



**BUAP**

# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD** **AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**COLEGIO DE INGENIERÍA TEXTIL**

**“CONTROLAR LOS RESIDUOS DE POLIÉSTER  
CONOCIDOS COMO OLIGÓMEROS EN LA TINTURA  
DE HILO 100% POLIÉSTER”**

**TESINA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO TEXTIL**

**PRESENTA:**

**SAMAY SANTIAGO GARCÍA**

**ASESOR:**

**MTRO. JOSÉ ÁNGEL JUÁREZ TORRES**

PUEBLA, PUE.

SEPTIEMBRE 2014

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, a mi esposo, a mi familia, a mis amigos, al Ing. Ángel Augusto Chávez Barajas y al Mtro. José Ángel Juárez Torres; porque sin su apoyo y motivación el termino de esta tesina no hubiera sido posible.

Dedico esta tesina a mi esposo, porque es una muestra del trabajo que como pareja realizamos para iniciar, mantenernos y finalizar proyectos. Esta es una etapa más y a continuar con el proyecto más importante: nuestra familia.

## **INTRODUCCIÓN**

Como parte de nuestra formación universitaria y para la obtención del título de ingeniero textil se nos solicita hacer un trabajo de análisis donde apliquemos los conocimientos obtenidos durante los años de estudio en una situación real que requiera ser atendida.

El objetivo de este trabajo es proponer una solución a la generación excesiva de oligómeros durante el proceso de teñido de hilo 100% poliéster en bobina; dado que afecta las características ideales de nuestro hilo y en consecuencia las maquinas en que se trabajan, disminuyendo eficiencias y aumentando tiempos de mantenimiento; lo que hace que nuestro proceso de producción sea ineficiente para la demanda de nuestro producto, aumentando costos.

Decidí atacar este problema dado que no importa el fabricante de hilo 100% poliéster la problemática es la misma dado que la formación de oligómeros es característica del hilo de poliéster; por lo que su presencia es inevitable.

## **PRÓLOGO**

Este es un trabajo donde se fundamenta el uso de un dispersante en la tintura del hilo 100% poliéster para controlar la generación de oligómeros; describiendo que son los oligómeros, como se generan, las consecuencias de su presencia durante el proceso de tintura y los efectos en la maquinaria de tintura.

Así mismo se describe que es el hilo 100% poliéster, como se obtiene, sus características físicas y químicas y su tintura.

También se presenta una descripción del producto auxiliar, en este caso un dispersante, y un comparativo del antes y después del uso de dicho producto justificando su uso y avalando los beneficios que resulta de su uso dentro de nuestro proceso.

### **OBJETIVO GENERAL**

Controlar los residuos del poliéster conocidos como oligómeros en la tintura del hilo 100% poliéster en bobina para mejorar dicha tintura y las características de nuestro hilo final.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Conocer las características del hilo 100% poliéster.
- Describir el proceso de tintura de hilo 100% poliéster en bobina.
- Proponer el uso de productos auxiliares en el proceso de tintura de hilo 100% poliéster con el uso de un dispersante para la remoción de oligómeros.
- Comparar las características del hilo 100% poliéster sin y con el uso del producto auxiliar.

## **JUSTIFICACIÓN**

Este trabajo se realiza porque los oligómeros son subproductos generados por el proceso de extrusión del hilo de poliéster, aparecen cuando se someten a altas temperaturas en el caso del teñido, el control de los mismos es necesario para que el hilo tenga un proceso óptimo de teñido y la maquinaria en donde se procesa no requiera tiempos extendidos de mantenimiento.

## ÍNDICE

|                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. CARACTERÍSTICAS DEL HILO 100% POLIÉSTER .....</b>                                                             | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Obtención del hilo poliéster .....</b>                                                                       | <b>1</b>  |
| <b>1.2 Características físicas del hilo poliéster .....</b>                                                         | <b>6</b>  |
| <b>1.3 Características químicas del hilo poliéster.....</b>                                                         | <b>9</b>  |
| <b>1.4 Oligómeros .....</b>                                                                                         | <b>10</b> |
| <b>1.5 Tintura del hilo poliéster.....</b>                                                                          | <b>26</b> |
| <b>2. PROCESO DE TINTURA DE HILO 100% POLIÉSTER EN BOBINA.</b>                                                      | <b>38</b> |
| <b>2.1 Preparación de hilo.....</b>                                                                                 | <b>38</b> |
| <b>2.2 Teñido de hilo .....</b>                                                                                     | <b>39</b> |
| <b>2.3 Generación de los oligómeros en la tintura .....</b>                                                         | <b>43</b> |
| <b>3. USO DE UN DISPERSANTE COMO PRODUCTO AUXILIAR PARA<br/>CONTROLAR LOS RESIDUOS DEL POLIÉSTER (OLIGÓMEROS) .</b> | <b>47</b> |
| <b>3.1 Descripción del dispersante de oligómeros .....</b>                                                          | <b>47</b> |
| <b>3.2 Uso del producto auxiliar dentro de la tintura .....</b>                                                     | <b>48</b> |
| <b>3.3 Efectos del uso del producto auxiliar .....</b>                                                              | <b>50</b> |
| <b>4. COMPARATIVO DEL HILO 100% POLIÉSTER CON Y SIN DISPERSANTE<br/>.....</b>                                       | <b>52</b> |
| <b>4.1 Análisis cualitativo del hilo 100% poliéster .....</b>                                                       | <b>52</b> |
| <b>4.2 Análisis cualitativo de la maquinaria de tintura .....</b>                                                   | <b>53</b> |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>                                                                                            | <b>55</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>                                                                                            | <b>57</b> |
| <b>GLOSARIO.....</b>                                                                                                | <b>59</b> |

## **CAPÍTULO 1**

### **CARACTERÍSTICAS DEL HILO 100% POLIÉSTER**

#### **1.1 Obtención del hilo 100% poliéster**

Las fibras sintéticas en sus límites más amplios dependen de tres ciencias, la química orgánica, la ciencia de los polímeros y la textil.

Desde el punto de vista textil es lógico que nos interesen aquellos polímeros hilables que presenten posibilidades de formar fibras. Las propiedades físicas y químicas de una fibra dependen no sólo de la estructura química de la molécula sino también de la textura (forma física) sobre la cual está elaborada la fibra. Para que un polímero se pueda aprovechar en la formación de fibras es necesario orientar las macromoléculas en la dirección del eje de la fibra, operación que se realiza durante la hilatura. Las propiedades de las fibras en estos casos dependen del grado de orientación y también de las proporciones relativas en tamaño, forma y distribución de las zonas amorfas y cristalinas. Las fibras sintéticas se elaboran en general por la aplicación de tres procedimientos diferentes: hilatura por fusión, hilatura en húmedo y en seco.

