)	T_{30}		Diferencia entre sustratos
			Texturados	Estabilizados	
A1	1,30	135	32,7	37,2	4,5
A2	1,30	150	33,5	37,3	3,8
A3	1,30	165	35,4	37,8	2,3
B1	1,35	135	31,4	38,7	7,4
B2	1,35	150	33,1	38,5	5,4
B3	1,35	165	34,6	38,3	3,6
C1	1,40	135	30,8	36,9	6,1
C2	1,40	150	32,8	37,8	4,9

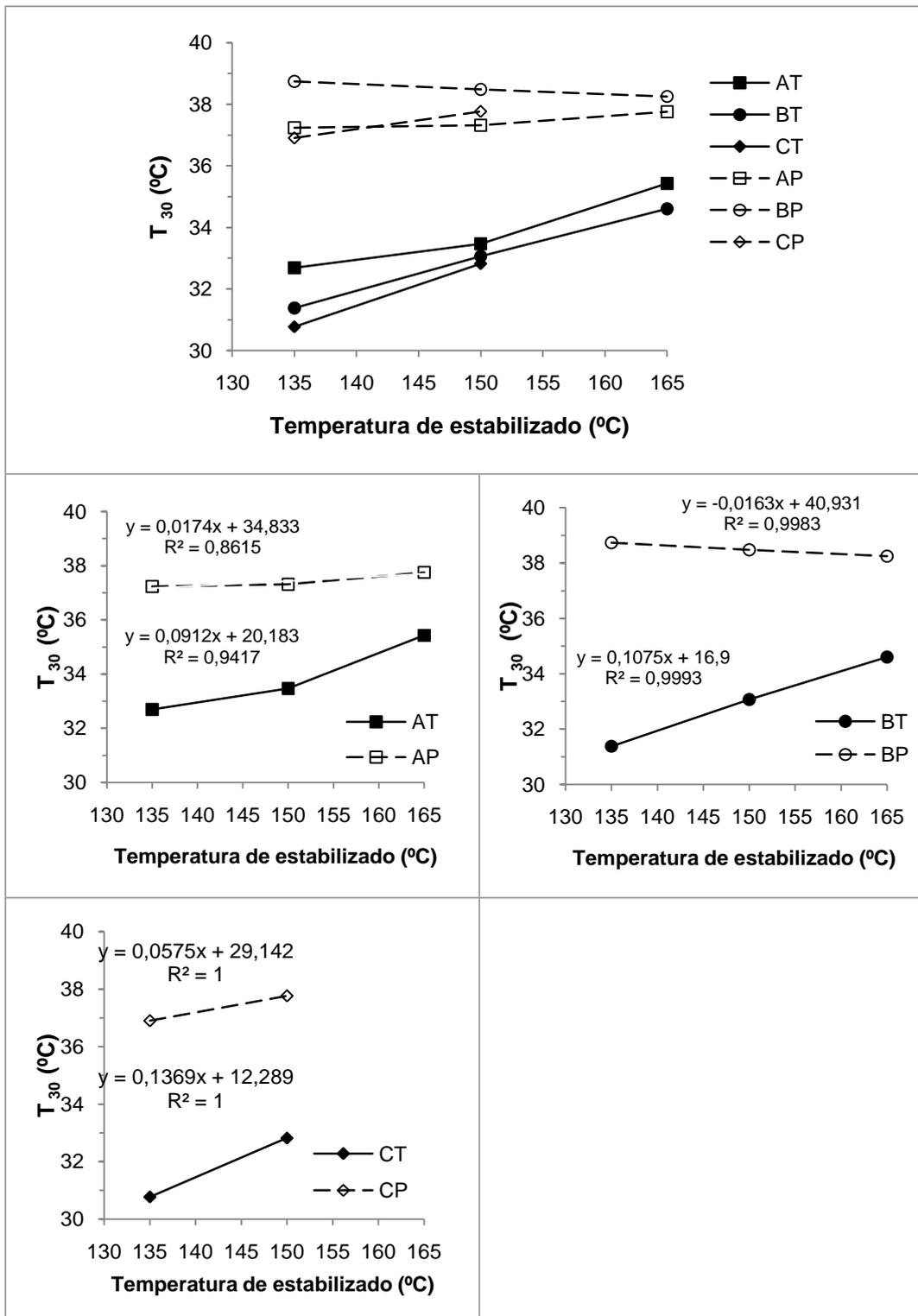


Fig. 166. Temperatura del 30% de solubilidad (T₃₀) en función de la temperatura de estabilizado.

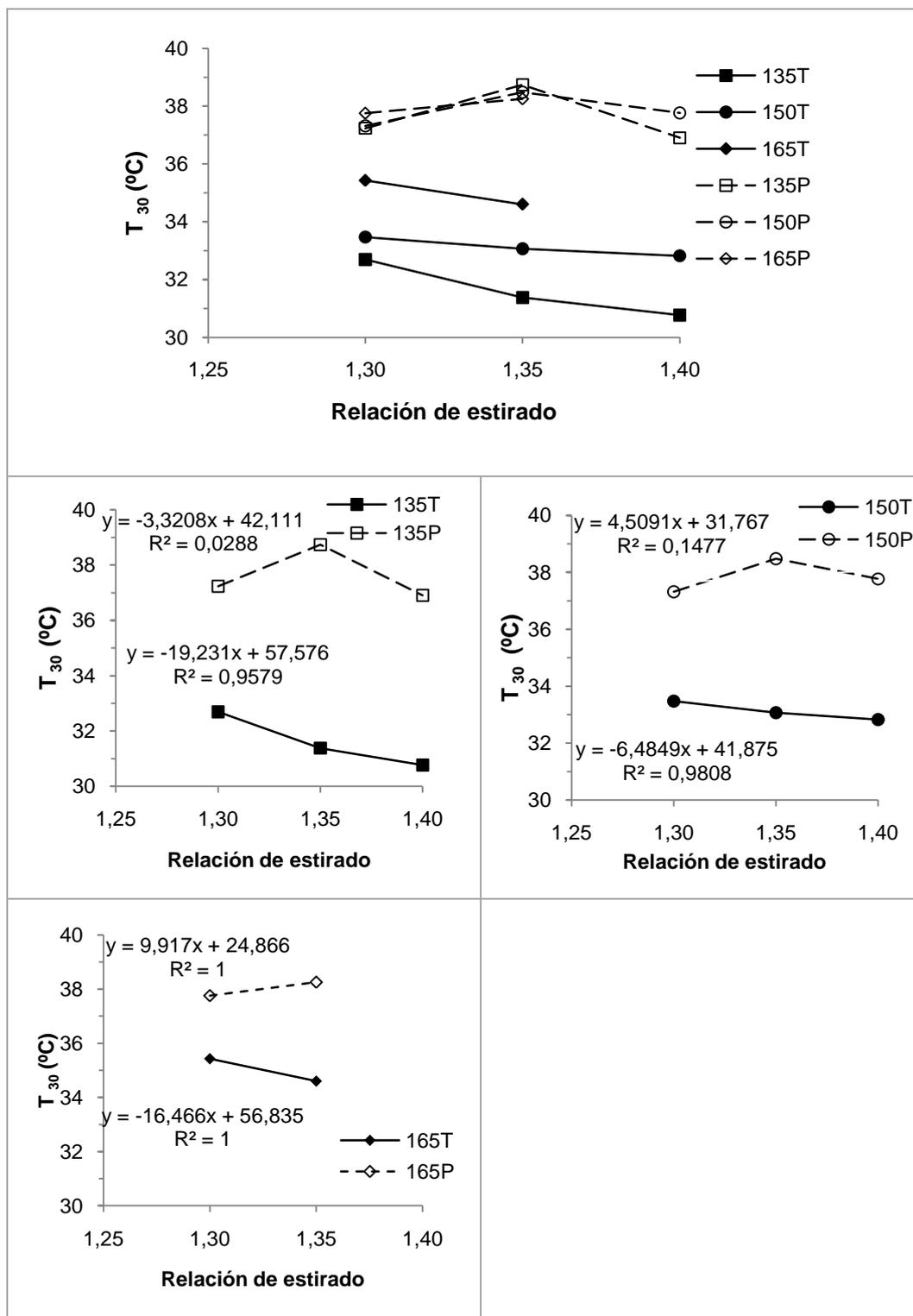


Fig. 167. Temperatura del 30% de solubilidad (T_{30}) en función de la relación de estirado.

La diferencia de las temperaturas de los sustratos texturados respecto a los estabilizados, también se encuentran en la Tabla 47 y se representa en la Fig. 168, donde:

- el sustrato A2, A3 y B3 son los que menor diferencia presentan en la T_{30} , lo que supone una estructura fina menos diferente.
- Los sustratos B1 y C1 presentan mayor diferencia en su T_{30} .

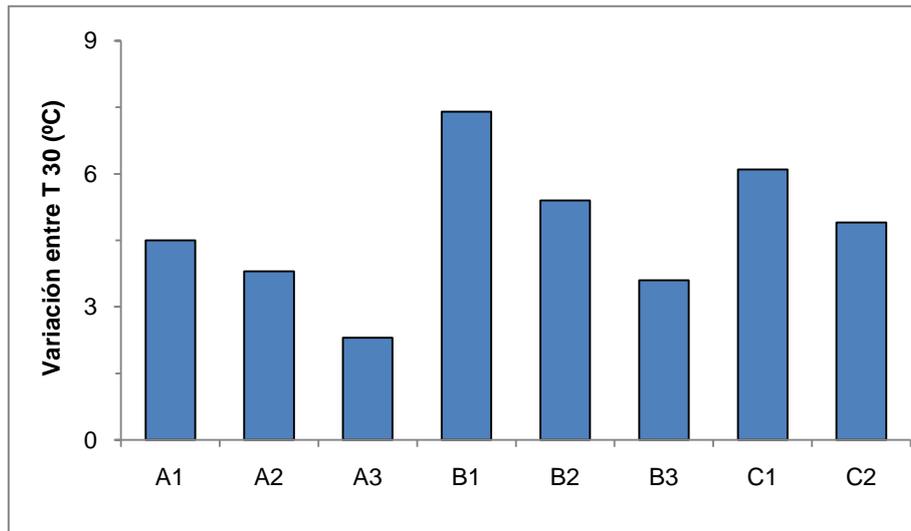


Fig. 168. Diferencia de las temperaturas del 30% de solubilidad (T_{30}) de sustratos texturados y estabilizados

Por otra parte y, teniendo en cuenta que en esta tesis se estudian los hilos texturados y los estabilizados en continuo a 50m/min a 100°C con una mezcla disolvente/no disolvente 50/50 Ph/2POH, ha parecido interesante comparar los valores de estos. En la Tabla 48 se recogen los valores de solubilidad de los sustratos texturados y estabilizados, además se representan en las Fig. 169 a Fig. 171.

Tabla 48. Comparación de la SD de sustratos texturados y estabilizados.

Sustratos	30°C			35°C			40°C		
	Text	Estab	CV(%)	Text	Estab	CV (%)	Text	Estab	CV (%)
A1	23,0	18,8	4,2	36,0	21,5	14,5	49,5	40,5	9,0
A2	21,6	17,2	4,4	33,7	21,8	11,9	42,6	39,5	3,1
A3	17,3	17,5	0,2	29,4	20,9	8,5	36,4	37,4	1,0
B1	25,8	19,0	6,8	41,0	19,3	21,7	53,1	33,6	19,5
B2	21,9	20,7	1,2	35,1	19,7	15,4	48,1	34,5	13,6
B3	19,5	18,6	0,9	30,9	20,5	10,4	38,5	35,1	3,4
C1	27,4	20,5	6,9	44,3	23,6	20,7	52,8	40,4	12,4
C2	23,0	19,7	3,3	35,4	21,2	14,2	49,5	37,1	12,4

En las Fig. 169 a Fig. 171, se puede observar que la solubilidad es menor para la mayoría de los sustratos estabilizados. Este fenómeno puede atribuirse a que, la disminución de la solubilidad que se presenta es debida al tratamiento de fijado, consecuencia de que, globalmente, la estructura fina se hace más compacta, cerrada o apretada (mayor cristalinidad), lo que conduce a una disminución de la capacidad de penetración del disolvente a una temperatura determinada⁵. A ello puede contribuir no sólo el aumento de la cristalinidad si no también el mayor tamaño y perfección de los cristalitas de polilactida tratada a las mayores temperaturas⁶.

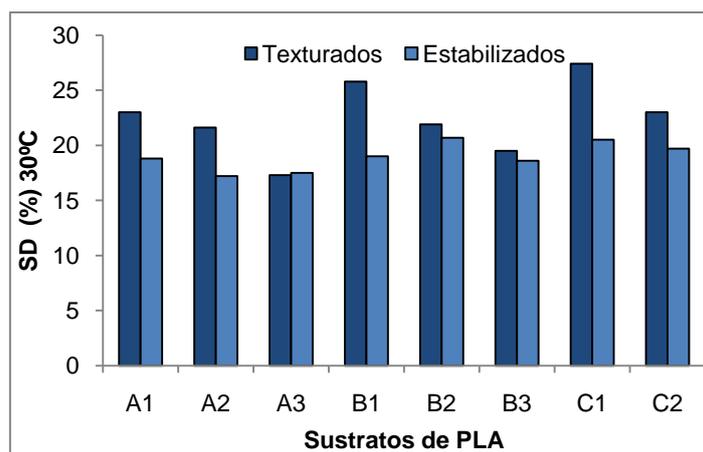


Fig. 169 Comparación de sustratos texturados y estabilizados de PLA a 30°C

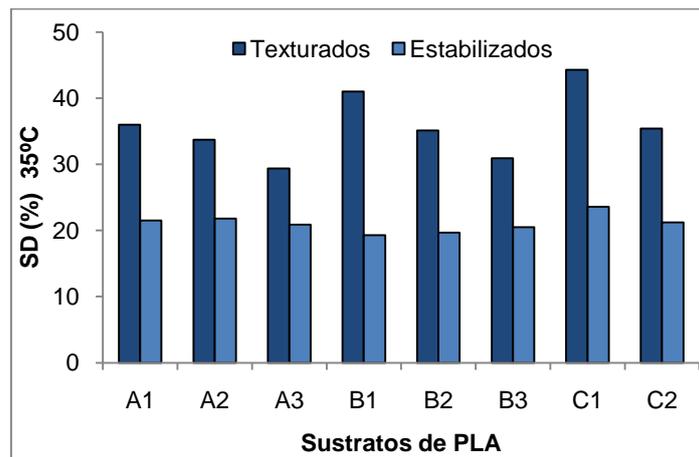


Fig. 170 Comparación de sustratos texturados y estabilizados de PLA a 35°C

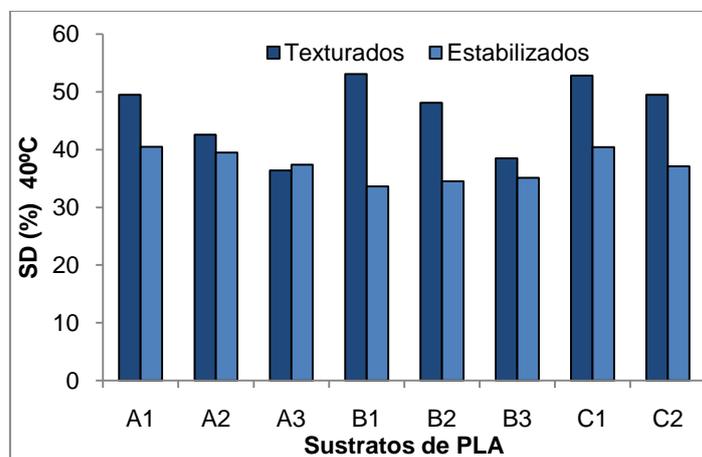


Fig. 171 Comparación de sustratos texturados y estabilizados de PLA a 40°C.

4.3.5.2 Sorción de yodo

Debido al tratamiento de estabilizado, es natural que la fibra presente mayor cristalinidad y por lo tanto para poder penetrar en su estructura que es más compacta, ha sido necesario aumentar la cantidad de fenol que actúa como agente hinchante.

La sorción de yodo de los sustratos estabilizados se determinó entre 35 y 50°C en una mezcla de 127g I₂, 200g KI, 100ml ácido acético y 7 ml fenol 90% por litro.

La Tabla 49, contiene los valores de la sorción de yodo de los sustratos estabilizados y en las Fig. 172 a Fig. 177, se representan los resultados en función de la relación de estirado y de la temperatura de texturado, donde se aprecian los tramos ascendentes y descendentes de las correspondientes curvas de sorción. Aquí puede apreciarse que la sorción máxima se presenta a 45°C para todos los sustratos.

Tabla 49. Sorción de yodo (mg I₂/g fibra) de los sustratos estabilizados

Sustratos	Relación estirado	Temp. text	Temperatura del ensayo (°C)				
			35	40	42,5	45	50
A1	1,30	135	21,8	73,1	94,0	119,2	84,5
A2	1,30	150	13,7	40,2	66,4	102,3	75,6
A3	1,30	165	15,1	48,4	76,2	97,8	76,8
B1	1,35	135	10,9	34,2	60,0	92,8	74,3
B2	1,35	150	11,4	33,6	56,5	87,0	75,7
B3	1,35	165	12,9	38,6	67,6	92,4	72,9
C1	1,40	135	26,0	76,4	96,3	106,7	80,2
C2	1,40	150	15,4	42,7	66,9	95,3	74,3

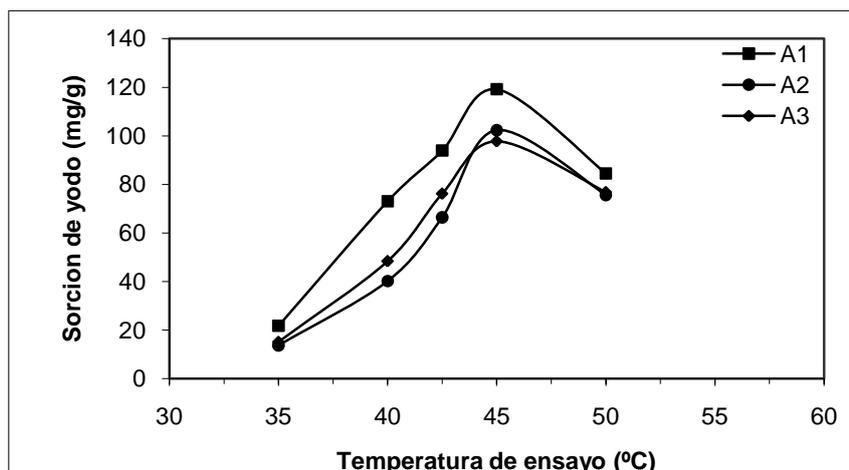


Fig. 172 Sorción de yodo de sustratos grupo A en función de la temperatura de ensayo (°C).

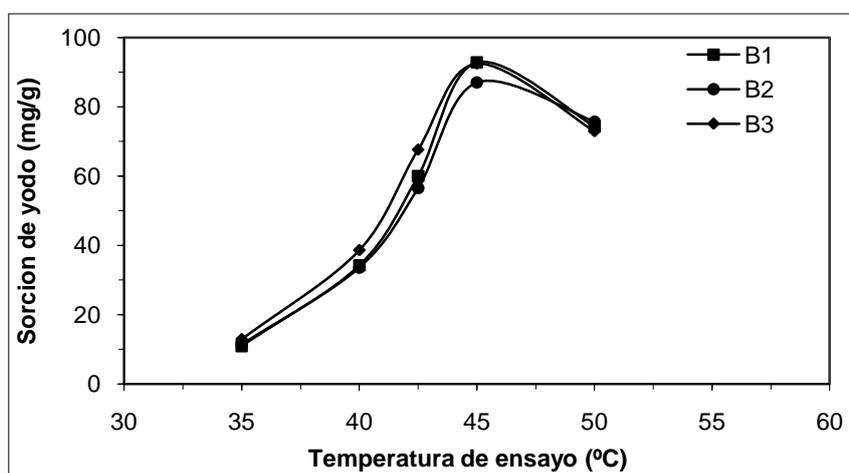


Fig. 173 Sorción de yodo de sustratos grupo B en función de la temperatura de ensayo (°C).

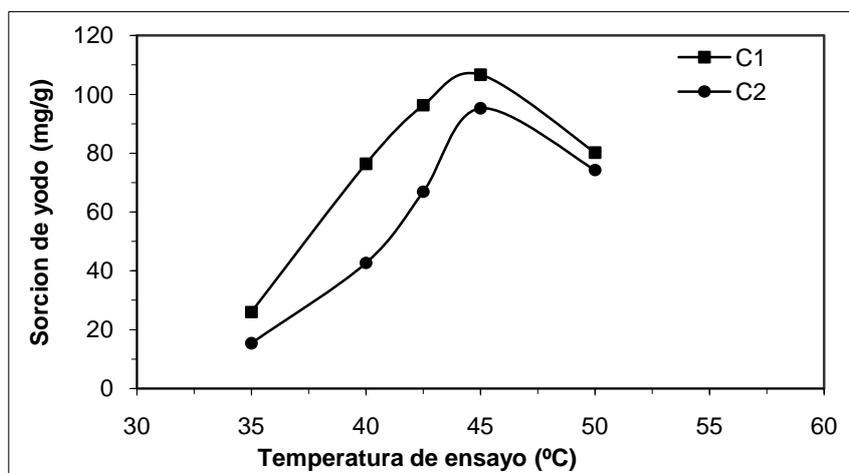


Fig. 174 Sorción de yodo de sustratos grupo C en función de la temperatura de ensayo (°C).

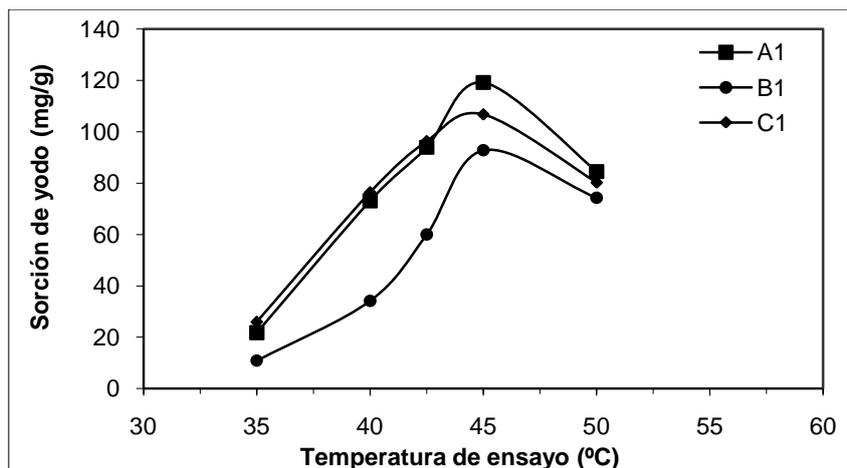


Fig. 175 Sorción de yodo de sustratos de la misma temperatura de texturado en función de la temperatura de ensayo (°C).