La elección del proceso depende en primer lugar de las características del polímero, de su punto de fusión, su estabilidad en ese punto así como de la solubilidad o coagulación que de él se pueda hacer mediante el uso de disolventes orgánicos adecuados.

La fibra de poliéster conocida y utilizada por todos nosotros es derivada de poliésteres orgánicos, siendo hilada por fusión porque su solubilidad en ciertos disolventes orgánicos es limitada y porque el grado de su estabilidad térmica nos

permite elaborarla a partir del polímero fundido sin que se produzcan cambios en su composición.

El Tereftalato de Polietileno es uno de los polímeros hilables de gran importancia comercial (se descubrió en 1941) y es el que comúnmente procesamos como fibra de poliéster.

El poliéster pertenece al grupo de las fibras sintéticas, siendo la de mayor uso y consumo en la industria textil.

La fibra de poliéster se compone de macromoléculas lineales caracterizada por funciones éster múltiples. La producción de la fibra de poliéster está basada en la condensación de un ácido dicarboxílico y de un dialcohol (glicol). (Buchholz, 1979, p. 97)

Como ácido se puede utilizar el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, como glicol se utiliza el etilenglicol, pero el butilenglicol y otros glicoles también son adecuados.

Su nombre químico es tereftalato de polietilenglicol; que es resultado el polimerizar el ácido tereftálico y el etilenglicol.

A continuación se describe gráficamente la obtención del poliéster:

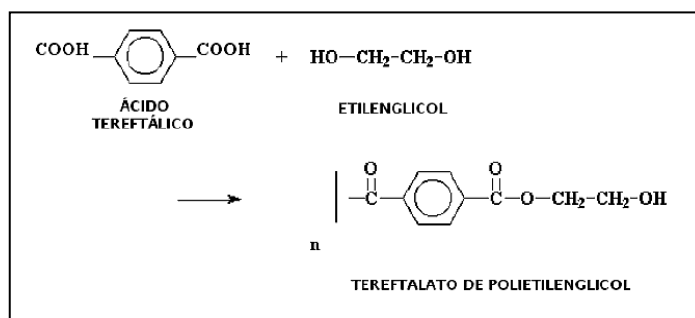


Figura 1.1. Obtención de la fibra de poliéster por polimerización (Crespo, 1999, p. 387)

Probablemente estas fibras son las que se han sometido a más trabajo de investigación y desarrollo que ninguna otra. Desde el punto de vista de la ingeniería, el polímero es sumamente versátil y es posible introducir muchas variaciones físicas y químicas. (Hollen, 1999, pp. 86-89)

La fibra de poliéster conocida y utilizada por todos nosotros es derivada de poliésteres orgánicos, siendo hilada por fusión porque su solubilidad en ciertos disolventes orgánicos es limitada y porque el grado de su estabilidad térmica nos permite elaborarla a partir del polímero fundido sin que se produzcan cambios en su composición.

Para que un polímero se pueda aprovechar en la formación de fibras es necesario orientar las macromoléculas en la dirección del eje de la fibra, operación que se realiza durante la hilatura.

Todas las fibras de poliéster se preparan por el procedimiento de hilatura por fusión, el cual implica:

- a) La preparación de un fundido,
- b) La extrusión del fundido a través de los agujeros de la hilera,
- c) La extensión de los chorros de polímero que emergen de los agujeros, y
- d) El arrollado de los filamentos solidificados en una bobina o en un mecanismo de recogida.

El polímero se extruye a través del canal de la hilera en cantidades de masa constante.

Los parámetros del chorro de polímero a la salida de la hilera son diámetro, velocidad media de extrusión y temperatura de extrusión. En el mecanismo de recogida, situado a una distancia de la hilera, se arrollan los filamentos a una velocidad lineal constante, siendo el diámetro y la temperatura del filamento en el punto de tangencia al mecanismo de arrollado. En la distancia que media entre la hilera y el mecanismo de recogida se produce:

- a) La deformación del chorro de polímero,
- b) El enfriamiento y solidificación del fundido, y
- c) La formación de la estructura supramolecular de los filamentos.

El equipo más utilizado consiste en una rejilla o parrilla de fusión formada por un serpentín espiral de acero inoxidable calentado eléctricamente o mediante un fluido transmisor de calor. Las primeras consistían en arrollamientos espirales con una separación entre espiras que impedía el paso a la hojuela a través de la rejilla.

Actualmente se utilizan también otros equipos formados por varillas, agrupadas horizontal o verticalmente, o placas perforadas en lugar de rejillas tubulares. El polímero fundido pasa de la rejilla a un depósito situado debajo de ella y el volumen del fundido en este depósito puede controlarse por la posición de la rejilla, a que cuando el nivel se sitúa por encima de ésta disminuye el abastecimiento de calor a la hojuela de polímero en contacto con ella.

Existe una tendencia a integrar las etapas de polimerización e hilatura cuando se trata de polímeros que se obtienen en estado fundido. De este modo se suprimen los equipos necesarios para la transformación del polímero en hojuela, el

secado de ésta y su fusión previa a la transformación en fibras. La hilatura directa presenta su máxima eficacia cuando se procede a una polimerización a la continua, ya que de otro modo el polímero se altera al permanecer fundido en los tanques de almacenamiento asociados a las autoclaves en los que se realiza la polimerización discontinua.

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

Las hileras suelen consistir en discos de acero 5-8mm con agujeros cuyo tamaño y distribución deben garantizar un flujo de la máxima regularidad y un enfriamiento uniforme de los filamentos.

El chorro de polímero se solidificará rápidamente cuando entra en contacto con la atmósfera y, para minimizar la deposición de productos degradados alrededor de los orificios, se ha recomendado que inmediatamente debajo de la hilera exista una estrecha zona en la que se mantenga una atmósfera inerte.

La orientación necesaria se consigue mediante el estirado mecánico que resulta de hacer pasar el conjunto de filamentos alrededor de rodillos que giran a diferente velocidad periférica. La relación de velocidades entre los rodillos estiradores y alimentadores determina la relación de estirado.

El alineamiento molecular que se produce en el estirado induce la cristalinidad del poliéster y el grado de cristalinidad depende del historial temperatura/tiempo durante y después de la etapa de estirado, del grado de orientación y del peso molecular. (Guillen, 1991)

## **1.2 Características físicas del hilo poliéster**

Las fibras poliéster se produce en muchos tipos hilos de filamento, fibras cortas y cable. Los filamentos son de alta tenacidad o regulares, brillantes o deslustrados, blancos o teñidos en solución. Las fibras cortas se producen en 1.5 a 10 deniers y son deslustradas. Pueden ser regulares o de alta tenacidad, resistentes a la formación de frisas.

Cuando las fibras regulares de poliéster se observan al microscopio son tan similares al nylon que es difícil identificarlas. Las fibras lisas, semejantes a varillas, tienen una sección transversal circular. No son tan transparentes como las fibras de nylon. Son blancas, así que normalmente no requieren blanqueo. Sin embargo, se producen tipos de poliésteres más blancos por la adición de blanqueadores ópticos (compuestos fluorescentes) a la solución de hilatura de la fibra.

Se producen fibras con muy diversas secciones transversales: trilobal, oval, hueca, hexalobal y pentalobal (en forma de estrella). (Hollen, 1999)

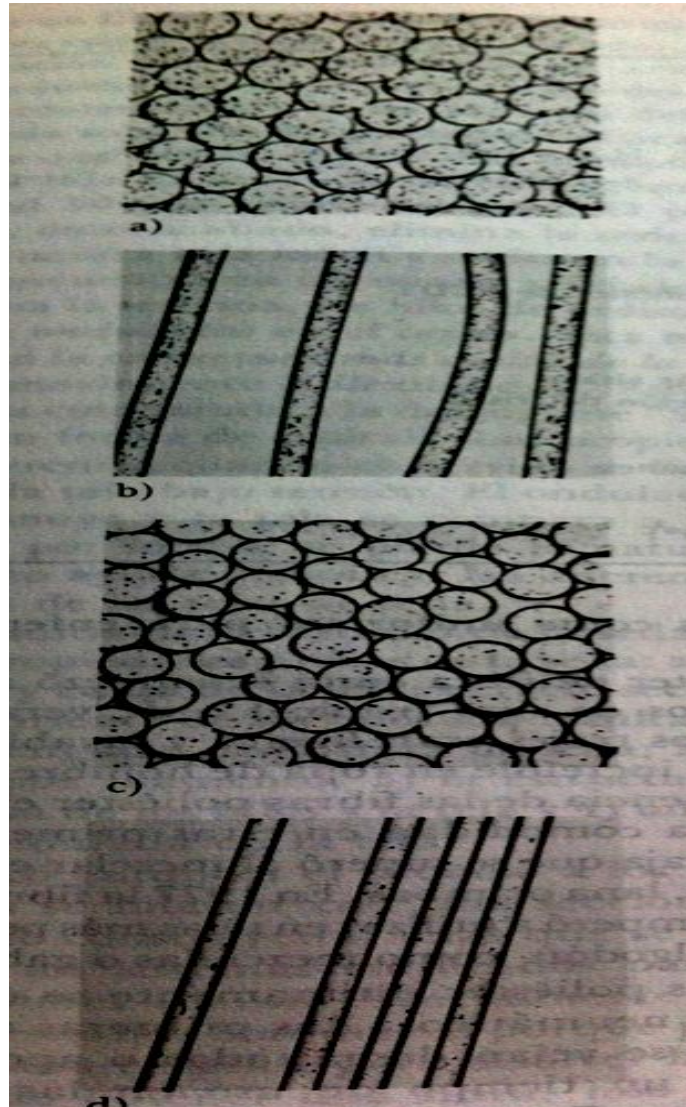


Figura 1.2 Fotomicrografía de los poliésteres marca Dacron y Terylene:

a) Dacron (deslustrado) en vista transversal; b) Dacron (deslustrado) en vista longitudinal;

c) Terylene (brillante) sección transversal; d) Terylene (brillante) vista longitudinal.

(Hollen, 1999, p. 91)

Las propiedades de las fibras en estos casos dependen del grado de orientación molecular y también de las proporciones relativas en tamaño, forma y distribución de las zonas amorfas y cristalinas.

Ventajas:

- Seca rápidamente al no ser absorbente ni de agua ni de sudor
- Conserva mejor el calor que el algodón y el lino
- Es ligero
- Estable a los agentes atmosféricos
- Resistencia a la elasticidad
- Resistencia a la ruptura
- Es más resistente que cualquier fibra a la luz solar
- Estabilidad dimensional
- Resistencia a la abrasión
- Resistencia a las arrugas
- Puede dar la finura, longitud y textura adecuada
- Resistente al alargamiento y a la deformación
- Excelente estabilidad dimensional y de forma
- Fácil cuidado; seca rápido y tiene buen comportamiento a los tratamientos de lavado.

Desventajas:

- Afinidad a la tierra, grasa y aceite
- Tendencia al pilling
- Resistencia en húmedo

### 1.3 Características químicas del hilo poliéster

Ventajas:

- Buena resistencia a los ácidos minerales débiles (a temperatura de ebullición)
- Excelente resistencia a los agentes oxidantes
- Insoluble a la mayoría de los disolventes de limpieza y a los agentes activos excepto a poli-halogenados, ácidos, acético y fenoles.
- Tiene elevada resistencia a los insectos y microorganismos
- Tiene buenas propiedades termoplásticas

Desventajas

- Termoplástico
- Insensible a la mayoría de los productos químicos
- Resiste a los ácidos satisfactoriamente
- Dificultades en su tintura
- Saponificación de la fibra
- Son altamente sensibles a bases tales como hidróxido de sodio y metilamina. Este causa la degradación de enlaces ester(perdida de propiedades físicas)
- La fibra húmeda presenta problemas de estática que afectan el proceso del tejido

Como puede observarse, las ventajas predominan abrumadoramente sobre los inconvenientes ya ello debe atribuirse el que el poliéster sea las fibras sintéticas que en mayor cantidad se producen y consumen en la actualidad.

## 1.4 Oligómeros

Los oligómeros son subproductos, molecularmente bajos; que inevitablemente surgen fabricando el poliéster.

Las cadenas de los oligómeros son de menos de 10 unidades monómeras. En el caso del polietileno tereftalato en estado de fibra, el contenido total de oligómeros es del orden del 3 % en peso, de los cuales el 97% son oligómeros de carácter cíclico y el 75% de éstos al trímero cíclico.