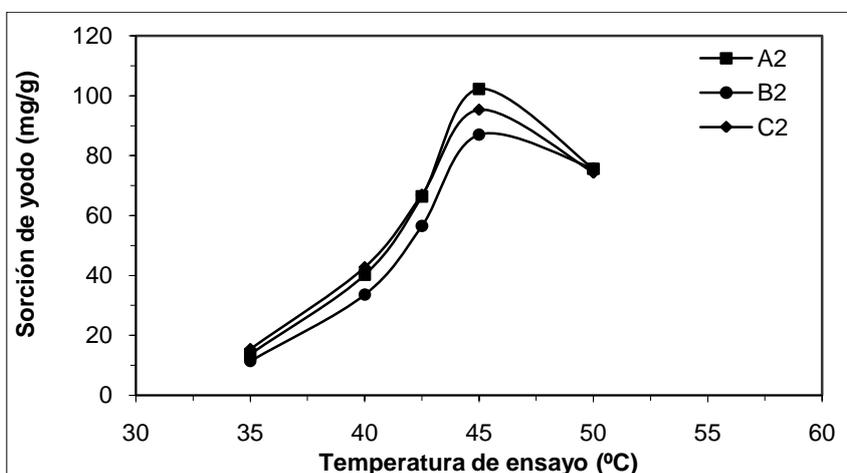


Fig. 176 Sorción de yodo de sustratos de la misma temperatura de texturado en función de la temperatura de ensayo (°C).

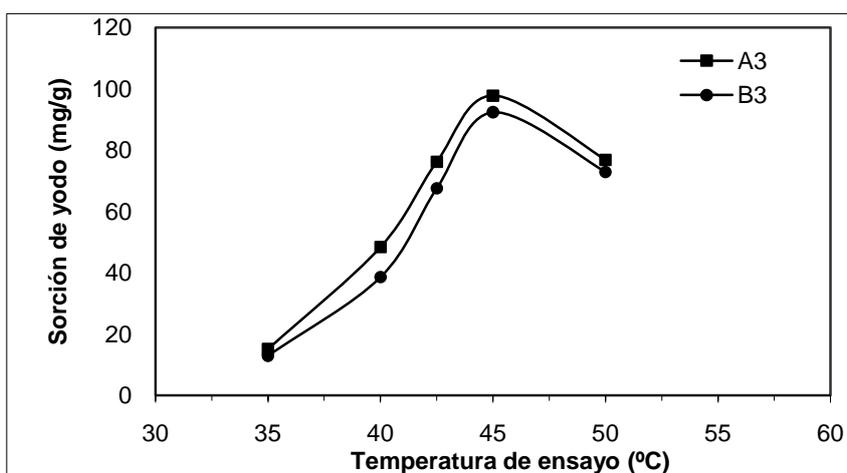


Fig. 177 Sorción de yodo de sustratos de la misma temperatura de texturado en función de la temperatura de ensayo (°C).

Partiendo de la temperatura de máxima sorción ($T_{\text{máx}}$), se ha representado en las Fig. 178 y Fig. 179 la máxima sorción en función de la temperatura de texturado y la relación de estirado de los sustratos estabilizados.

Se observa en la Fig. 178 que en los sustratos con una misma relación de estirado, la sorción máxima de yodo no presenta variaciones importantes conforme va aumentando la temperatura de texturado, aunque para el sustrato con una menor relación de estirado (1,30) se observa que tiene una mayor sorción que con respecto a las otras dos. También se observa que para que para los sustratos con una misma relación de estirado, conforme va aumentando la temperatura de texturado, esta sorción máxima va cerrándose casi llegando a una sorción prácticamente cercana.

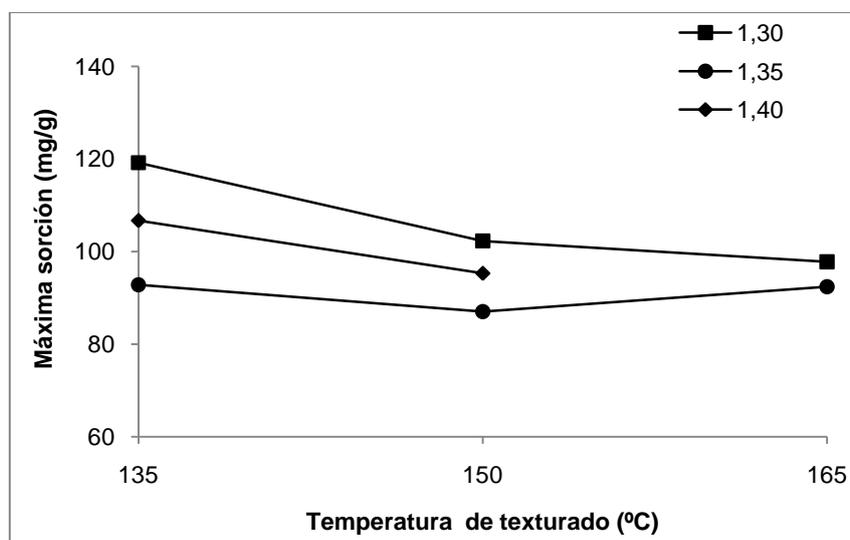


Fig. 178 Relación entre la sorción máxima y la temperatura de texturado.

La máxima sorción con respecto a los sustratos estabilizados con una misma temperatura de texturado, representada en la Fig. 179, no presentan una relación muy clara, aunque lo único que se puede comentar, es que a una baja temperatura de texturado y una baja relación de estirado mayor es la máxima sorción presentada.

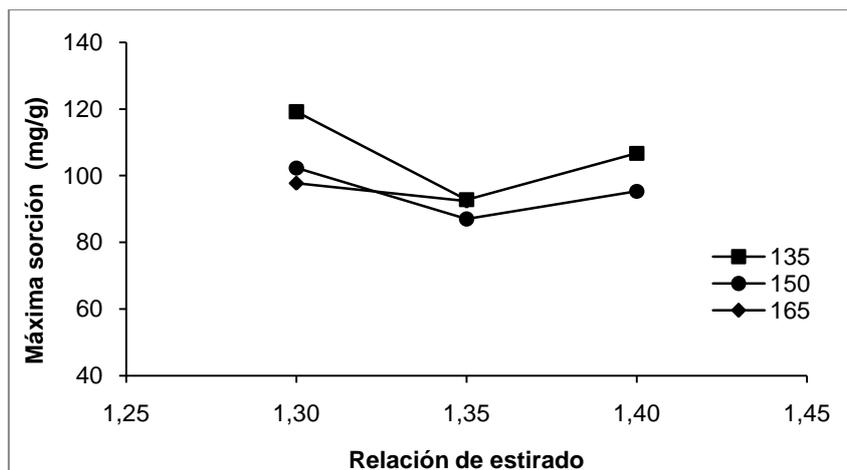


Fig. 179 Máxima sorción en función de la temperatura de texturado

4.3.6 Relación entre parámetros y comparación con los sustratos texturados.

4.3.6.1 Efecto de la cristalinidad en el encogimiento tras el estabilizado térmico

La microestructura de las fibras sintéticas puede definirse por su cristalinidad y orientación. Estos dos parámetros varían independientemente, siendo posible el estudio de la influencia en la cristalinidad o la orientación sobre las diferentes propiedades de los filamentos.

Tabla 50. Relación entre encogimientos en húmedo y seco de filamentos de PLA texturado y estabilizados con la cristalinidad medida por DSC.

Tratamiento	Regresión lineal	R ² (%)	r
Seco	$y = -1,969x + 114,13$	97,03	0,985
Húmedo	$y = -2,6292x + 143,06$	99,02	0,995

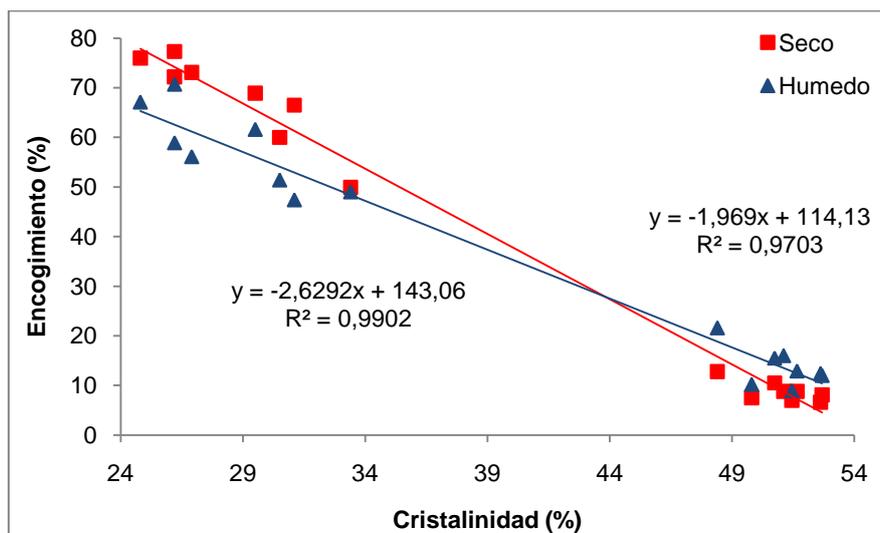


Fig. 180. Encogimientos en función de la cristalinidad por DSC

a) **Modelización de la influencia del tratamiento de estabilizado sobre los encogimientos de los sustratos texturados**

La ecuación de regresión obtenida para el modelo general es la siguiente:

Ecuación 76

$$\text{Encogimiento seco (\%)} = 66,74 - 9,95 \cdot X_2 - 57,99 \cdot Q_2 + 9,84 \cdot X_2 \cdot Q_2$$

$$R^2 = 99,08\%$$

donde X_2 es la temperatura de texturado y Q_2 es la variable categórica que adquiere valores (0 o 1) según el tratamiento que se haya aplicado.

Según el modelo definido, existen términos significativos que incluyen la variable categórica Q_2 , por lo que se puede asegurar que la respuestas serán significativamente diferentes en función del tratamiento aplicado.

Del modelo obtenido (Fig. 181), se observa que es significativa la variable X_2 y la variable categórica, ambas de signo negativo, también es significativa la interacción de X_2Q_2 que es de signo positivo. Para el modelo no se observa significación ni para X_1 o alguna otra interacción, así mismo tampoco son significativos sus términos cuadráticos.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q_2 , obtenemos que:

Ecuación 77 y 78

$$\text{Encogimiento seco texturados (\%)} = 66,74 - 9,95 \cdot X_2$$

$$\text{Encogimiento seco estabilizados (\%)} = 8,75 - 0,11 \cdot X_2$$

En la superficie de respuesta (Fig. 181) se observa que el mayor encogimiento lo tienen los sustratos texturados y que el tratamiento de estabilización logra reducir considerablemente a un mínimo el encogimiento inicial, es decir, que la influencia del tratamiento es importante para los encogimientos en seco ya que los multifilamentos pueden ser manipulados durante su proceso de uso textil. La influencia de la temperatura de texturado es significativa y es de signo negativo para ambos tratamientos, significa que, cuando la temperatura de texturado aumenta se produce una disminución del encogimiento en seco de los sustratos únicamente texturados. Este mismo comportamiento permanece para cuando se aplica la estabilización del sustrato aunque la disminución del encogimiento en función de la temperatura de texturado es menor.

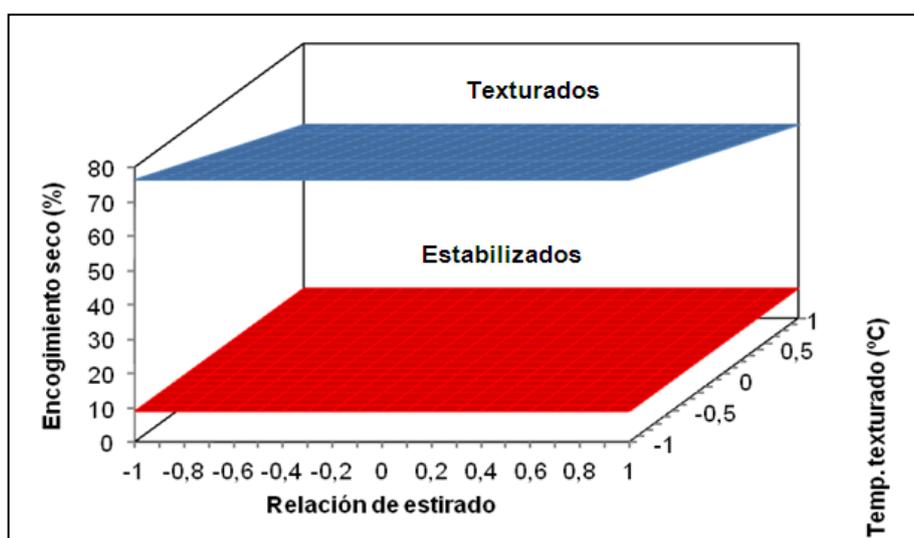


Fig. 181. Influencia del tratamiento de estabilizado sobre los encogimientos en seco de los filamentos texturados

Del modelo obtenido, la ecuación de regresión para los encogimientos en húmedo es la siguiente:

Ecuación 79

$$\text{Encogimiento en húmedo (\%)} = 60,43 - 6,87 \cdot X_1 - 10,14 \cdot X_2 - 2,58 \cdot X_1 \cdot X_2 - 8,17 \cdot X_1^2 - 48,00 \cdot Q_2 + 9,62 \cdot X_1 \cdot Q_2 + 10,00 \cdot X_2 \cdot Q_2 + 10,18 \cdot Q_2 \cdot X_1^2$$

$$R^2 = 99,64\%$$

Del modelo obtenido (Fig. 182) se observa que son significativos los efectos simples X_1 y X_2 , la interacción X_1X_2 y el término cuadrático de X_1 , todas ellas de signo negativo. La variable categórica Q_2 también ha resultado significativa con lo que el tratamiento de estabilización produce un efecto significativo en el encogimiento.

Al separar el modelo en función del valor de la variable categórica Q2, obtenemos que:

Ecuación 80 y 81

$$\text{Encogimiento en húmedo texturados (\%)} = 60,43 - 6,87 \cdot X_1 - 10,14 \cdot X_2 - 2,58 \cdot X_1 \cdot X_2 - 8,17 \cdot X_1^2$$

$$\text{Encogimiento en húmedo estabilizados (\%)} = 12,43 + 2,74 \cdot X_1 - 0,14 \cdot X_2 - 2,58 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,01 \cdot X_1^2$$

La influencia de las variables del procesado son significativas, la relación de estirado (X_1) y la temperatura de texturado (X_2) son de signo negativo para los sustratos texturados, significa que cuando hay un aumento en las variables de procesado hay una disminución del encogimiento. La interacción de X_1X_2 es de signo negativo con lo que al aumentar una de las variables disminuye más el encogimiento para los niveles altos de la otra variable. Por otra parte, un efecto parecido se produce con el término cuadrático de la relación de estirado, con un coeficiente negativo, que produce una caída más pronunciada en la disminución del encogimiento en los niveles más elevados.

Para los sustratos estabilizados tienen significación las variables del procesado X_1 de signo positivo y X_2 de signo negativo, la interacción X_1X_2 es de signo negativo y el término cuadrático de X_1 es de signo positivo. Esto significa que cuando aumenta la relación de estirado aumenta el encogimiento, pero que debido a la interacción que se produce de X_1X_2 desacelera ese aumento del encogimiento. El término cuadrático de la variable X_1 tiene coeficiente positivo, por lo que también provoca una aceleración en el aumento del encogimiento en las relaciones de estirado más elevadas. En cuanto a la temperatura de texturado, el encogimiento disminuye cuando aumenta esta variable, aunque el efecto es menos notable.

En general, se puede decir que el mayor encogimiento lo tienen los sustratos texturados, ya que el tratamiento de estabilización reduce considerablemente el encogimiento inicial, es decir, que la influencia del tratamiento de estabilizado es importante para los encogimientos en húmedo y en seco, y que con el tratamiento dado los sustratos pueden ser manipulados durante su proceso de uso textil.

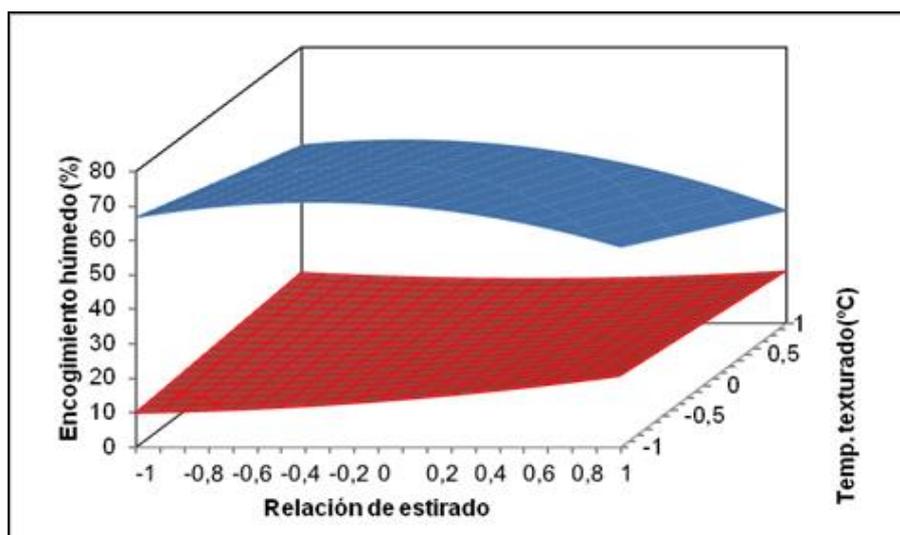


Fig. 182. Influencia del tratamiento de estabilizado sobre los encogimientos en húmedo de los filamentos texturados

4.3.6.2 Efecto de la solubilidad diferencial con la cristalinidad y la orientación

En general, la solubilidad diferencial disminuye cuando aumenta la cristalinidad. La accesibilidad de la mezcla disolvente/no disolvente en la fibra disminuye debido a que el aumento de la cristalinidad hace que la fibra sea más compacta.

La relación entre la solubilidad diferencial y la cristalinidad a temperaturas de ensayo de 30, 35 y 40°C se agrupan en la Fig. 183.

La solubilidad diferencial en función de la cristalinidad a una temperatura de ensayo baja (30°C) presenta una gran dispersión y el coeficiente de regresión lineal es de solo ($R^2=0,323$), con lo que a esta temperatura no se puede afirmar que existe una relación clave entre estos parámetros. Conforme va aumentando la temperatura de ensayo, se obtiene un comportamiento lineal entre la solubilidad diferencial y la cristalinidad de un $r=0,955$ para la temperatura de 35°C y de $r=0,895$ para una temperatura de ensayo más elevada de manera que cuanto mayor es la cristalinidad, menor es la solubilidad diferencial.

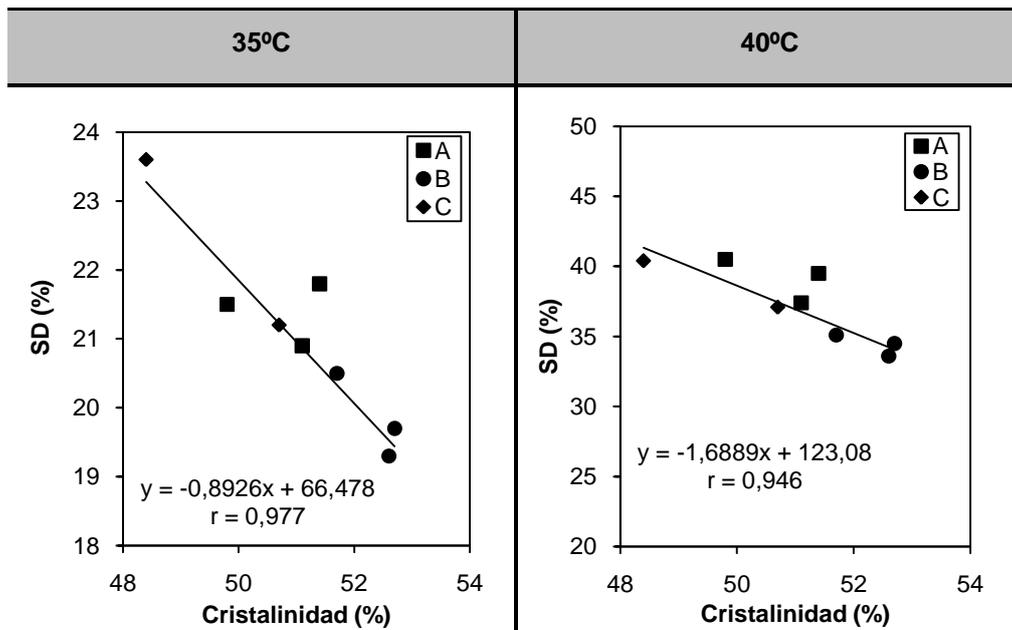


Fig. 183 Solubilidad diferencial en función de la cristalinidad

El comportamiento que produce la solubilidad sobre el modulo sónico es menos claro que el presentado con la cristalinidad (Fig. 184). Cuando el modulo aumenta, hay una tendencia a aumentar el porcentaje de solubilidad, aunque esta relación no está muy clara.