Los oligómeros lineales están en forma de trazas y su presencia suele ser consecuencia de un proceso de degradación o de una modificación de la estructura del polímero.

Los oligómeros pueden ser de varios tipos:

- H-G-Tn-GH dioles
- HO-G-Tn-OH diácidos
- H-G-Tn-Ohmixto: hidroxiaácidos

Siendo:

G: Residuo glicol  $O-(CH_2)_2-O$

T: Residuo de ácido tereftálico  $O=C-C_6H_4-C=O$  (J.Derminot, 1979)

Dada la preponderancia del trímero cíclico, este componente es representativo del conjunto de los oligómeros.

Para apreciar en qué medida los oligómeros de una materia prima pueden ser el origen de perturbaciones durante el proceso de transformación o para evitarlos, es necesario determinar su naturaleza, su proporción, su situación en la fibra y detectarlos en el polvo, etc.

Como primeros productos de la polimerización, su proporción disminuye a lo largo de la síntesis, pero en el polímero formado queda siempre una pequeña cantidad repartida en la masa.

En los acabados del poliéster, sobre todo en procesos hidrotérmicos, p.ej. tiñendo por el método de gases de combustión dependiendo la temperatura y el tiempo, los oligómeros emigran de dentro de la fibra a la superficie. Este comportamiento causa problemas durante el final y el tratamiento del textil.

Dependiendo de las condiciones de fabricación y el tipo de poliéster, es la calidad y cantidad de oligómeros que surgen.

A continuación una visión microscópica de la fibra de poliéster y los oligómeros:

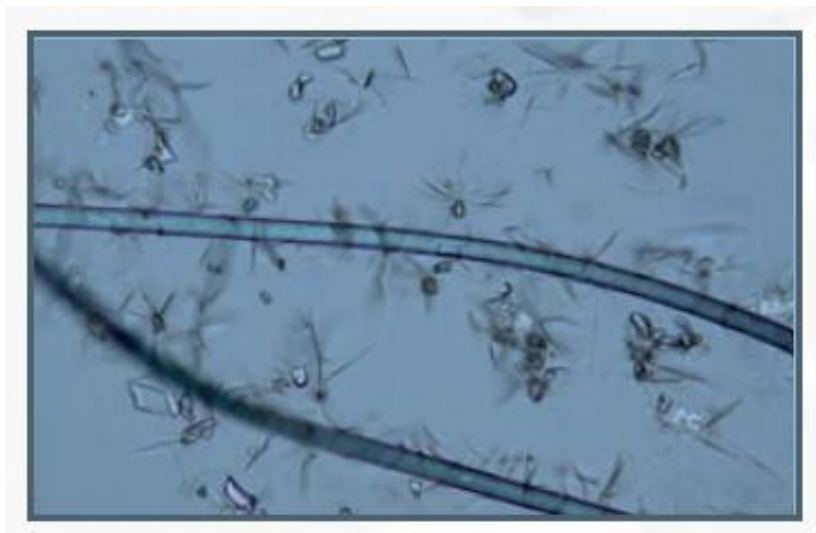


Figura 1.3 Hilo de poliéster y oligómeros (Polham, 2008, p. 2)

Algunos de los problemas que los oligómeros pueden causar son:

- a) En la tintura los depósitos de oligómeros dificultan que el color se deposite en la fibra.

- b) La eficiencia de la bomba para teñir disminuye debido a los depósitos de oligómeros en el hilo y el riesgo de subidas en el teñido incrementa.
- c) Los problemas de teñido surgen con mayor frecuencia en los molinos modernos. Los oligómeros forman un polvo grisáceo que se deposita sobre partes de la máquina bajando su eficiencia y velocidad. Para evitar abrasiones en los telares de tejido de alto rendimiento a menudo tienen que tejerse a velocidad media.
- d) Las propiedades del hilo durante el proceso (sobre todo hilos para coser) se deterioran debido a altos coeficientes de fricción del hilo causados por los oligómeros; dando como resultado el incremento de hilos rotos.
- e) La intensidad del color del hilo disminuye. En el teñido, la superficie de la fibra se opaca debido a los cristales que forman los oligómeros.
- f) En la fabricación de textiles se presenta el fenómeno de "chalking"(apariencia de polvo tipo gis sobre la superficie) debido a los depósitos de oligómeros sobre la superficie.

Las siguientes operaciones físico-químicas reducen la formación de oligómeros:

- a. La saponificación de los oligómeros con productos que los degraden y los solubilizan
- b. Dispersarlos
- c. Dispersar y estabilizar la suspensión de los oligómeros
- d. Inhibir la formación de cristales

Los productos se deben agregar en el licor de teñido. (Polham, 2008)

Se han descrito los métodos de análisis de los oligómeros del poliéster textil y sus aplicaciones prácticas. Como métodos de control en un proceso textil, los métodos más interesantes son los que se refieren al aislamiento de los oligómeros contenidos en la materia textil (oligómeros superficiales y oligómeros internos) o en los residuos de fabricación (polvo, adherencias) mediante una extracción con un disolvente. Tras un desensimaje previo, los oligómeros superficiales se separan agitando las fibras en dioxano durante algunos minutos en frío. Los oligómeros globales se separan sometiendo las fibras o los residuos mencionados a una extracción en un soxhlet durante 4 horas y empleando también dioxano.

En el desensimaje previo debe evitarse el cloruro de metileno a causa del alto grado de interacción entre este producto y la fibra de poliéster. Un producto adecuado es el éter de petróleo de 60". Con el extracto obtenido se puede proceder a la valoración cuantitativa de los oligómeros por determinación del extracto seco.

Los oligómeros naturalmente presentes en el poliéster y accesibles a la extracción que son de tipo cíclico pueden considerarse representados por la proporción del constituyente mayor, el trímero. Cuando se encuentran en cantidad más elevada de la normal los lineales son producto de la degradación hidrolítica del polímero.

Las diversas observaciones efectuadas muestran que, según su tipo, los oligómeros se caracterizan por su distinta forma.

- ✓ Esteres cíclicos: prismas hexagonales, placas rectangulares columnas hexagonales, bastoncillos, agujas cortas y gruesas, agujas largas y delgadas, agujas.

- ✓ Esteres lineales de tipo diácido: plaquitas, forma laminar, forma esférica, forma granular.