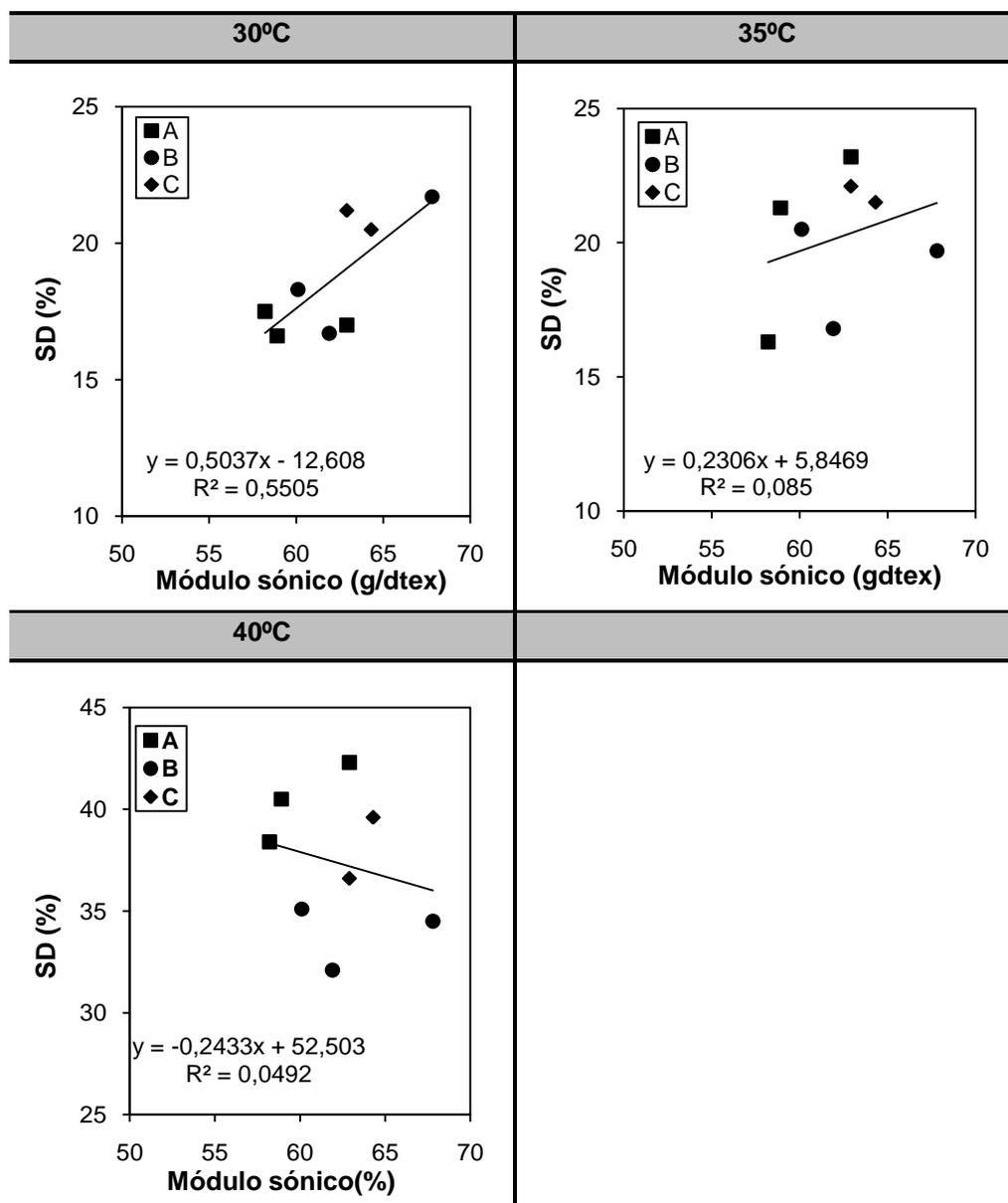


Fig. 184. Relación de la solubilidad diferencial en función del modulo sónico

4.3.6.3 Relación de la sorción de yodo con la cristalinidad y la orientación

La relación entre la sorción de yodo y la cristalinidad de todas las temperaturas se agrupan en la Fig. 185, en ellas observamos que la sorción disminuye mientras la cristalinidad aumenta, esto se debe a que cuando la cristalinidad aumenta, la zona amorfa disminuye y, entonces, la posibilidad para que el acceso del yodo dentro de la fibra también disminuye.

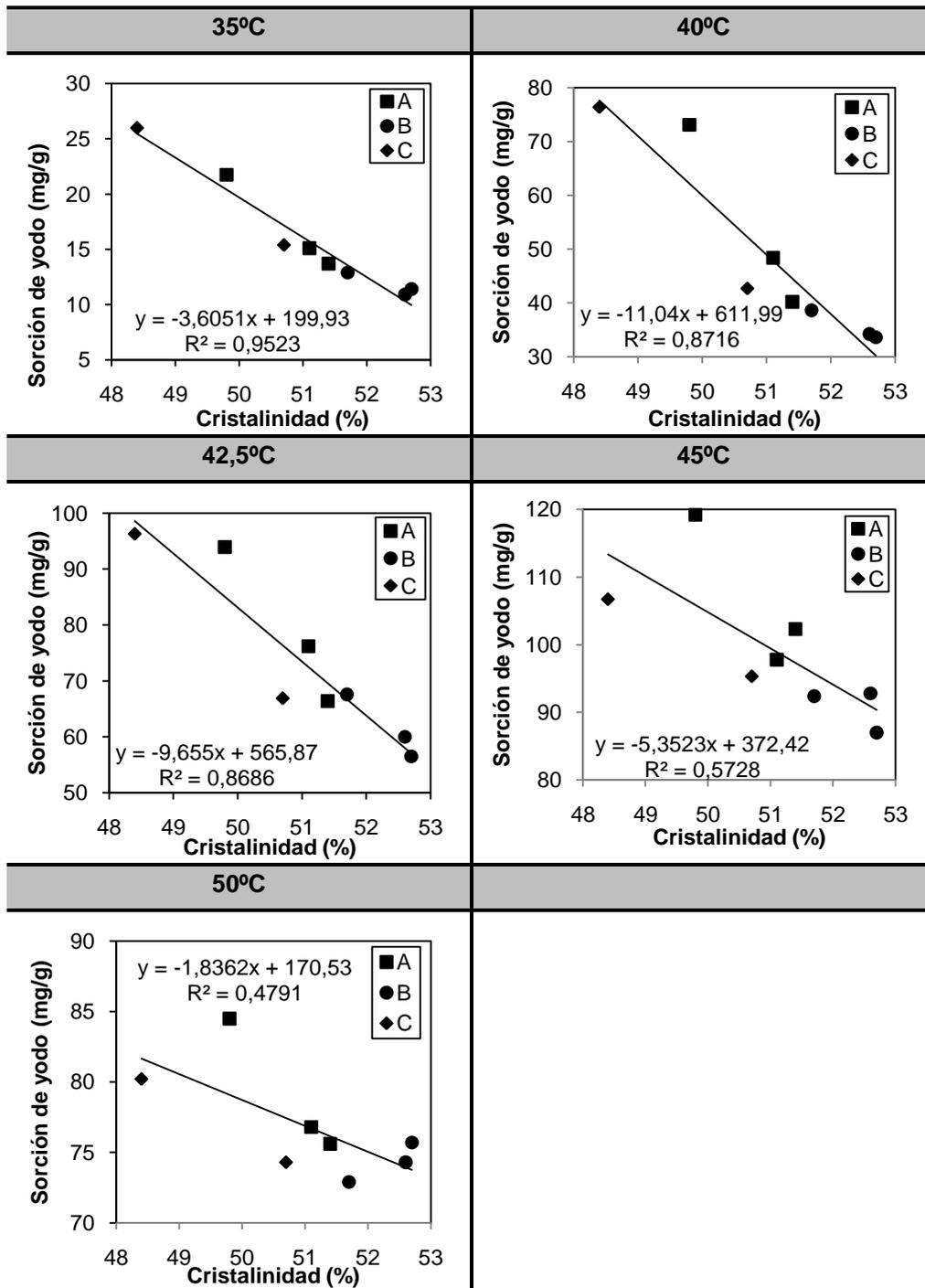


Fig. 185 Sorción de yodo en función de la cristalinidad

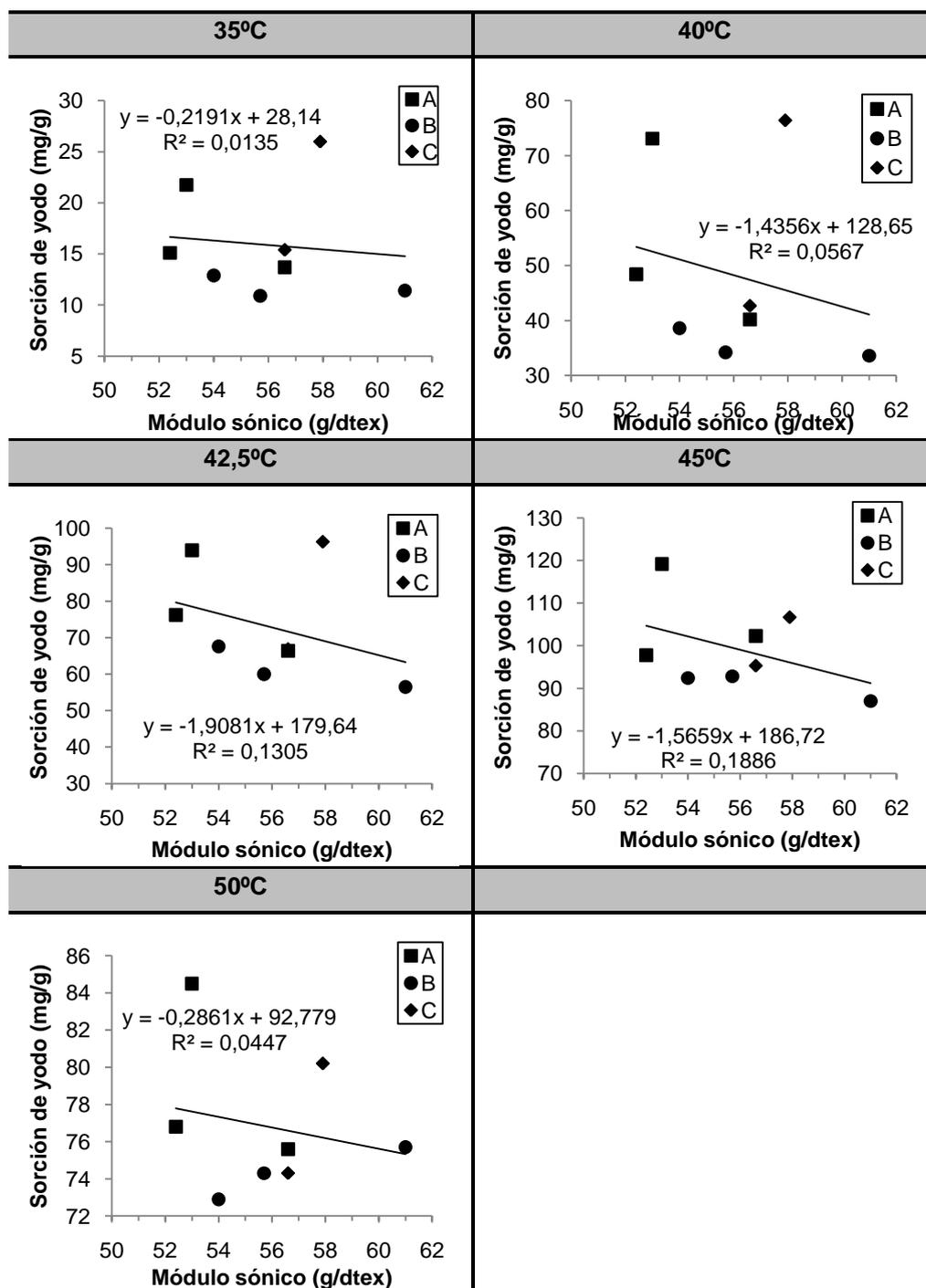


Fig. 186 Sorción de yodo en función del módulo sónico

En la Fig. 186, no se observa una relación clara entre la sorción de yodo y la orientación.

4.3.7 Tintura

Como es usual con una fibra nueva, la tintura de los procesos tecnológicos en húmedo demanda una atención importante. La polilactida se tiñe en condiciones similares a las del poliéster, es decir, con colorantes dispersos. De cualquier forma, la selección del colorante es muy importante para estudiar el comportamiento individual que es completamente diferente a la del poliéster.

Sin embargo, el fin de las tinturas realizadas en esta tesis es utilizarlas como parámetro indicador de diferencias de microestructura.

Para ello, se realizaron tejidos de punto para camiseta con los sustratos térmicamente estabilizados que se tiñeron de forma competitiva, es decir, fueron teñidos simultáneamente en el mismo baño de tintura, según se ha indicado en el apartado 3.2.2.

A continuación se ha determinado el agotamiento del baño de tintura, la reflectancia espectral y las coordenadas cromáticas de los tejidos teñidos, así como la diferencia de color entre los tejidos de punto. El colorante fue completamente agotado al 100% en el baño de tintura, En consecuencia, las diferencias en la absorción del colorante entre los tejidos deben ser atribuidas al comportamiento a la tintura de las distintas muestras y no a un agotamiento deficiente del baño de tintura. El estricto control de las variables del proceso han sido llevadas a cabo para evitar una hidrólisis en la polilactida ^{7, 8, 9}.

La reflectancia se muestra en la Fig. 187. Se puede observar que la reflectancia de las muestras aumenta con el aumento de la relación de estirado y la temperatura de texturado; el aumento de la reflectancia significa que los sustratos han sido teñidos con menor intensidad.

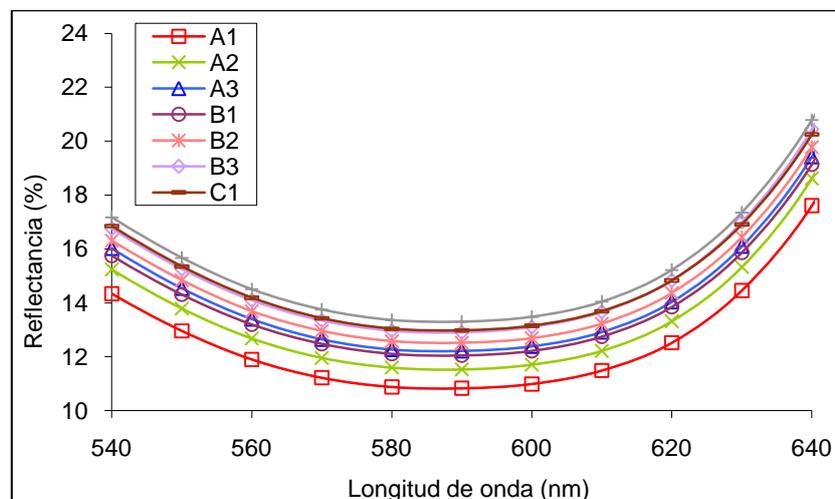


Fig. 187 Reflectancia espectral de los tejidos teñidos

Las coordenadas cromáticas de los sustratos teñidos se muestran en la Tabla 51. La luminosidad de los filamentos aumenta con la relación de estirado y la temperatura de texturado. Al aumentar la intensidad de texturado de los filamentos originales, baja la absorción de colorante de las muestras estabilizadas. La luminosidad (L) en función de la relación de estirado y la temperatura de texturado de los filamentos no estabilizados se representan en la Fig. 189.

Tabla 51. Coordenadas cromáticas de los tejidos teñidos

Muestra	L*	a*	b*	C*	h	DL*	$E=\sqrt{L^2+C^2}$
A1	46,64	4,49	-25,54	25,94	279,98	-	53,37
A2	47,84	4,35	-25,54	25,91	279,66	1,21	54,41
A3	48,79	4,02	-24,95	25,27	279,15	2,15	54,95
B1	48,46	4,16	-24,93	25,28	279,47	1,82	54,66
B2	49,15	4,04	-24,72	25,05	279,28	2,51	55,17
B3	49,74	4,08	-24,68	25,01	279,38	3,10	55,67
C1	49,83	4,03	-24,86	25,19	279,20	3,19	55,84
C2	50,21	3,99	-24,47	24,80	279,26	3,58	56,00

Las diferencias de luminosidad con respecto a la muestra A1 varían de 1,21 a 3,58 unidades que no son aceptables para fines industriales. El color total (E) de las muestras varían desde 53,37 a 56,00. A nivel industrial la diferencia de color entre las muestras debe ser $\Delta E < 1$ para ser aceptable.

En la Tabla 52 se clasifican las muestras de acuerdo al valor de color (E) y ha permitido identificar tres grupos de cuatro filamentos cada uno, mostrando un nivel aceptable en diferencias de color ($\Delta E < 1$). A pesar de la "igualación" en el proceso de estabilización, las diferencias de color son significativas entre la muestra A1 y el resto de los otros filamentos, o entre los diferentes grupos mostrados en la Tabla 52.

Tabla 52 Grupos de homogeneidad con diferencias de color $\Delta E < 1$

Muestra	E	Grupos de homogeneidad de color $\Delta E < 1$				
A1	53,37	X				<p>Grupos de homogeneidad de color para los filamentos estabilizados de PLA texturados por falsa torsión</p>
A2	54,41		X			
B1	54,66		X			
A3	54,95		X	X		
B2	55,17		X	X	X	
B3	55,67			X	X	
C1	55,84			X	X	
C2	56,00				X	

Las diferencias de la absorción de colorante pueden ser explicadas por las diferencias en la microestructura. Por un lado, está claro que el proceso de fijación aumenta considerablemente la cristalinidad (entre 60 y 100%), pero también la tintura aumenta considerablemente la cristalinidad de los sustratos estabilizados. La Fig. 188 muestra el importante aumento en la cristalinidad observado por Rayos X.

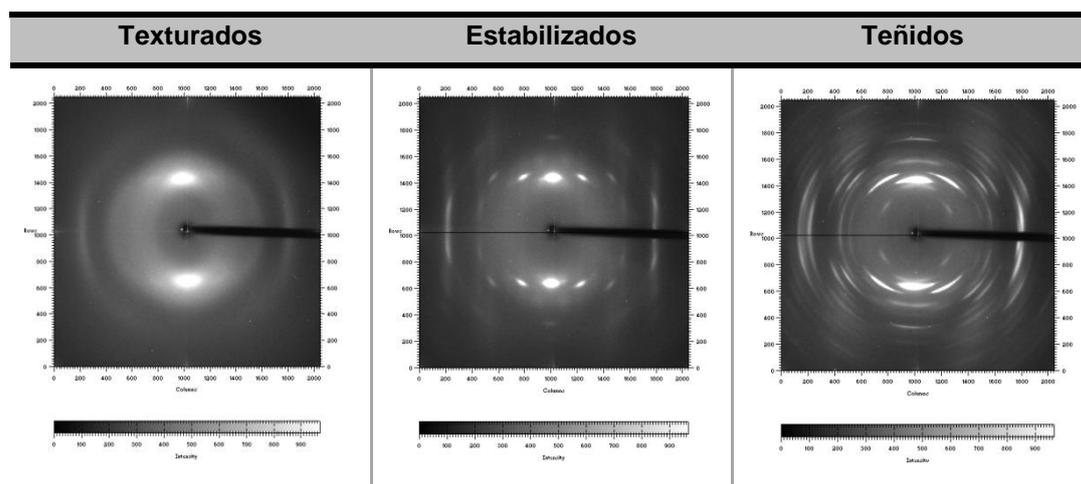


Fig. 188. Incremento de la cristalinidad de los sustratos texturados, estabilizados y teñidos

Se ha realizado la superficie de respuesta para la luminosidad (L) de los sustratos teñidos, como parámetro de color más representativo, en función de la relación de

estirado y de la temperatura de texturado (Fig. 189). La ecuación obtenida del modelo, es la siguiente:

Ecuación 82

$$\text{Luminosidad (L)} = 49,03 + 1,24 \cdot X1 + 0,71 \cdot X2 - 0,34 X1X2$$

$$r = 0,997$$

donde X1 es la relación de estirado y X2 la temperatura de texturado.

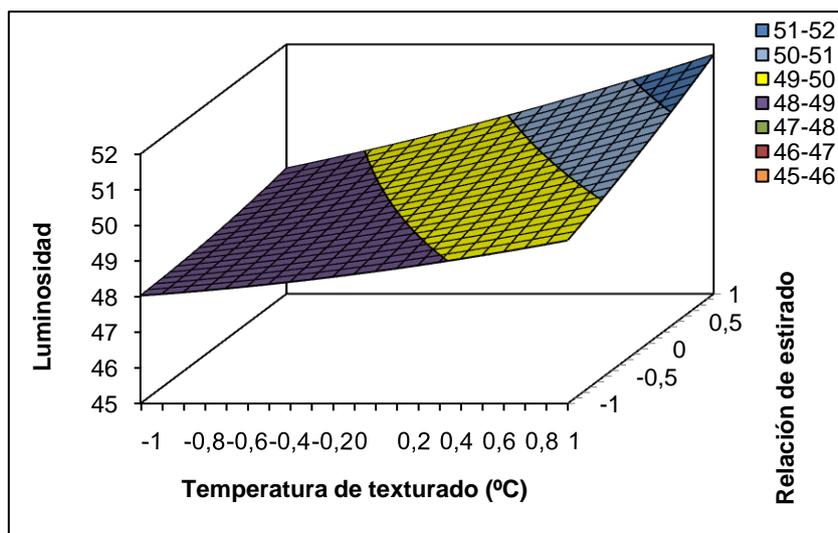


Fig. 189. Superficie de respuesta de la luminosidad en función de la temperatura de texturado y la relación de estirado

Los coeficientes de los factores de control son de signo positivo, es decir, que cuando aumenta la relación de estirado o la temperatura de termofijado aumenta la luminosidad. Aunque la mayor influencia se aprecia en la relación de estirado ya que aumenta a mayor velocidad que con la temperatura de texturado.

La interacción de X1X2 es de signo negativo, ya que cuando la relación de estirado y la temperatura de texturado son menores provoca una desaceleración en la velocidad del aumento de la luminosidad.

4.3.8 Bibliografía

- ¹ Ingeo fiber, Technical Bulletin 150904 (www.ingeofibers.com), 14 septiembre 2007.
- ² Riba, M., Proyecto final de carrera: Influència dels tractaments tèrmics a la microestructura del PLA", UPC, 2009.
- ³ Cayuela, D., Gacén, J., Tzvetkova, M., Gacén, I., Amrein, M. Determination by DSC of secondary crystallization due to heatsetting. *Polym Test*, 2008, vol. 27, p. 667.
- ⁴ Wunderlich B. Thermal Analysis, *Academic Press*; 1990, p. 280
- ⁵ Gacén, J. and Maillo, J., Fine structure variations in polyester fibres heat treated, COMET: EUROTEx, Minho, Portugal, 1995.
- ⁶ Galil, F. *Textil Research J.*, 43, October 1973, p. 615.
- ⁷ Y. Yang and S. Huda, Dyeing conditions and their effects on mechanical properties of polylactide fabric, *AATCC Review*, 3, 8, 56-61 (2003).
- ⁸ J. Lunt, J. Bone, Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers, *AATCC Review*, 1, 9, 20-23 (2001)
- ⁹ S.M.Y. Leung, C.W. Yuen, Y.S. Szeto, A.S.K. Ku, C.W. Kan, Dyeing behaviour of polylactide (PLA), *Textile Asia*, 37, 9/10, 30-32 (2006).

4.4. Envejecimiento

Cuando un poliéster biodegradable, en este caso la polilactida, es sometido a unas condiciones ambientales determinadas de temperatura, humedad y radiación UV, puede producirse una degradación del polímero.

Envejecer la fibra textil acelerando el proceso en una cámara climática permite observar la evolución de diferentes propiedades, tanto del polímero de PLA propiamente dicho, como de los hilos multifilamento estudiados.

Por ello, la determinación de la degradación se realizará a partir del estudio de la pérdida del peso molecular y de la resistencia de los sustratos tratados.

En un trabajo previo, se realizaron ensayos con PLA para estudiar las condiciones óptimas del estudio del proceso de envejecimiento¹, de manera que se produjeran variaciones en el PLA en un tiempo razonable.

En este capítulo, se compararán sustratos de polilactida de diferente microestructura, es decir del sustrato B2 texturado (cristalinidad = 29,5%) y también el posteriormente estabilizado (cristalinidad = 52,7%) según se ha descrito en el apartado 4.3.2.2.1. Las propiedades iniciales objeto de estudio se han recogido en la Tabla 53.

Tabla 53. Propiedades iniciales de los diferentes sustratos.

Sustrato	PM (kg/mol)	Fuerza máxima (cN)	Alargamiento (%)
Polilactida texturada	38,7	372	23,4
Polilactida estabilizada	34,5	356	25,2

Se han realizado extracciones de la cámara a diferentes tiempos, hasta completar 6 meses de ensayo. Sin embargo, la degradación a partir de la extracción 17, es decir, 103 días, era tan grande que solamente se han analizado las 17 primeras. El número de la extracción y los días de tratamiento que le corresponden se recogen en la Tabla 54.

En el estudio del envejecimiento de las muestras, se desea conocer la pérdida de propiedades físicas que pueden haber tenido lugar durante el tratamiento, para ello se realizan ensayos de dinamometría y, para determinar la pérdida de peso molecular como consecuencia de escisiones o rotura de la cadena por el tratamiento aplicado se realizan ensayos de cromatografía por permeación en gel (siglas en inglés GPC).

Las condiciones del ensayo de dinamometría se han detallado en el apartado 3.3.9 y las de GPC en el apartado 3.3.10.

Con ellas, se caracterizará el efecto que produce la exposición prolongada de sustratos de polilactida de diferente cristalinidad inicial a unas determinadas condiciones ambientales.

Tabla 54: Extracciones del estudio

Extracción	Envejecimiento (días)
B2 sin tratar	0
01	2
02	6
03	9
04	12
05	19
06	26
07	33
08	40
09	47
10	54
11	61
12	68
13	75
14	82
15	89
16	96
17	103

4.4.1 Peso molecular

En las Fig. 190 a Fig. 193, se recogen ejemplos de los cromatogramas obtenidos antes y después del envejecimiento. Se han analizado mediante el programa TurboSEC¹ del equipo. La Tabla 55 contiene los resultados obtenidos de los análisis de los cromatogramas de los sustratos estudiados, donde \bar{M}_n es el peso molecular medio numérico, \bar{M}_w el peso molecular medio en peso, y \bar{M}_w/\bar{M}_n la polidispersidad.

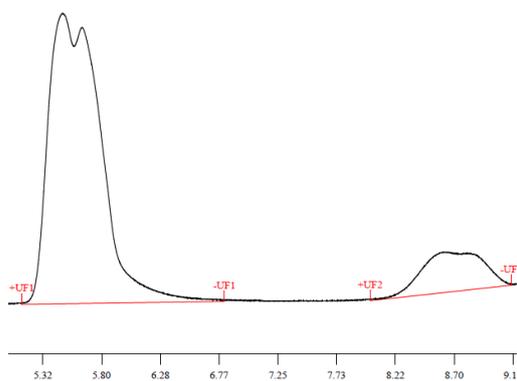


Fig. 190. Cromatograma del sustrato texturado sin tratamiento de envejecimiento

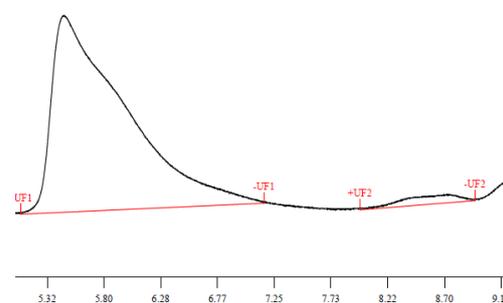


Fig. 191. Cromatograma del sustrato texturado envejecido 103 días

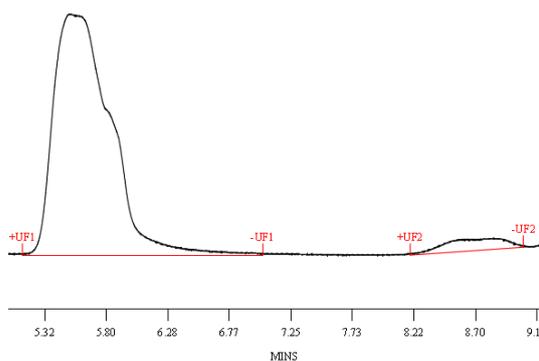


Fig. 192. Cromatograma del sustrato estabilizado sin tratamiento

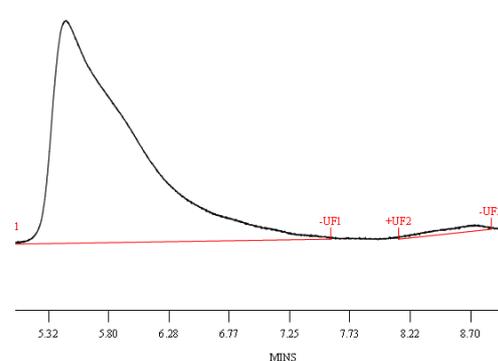


Fig. 193. Cromatograma del sustrato estabilizado envejecido 103 días

¹ TurboSEC, v. 6.3.1.0504: software de Perkin-Elmer para ensayos de GPC del que se obtienen los resultados de \bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_w/\bar{M}_n a partir de los cromatogramas analizados con el TotalCrom Navigator.

En las figuras se observa que la forma de las curvas de los cromatogramas cambia durante el tiempo de envejecimiento. Obviamente, como es de esperar hay una degradación, los picos de las curvas se desplazan a lo largo del tiempo de elución con una distribución de pesos moleculares más amplia debido a la escisión de cadenas o rotura de cadenas éster por el tratamiento aplicado. Ha sido interesante observar que conforme la muestra estaba más envejecida, la distribución de pesos moleculares que define la curva comienza a ser mucho más ancha con un tiempo de elución mucho más largo y una pérdida de altura del pico principal.

Los análisis de los cromatogramas de las fibras de polilactida ensayadas en cámara climática con diversos intervalos de tiempo de exposición se han recogido en la Tabla 55.

En esta tesis, se analiza únicamente el pico correspondiente al PLA y no el de los oligómeros que salen entre 8,2 y 8,9 minutos. Ello es debido, a que este último es irregular porque la materia debe ser lavada antes de analizar y muchos de los oligómeros formados se pierden en este lavado al ser solubles en agua.

Tabla 55. Pesos M_n , M_w , y polidispersidad durante el envejecimiento

Envejecimiento (días)	Sustrato texturado			Sustrato estabilizado		
	\bar{M}_n (kg/mol)	\bar{M}_w (kg/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n (kg/mol)	\bar{M}_w (kg/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	38,7	82,3	1,9	34,5	75,3	2,0
2	38,7	85,5	2,0	33,9	75,7	2,0
6	36,0	79,3	2,0	33,7	77,9	2,1
9	39,1	79,7	2,0	40,9	86,2	2,1
12	36,5	78,7	2,1	35,8	78,0	2,2
19	33,6	78,6	2,3	31,2	75,9	2,4
26	35,1	82,5	2,1	34,5	80,9	2,0
33	30,5	80,5	2,2	33,1	82,2	2,2
41	37,3	78,4	2,0	37,7	78,0	2,1
47	35,4	78,1	2,1	35,6	77,1	2,1
54	35,9	77,0	2,1	36,2	78,1	2,1
61	33,0	76,1	2,2	34,8	76,6	2,2
68	38,0	81,0	2,3	36,1	80,0	2,2
75	34,9	76,5	2,2	32,4	76,0	2,3
82	28,8	68,0	2,3	31,0	69,0	2,2
89	20,9	60,0	2,8	23,6	62,6	2,6
101	20,7	58,6	2,8	20,9	59,2	2,8
103	20,8	56,4	2,7	18,5	56,8	3,1

En la Fig. 194 se ha representado el peso molecular medio en número (\bar{M}_n) en función del tiempo de envejecimiento. Para ambos sustratos, se observan comportamientos similares, donde un primer tramo de 0 a 68 días hay pequeñas pérdidas de alrededor del 7% del peso molecular en número para el sustrato texturado y para el estabilizado de 6,7%, a partir de los 68 días hasta los 103 días se aprecia una disminución lineal del peso molecular con el tiempo que es muy parecida para el sustrato texturado de ($r=0,939$) y para el estabilizado ($r=0,984$).

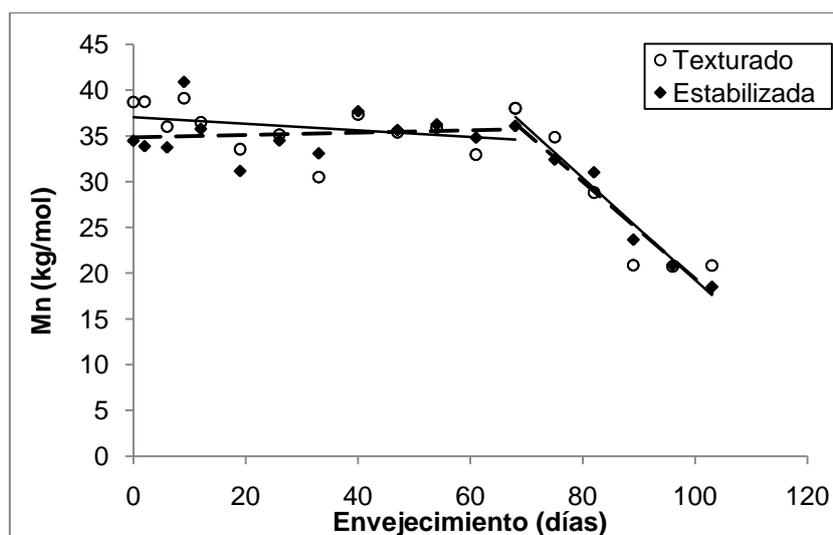


Fig. 194. Variación del \bar{M}_n con el envejecimiento de las muestras de PLA.

En la Fig. 195 se ha representado el peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) respecto a los días de tratamiento de los diferentes sustratos de PLA. Al igual que en el \bar{M}_n se aprecian dos tramos, el primero de 0 a 68 días que es un tramo en donde el peso molecular en peso disminuye a una velocidad lenta y otra de 68 a 103 días en la que es más rápida la pérdida de peso molecular en peso.

Se observa un primer tramo casi lineal o de poca pendiente, es decir, con muy poca o nula disminución del peso molecular. El segundo tramo presenta una disminución del peso molecular con una tendencia lineal de $r=0,969$ para el sustrato texturado y de $r=0,987$ para el sustrato estabilizado.

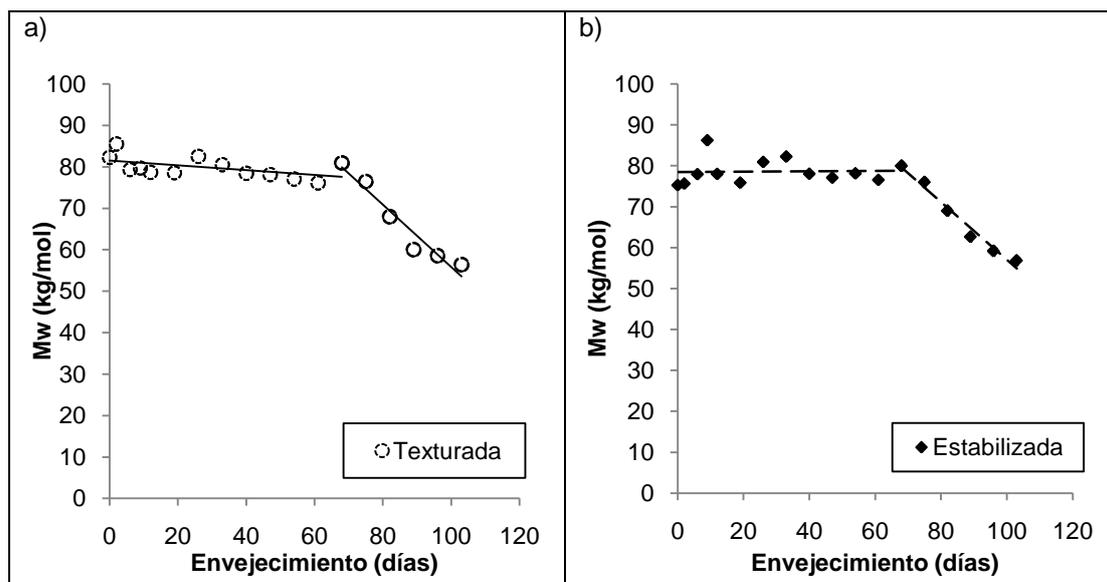


Fig. 195. Variación de \bar{M}_w con el envejecimiento de las muestras de PLA

El aumento en el peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) está significativamente ligado a la escisión de cadenas y/o rotura de las cadenas macromoleculares más largas, por tanto, la velocidad de migración pedirá más tiempo en retener las moléculas y esto se refleja en el ensanchamiento de la curva de cromatografía y en su bajo peso molecular, todo esto ayuda a entender porque el \bar{M}_w es más elevado que el \bar{M}_n . Esta diferencia se refleja también en el índice de polidispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

Por otra parte, la polidispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n) aumenta con el tiempo de envejecimiento. Esto significa que la distribución de pesos moleculares se hace más amplia, debido a que la rotura de las cadenas se produce en diferentes puntos de la cadena, dando lugar a macromoléculas de diferentes tamaños o grados de polimerización.

Se observa una tendencia similar en cuanto a la disminución del peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) y del peso molecular medio en número (\bar{M}_n), de manera que en los 103 días de tratamiento \bar{M}_w (Fig. 196) ha disminuido del orden del 66% de su valor inicial para ambos sustratos. Por otra parte el sustrato texturado tiene una disminución del 53% del peso molecular en número (\bar{M}_n) y para el sustrato estabilizado ha sido del 45% (Fig. 197).

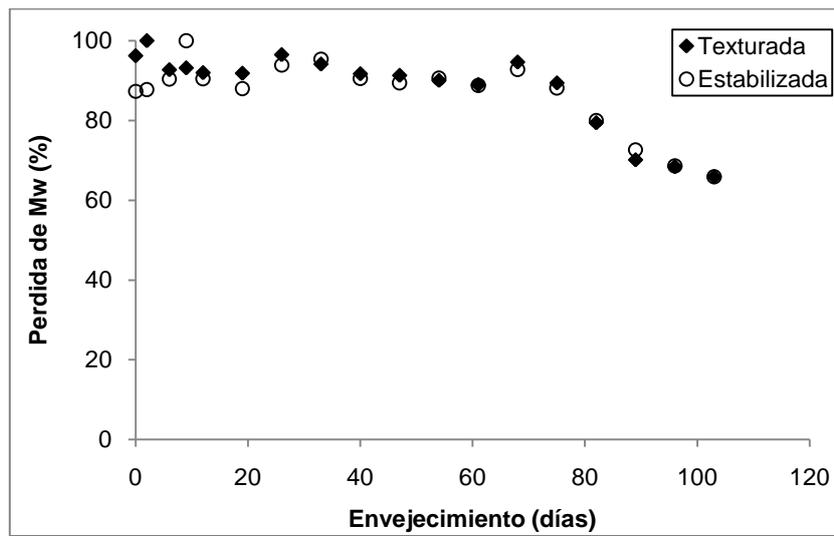


Fig. 196 Perdida porcentual del \bar{M}_w en función del tiempo de envejecimiento.

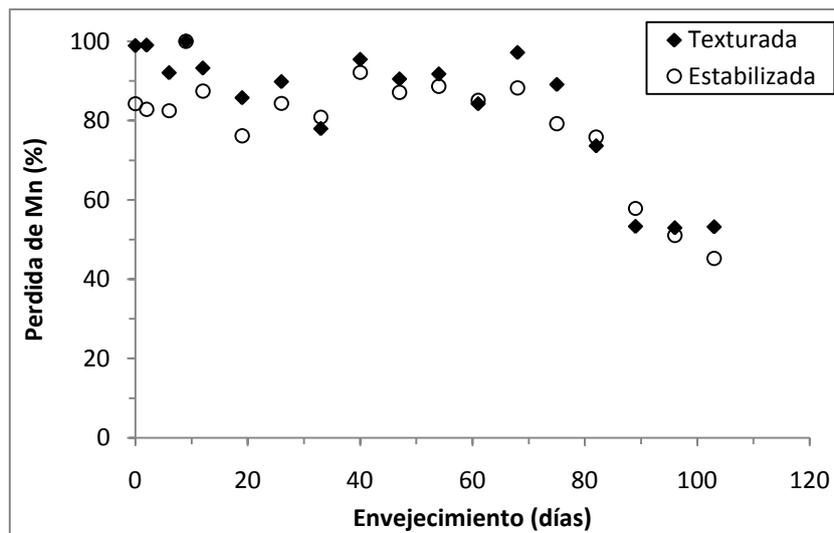


Fig. 197 Perdida porcentual del \bar{M}_n en función del tiempo de envejecimiento.

4.4.2 Propiedades mecánicas

Para observar la influencia del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas, en la Tabla 56, se muestran los resultados correspondientes a la fuerza máxima (F_m) y la elongación (ϵ_m) en el punto máximo de los sustratos estudiados y se han representado en las Fig. 198 y Fig. 200 respectivamente.

Tabla 56: Propiedades mecánicas para sustratos de PLA.

Extracción	Envejecimiento (días)	F_m (cN)		ϵ_m (%)	
		Texturado	Estabilizado	Texturado	Estabilizado
00	0	372	356	23,4	25,2
01	2	327	330	39,3	28,4
02	6	340	342	39,7	28,5
03	9	318	358	39,3	29,8
04	12	336	342	39,8	28,1
05	19	307	339	37,2	28,4
06	26	321	300	41,2	27,5
07	33	294	308	38,3	28,1
08	40	281	269	39,3	26,5
09	47	268	255	38,9	28,1
10	54	254	258	37,6	25,8
11	61	238	255	38,1	27,8
12	68	202	202	31,2	21,9
13	75	195	225	20,0	25,3
14	82	144	205	3,7	20,5
15	89	88	164	2,4	6,1
16	96	59	151	1,4	1,7
17	103	33	140	1,1	1,5

En la Fig. 198 se observa que durante los 103 días de tratamiento hay una disminución de la fuerza máxima que puede soportar los sustratos, lo que se traduce en una pérdida de resistencia (Tabla 56). Ambos sustratos tienen una tendencia de pérdida de resistencia casi similar hasta los 61 días de tratamiento, a partir de aquí el sustrato texturado ya ha perdido 35,9% de su fuerza máxima y su pérdida de resistencia es casi total al llegar a la extracción 17 donde. Para el sustrato estabilizado, cuando llega a la extracción 17 ha perdido un 61% de su resistencia y aunque está perdida no es total como la que se observa para el sustrato texturado, ello no significa que el sustrato no este lo bastante degradado.

Para conocer la degradación que han sufrido los sustratos, se calcula la pérdida de resistencia porcentual y se recogen en la Tabla 57, se representa en la Fig. 199 para los sustratos objeto de estudio.

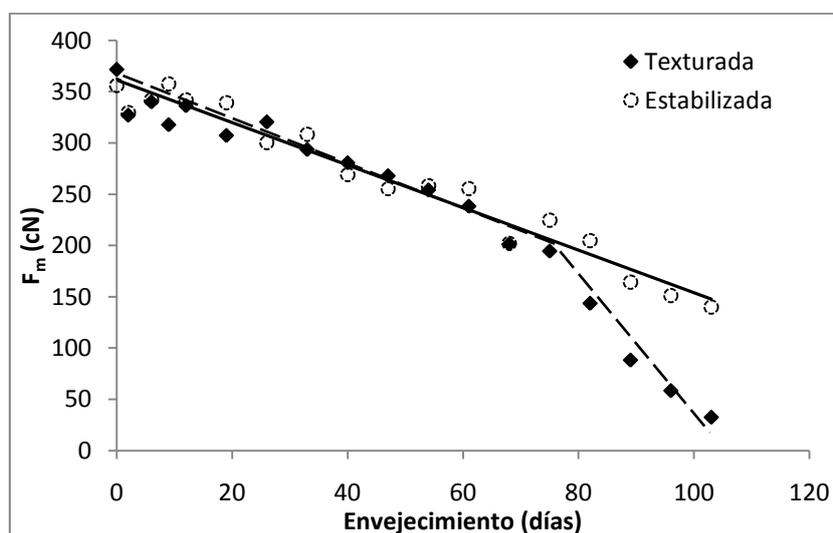


Fig. 198. Evolución de F_m con el envejecimiento del PLA texturado.