Los oligómeros cíclicos, debido a su constitución, tienen carácter inerte (sin afinidad tintórea, poco solubles). Así, el trímero es insoluble en agua por debajo de 100°C muy poco soluble por encima de esta temperatura (1 a 5 mg/litro de 100 a 150°C); es más soluble en los disolventes (en percloroetileno 0.5 g/l a 20°C, 6 a 7 g/l a ebullición 121 °C). Además, sus formas cristalinas tienen ángulos y aristas vivas, susceptibles de actuar como abrasivos en la superficie de las fibras. De estas propiedades particulares resulta que los oligómeros cíclicos tendrán tendencia a quedar en forma de placas sobre la superficie y a provocar principalmente una modificación de las fricciones inter fibras.

Los lineales son lo contrario: proporciones bajas o muy bajas, formas cristalinas suaves, reactivos debido a los grupos terminales hidróxido y carboxilo (solubilidad en agua). Por consiguiente no se quedan en la superficie, pero pasan a los baños sin riesgo de precipitar sobre la fibra y no presentan ningún problema. En definitiva las propiedades de estos componentes mayoritarios que solo los oligómeros cíclicos son más desfavorables para el trabajo de la materia y pueden sin duda explicar en muchos casos las dificultades encontradas en la Industria.

El contenido de oligómeros puede determinarse también por espectrofotometría y por separación cromatográfica. (Gacén, 1982, No.82, p. 11)

Así mismo debemos distinguir entre dos tipos de oligómeros:

- De superficie: los cuales en forma de cristales, modifican el estado superficial, se pueden separar de las fibras con facilidad y ocasionan problemas en las partes mecánicas de las máquinas (polvos, adherencias,

abrasión, pegotes con los productos auxiliares) y defectos de los artículos acabados (barras en tintura, etc.). Por otra parte, modifican la superficie de las fibras y dan lugar a fenómenos de abrasión y a defectos como manchas, barrados.

- Internos: los cuales son susceptibles a migrar con mayor o menor facilidad hacia la superficie y generar los problemas ya enunciados, o de ser extraídos en los baños de tratamiento y re precipitar sobre la materia o sobre las paredes de los aparatos. Lo que produce problemas en la operación de tintura cuando no se procede a desalojar el baño y a lavar el artículo teñido en condiciones adecuadas.

Son posibles dos formas de estudio:

1. Después de su aislamiento.- La materia textil, polvos o adherencias que se recogen en el proceso de fabricación se tratan con un disolvente apropiado que extrae los oligómeros.

Según las condiciones de extracción se podrán aislar selectivamente:

- a. Los oligómeros de superficie fácilmente accesibles: por tratamiento breve a temperatura ambiente.
- b. Los oligómeros internos, más o menos accesibles según su emplazamiento en la estructura interna: por tratamiento prolongado a alta temperatura.

Las disoluciones de los extractos obtenidos son seguidamente analizadas cualitativa y cuantitativamente por gravimetría, cromatografía y espectrofotometría.

2. Directamente sin aislamiento.- Este método de estudio concierne únicamente a los oligómeros de superficie y comporta un examen de las fibras en un microscopio electrónico de barrido para observar los cristales superficiales.

Como método de análisis y control en la planta de producción en un proceso textil; los métodos más interesantes son los que se refieren al aislamiento de los oligómeros contenidos en la materia textil (oligómeros superficiales y oligómeros internos) o en la materia que se desprende o separa en los procesos de fabricación (polvo, adherencias) mediante extracción con un disolvente.

Tras un des-ensimaje previo, los oligómeros superficiales se separan agitando las fibras en dioxano durante unos minutos en frío. Los oligómeros globales se separan sometiendo las fibras o los residuos mencionados a una extracción en un soxhlet durante 4 horas empleando también dioxano.

Con el extracto obtenido se puede proceder a la evaluación cuantitativa de los oligómeros mediante:

- a) Determinación del extracto seco, que a efectos comparativos ofrece una precisión suficiente,
- b) Espectrofotometría en el ultravioleta
- c) Separación cromatográfica

Por su parte, el análisis cuantitativo permite completar la interpretación de los resultados del análisis cuantitativo, ya que los oligómeros cíclicos representan los componentes naturales del poliéster y los oligómeros lineales son consecuencia de la degradación o de la modificación de la materia. (Guillen, 1991)

Dentro de las técnicas de aislamiento y de análisis tenemos:

- Desensimaje previo de las fibras industriales o desengrasado de los residuos de fabricación a analizar.

Este tratamiento es necesario ya que en el disolvente que extrae los oligómeros se solubilizan también las materias grasas presentes.

El éter de petróleo aparece como el reactivo más apropiado: solubiliza muy bien las grasas y muy poco los oligómeros.

La muestra (2 g) en forma cortada se sumerge en éter de petróleo (250 ml) durante 5 min. con agitación manual, se repite la operación una o dos veces con éter limpio y se deja secar la muestra al aire.

- Extracción de los oligómeros.- Unas horas de extracción son suficientes para obtener un porcentaje representativo de los oligómeros globales (internos + superficiales) en el polímero.

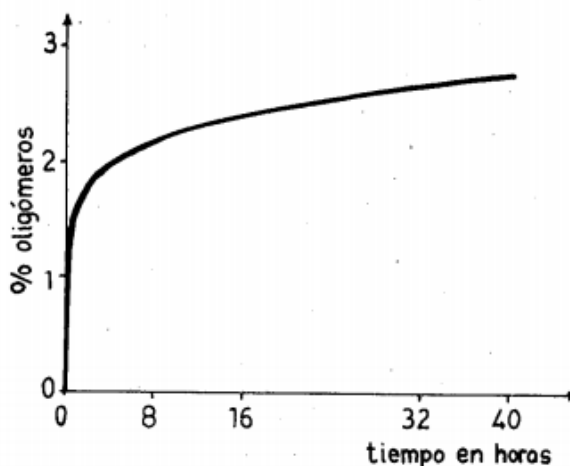


Fig. 1.4 Porcentaje de oligómeros de fibra de poliéster extraídos en función del tiempo. Producto extractor: dioxano. (J.Derminot, 1979)

Se han utilizado varios disolventes:

- Para los oligómeros globales, xileno, hidrocarburos clorados (sobre todo diclorometano), dioxano.
- Para los oligómeros de superficie, dioxano.