Tabla 57. Perdida de resistencia (%) de sustratos de PLA texturada y estabilizada

Extracción (días)	Texturada %	Estabilizada %
0	0,0	0,0
2	12,0	7,8
6	8,5	4,3
9	14,5	0,0
12	9,5	4,3
19	17,3	5,1
26	13,8	16,0
33	21,0	13,7
40	24,5	24,7
47	27,9	28,6
54	31,6	27,7
61	35,9	28,6
68	45,8	43,5
75	47,7	37,2
82	61,3	42,7
89	76,2	54,1
96	84,3	57,7
103	91,2	60,9

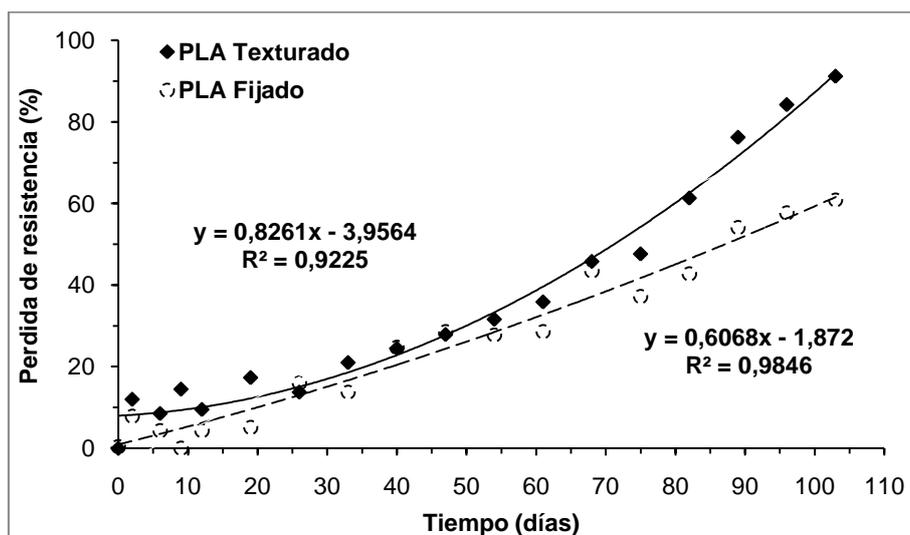


Fig. 199. Perdida de resistencia de los sustratos texturados.

Para la elongación en el punto máximo (ϵ_m) de los sustratos texturados se aprecia, que del sustrato original (día 0) al sustrato tratado durante 2 días existe un aumento de 15% en la elongación, este aumento en la elongación es debida a la escisión de cadenas inducida por las condiciones de la cámara. Después de los 2 días se observan perdidas de elongación de $\pm 1,2$ % hasta llegar a los 61 días, partiendo de aquí entonces la pérdida de elongación disminuye más drásticamente hasta el día 89 en donde la elongación está prácticamente perdida, llegado al día 103 tiene solamente un 1,1% de elongación (Fig. 200).

Para los sustratos estabilizados hay un comportamiento similar, aunque no es tan marcada como los sustratos texturados, esto se puede ser que debido al tratamiento de estabilizado que ha recibido, las macromoléculas están más ordenadas. El porcentaje de elongación para los multifilamentos estabilizados es constante hasta el día 89 donde se observa una pérdida de elongación lenta pero constante, después del día 89 donde ya ha perdido un 54% de elongación y hasta el fin del tratamiento se observa una pérdida de la elongación más pronunciada (Fig. 200).

En general, la fuerza y la elongación en el punto máximo de la curva carga alargamiento, disminuyen con el tiempo de tratamiento en la cámara, pero se observa que hasta los 61 días las deformaciones (ϵ_m) se mantienen entre 38% y 41% para los sustratos texturados y de 27,8% a 28,4% para los estabilizados, mientras que la fuerza máxima (F_m) aplicable a los multifilamentos disminuye entorno a 90 unidades para los texturados y 80 para los estabilizados se ha representado dicha evolución de derecha a izquierda en la Fig. 201.

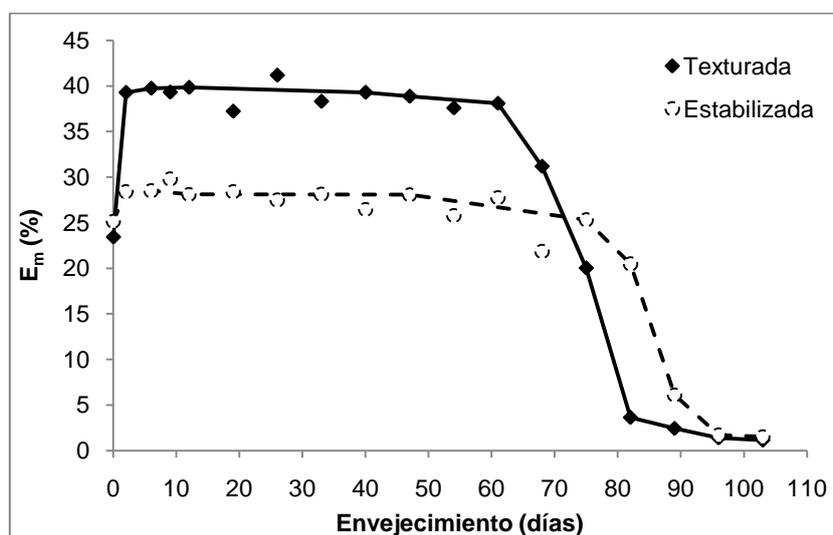


Fig. 200. Evolución de ϵ_m con el envejecimiento del PLA texturado.

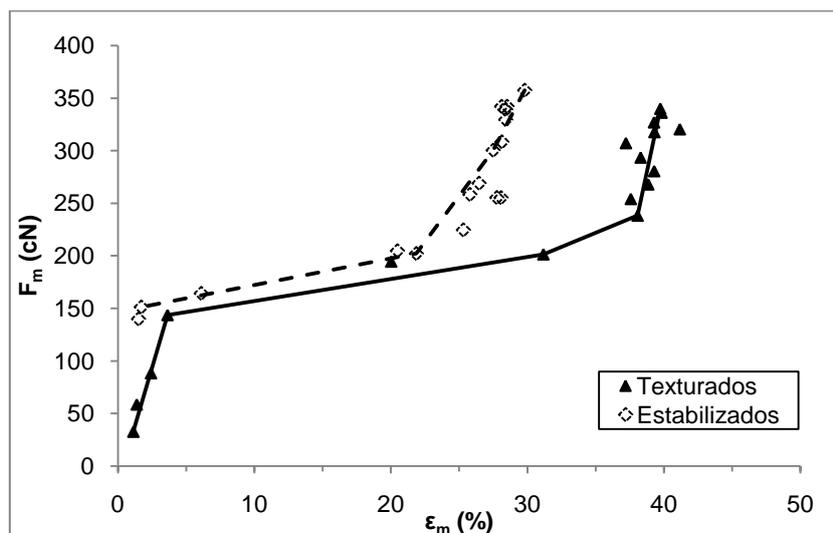


Fig. 201. Fuerza máxima en función de la elongación máxima

Si se compara F_m o ϵ_m con los pesos moleculares medios en número y en peso en las Fig. 202 y Fig. 203, respectivamente. Se observa que los valores inferiores de la fuerza se corresponden con los valores más bajos para el peso molecular medio.

En general, el multifilamento es cada vez más débil y presenta una menor resistencia a ser deformado permanentemente y por lo tanto menor fuerza para la deformación.

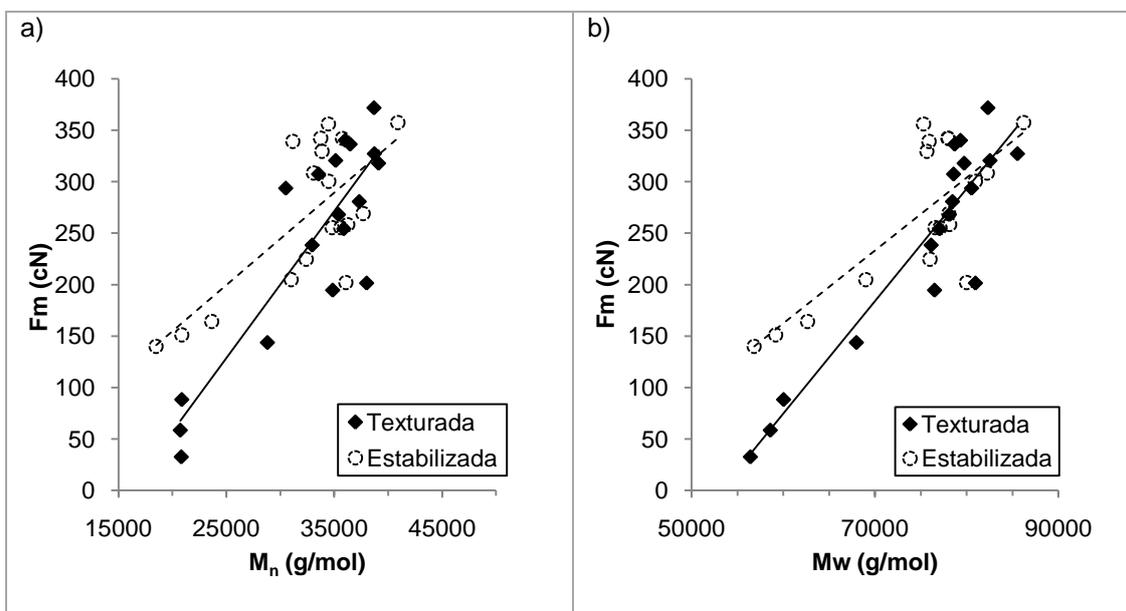


Fig. 202 Fuerza máxima en función del peso molecular en a) número (M_n) y b) peso (M_w)

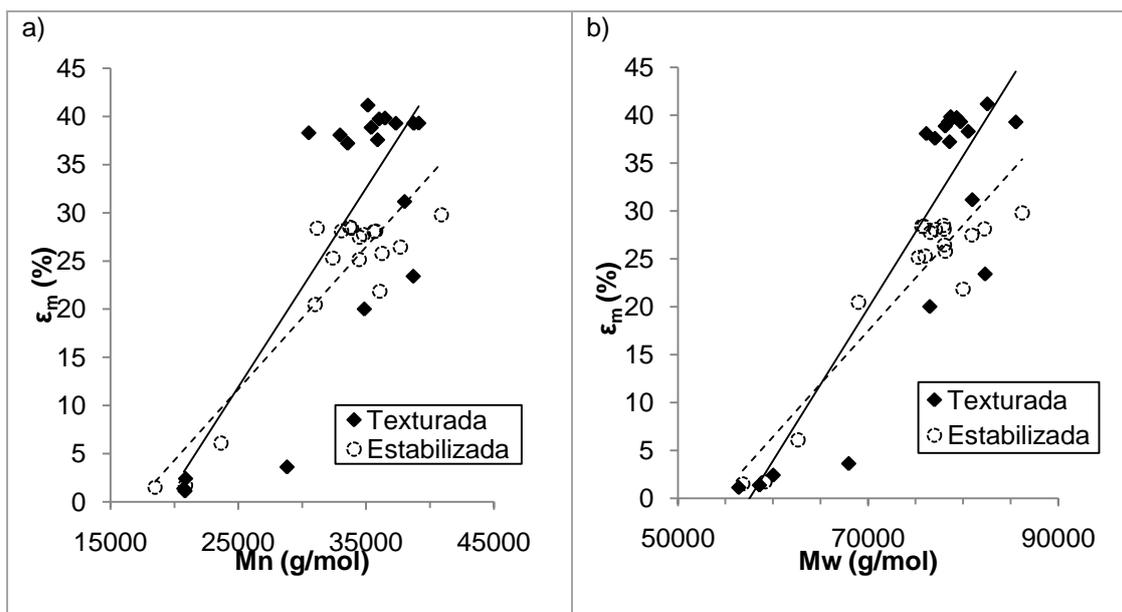


Fig. 203 Elongación en función del peso molecular en a) número (M_n) y b) peso (M_w)

4.4.3 Cinéticas

La degradación más simple posible se produce cuando una muestra de polímero, obtenido por polimerización al azar, se somete a una degradación indeterminada, de forma que los enlaces se rompen al azar².

Para determinar la naturaleza de la degradación y comprobar si la exposición del multifilamento en la cámara climática ha producido escisiones de cadena al azar o si se ha podido inducir a la formación de diferentes especies químicas en la cadena del polímero, se han realizado ensayos de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se han analizado y comparado los espectros correspondientes a tres extracciones de la cámara, en concreto del sustrato original, la extracción 8 por situarse a la mitad del tratamiento y la extracción 17 que corresponde a la última extracción (Fig. 204).

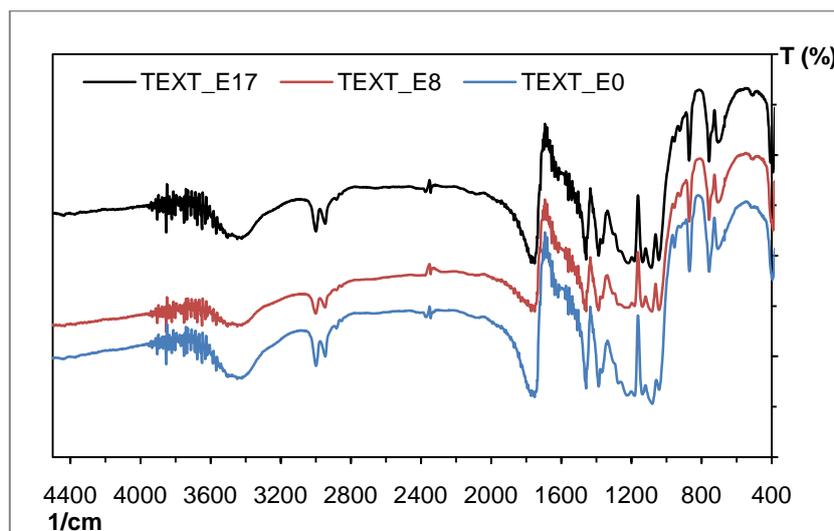


Fig. 204. Espectro FTIR del sustrato de PLA texturado original y las extracciones 8 y 17.

A continuación se comparan los espectros en diversas zonas del espectro (Fig. 205 a Fig. 207). Se observa que en ningún caso aparece o desaparece un pico debido a una posible reacción que haga que aparezca o desaparezca, respectivamente, algún grupo químico susceptible de dar señales en este ensayo. Esto significa que la suposición inicial de que la degradación tenía lugar únicamente por escisión de cadena es correcta.

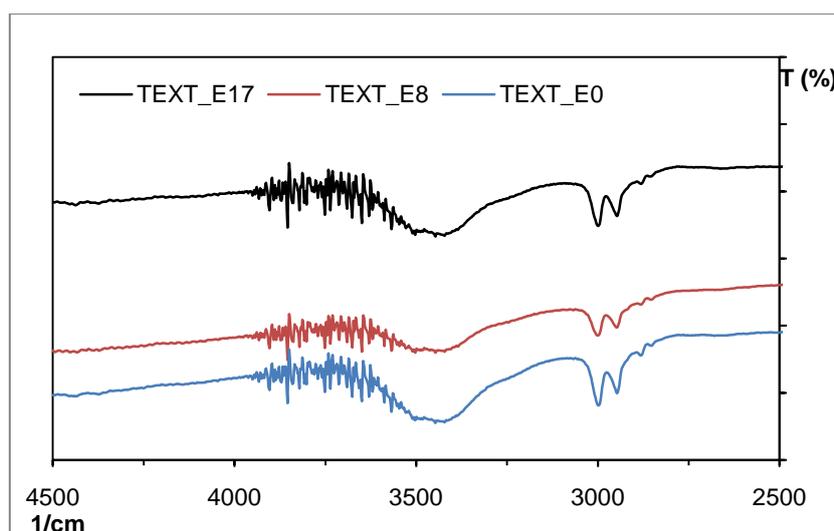


Fig. 205 . Espectro FTIR entre 4500 y 2500 cm^{-1} del PLA original y las extracciones 08 y 17

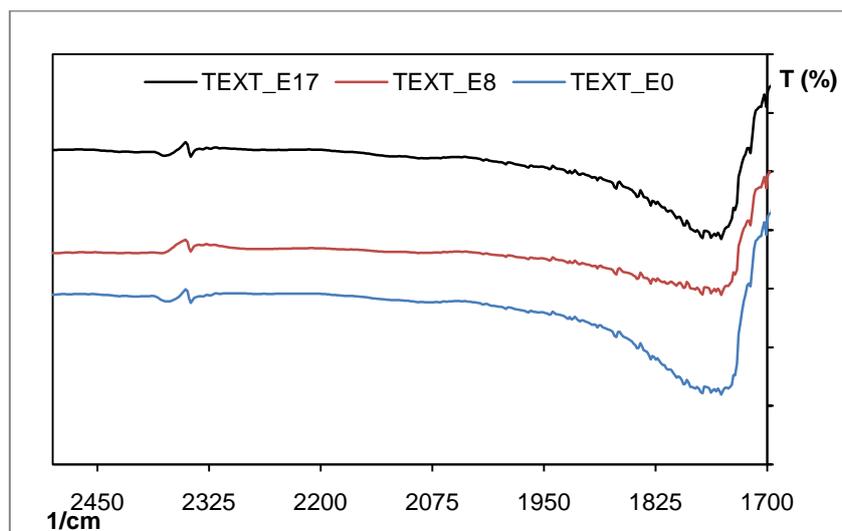


Fig. 206. Espectro FTIR entre 2500 y 1700 cm^{-1} del PLA original y las extracciones 08 y 17

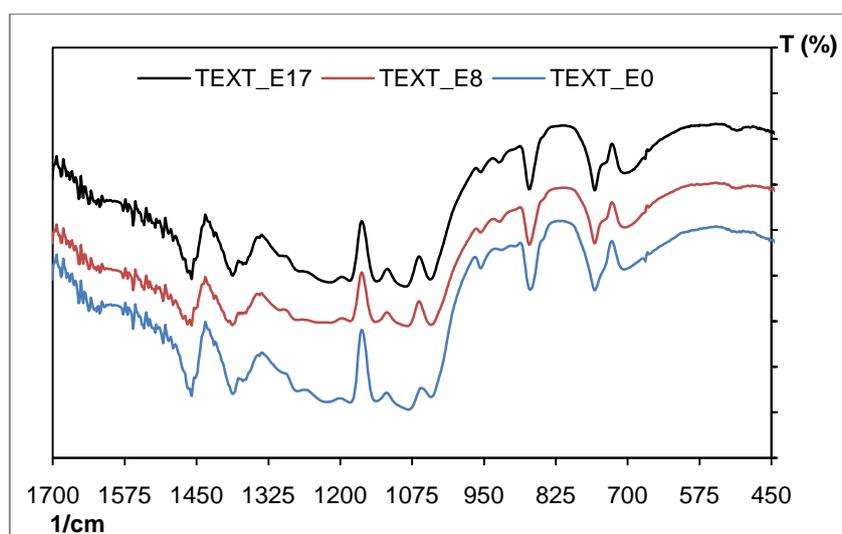


Fig. 207. Espectro FTIR entre 1700 y 450 cm^{-1} del PLA texturado y las extracciones 08 y 17

Así, se puede continuar con el estudio cinético de la degradación suponiendo escisiones al azar².

Tanford³ definió las cinéticas de la degradación térmica basadas en las estadísticas de las escisiones al azar como:

$$\frac{1}{X_t} - \frac{1}{X_0} = k t \quad \text{Ecuación 83}$$

donde X_t es el grado de polimerización medio en número para cualquier tiempo,
 X_0 es el grado de polimerización medio en número inicial,
 k es la constante de degradación térmica,
 t el tiempo de degradación térmica.

Si multiplicamos a ambos lados de la ecuación por $\frac{1}{w}$ donde w es el peso molecular de la unidad estructural repetida.

$$\frac{1}{w} \left(\frac{1}{X_t} - \frac{1}{X_0} \right) = \frac{1}{w} k t \quad \text{Ecuación 84}$$

$$\frac{1}{X_t w} = \frac{1}{X_0 w} + \frac{k t}{w} \quad \text{Ecuación 85}$$

Si se asume que

$$k_n = \frac{k}{w}$$

Y se sustituye en la 85, se obtiene

$$\frac{1}{\bar{M}_{nt}} = \frac{1}{\bar{M}_{n0}} + k_n t \quad \text{Ecuación 86}$$

Donde

\bar{M}_{n0} y \bar{M}_{nt} son los pesos moleculares medios en número en tiempo $t=0$ y en t respectivamente

k_n es la constante de velocidad basada en el peso molecular medio en número

Si se define

$$C = \frac{1}{\bar{M}_{n0}} \quad \text{Ecuación 87}$$

La 87 nos queda

$$\frac{1}{\bar{M}_{nt}} = C + k_n t \quad \text{Ecuación 88}$$

Tabla 58. Resultados GPC

Extracción	Envejecimiento (días)	Texturada	Estabilizada
		$1/\bar{M}_n$ (mol/kg)	$1/\bar{M}_n$ (mol/kg)
sin tratar	0	2,5841E-02	2,9022E-02
EX01	2	2,5815E-02	2,9527E-02
EX02	6	2,7760E-02	2,9646E-02
EX03	9	2,5558E-02	2,4456E-02
EX04	12	2,7409E-02	2,7971E-02
EX05	19	2,9798E-02	3,2096E-02
EX06	26	2,8454E-02	2,9000E-02
EX07	33	3,2773E-02	3,0234E-02
EX08	40	2,6785E-02	2,6540E-02
EX09	47	2,8243E-02	2,8069E-02
EX10	54	2,7854E-02	2,7587E-02
EX11	61	3,0338E-02	2,8737E-02
EX12	68	2,6303E-02	2,7719E-02
EX13	75	2,8682E-02	3,0861E-02
EX14	82	3,4704E-02	3,2249E-02
EX15	89	4,7908E-02	4,2284E-02
EX16	96	4,8234E-02	4,7919E-02
EX17	103	4,8015E-02	5,4085E-02

En la Tabla 58 se adjuntan la inversa del peso molecular medio en número (\bar{M}_n) datos obtenidos por GPC en las diferentes fases del tratamiento de envejecimiento.

Si se representa $1/\bar{M}_n$ en función del tiempo (t) para las diferentes fases del envejecimiento (Fig. 208), se observa una doble tendencia:

- un primer tramo, comprendido desde 0 a 68 días de tiempo de envejecimiento, en el que la inversa del peso molecular aumenta poco o no aumenta con el tiempo de tratamiento tanto para el sustrato texturado como para el sustrato estabilizado
- un segundo tramo, comprendido entre los 68 y 103 días de envejecimiento, en el que la inversa del peso molecular aumenta de manera importante con el tiempo de tratamiento ($r = 0,935$) para el sustrato texturado y para el sustrato estabilizado ($r=0,978$).