Se hizo una comparación de la capacidad de extracción de los disolventes propuestos. Aunque el diclorometano parece estar dotado del mejor poder de extracción, tiene la particularidad de tener afinidad por la fibra y penetra hasta el nivel de la macromolécula. Por ello solubiliza además de los oligómeros, partes de fibras (fibrillas) cuando la materia está aún poco orientada.

El dioxano tiene también un buen poder extractor y tiene la ventaja de utilizarse ya en un método de análisis de oligómeros globales en la industria.

Hemos seleccionado pues el dioxano como único disolvente para aislar los oligómeros «globales» (internos + de superficie) y los de superficie. Las diferentes condiciones del tratamiento permiten la separación, de otros oligómeros.

Los métodos cuantitativos permiten conocer el contenido de oligómeros en las fibras o en la superficie de éstas y en los residuos de fabricación.

- Gravimétrico: evaporación del disolvente y peso del extracto seco. El método es sencillo pero valora todos los productos extraíbles de las fibras (como los ensimajes residuales, etc.). Se obtiene frecuentemente un valor por exceso.

Además, la pesada requiere un cierto peso de extracto seco, lo que puede no ser conveniente para la valoración de los oligómeros de superficie de aquellas fibras en las que el contenido es muy pequeño (menos de 0.1% del peso de la fibra).

- Espectroscopía: medida de la absorción en luz ultravioleta de la disolución de oligómeros utilizando una curva de calibración con un oligómero testigo. Es necesario disponer de un espectrofotómetro.

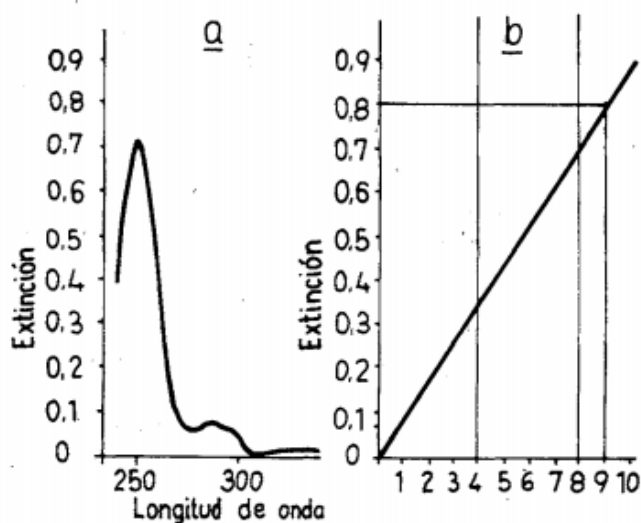


Fig.1.5 Gráfica de absorción en UV y curva de calibración de oligómeros de poliéster para el caso del trímero cíclico. Disolvente: dioxano. (J.Derminot, 1979)

- Cromatográfico: separación de los oligómeros por cromatografía en capa fina de gel de sílice fluorescente o en columna de gel de sílice, y medida de la absorción, bien directamente por observación de las manchas bajo lámpara UV con referencia a unas manchas patrón, bien midiendo en espectrofotómetro, a la longitud de onda de 240 nm, la densidad de las disoluciones obtenidas eluyendo las manchas o de las disoluciones de elución de las columnas.

En la práctica la medición sólo se realiza sin problemas en el caso del trímero cíclico, ya que las proporciones de los otros oligómeros son muy pequeñas.

El método de aplicación más sencillo es el de cromatografía en capa fina. Generalmente tiene la ventaja de aislar muy bien los oligómeros de los productos auxiliares restantes en los extractos.

Cada uno de estos métodos queda justificado según el problema y el equipo disponible.

En los métodos puestos a punto encontramos:

- Método gravimétrico.- Se aplica a la disolución de extracción de los oligómeros globales y emplea dioxano de calidad para análisis. La disolución se concentra hasta sequedad utilizando medios suaves: evaporador rotativo a vacío a 50° C como máximo. Puede obtenerse una fracción alícuota para emplear el método de valoración UV en capa fina. El residuo sólido obtenido es pastoso pues contiene productos polimerizados formados por el dioxano. Debe lavarse con 25 ml de n-butanol y recogerse en estufa a 110°C y queda un residuo seco,

pulverulento. Se pesa y se calcula el % de producto extraído respecto al peso de la muestra de ensayo del poliéster.

- Método por espectrofotometría UV.- Este método es más indicado cuando se tienen disoluciones diluidas y por lo tanto se adapta muy bien al análisis de los oligómeros de superficie. Para la medición es preciso utilizar un disolvente transparente al UV (dioxano de calidad para espectroscopía). En el caso de los oligómeros de superficie, este disolvente puro debe utilizarse ya desde la extracción pues, siendo muy pequeños los contenidos a medir, la disolución de extracción (de sólo unos ml) se utiliza tal cual. Por el contrario, cuando se extraen oligómeros globales el volumen de disolvente es demasiado elevado (300 ml) para utilizar un disolvente puro tan costoso. En este caso la extracción se realiza con dioxano de calidad para análisis. Como el extracto es bastante concentrado en oligómeros, se toma una parte alícuota y se diluye a la concentración deseada con dioxano para espectroscopía.

La concentración de la disolución a medir debe estar comprendida entre 20 y 80 g de oligómeros en 10 ml. de disolución. La medida espectrofotométrica en UV se hace a una longitud de onda de 240 nm con un aparato tipo BECKMAN modelo DK 2 utilizando una cubeta de 10 ml de capacidad y 1 cm de espesor. El contenido de oligómeros se deduce por comparación con una curva de calibración que se establece previamente con oligómeros de referencia (el trímero cíclico casi puro puede obtenerse fácilmente a partir de un extracto de poliéster en el

disolvente y recristalización en dimetil-acetamida, la pureza puede controlarse por cromatografía en capa fina).

- Método por cromatografía en capa fina.- El material cromatográfico utilizado es el clásico: cubeta con tapa, capa fina de gel de sílice a la que se adiciona un reactivo. La aplicación de las muestras se hace sobre una línea a 2 cm del borde de la capa. La parte baja de la capa fina se sumerge en la mezcla disolvente (cloro- formo-éter sulfúrico) que desplaza los oligómeros cíclicos.

El disolvente tarda dos horas en alcanzar la altura prefijada de la capa arrastrando más o menos rápidamente los componentes de la disolución depositada.

Para tener una buena separación y una visualización fácil de los productos separados, las disoluciones de extracción deben llevarse a una concentración adecuada para las técnicas que se describen a continuación.