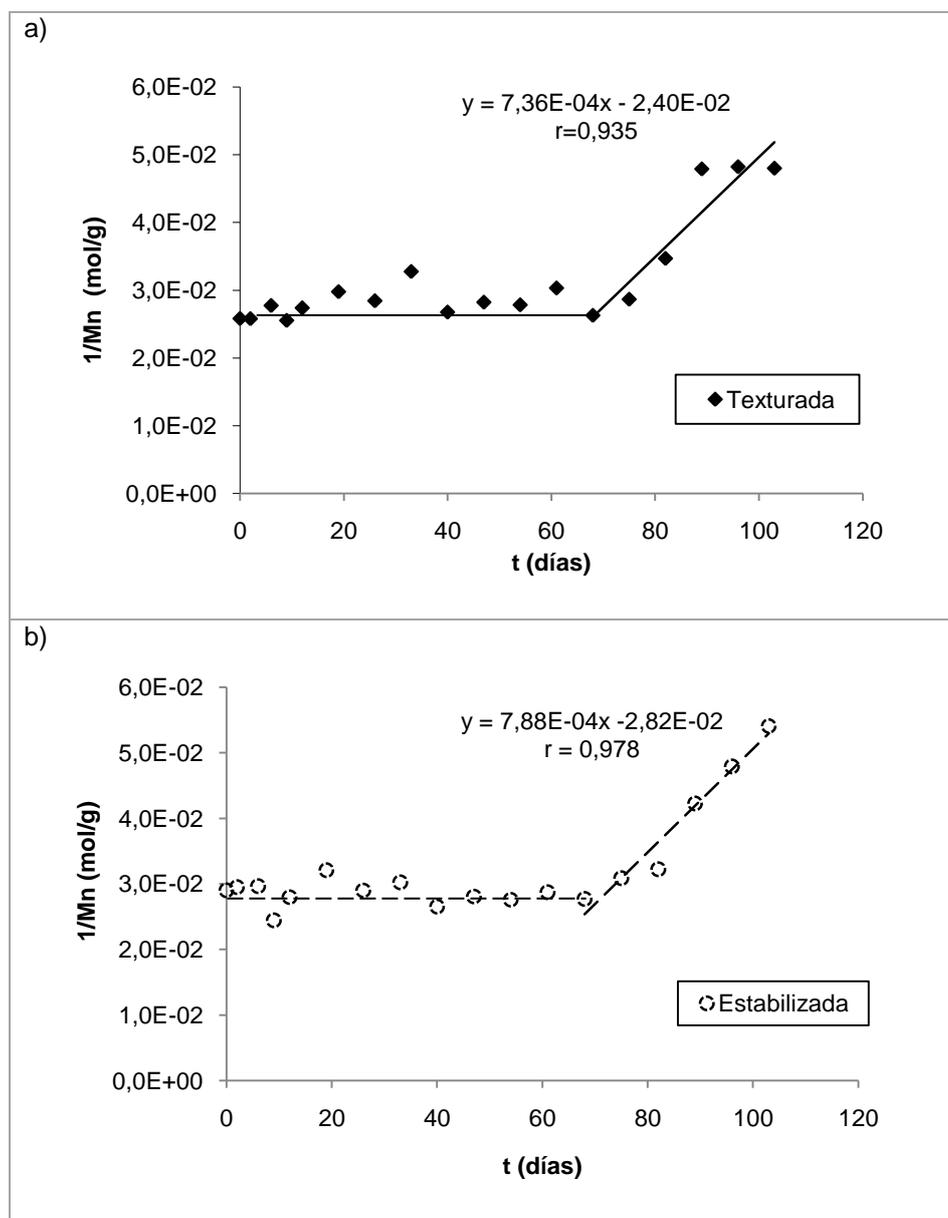


Fig. 208. Variación de $1/\bar{M}_n$ respecto del tiempo de envejecimiento de PLA a) texturada y b) estabilizada

La recta de regresión del PLA para el segundo tramo viene dado por la ecuación:

Sustrato texturado

$$\frac{1}{\bar{M}_{n2a}} = 7,36 \cdot 10^{-2} t - 2,40 \cdot 10^{-4} \quad \text{Ecuación 89}$$

Sustrato fijado

$$\frac{1}{\bar{M}_{n2b}} = 7,88 \cdot 10^{-4} t - 2,82 \cdot 10^{-2} \quad \text{Ecuación 90}$$

En la Tabla 59 se adjuntan los valores de las constantes cinéticas para el peso molecular medio en peso.

Tabla 59. Coeficientes de las cinéticas de degradación del polímero

Sustrato	k_n (mol/g día)	C (mol/g)
Texturada	$7,36 \cdot 10^{-02}$	$-2,40 \cdot 10^{-04}$
Estabilizada	$7,88 \cdot 10^{-04}$	$-2,82 \cdot 10^{-02}$

Debido a que es a partir del segundo tramo que hay cambio de pendiente (constante de velocidad, k_n) significa que a partir del día 68 de exposición se inicia la degradación más rápida del polímero.

4.4.4 Bibliografía

¹ Cayuela, D., Montero, L. y Vidal E., "Ageing of polylactide fibres in an Accelerated Weathering Chamber". Congreso: 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, Julio 2010.

² Zhou, Q., Xanthos, M. Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degradation of polylactides. *Polym Degrad Stab*, 2009, vol, 94, p. 327.

³ Tanford, C. Kinetics of macromolecular reactions. *Physical chemistry of macromolecules*. New York, Wiley: 1961, cap. 9, p. 611.

4.5 Biodegradabilidad

En el capítulo anterior se estudió el comportamiento al envejecimiento del multifilamento B2 de polilactida texturada y posteriormente estabilizada simulando condiciones medioambientales elevadas (humedad, temperatura y luz UV) para conocer cuál y como sería su degradación al uso en su aplicación textil.

En general se conoce que los polímeros de polilactida son inestables. El concepto de inestabilidad, sin embargo, tiene aspectos positivos y negativos. El aspecto positivo es la biodegradación, u otras formas de degradación, para formar productos no peligrosos cuando artículos fabricados a partir de polímeros de lactida se desechan o se convierten en abono después de concluir su vida útil. El aspecto negativo de tal inestabilidad es la degradación de polímeros de lactida durante la elaboración a temperaturas elevadas, tales como los propios en los procesos textiles¹.

El término " biodegradación " indica el predominio del fenómeno de actividad biológica. Sin embargo, en la naturaleza, factores bióticos y abióticos actúan sinérgicamente para descomponer la materia orgánica. Varios estudios sobre la biodegradación de algunos polímeros muestran que la degradación abiótica precede a la asimilación microbiana^{2,3}. La degradación abiótica no debe ser descuidada.

Los materiales poliméricos que están expuestos a condiciones exteriores (es decir clima, el envejecimiento y enterramiento) pueden sufrir transformaciones (mecánicas, luz, térmico y químico) más o menos importante.

Esta exposición cambia la capacidad de los materiales poliméricos para ser biodegradados.

En este capítulo se estudia la biodegradación del sustrato del multifilamento de PLA B2 texturado y del mismo sustrato estabilizado con la finalidad de conocer el comportamiento del material textil en condiciones de compostaje. El origen de cada sustrato y sus propiedades iniciales se han recogido en la Tabla 60.

El tratamiento de biodegradación se realizó enterrando trozos de tejido de punto en tierra simulando condiciones de compostaje y, manteniéndolas en una estufa incubadora a una temperatura de 29,2°C, durante un espacio de tiempo de 1 a 8 semanas, las muestras se fueron recuperando con cada semana de tratamiento y analizando de forma individual la degradación/progreso de desintegración de cada una y comparando con el sustrato sin tratar (Tabla 61).

Tabla 60. Propiedades iniciales de los diferentes sustratos de PLA

Sustrato	PM (kg/mol)	Fuerza máxima (N)
B2 texturado	44,5	286
B2 estabilizado	40,8	290

En este estudio, se han realizado ensayos de resistencia a la tracción para conocer cómo afecta la biodegradación en sus propiedades mecánicas y también se ha estudiado la pérdida de peso molecular de cada extracción representativa de cada una de las semanas ensayadas.

Una vez se desenterraron las muestras, se realiza el lavado habitual (apartado 3.2). Se trata de los mismos sustratos que en el estudio de envejecimiento en cámara climática, por lo tanto la cristalinidad inicial es la misma que se indicó para los sustratos ensayados (apartado 4.4).

Tabla 61. Duración del tratamiento de los sustratos ensayados

Tratamiento	
Semanas	Días
0	0
1	7
2	14
3	21
4	28
5	35
6	42
7	49
8	56

4.5.1 Peso molecular

En las Fig. 209 a 212 se muestran ejemplos de los cromatogramas de los sustratos biodegradados. Se observa que las diferencias entre los sustratos no es apreciable.

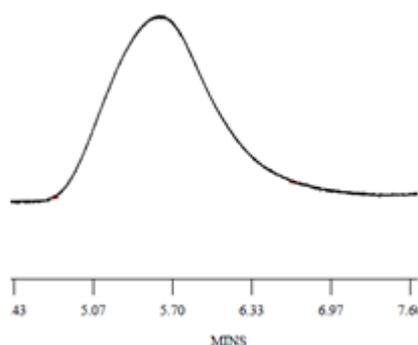


Fig. 209. Cromatograma del sustrato texturado original

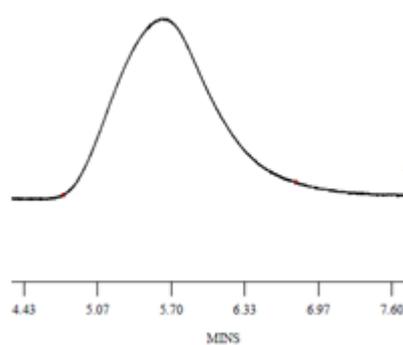


Fig. 110. Cromatograma del sustrato texturado enterrado por 56 días

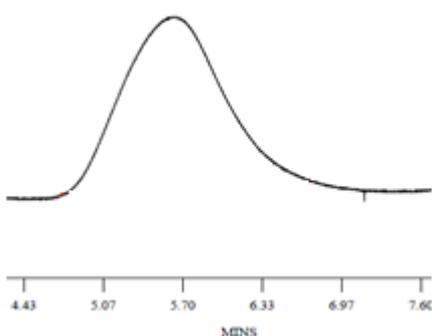


Fig. 211. Cromatograma del sustrato estabilizado sin tratamiento

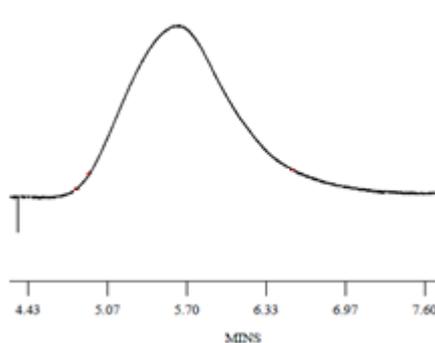


Fig. 212. Cromatograma del sustrato estabilizado envejecido 56 días

Los resultados de los análisis de los cromatogramas del estudio de biodegradación se recogen en la Tabla 62.

Tabla 62. Pesos \bar{M}_n , \bar{M}_w y polidispersidad durante el tratamiento de biodegradabilidad

Tratamiento (días)	PLA texturado			PLA estabilizado		
	\bar{M}_n (kg/mol)	\bar{M}_w (kg/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n (kg/mol)	\bar{M}_w (kg/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	44,5	145,5	3,3	40,8	131,5	3,2
7	39,8	136,9	3,4	37,6	134,3	3,6
14	40,1	139,1	3,5	40,0	135,7	3,4
21	39,2	138,9	3,5	45,2	132,2	2,9
28	38,1	129,6	3,4	44,8	132,5	3,0
35	35,6	130,5	3,7	42,0	125,6	3,0
42	36,0	131,1	3,6	43,9	127,1	2,9
49	40,2	133,6	3,3	43,6	122,6	2,8
56	39,0	130,6	3,3	45,4	129,7	2,9
promedio	39,2	135,1	3,5	42,6	130,1	3,1
s (\pm)	2,6	5,4	0,1	2,7	4,3	0,3
cv (%)	6,7	4,0	4,0	6,3	3,3	8,6

En la Tabla 62, se observa que no hay cambios significativos durante las 8 semanas para los dos multifilamentos estudiados en condiciones de compostaje, para el sustrato texturado (media de (\bar{M}_n) 39,2 kg/mol, $s \pm 2,6$, cv 6,7%) y para el estabilizado (media de (\bar{M}_n) 42,6 kg/mol, $s \pm 2,7$, cv 3,3%).

El peso molecular en peso (\bar{M}_w), al igual que el peso molecular en número, tanto para el sustrato texturado (media de (\bar{M}_w) 135,1 kg/mol, $s \pm 5,4$, cv 4,0%) como para el estabilizado (media de (\bar{M}_w) 130,1 kg/mol, $s \pm 4,3$, cv 6,7%), se observa que también permanece constante hasta finalizar el tiempo de tratamiento

Finalmente, los cambios en paralelo de \bar{M}_w con los cambios en \bar{M}_n , indican una degradación uniforme de los sustratos y por tanto poco cambio en polidispersidad durante el tiempo de tratamiento tanto para el sustrato texturado (media de \bar{M}_w/\bar{M}_n 3,5 kg/mol, $s \pm 0,1$, cv 4,0%) y el estabilizado (media de \bar{M}_w/\bar{M}_n 3,1 kg/mol, $s \pm 0,3$, cv 8,6%), como se observa en la Tabla 62.

4.5.2 Parámetros mecánicos: Curva carga alargamiento

Para determinar la influencia de la biodegradación sobre las propiedades mecánicas, se ha estudiado la evolución de la fuerza máxima (F_m) y de la elongación a la fuerza máxima (ϵ_m) de los sustratos tras cada extracción, Tabla 63.

Tabla 63. Propiedades mecánicas de los sustratos ensayados de PLA.

Tratamiento (Semanas)	PLA Texturada		PLA Estabilizada	
	F_m (N)	ϵ_m (%)	F_m (N)	ϵ_m (%)
0	286	32,0	290	41,5
1	342	31,1	327	39,7
2	327	33,1	332	36,3
3	335	32,5	330	36,1
4	340	30,5	348	34,1
5	345	31,5	333	34,7
6	311	35,2	331	35,8
7	302	34,0	307	36,6
8	330	32,4	330	32,4
promedio	324	32,5	325	36,3
s (\pm)	20	1,5	17	2,8
cv (%)	6	4,5	5	7,6

No se aprecian diferencias apreciables entre la fuerza máxima (F_m) y de la elongación a la fuerza máxima (ϵ_m) de los sustratos tratados en tierra hasta 8 semanas.

En lo que se refiere a la deformación sufrida ($\epsilon\%$) durante el tiempo de enterramiento de las probetas, para el sustrato texturado no hay deformaciones evidentes ya que se mantiene alrededor del 30% de alargamiento con una desviación típica de $\pm 1,5$ y un coeficiente de variación del 4,5%. Para el sustrato estabilizado la deformación es de alrededor de un 36% con una desviación típica de $\pm 2,8$ y un coeficiente de variación de 7,6%.

En general, para los sustratos de PLA se observan cambios poco significativos en la pérdida de propiedades mecánicas debida a la poca pérdida de peso molecular entre las semanas de tratamiento de las muestras.

4.5.3 Estudio comparativo de la biodegradabilidad de fibras de polilactida y algodón

Debido a que el ensayo aplicado esta inicialmente puesto a punto para el algodón, en el mismo ensayo se incluyeron muestras de este mismo sustrato. De esta manera se pueden comparar las propiedades a la degradación de los sustratos.

Los resultados de los ensayos realizados sobre los tejidos de algodón se han recogido en la Tabla 64. Se observa que no hay variación en el grado de polimerización del algodón. Sin embargo, las pérdidas de resistencia son muy importantes. Esto está relacionado con el hecho de que el ataque al sustrato se realiza en zonas concretas de manera puntual, con lo que no disminuye el peso molecular global pero sí la resistencia por la rotura de los hilos del tejido en esas zonas atacadas. La disminución de la resistencia a la tracción con el tiempo indica el aumento de estos puntos de ataque puntual.

Tabla 64 *Peso molecular y propiedades de mecánicas del sustrato de algodón*

Tratamiento (Semanas)	Algodón* (DP)	F _m (N)	ε _m (%)
0	2185	187	11,3
1	2050	202	12,4
2	2060	181	9,0
3	2170	89	9,0
4	2065	68	7,2
5	2135	101	8,8
6	2036	94	7,8
7	2160	51	7,3
8	2130	39	7,2
promedio	2110	113	8,9
s (±)	57	62	1,8
cv (%)	3	55	20

* La degradación del algodón se estudia y expresa a partir del grado de polimerización (DP)

En las Fig 213 y 214, se representa la pérdida de la resistencia y del porcentaje de alargamiento, respectivamente del PLA estabilizado y de un algodón texturado que ha sido teñido con un colorante directo (Azul solofenil BlauBFF 0,5%).

Se observa que hay una pérdida de resistencia importante (81%) para el sustrato de algodón al final de las 8 semanas del tratamiento de biodegradabilidad mientras que para el PLA estabilizado no se observa pérdida en su resistencia. Esto indica que, en las condiciones de degradación del algodón propias del ensayo aplicado, no se inicia la degradación de la polilactida que necesitaría de condiciones más drásticas.

En cuanto a la pérdida de alargamiento durante el tratamiento de biodegradabilidad, para el algodón hay una pérdida de alargamiento del 42% mientras que para el PLA es del 22%.

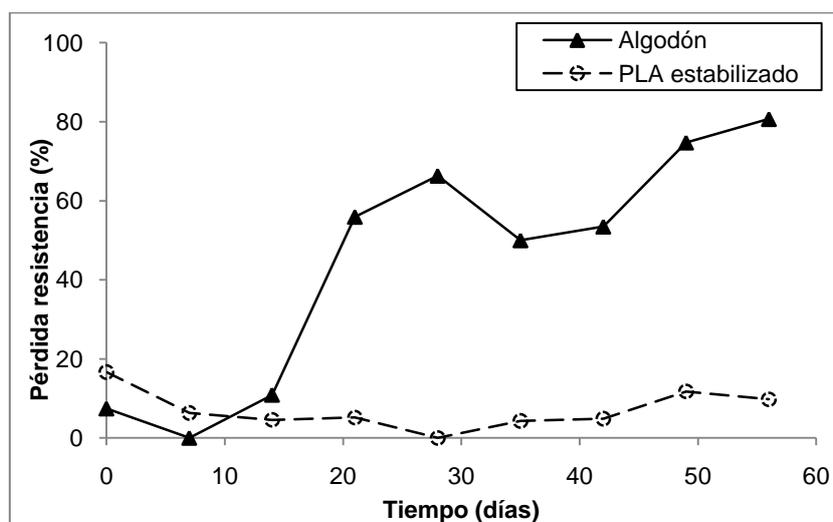


Fig. 213 Pérdida de la resistencia en función del tiempo de tratamiento

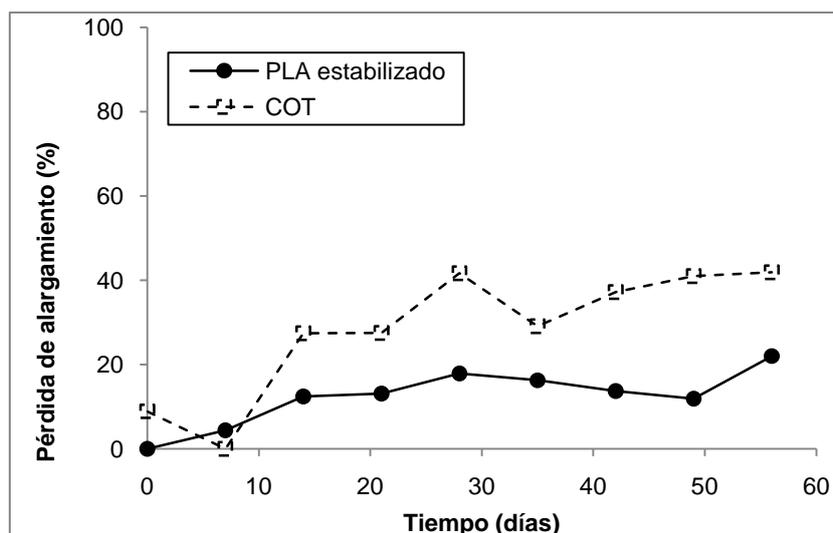


Fig. 214 Pérdida de alargamiento en función del tiempo de tratamiento.

4.5.4 Bibliografía

-
- ¹ Gruber, P., Kolstad, J. et al., "Composición de polímero de lactida estable en estado fundido", Patente europea, 2000.
 - ² Kister, G., Cassanas, G., Bergounhon, M., Hoarau, D., Vert, M.. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-co-ε-caprolactone by Raman spectroscopy. *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 925.
 - ³ Proikakis, C.S., Mamouzelous, N.J., Tarantili, P.A., Andreopoulos, A.G., Swelling and hydrolytic degradation of poly(D, L-lactic acid) in aqueous solution. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, vol. 91 (3), p.614.

En las condiciones experimentales propias de este estudio y como conclusiones generales de esta tesis se puede decir que:

Optimización de las técnicas físico-químicas:

1. La mezcla disolvente/ no disolvente fenol/isopropanol de composiciones 50/50 o 55/45 (w/w) son adecuadas para determinación del TCD de un multifilamento POY de polilactida, siendo la energía de activación del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra menor en la mezcla con mayor proporción en fenol.
2. Durante el TCD, la temperatura a la que se inicia la solubilización de la polilactida 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.
3. La mezcla disolvente/no disolvente fenol/isopropanol de composición 55/45 (w/w) es la más adecuada para estudiar la solubilidad diferencial de multifilamentos POY de polilactida con diferente relación de estirado y temperatura de texturado.
4. La concentración óptima para la aplicación de la técnica de la sorción de yodo en un multifilamento POY de polilactida es de 50 ml Ph 90% +100 ml ácido acético +127 g I₂+ 200 g/l KI en 1 litro de agua.

Sustratos texturados

5. Los parámetros globales de la microestructura, cristalinidad y orientación (módulo sónico), aumentan cuando aumenta la temperatura y/o la relación de estirado de los multifilamentos texturados.
6. No ha sido posible determinar la cristalinidad por medio de una columna de gradiente de densidades con ninguna de las mezclas en el límite de densidades correspondiente a la polilactida, ya que con el tolueno y con tetracloruro de carbono se plastifica el sustrato y con una mezcla inorgánica a base de agua y nitrato de calcio se forman burbujas alrededor de la fibra por la absorción de CO₂ que no permitían la buena determinación de la densidad.

7. El método más sensible para determinar la cristalinidad es por medio de DSC. Tanto la entalpía de relajación (ΔH_r) como la de cristalización (ΔH_c) disminuyen al aumentar la relación de estirado y/o la temperatura de texturado, debido a una mayor orientación (que induce la cristalización) y/o la cristalinidad, respectivamente.
8. La entalpía total de fusión, y por tanto la cristalinidad, aumentan al aumentar la relación de estirado y/o la temperatura de texturado
9. La cristalinidad obtenida por rayos (WAXS) presenta valores muy parecidos a los obtenidos por DSC. La relación entre la cristalinidad de DSC y WAXS presenta una muy buena correlación lineal.
10. La orientación determinada por módulo sónico presenta el mismo comportamiento que la cristalinidad con las variables del tratamiento, es decir que, cuando aumenta la relación de estirado y/o la temperatura de texturado aumenta la orientación.
11. En cuanto a la relación entre cristalinidad (por DSC y WAXS) y orientación, se observa que cuando aumenta la orientación mayor es la cristalinidad, debido a que la estructura del polímero se ordena debido a que las macromoléculas se orientan según el eje del filamento, lo que ayuda a la cristalización.
12. La técnica del TCD, no ha sido útil para determinar diferencias de microestructura entre sustratos texturados y fijados en diferentes condiciones.
13. La solubilidad diferencial está directamente relacionada con las variables de texturado: aumenta con la relación de estirado y disminuye con la temperatura de texturado. Por otra parte, la relación entre la solubilidad diferencial con la cristalinidad y con la orientación no muestran una clara relación. Sin embargo, la diferencia del comportamiento de estos parámetros con ambas variables sigue ayudando a la elucidación de errores en la producción cuando existe una variación, controlada o no, de una de las dos variables.
14. La temperatura del 30% de solubilidad (T_{30}) aumenta a medida que lo hace la temperatura de texturado y disminuye con la relación de estirado, este comportamiento responde a que a mayores temperaturas de texturado (tratamiento), corresponde mayor cristalinidad y compacidad de la estructura y también será mayor la temperatura a la que teóricamente se disolverá el 30% de la fibra.
15. La sorción de yodo disminuye cuando aumenta la relación de estirado y la temperatura de texturado. Además, se relaciona con la microestructura de la fibra: al disminuir la cristalinidad y la orientación aumenta la sorción de yodo.

16. La temperatura de sorción máxima ($T_{S_{lm\acute{a}x}}$) se presenta entre 37,5 y 40°C y la sorción máxima disminuye con las variables del tratamiento, es decir con la temperatura de texturado y la relación de estirado.
17. Los sustratos texturados presentan unos encogimientos en húmedo y en seco de al menos un 45% y llegan hasta un 70%. Esto significa que es necesaria una estabilización de la microestructura para el correcto procesado de estas fibras.

Sustratos estabilizados

18. Después del estabilizado se consiguieron encogimientos de entre 8 y 16%, a excepción del sustrato C1 que presento un encogimiento de 21,6%. Es decir que se consiguieron encogimientos muy importantes que se encuentran por debajo o alrededor de un 10% en encogimiento en seco y ligeramente por encima del 10% en los encogimientos en húmedo.
19. En cuanto a los parámetros de tracción, la estabilización provoca un aumento en el modulo inicial, en la tenacidad y en el alargamiento a la rotura de los filamentos.
20. La orientación aumenta significativamente con el estabilizado frente a los sustratos texturados. Se observa con el modelo de regresión que la memoria térmica de los texturados permanece con el tratamiento de estabilizado, especialmente en las condiciones más bajas de relación de estirado y temperatura de texturado.
21. El tratamiento de estabilizado aumenta significativamente la cristalinidad de los filamentos de texturados y, al igual que la orientación, la memoria térmica de los texturados permanece especialmente en aquellos tratados en las condiciones más bajas de la relación de estirado y de la temperatura de texturado de los filamentos texturados.
22. Al comparar el nivel porcentual de la solubilidad diferencial de los sustratos texturados y de los estabilizados, se observa que la SD que se presenta para estos últimos es menor para la mayoría de los sustratos estabilizados, esto podría ser debido a que globalmente, la estructura fina se hace más compacta (mayor cristalinidad) y el mayor tamaño y perfección de los cristalitos de polilactida tratada a las mayores temperaturas, lo que conduce a una disminución de la penetración del disolvente a una temperatura determinada.
23. La sorción de yodo se ha determinado con 70ml de Ph 90% +100 ml ácido acético +127 g I_2 + 200 g/l KI en 1 litro de agua, es decir ha sido necesario un aumento en la cantidad de fenol (agente hinchante) debido a que debido al tratamiento de estabilizado se presenta una estructura más compacta, lo que se traduce en una mayor cristalinidad.

24. La solubilidad diferencial disminuye al aumentar la cristalinidad. La solubilidad diferencial no presenta una tendencia clara en su variación al cambiar la orientación de los sustratos estabilizados.
25. La sorción de yodo disminuye cuando la cristalinidad y la orientación aumentan, debido a que la cantidad y/o disponibilidad de la zona amorfa disminuye.

Tintura

26. Los sustratos presentan un diferente comportamiento tintóreo en la tintura competitiva.
27. La luminosidad de las tinturas aumenta al aumentar la severidad de las condiciones de fabricación de las muestras: a mayor temperatura de texturado y relación de estirado previas, mayor luminosidad. Esto significa que los sustratos fabricados en condiciones más suaves de temperatura y relación de estirado absorben más colorante. Estas diferencias de absorción originan diferencias de color visibles al ojo humano.
28. La reflectancia de las muestras aumenta con el aumento de la relación de estirado y la temperatura de texturado, este aumento significa que las muestras se han teñido con menor intensidad.

Tratamiento de envejecimiento

29. El peso molecular medio numérico y el peso molecular medio en peso disminuyen con el tiempo de envejecimiento en una cámara climática, observándose un descenso más importante a partir de los 68 días de exposición.
30. Después de 103 días de tratamiento hay pérdidas de \bar{M}_n importante para ambos multifilamentos, es decir, se pasa de un \bar{M}_n inicial de 38,7 kg/mol a 20,8 kg/mol para el multifilamento texturado y de un \bar{M}_n inicial de 34,5 kg/mol hasta \bar{M}_n 18,5 kg/mol al final del tratamiento para el sustrato estabilizado, lo que supone pérdidas del peso molecular medio numérico del 46% para el multifilamento texturado y 41% para el estabilizado.
31. En cuanto a las propiedades de tracción se observa una clara pérdida de la resistencia y el alargamiento para ambos sustratos, siendo mayor para los sustratos texturados, es decir, la $F_{m\acute{a}x}$ inicial de 372 cN pasa a 33 cN a los 103 días para el multifilamento texturado y el estabilizado pasa de tener una $F_{m\acute{a}x}$ inicial de 356 a una de 140 cN al finalizar el tratamiento. Los alargamientos de 23,4% y 25,2% al inicio del tratamiento pasan al final del tratamiento a ser del 1,1% y del 1,5%, respectivamente.

32. La polidispersidad aumenta con el tiempo de envejecimiento debido a la formación de cadenas con una distribución más amplia de pesos moleculares como resultado del proceso de degradación.
33. La reacción que tiene lugar sigue dos cinéticas de degradación térmica distintas, según un mecanismo de escisiones de las macromoléculas al azar. La primera de las cinéticas tiene lugar hasta los 68 días de tratamiento y es mucho más lenta que la que tiene lugar a partir de este día, en la que ocurre la verdadera degradación de la fibra.

Biodegradación

34. No se aprecia un cambio significativo en el peso molecular de los sustratos de PLA texturados y estabilizados estudiados, ya que durante las 8 semanas del tratamiento permanece prácticamente constante.
35. En general, se observan cambios poco significativos en la pérdida de propiedades mecánicas debida a la poca pérdida de peso molecular entre las semanas de tratamiento de las muestras.
36. Al comparar el PLA estabilizado con un algodón durante el tratamiento de biodegradabilidad, se observa que en ninguno de los dos casos existen pérdidas de peso molecular, las propiedades mecánicas del PLA no se ven afectadas y si las del algodón con ataque en zonas puntuales del tejido, que debilitan la estructura.

BIBLIOGRAFIA POR ORDEN ALFABETICO DE AUTOR

A

- Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E., Ali, A.M., Rabie, A.M. J Photochem Photobiol., 2004, vol. 163, p. 547.
- Agrawal, A., K., Bhalla, R., J. Macromol. Sci., 2003, vol. 43, pàg. 479.
- Aharoni, S. M., Largman, T., U.S. Patent 4, 417, 031, 1983.
- Aharoni, S. M., Masilamani, D., U.S. Patent 4, 568, 720, 1986.
- Aharoni, S., Forbes, C., Hammond, W., Hindenlang, D., Mares, F., O'Brien, K., Journal of Polymer Science, 1986, vol. 24, p. 1281.
- Ahmed, J., Zhang, X., Song, Z., J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, vol.95, p.097.
- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995, vol. 68, p. 2125.
- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., J. of Environm. Polym. Degr., 1995, vol. 3, p. 225.
- Aly El-Shiekh, Textile Research Journal, mayo 1974,p. 343.
- Auras, R., A., Singh, S., P., Singh, J., Packag. Technol. Sci., 2005, vol. 18, pàg. 243.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S., J. Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 92, pàg. 1790.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S., Macromolecular Bioscience, 2004, vol 4, p. 835.

B

- Balkcom. M., Welt. B., Berger. K., " Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid—An Exciting New Packaging Material", University of Florida, 2002.
- Barham, J., Polymer Science, Polym-Lttrs, 1975, vol. 13, p. 197.
- Bendak, A., Kantouch, A., Nasr, M. F., J. of Polym. Sci., vol. 65, 2773-2780, 1997, p. 2773.
- Benninga, H., "A History of Lactic Acid Making", Kluwer Academic Publishing, 1990.
- Berkowitz, S., J. Appl. Polym. Sci., 1984, vol. 29, p. 4353.
- Best. A., Textured Yarn Association (Amer.) Tech. Conf. Papers, Feb. 1977.
- Bigg, D., M., Annu. Techn. Conf.-Soc. Plastics Eng., 1996, pàg. 2028.
- Bohlmann G. M., Environmental Progress, 2004, vol. 23, p. 342.
- Briassoulis, D. Biosyst Eng, 2004, vol. 87, p. 209.
- Briassoulis, D. Polym Degrad Stab, 2005, vol. 86, p. 489.
- Briassoulis, D. Polym Degrad Stab, 2006, vol. 91, p. 1256.
- Briassoulis, D. Polym Degrad Stab, 2007, vol. 92, p. 1115.

Brizzolara, D.; cantow, H.J.; Diedrichs, K.; Keller, E.; Domb, A.J., *Macromolecules*, 1996, vol. 29, p.191.

Buchholz, B., U.S. Patent 5, 302, 694, 1994.

C

Carothers, W. H., Dorough, G. L., Van Natta, F. J., *J. of the Amer. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 761.

Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B., *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 8909.

Cayuela D., Gacén J., Gacén I., *J. of Termal Análisis*, 1998, vol. 52, p. 997.

Cayuela D., Gacén J., Gacén I., *J.Textile Institute*, vol. 90,part 1,Nº2, p. 264.

Cayuela, D., Estructura fina y propiedades de los tejidos de punto de poliéster POY termofijado en diferentes condiciones, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 1994.

Cayuela, D., Gacén, J. *J. of Termal Analisis*, 1994, vol. 41, p. 1599.

Cayuela, D., Gacén, J., Maillo, J., Amrein, M., Montero, L., 5th International Istanbul Textile Conference., Mayo 2005.

Cayuela, D., Gacén, J., Tzvetkova, M., Gacén, I., Amrein, M., *Polym Test*, 2008, vol. 27, p. 667.

Cayuela, D., Montero, L. y Vidal E., 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, 2010.

Cha, Y., Pitt, C. G., *Biomaterials*, 1990, vol. 11, p. 108.

Charch W. H., Zabashta F., y Yunusov B Kh, *Sov Phys. Acoust.*, Vol. 33(1), 1997, p-65.

Chikazumi, N., Mukoyama, Y and Sugitani, H., *J. of Chromatography*, 479, 1989, p. 85.

Chu, B., Hsiao, B., S., Fang, D., Apparatus and methods for electrospinning polymeric fibers and membranes. U.S. Patent (2004) vol. 6, 713.

Chung, F.H., Scott, R. W., *J. Appl. Crystallogr.*, 1973, vol. 6, p. 225.

Cicero J., Dorgan J, Garrett, J., Runt, J., Lin J., *Appl. Polym Sci.*, 2002, vol. 86, p. 2839.

Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Janzen, J., Garret, J., Runt, J., Lin, J. S., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 86, p. 2828.

Cicero, J., Dorgan JR, *Polym Environ.*, 2002, vol.9, p.1.

Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J., et al., *Food Chemistry and Toxicology*, 1995, vol. 4, p. 273.

Cotarca, L., Delogu, P., Nardelli, A., Sunjic, V., *Síntesis*, 1996, vol. 5, p. 553.

D

Dartee, M., Luna, J., Shafer, A., *Chem. Fibers Intern.*, 2000, vol. 50, pág. 546.

Datta, R., Tsai, S., Bonsignore, P., Moon, S., Frank, J., *FEMS Microbiology Reviews*, 1995, vol. 16, p. 221.

Daubeny, R de P., Bunn, C.W., Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc.*, A226, 1954, p. 531.

De Santis, P., Kovacs, A., *Biopolymers*, 1968, vol. 6, p. 299.

Dièval, F., Mathien, D., Viallier, P., Durand,B., *Textile Research Journal*, 2001, vol. 71, p.239 .

Dièval, F., Mathieu, D., Durand, B., *Textile Res. J.* 71 (1), p. 67, 2001.

Dittrich, V.W.,Schulz, R. C., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1971, vol. 15, p. 109.

Dorgan, J., Lehermeier, H., Palade, L., Cicero, J., *Macromol. Symp*, 2001, vol. 175, p. 55.

Dorgan, J., R., Cansen, J., Clayton, M., *P. J. Rheol.*, 2005, vol. 49, pàg. 607.

Dorgan, J., R., Lehermeier, H., Mang, M., *J. Polym. Environ.*, 2000, vol. 8, pàg. 1.

- Dorgan, J., R., Williams, J., S., Lewis, D., N., J. Rheol., 1999, vol. 43, pág. 1141.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E., Adv. Mat. 2000, vol. 12, pág. 1841.
- Drumright, R., Barker, H., Beaudoin, D., Berler, N., Broomall, C., Leibig, C., Hartmann, M., Henton, ACS Regional Conference, MI, 2001.
- Drumright, R., E., Hartmann, M., Wolf, R., WO 02/100921A1, Dec. 19, 2002.
- Dudgeon, C. D., Bis-Orthoesters as Polymer Intermediates, Thesis, University of Massachusetts, 1976.
- Dumbleton, J.H, J Polym Sci, Vol. A-2, nº6, 1968, p. 795
- Duncan, P., Suesat, J., Wilding, M., Farrington, D., Color Technol., 2004, vol. 120, p.21.
- Dunsing, R., Kricheldorf, H., R., Polymer Bulletin, 1985, vol. 14, pág. 491.
- Duval, C., Écoconception. Paris. Dunod, 2004.
- Dytnerskii, A., I., vol. 3, Izd. BRE, Moscow, 1992, pág. 38.

E

- El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Muller, G., Henning, S. Polym Test, 2002, vol. 21, p. 665.
- Eling, B., Gogolewski, S., Pennings, A. J., Polym., 1982, vol. 23, p. 1587.
- Enomoto, K., Ajioka, M., Yamaguchi, A., U.S. Patent 5, 310, 865, 1994.

F

- Fambri, L., Pegoretti, A., Fenner, R., Incardona, S. D., Migliaresi, C., Polymer, 1997, vol.38, p.79.
- Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R. S., "Biodegradable and sustainables fibres", cap. 6, p. 191.
- Farrow, Ravens y Ward, Trans. Faraday Soc., 1961, vol. 57, p. 150.
- Fischer, E., W., Sterzel, H., J., Wegner, G., Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 1973, vol. 251, pág. 980.
- Fontaine, F., Ledent, J., Groeninckx, G., Reynaers, H., Polymer, 1982, vol. 23, p. 185.
- Fourne, F., Synthetic Fibers, Carl Henser Verlag, Munich- Vienna, 1999.
- Fullana, P., Puig, R., "Análisis del ciclo de vida", Ed. Rubes, 1997.

G

- Gacén J, Cayuela D, Maillo J and Gacén I., J. Textil, 2002; 93: 29-42.
- Gacén J, Cayuela D, Maillo J and Tzvetkova M., Afinidad 2008; 65: 342-349 26.
- Gacén J, Maillo J and Baixauli JJ., Bull. Scient. ITF 1980; 9: 141-149.
- Gacén J, Maillo J, Cayuela D and Rodríguez M T., Melliand Textilberichte 1993; 797-801.
- Gacén J, Maillo J, Naik A and Cayuela D. Melliand Textilberichte 1991; 347-351.
- Gacén J., "Aspectos de las fibras químicas. 3ª edición ampliada", p. 45.
- Gacén J., "Fibras Textiles. Propiedades y descripción", Ed. E.T.S.I.I.T., 1989.
- Gacén J., Boletín Intexter (UPC), 2003, vol. 124, p. 49.
- Gacén, I., Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- Gacén, J., Maillo, J., COMET: EUROTEx, Minho, Portugal, 1995.
- Gacén, J., Canal, J.M., Melliand Textilberichte, junio 1980, p. 533.
- Gacén, J., Canal, J.M., Bull Scient. ITF, Vol. 7, Nº 28, p. 427, Novembre (1978).

- Gacén, J., Canal, J. M., Bol. Inst. Invest. Textil Coop. Ind., Nº 81, p. 61, Jan/June 1982.
- Gacén, J., Bernal, F., Revista de la Industria Textil, 1988, vol. 254, p. 74.
- Gacén, J., Canal, J.M., Bol. Intexter, Nº 81, 1982, p. 61.
- Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF, vol 5, Nº 17, (1976), pp. 17.
- Gacén, J., Canal, J.M., Bull. Scient. ITF., vol 7, Nº 28, 1978
- Gacén, J., Canal, J.M., Boletín Intexter, Nº 86, p. 53.
- Gacén, J., Cayuela, D., Gacén, I., Rodríguez, M. T., Melliand Int., (3), 1995, p. 206.
- Gacén, J., Cayuela, D., M. Tzvetkova, "Caracterización de la estructura de poliamida: tiempo crítico de disolución de hilos de nylon 6", Revista de química textil vol.173, p. 45.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Tintoria, nº 7, Luglio 1993, p. 64.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Tintoria, Nº 5, 2000, p. 28.
- Gacén, J., Cayuela, D., Maillo, J., Tzvetkova, M., Afinidad LXV, 2008, vol. 533, p. 26.
- Gacén, J., Cayuela, D., Manich, A., Gacén, I., Bol. Intexter, Nº 118, 2000, p. 37.
- Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1980, p. 187
- Gacén, J., Maillo y Baixauli; Melliand Textilberichte, febrero 1985, p. 127.
- Gacén, J., Maillo, J. y Lis, M., Tintoria, 3/96, p. 50.
- Gacén, J., Maillo, J., "Tratamientos térmicos y estructura fina de las fibras de poliéster", Ed. UPC, 1994.
- Gacén, J., Maillo, J., Baixauli, J. J., Bull. Scient. ITF, Vol 9, Nº 34, Mayo 1980, pp 141-149.
- Gacén, J., Maillo, J., Bordas, J., Bull. Scient. ITF, Vol 6, Nº 23, Août 1977 pp 155-166.
- Gacén, J., Maillo, J., Bull. Scient. ITF, Vol 11, Nº 42, Avril 1982, pp 9-14.
- Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Baixauli, J.J., Afinidad LXV, 2011, n. 552, p. 95.
- Gacén, J., Maillo, J., Cayuela, D., Tintoria, agosto 1993, p.52.
- Gacén, J., Maillo, J., Knott, J. Y Altenhofen, U., Bol. Intexter, 1985, Nº 87, p. 53.
- Gacén, J., Maillo, J., Olmos y Baixauli, J; Bull. Scient. I.T.F., vol. 12, nº 47, 1983, p.21.
- Gacén, J., Maillo, J., Gacén, I., Color. Technol., 117, 2001, p.35.
- Gacén, J., Propiedades de las fibras. Fibras Textiles. Propiedades y descripción, UPC. ETSEIT. Càtedra de Polímers Tèxtils i Fibras Químiques, 1991, cap. 5, p. 49
- Gacén, J., Maillo, J., Barón, A., Melliand Textilberichte, 1989, vol. 70, p. 5.
- Gallil, F. Textil Research J., 43, October 1973, p. 615.
- Gan, Z., Kuwabara, K., Abe, H., Iwata, T., Doi, Y. Polym Degrad Stab, 2005, vol. 87, p. 191.
- Garlotta, D., J. Polym. Environment, 2002, vol. 9-2, p.63,
- Garlotta, D., Journal of Polymers and the environment, abril 2001, vol. 9, p. 63.
- Genina M.A., Zabashta F., y Yunosov B Kh, Sov. Phys. Acoust., Vol 33 (1), 1997, p 65.
- Gestí, S., Estudio estructural de poliésteres derivados de 1,4-butandiol o 1,6-hezanodiol y ácidos dicarboxílicos alifáticos, PFC, UPC, 2004.
- Goedhart D. J., Hussem J. B., Smeets, B. P., J. Chromatogr. Sci., 13 (1980), p. 203.
- Gogins, M., A., Weik, T., M., U.S. Patent (2004) 6,716,274.
- Goodman, The Royal Institute of Chemistry, London, 1968, p. 17.
- Gruber, P., R., Kolstad, J., Ryan, C., M., Hall, E., S., Eichen-Conn, R., S., Patent (1995) 5,338,822.
- Gulrajani, M. L., Saxema, J. Society of Dyers and Colourists, 95, 1979, p. 330.
- Gulrajani, M. L., Saxena, R. K. and Sengupta, A. K., Textile Research Journal, 1980, p. 589.
- Gupta, B., Revagade, N., Hilborn., J. Progress in Polymer Science, 2007, vol. 32, pág. 455.

Gupta, B., V., Solution-spinning processes. *Manufactured fiber technology*, 1997, London: Chapman and Hall, pàg. 251.

Gupta, b. V, Chavan, RB, Kulkarni, M, Natarajan, KM, JSDC, Vol.116, diciembre 2000, p. 385.