Pueden emplearse dos técnicas para localizar en el cromatograma el trímero cíclico y para su valoración:

- a. Valoración directa de las manchas sobre el cromatograma. La disolución de oligómeros se deposita en un punto. Después de la separación con el disolvente y del secado de la placa, la situación de los oligómeros se detecta colocando el cromatograma obtenido bajo una lámpara que emita radiación UV (250 nm); los oligómeros se revelan en forma de manchas más fluorescentes que la capa cromatográfica. Para valorar la mancha del trímero cíclico se realiza

antes un cromatograma patrón con depósitos de diversas cantidades conocidas de trímero de referencia en las mismas condiciones cromatográficas. Comparando visualmente bajo la lámpara UV los dos cromatogramas puede verse cuál es la mancha fluorescente patrón cuya superficie es más próxima a la del producto a valorar. Así se puede deducir el % de trímero cíclico que contiene la disolución desconocida.

Aunque esta técnica es rápida y fácil, está sujeta a errores, pues la comparación visual es bastante subjetiva (diferencias de intensidad difíciles de valorar, forma no siempre regular de las manchas, cantidades depositadas muy pequeñas). A causa de estas reservas, la precisión del método no es muy buena. La experiencia muestra variaciones entre un 13 y un 20 % entre dos pruebas de una misma disolución de extracción de un determinado poliéster.

- b. Valoración espectrofotométrica después de recuperar, la zona donde se encuentra la mancha y de extraerla con un disolvente.

Esta técnica tiene la ventaja de proporcionar una medida colorimétrica objetiva pero exige disponer de un espectrofotómetro. Como se utilizan cubetas de 10 ml de capacidad, es necesario disponer de bastante cantidad de oligómero. Debe tenerse en cuenta también que el depósito sobre el cromatograma no se localiza en un solo punto, sino en una serie de pequeñas manchas idénticas y continuas repartidas sobre una línea. La mancha

fluorescente a recuperar toma entonces la forma de una banda horizontal.

Prácticamente se opera como sigue:

Bajo la luz de la lámpara UV se dibuja sobre el cromatograma con un punzón el contorno de la banda fluorescente desplazada, la gel de sílice así delimitada se rasca, se recupera sobre un matraz aforado (10 ml) y se adiciona dioxano «para espectroscopía».

Mediante agitación el trímero pasa de gel al disolvente, la disolución obtenida se filtra y se mide su absorción en el espectrofotómetro a 240 nm.

Para calcular el contenido se hace referencia a una curva de calibración realizada a partir de cantidades conocidas del trímero cíclico puro que han sufrido las mismas operaciones: deposición sobre el cromatograma, desplazamiento con el disolvente de elución, recuperación del trímero del gel, disolución y medida espectrofotométrica de la concentración resultante, todo ello para compensar las pérdidas posibles de producto durante la dilución.

Este método es más preciso y seguro (la experiencia muestra una variación del 10 % como máximo entre valoraciones de una misma disolución de extracción).

- Método cualitativo: cromatografía. Se aplica a las disoluciones de extracción del poliéster. La técnica sobre capa fina es fácil de poner a punto y exige medios sencillos. Las que parecen más eficaces son:
  - a) Para oligómeros cíclicos: capa fina de gel de sílice fluorescente.

- b) Para oligómeros lineales: capa fina de gel de sílice.
- c) Revelado de los cromatogramas: con luz UV; en el caso de los oligómeros lineales (menos sensibles al revelado UV) reacción del ácido hidroxámico con los grupos terminales reactivos.
- d) Identificación de las manchas: la identificación se realiza comparando los emplazamientos revelados en el cromatograma con los oligómeros testigo cromatografiados simultáneamente o con las separaciones descritas en las publicaciones.

El estudio de la superficie de las fibras ha permitido la observación de mayores o menores cantidades de oligómeros en la superficie de las fibras de poliéster según los tratamientos disolvente o térmicos aplicados.

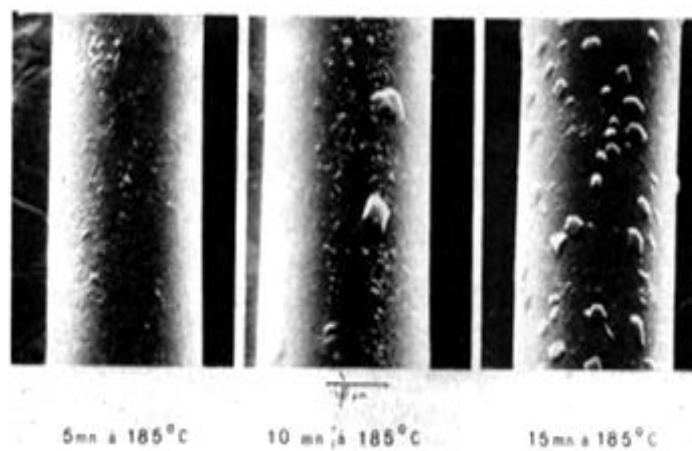


Fig. 1.6 Influencia de la temperatura. (J.Derminot, 1979, p. 20)

También permite distinguir las formas cristalinas de los diferentes oligómeros.

## 1.5 Tintura del hilo poliéster

El poliéster convencional no contiene ningún grupo iónico. No puede teñirse según un mecanismo iónico como el que caracteriza a los colorantes ácidos, básicos o de complejo metálico.

Las fibras de poliéster derivadas del Tereftalato de Polietileno pueden ser teñidas en principio únicamente por los colorantes dispersos, si bien además debieran incluirse algunos colorantes a la Tina (no en su forma reducida) y ciertos colorantes Azoicos (para ciertos tonos oscuros).

Los colorantes dispersos fueron estudiados, en un principio, para la tintura del acetato de celulosa, que fue la primera fibra sintética hidrófoba y que, cuando apareció en el mercado el conocimiento que se tenía sobre sus propiedades tintóreas era muy escaso. La ausencia de grupos básicos impedía la tintura con colorantes ácidos. La fibra además no poseía afinidad con los colorantes básicos.

Fue observado que el acetato de celulosa tenía una notable capacidad para absorber sustancias orgánicas insolubles en agua a partir de sus suspensiones acuosas.

El comportamiento parecía un reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles, y dicha idea sugirió que la solución para el problema de su tintura consistía en presentar a la fibra colorantes insolubles en agua.

La primera contribución fue de Gree y Sauders, quienes introdujeron componentes metil-omega-sulfonatos en colorantes azo insolubles.