H

Haiber, F., SAWTRI Bulletin, Vol 10, December 1976, pp 20-26

Harkonen, M., Hiltunen, K., Malin, M., Seppala, J. V., *J. of Macr. Sci.*, 1995, vol. 4, p. 857.

Hartmann, M. H., "Biopolymers from Renewable Resources", Springer-Verlag, Berlin 1998, p. 367.

Hartmann, M. H., Whiteman, N., "TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference", Chicago, United States, 2000, p. 467.

Hearle, J. W. S., *The setting of fibres and fabrics*, ed. Hearle and Miles, 1971, p. 5.

Helbling, C., Abanilla, M., Lee, L., Karbhari, V.M. *Appl. Sci.*, 2006, vol. 37, p. 1102.

Henton, D., E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., *Natural Fiber, Biopolymers and Biocomposites*, 2005, pàg. 527.

Hiltunen, K., Seppälä, J.V., Itävaara, M., Härkönen, M., *J Environ Polym Degrad*, 1997, vol. 5, p. 167.

Ho, K., Pometto III, A., Hinz, P., *J. Environ. Polym. Degrad.*, 1999, vol. 7, p. 83.

Höglund, A., et al., *Langmuir*, 2010, vol 26 (1), p.378.

Hoogsteen et al. *Macromolecules*, 1990, vol.23, p.634.

Huang, Z-M., Zhang, Y-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., *Compo. Sci. Technol.*, 2003, vol. 63, pàg. 2223.

Hutchinson, M., Dorgan, J., Knauss, D., Hait, S., *J. Polym. Environ.*, 2006, vol. 14, pàg. 119.

Hyon, SH., Jamshidi, K, Ikada, Y. In: Shakby SW, Hoffman AS, Rather BD, Horbell TA, editors. *Polymeric biomaterials*. New York: Plenum Press: 1984. p. 5100.

I

Ibay, A. C., Tenney, L. P., U.S. Patent 5, 206, 341, 1993.

Ichikawa, F., Kobayashi, M., Ohta, M., Yoshida, Y., Obuchi, S., Itoh, H., U.S. Patent 5, 440, 008, 1995.

Ikada, E. *J. Photopolym Sci Technol*, 1997, vol. 10, p. 265.

Ikada, Y., Tsuji, H., *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, vol. 21, p. 117.

Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Ion, S.H., *Macromolecules*, 1987, vol.20, p. 904.

Illers, K. A., *Macromol. Chem.*, 118, 88, 1968.

Inata, H., Matsumura, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, vol. 30, p. 3325.

Ingamells, Peters y Thornton, *J. Applied Polymer Science*, 17, 1973, p. 3733.

Iovino, R., Zullo, R., Rao, M.A., Cassar, L., Gianfreda, L. *Polym Degrad Stab*, 2008, vol. 93, p. 147.

Ipekoglu, B., Böke, H., Cizer, O. *Build Environ*, 2007, vol. 42, p. 970.

J

Jabarin, S. A., Balduff, D. C., *J. Liq. Chromatogr.*, 5 (1982), 1825.

Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Petersen, H., *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 1556.

Jamshidi, K., Hyon, S. H., Ikada, Y., *Polymer*, 1988, vol. 29, p. 2229.

Janzen, J., Dorgan, J., R., Knauss, D., M., Hait, S., B., Limoges, B., R., Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Macromolecules*, 2003.

Jong, S.J., Arias, E.R., Rijkers, D.T.S., Van Nostrum, C.F., Kettenes-Van Den Bosch, J.J., Hennink, W.E., *Polymer*, 2001, vol. 42, p. 2795.

Jung, J.H., Ree, M., Kim, H. *Catal Today*, 2006, vol. 115, p. 283.

K

Karst. D., Hain. M., Yang Y., *J. of Appl. Polym.Sci.*, 2008, vol. 108, p. 2150-2155.

Kashima, T., Kameoka, T., Higuchi, C., Ajioka, M., Yamaguchi, A., U.S. Patent 5, 428, 126, 1995.

Kavesh, S., Schultz, J. M., *Pol. Eng. and Sci.*, 1969, vol. 9.

Kharas, G. B., Sanchez-Riera, F., Severson, D. K., "Plastics From Microbes", Hanser-Gardner, Munich, 1994, p. 93.

Khomyakov, A., K., *Chemical Encyclopedia*, vol. 3, Izd. BRE, Moscow, 1992, pàg. 1240.

Kim, K., Yu, M., Zong, X., Chiu, J., Fang, D., Seo, Y., S., et al., *Biomaterials*, 2003, vol. 24, pàg. 4977.

Kitamura, K., Kobayashi, S., and Yoshida, Z., *Sen-ii Gakkasishi*, 27, 501, 1977.

Kleine, J., Kleine, H., *Die Makromolekulare Chemie*, 1959, vol. 30, pàg. 23.

Ko, F., K., *Nanofiber technology-bridging the gap between nano and macro World*. Antalya, Turkey: NATO- Advance Study Institute, Nanoengineered Nanofibrous Materials, 2003, pàg. 1.

Kobayashi, J., Asahi, T., Ichiki, M., Oikawa, A., Suzuki, H., Watanabe, T., Fukada, E., Shikunami, Y., *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, p. 2957.

Kohler, W., H., Shrikhande, P., McHugh, Aj., *Modeling melt spinning of PLA fibers*. *J. Macromol. Sci. B.*, 2005, vol. 44, pàg. 185.

Kounty, M., Lemaire, J., Delort, A.-M. *Chemosphere*, 2006, vol. 64, p. 1243.

Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., *J. of Macr. Sci. - Pure and Applied Chemistry*, 1993, A30, p. 441.

Kricheldorf, H. R., Kreiser, I., *Die Makromolekulare Chemie*, 1987, vol. 188, p. 1861.

Kricheldorf, H. R., Kreiser, I., *Die Makromolekulare Chemie*, 1990, vol. 191, p. 1057.

Kricheldorf, H. R., Serra, A., *Polymer Bulletin*, 1985, vol. 14, p. 497.

Kricheldorf, H. R., Sumbel, M., *European Polymer Journal*, 1989, vol. 25, p. 585.

Kricheldorf, H., R., Dunsing, R., *Die Makromolekulare Chemie*, 1986, vol. 187 (7), pàg. 1611.

Kricheldorf, H., R., Kreiser-Saunders, I., Scharnagl, N., *Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1990, vol. 32, pàg. 285.

Krimm, S., Toolsky, A. V., *Quantitative X-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers*. *Quantitative X-ray*

Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E. *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 91, p. 2819.

Kulagina, T., G., Lebedev, B., V., Kiparisova, Y., G., Lyudvig, Y., B., Barskaya, I., G., *Polymer Science USSR*, 1982, vol. 24 (7), pàg. 1702.

Kylma, J., Harkonen, M., Seppala, J. V., *Abstracts of the Fourth Internacional Workshop on Biodegradable Polymers*, 1995, Poster 38.

L

- Lacko, V., Galansky, M., *Faserforsch Textiltechn*, N° 14, 1963, p. 68.
- Lacko, V., Galansky, M., *Textilia*, N° 11, Nov. 1972, p. 47.
- Ladina, M., Mihalic, Z., *Kem. Ind.*, 32 (1983), 433.
- Lappo, V., G., Selavri, T., V., Semenکو, E., I., Sanitary-hygienic characteristics of polymer materials. *Encyclopedia of Polymers*, vol. 3, Izd. BSE, Moscow, 1977, pàg. 357.
- Lawton, E. L., and Cates, D. M., *Polym. Prep.. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 9 (1968), 851.
- Le Digabel, F., Averous, L., *Carbohydr Polym*, 2006, vol. 66, p. 537.
- Lee, W., S., Jo, S., M., Go, S., G., Chun, S., W., Patent (2003) 6,616,435.
- Leenslag, J., W., Pennings, A., J., *Polymer*, 1987, vol. 28, pàg. 1695.
- Lehermeier, H., Dorgan, J., Way, J., D., *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 18, pàg. 207.
- Leung, S.M.Y., Yuen, C.W., Szeto, Y.S., Ku, A.S.K., Kan, C.W., *Textile Asia*, 37, 9/10, 30-32 (2006).
- Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A., Kenia, S., *J. Poly. Environ.*, 2006, vol. 14, p. 171.
- Li, D., Xia, Y., *Adv. Mater.*, 2004, vol. 16, pàg. 1151.
- Lim, L. – T., Auras, R., Rubino, M., *Progr.in Polym. Sci.*, 2008, vol. 33, pàg. 820.
- Lipp-Symonowicz, B., *Morphol. Polym., Proc., Europhys. Conf. Macromol. Phys.*, 17th, 1985.
- Livshits, V., S., *Chemical Encyclopedia*, vol. 2, Izd. BSE, Moscow, 1974, pàg. 874.
- Lowe, C. E., U.S. Patent 2, 668, 162, 1954.
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.-E., *Chemosphere*, 2008, vol. 73, p. 429.
- Lunt, J., Bone, J., *AATCC Review*, 1, 9, 20-23 (2001)
- Lunt, J., *Polym. Deg. Stab.*, 1998, vol. 59, pàg. 145.
- Lunt, J., Shafer, A., L., *J. Ind. Text.*, 2000, vol. 29, pàg. 191.

M

- Maillo J, Cayuela D, Gacén J, Fernández O., Mercado L., *Tekstil* 2006; 55: 189-196.
- Maillo, Gacén, Cayuela et al., "Revista de Química Textil", N°164, Julio 2003, pp. 86-98.
- Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J., Mercado, L., *Revist. Quím. Textil*, 2006, n.180, p. 55.
- Maillo, J., Gacén, J., y Naik, A., *Melliand Textilberichte*, 8/1993, p. E291.
- Marsal, F., Okuda, K., Toneu, J.M., Yamasaki, S. Resistencia a la tracción y elasticidad de los hilos. *Parametría de hilos*. Barcelona: Edicions UPC, 1994, cap. 3, p. 55.
- Martin, L., Lavine M. and Balke S. T., *J. Liq. Chromatogr.*, 15 (1992), 1817.
- Matsui, M., *Chem. Fibers, Intern.*, 1996, vol. 46 (6), pàg. 6318.
- Mayagi, A., and Wunderlich, B., *J. Polym Sci. A2* 10, 2073, 1972.
- McNeill, I., C., Leiper, H., A., *Polym. Degr. and Stab.*, 1985, vol. 11 (4), pàg. 309.
- Mezghani, K., Spruiell, J. E., *Polymer Science*, vol. 36, 1998, p. 1005.
- Mezghani, K., Spruiell, J.E., *J. Polym Sci.*, 1998, B36, P.1005.
- Ming-Min Sang, Nan-Ni Jin and Er-Fang Jiang, *J. Liq. Chromatogr.*, 5 (1982) 1665.
- Montserrat, R. S., Selga J. P., and Colomer V. P., *Afinidad*, 38, (1982), p. 379.
- Moore y Peters, *Textile Research J.*, 49, 1979, p. 710.
- Morales. C., "Estudio de la estructura de las fibras de polilactida" Septiembre 2007, p. 125.
- Mori S., *Anal. Chem.*, 61 (1989), p. 1321.

- Mourney, T. H., Bryan, T. G. And Greener, J., *Journal of Chromatography A*, 657, 1993, p. 377.
Muller, R.J., Witt, U., Rantze, E., Deckwer, W.D. *Polym Degrad Stab*, 1998, vol. 59, p. 203.
Murthy, N. S., *Adv. X-ray Anal.*, 1997, vol. 39, p. 505.
Murthy, N. S., Minor, H., 1991, *Polymer*, vol. 31, p. 996.
Murthy, N. S., Minor, H., *Polymer*, 1995, vol 36 p. 2499.

N

- Naik, A., Detrell, J., Mumbrú, J., *Revista ETSII Terrassa*, 1977, vol. 3, p. 326.
Nakamura, H., Nakamura, T., Noguchi, Imagawa K., *Polym Degrad Stab*, 2006, vol. 9, p. 740.
Nakayama, A., Kawasaki, N., Arvanitoyannis, I., Aiba, S., Yamamoto, N. *J. Env. Polym. Degrad.*, 1996, vol.4, p. 205.
Nash, A., *Internacional Marketing*, Base source: PCI World Synthetic Fibres Suplí/Demand Report, 2002.
Nijenhuis, A., Du, Y., Van Aert, H., Bastiaansen, C., *Macromolecules*, 1995, vol. 28, pàg. 2124.

O

- Ogata, N., Yamaguchi, S., Shimada, N., Lu, G., Iwata, T., Nekane, K., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, pàg. 1640.
Ohta, M., Yoshida, Y., Obuchi, S., U.S. Patent 5, 444, 143, 1995.
Ojumu, T.V., Yu, J., Solomon, B.O., *J Biotechnol*, 2004, vol. 3, p. 18.
Okihara, T.; Tsuji, M.; Kawagushi, A.; Katayama, K.I.; Tsuji, H.; Hyon, S.H.; Ikada, Y. *J. Macromol. Sci. Phys. B* 1991, vol. 30, p. 119.
Overton J. R., Browning, H. L. In T., *ACS Symp. Ser.*, American Chemical Society, 1984, p. 219.
Overton J. R., Browning, H. L., *Org. Coat. Appl. Polym., Sci. Proc.*, 1983, vol.48, p, 940.

P

- Paakinaho, K., Ellä, V., Syrjälä, S., Kellomäki, M., *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, vol. 10, p.1016
Palade L. I., Lehermeier H. J., Dorgan J. R., *Macromolecules*, 2001, vol. 34, p. 1384.
Panaris R., Pallas G., *Polym. Lett.*, 8 (1970), p. 441.
Parisot, A., *Comunicación privada*
Penning J.p.; Ruiten Jvan, Brouwer R, Gabrielse, *Polymer*, N°44, 2003, p. 5869.
Penning, J., P., Dijkstra, H., Pennings, A., J., *Polymer*, 1993, vol. 34, pàg. 942.
Pennings, A. J., Gogolewski, S., *Die Makromolekulare Chemie*, 1982, vol. 12, p. 839.
Perego, G., Cella, G., Bastioli, C., *Polymer* 1996, vol. 59, p.37.
Perepelkin, K. E., *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, N° 2, p. 85.
Peterlin, J. *Macromolecular Science-Phys*, 1971, vol. 4, p. 485.
Postema, A., R., Luiten, A., H., Oostra, H., Pennings, A., J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, vol. 39, pàg. 1275.
Prevorsek y al., *J. Macromolecular Science-Phys*, 1973, vol. B8, p. 127.
Prevorsek y al., *J. Macromolecular Science-Phys*, 1974, vol. B9, p. 733.
Prokakis, C. S., Tarantili, P. A. and Andreopoulos A. G., *Journal of Elastomers and Plastics*, 2002; vol. 34, p.49.
Purcell, K. F., Stikeleather, J. A., Brunk, S. D., *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969), p. 202.

Pyda, M., Bopp, R., C., Wunderlich, B., J. Chem. Thermodynam., 2004, vol. 36, pàg. 731.

R

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W-E., Lim, T-C., Ma, Z., An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific, 2005.

Rao, M.U.S. and Dweltz, N.E., Textile Research J. , Abril 1985, pp. 247-252

Ravens, D.A.S., Polymer, 1960, vol. 1, p. 375.

Riba, M., Proyecto final de carrera: Influència dels tractaments tèrmics a la microestructura del PLA", UPC, 2009.

Rojan, P., J., Anisha, G., S., Nampoothiri, K., M., Pandey, A., Biotechnology Advances, 2009, vol. 27, p. 145.

S

Sakai, M., Ogawa, T., Bunseki Kagaku, 32, (1983), p. 258.

Sarasua, J., R., Arraiza, A., L., Balerdi, P., Maiza, I., Polym. Eng. Sci., 2005, vol. 45, pàg. 745.

Sasaki, S., Asakura, T., Macromolecules, 2003, vol. 36, p. 8385.

Schawe, J., Usercom. Mettler Toledo, 2006.

Schindler, A., Hibionada, Y., M., Pitt, C., G., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1982, vol. 20, pàg. 319.

Schmack G.,Schreiber R.,Veeman W.S, Hofmann H, Beureuther, R., J Appl Polym Sci, Vol 66, 1997, p.377.

Schmack, G., Tändler, B., Optiz, G., Vogel, R., Komber, H., Häußler, L., J. of Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 91, p. 6.

Schmack, G., Tändler, B., Vogel, R., Beyreuther, R., Jacobsen, S., Fritz, H-g., J. of Appl. Polym. Sci., 1999, vol. 73, p. 97.

Schorn, H., Kosfeld, R., Hess, M., J. Chromatogr., 282 (1983), p. 579.

Schyichuk, A.V., Stavychna, D.Y., White, J.R., Polym Degrad Stab, 2001, vol. 72, p. 279.

Scwertassek, K., Faserforsch. Textiltech., 10, p. 351, 1959.

Seppala, J., Selin, J. F, Su, T., European Patent 593, 271, 1993.

Seppala, J., Selin, J. F, Su, T., U.S. Patent 5, 380, 813, 1995.

Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. Biotechnology Advances, 2008, vol. 26, p. 246.

Shenai, V. A., Textile Dyer & Printer, 1987, p. 29.

Shin, D., M., Lee, J., S., Jung, H., W., Hyun, J., C., Rheol. Acta., 2006, vol. 45, pàg. 575.

Sinclair, R. G., Journal of Macromolecular Science, 1996, vol. 5, p. 585.

Sladeczek, A., Informations - Uberblick de Forchungsinstitut fur Wirkereri, Brno 10, (1960), 2-20.

Snook, J. B., Thesis, Michigan State University, 1994, p. 130.

Solarski, S., Ferreira, M., Devaux E., Chemical Fibers International, 2005, vol. 55, p. 180.

Solarski, S., Ferreira, M., Devaux E., Polymer, 2005, vol. 46.

Spinu, M., U.S. Patent 5, 270, 400, 1993.

Suesat, J., Investigation of the Influence of Fibre Morphology on the Dyeing and Fastness Properties of Poly(Lactic Acid), PhD. Tesis, UMIST, Manchester, UK, 2004.

Suizu, H., Takagi, M. A., Yamaguchi, A., Ajioka, M., U.S. Patent 5, 496, 923, 1996.

I

- Tanford, C., Phys. Chem. of macr., Wiley: 1961, cap. 9.33, p. 611.
- Thakur, K.M., Kean, R.T., Hall, E.S., Doscotch, M.A., Munson, E., Analytical Chemistry, 1997. Vol. 69, p. 4303,
- Tsuji, H., Echizen, Y., Nishimura, Y. Polym Degrad Stab, 2006, vol. 91, p. 1128.
- Tsuji, H., Ikada, Y. Polym Degrad Stab, 2000, vol. 67, p. 179.
- Tsuji, H., Ikada, Y., Macromol. Chem. Phys., 1996, vol. 197, pàg. 3483.
- Tsuji, H., Ikada, Y., Polymer, 1995, vol. 36, p. 2709.
- Tsuji, H., Okino, R., Daimon, H., Fujie, K., J. Appl. Polym. Sci., 2005, vol. 99, pàg. 2245.
- Tuominen J., "Chain linked acid polymers: polimerization degradation studies," Tesis doctoral, Universidad Tecnológica de Helsinki, Finlandia, Febrero 28, 2003.
- Tzvetkova, M., Influencia en la estructura fina de la solubilidad de las fibras de poliamida 6, Tesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.

U

- Uglea, Aizicovici and Mihescu, E. Polym. J., 21 (1985), 677.
- Urayama, H., Moon, S., I., Kimura, Y., Macromol. Mater. Eng., 2003, vol. 288, pàg. 137.

V

- Valcárcel, M., Gómez, A. Técnicas analíticas de separación. Barcelona: Reverte, 1990, p. 573.
- 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.
- Van Krevelen, D.W. Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical. New York: Elsevier, 1976, p. 17.
- Van Ness, J. H., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley and Sons, 1981, vol. 13, p. 80.
- Venkatesh, G. M. , Bose, P. J., Shah, R.V., and Dweltz, N.E., J. App. Polym Sci, 22, 2357, 1978.
- Vink, T. H., Kart R., David A., Patrick R., Polymer Degradation and Stability, 2003, vol. 80, p. 403.
- Vink. E. T. H., et Al., Macromolecular Bioscience, 2004, vol. 4, p. 551-564.

W

- Warner, S. B., "Fiber Science", Prentice Hall, London, 1995, p. 53.
- Weigman, H. D., Scott, M. G., and Ribnick, A.S., Textile Res, J., 46, 574, 1976.
- Weigman, H. D., Scott, M. G., Ribnick, A.S. and Matkousky, R. D., Textile Res, J., 47, 745, 1977.
- Weiland, M., Daro, D., David, C., Polym Degrad Stab, 1995, vol. 48, p. 275.
- Wiles, D.M., Scott, G., Polym Degrad Stab, 2006, vol. 91, p. 1581.
- Witzke, D. R., Tesis, Michigan State University, East Lansing, 1997.
- Wunderlich B. Thermal Analysis, Academic Press; 1990, p. 280
- Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Vol. I, Academic Press, 1973, p. 210.
- Wyart, D., Les polymères biodégradables. 15 julio 2010.

Y

- Yang, Y., Huda, S., AATCC Review, 2003, vol. 3, p. 56.
- Yagpharov, M., Journal of Thermal Analysis, 1982, vol. 23, p. 111.
- Yamanaka, K., Chem. Fibers Intern. 1999, vol. 49, Nº 6, p. 501-506.
- Yamanaka, K., Proceedings of the 38th Intern. "Man-made Fibres Congress", Dornbirn, 1999, p.1.
- Yew, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., Ishiaku, U.S. Polym Degrad Stab, 2006, vol. 90, p. 488.
- Yi, H., Zhiyong, Q., Hailian, Z., Xiaobo, L., Colloid Polym Sci, 2004, vol. 282, p. 972.
- Yuan, X., Mak AFT., Kwok, KW., Yung, BKO., Yao, K., J. Appl. Polym. Sci., 2001, vol. 81, p. 251.

Z

- Zhang, X., Wyss, U. P., Pichona, D., Goosen, M. F. A., J. Bioact. Comp. Polym., 1994, vol. 9, p. 80.
- Zhao, L., Gan, Z., Polym Degrad Stab, 2006. vol. 91, p. 2429.
- Zhou, Q., Xanthos, M., Polym Degrad Stab, 2009, vol, 94, p. 327.
- Zong, X., Bien, H., Chung, C., Y., Yin, L., Kim, K., Fang, D., F., et al., ACS Polym. 2003, vol. 44, pàg. 96.