Dichos grupos (  $-\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$  ) se hidrolizaban lentamente en el baño hirviendo liberando el compuesto azo y formando bisulfito-formaldehído:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-SO}_3\text{Na}$ .

Estos colorantes fueron llamados Ionaminas, que pronto fueron desplazados por los colorantes SRA, primeros tipos de pigmentos insolubles en agua, mantenidos en suspensión en el baño.

Las letras SRA son la abreviación del ácido sulforicinoleico, que fue el primer agente dispersante, más tarde desplazado por productos similares de origen sintético.

Luego aparecieron varios colorantes del tipo dispersos, éstos fueron primero pastas, pero pronto aparecieron en forma de polvo, mezclando el pigmento con un agente dispersante y un poco de agua, secando y añadiendo un diluyente como el sulfato sódico.

La importancia de los colorantes dispersos insolubles en agua se incrementó en gran manera con la aparición de las fibras sintéticas, tales como el poliéster y el poliacrilonitrilo, que son muchos más hidrófobas que el acetato de celulosa.

Como las fibras poliéster poseen una estructura molecular muy cerrada en general los colorantes dispersos presentan rangos de agotamiento muy lentos, esto ha motivado el uso de ciertos acelerantes (carriers), así como altas temperaturas (125°-130°C) en los procesos de tintura actuales con la finalidad de acelerar su agotamiento.

El mecanismo de tintura consiste en que el pigmento forma una solución sólida en la fibra. El punto de vista que actualmente se acepta es que el colorante es transferido a la fibra a partir de un agregado en suspensión, que en el momento de la tintura, pasa a forma molecular. Los pigmentos son solubles en agua en una proporción extremadamente pequeña, pero en este estado son altamente

substantivos. Los agregados no disueltos, en suspensión, sirven como reserva para mantener la solución saturada.

La velocidad de difusión de los colorantes dispersos puede aumentar también elevando la temperatura.

En la tintura se deben cuidar los siguientes aspectos:

- a) Empezar la tintura a una temperatura inicial adecuada con el baño que contiene los productos químicos y el colorante (la estabilidad de la dispersión del colorante juega un papel importante).
- b) Obtener una subida regular del colorante mediante una absorción o migración controlada.
- c) Agotar el baño y fijar el colorante (difusión) para obtener las solideces

Tiñendo a temperaturas superiores a 100°C se pueden conseguir matices intensos en las fibras de poliéster. La razón no es otra que el gran aumento que experimenta la velocidad de difusión del colorante en la fibra.

Las tinturas del poliéster a altas temperaturas presentan una gran solidez a causa de la mayor penetración del colorante; presentando las siguientes ventajas:

- a) No influyen negativamente en la solidez a la luz,
- b) Ausencia de efectos tóxicos e irritantes sobre la piel,
- c) Efluentes menos contaminados,
- d) Ausencia de desigualdades,
- e) Se prescinde del empleo de transportadores y se evitan las manchas que éstos pueden producir.

Teóricamente el proceso de tintura de la fibra de poliéster consiste en tres procesos parciales:

- Difusión de la solución o dispersión del colorante hacia la superficie de la fibra.
- Adsorción del colorante por la superficie de la fibra.
- Difusión del colorante desde la superficie hacia el interior de la fibra.

Normalmente los colorantes dispersos durante su síntesis se presentan en forma de cristales toscos de diferentes dimensiones es por ello importante tomar en consideración los procedimientos de acabado utilizados por los fabricantes para que éstos se estandaricen en una forma utilizable sea en forma de polvos, líquidos, gránulos, etc. en la actualidad los fabricantes han puesto un mayor énfasis en la calidad del acabado de estos colorantes ya que es uno de los factores más importantes para la elección de una línea que vaya a ser utilizada en los diferentes procesos de tintura.

Si bien la definición propuesta es que los colorantes dispersos son insolubles en agua, realmente poseen una baja solubilidad en ella. Las partículas del colorante se disuelven en su forma mono-molecular estando muy influenciada esta solubilidad por las condiciones del medio así como por otros factores propios, entre los cuales podemos nombrar, el agua, pH del medio, relación de baño, dispersantes, carriers, igualadores, electrolitos, etc., además de las altas temperaturas de trabajo.

La teoría del mecanismo de tintura se basa en principio en que los colorantes pueden penetrar dentro de la fibra de poliéster cuando se encuentran en su forma mono-molecular dispersa, en otras palabras el colorante debe disolverse primero en el baño de tintura para luego ser adsorbido en la superficie de la fibra y en una etapa posterior difundirse dentro de la misma.

El tamaño de un colorante disperso ya acabado en una forma adecuada se encuentra dentro del rango de 0.1 - 1 milimicrón.

El comportamiento de los colorantes dispersos en mezclas es importante de ser tomado en cuenta ya que en general se ha demostrado que estos colorantes pueden ser considerados en forma independiente en cuanto a sus velocidades de agotamiento, esto significa que debido a que cada colorante agota más lentamente a concentraciones más altas en una combinación de colorantes similares, aquél que se encuentre a mayor concentración será el que agote con mayor lentitud.

En consecuencia la verdadera compatibilidad entre los colorantes no depende solamente del tipo de colorantes sino también de la concentración comparativa de los mismos.

El pH del medio debe rondar el medio ácido en el caso de los procesos de teñido normales o el medio alcalino como ocurre con ciertas gamas de colorantes de aplicación actual utilizados en la tintura de la mezcla de poliéster/celulosa con colorantes reactivos en un solo baño.

También el agua debiera ser analizada ya que muchos colorantes dispersos y ciertos auxiliares pueden ser sensibles a la dureza de la misma, necesitándose en muchos casos el agregado de agentes secuestrantes para corregir tal problema.

Uno de los problemas que se pueden presentar durante la tintura con los colorantes dispersos, especialmente cuando se trata del teñido de hilados, es la aparición de manchas de colorante a través de todo el material así como la tendencia al manchado por transferencia del tono obtenido, esto se hace más evidente cuanto más oscuro es el tono.

Este problema tiene como su mayor contribuyente al acabado (SPIN FINISH) que presenta la fibra y particularmente en los aceites y lubricantes que son aplicados en los diferentes procesos previos a la tintura (hilandería y tejeduría) ya que estos pueden producir no solamente manchas sino además transferencia de los colorantes luego de la tintura, manchando las fibras acompañantes, los orillos, etc.

Como la importancia de este manchado depende de la cantidad de acabado o finish que lleve la fibra es necesario realizar un test previo de extraíbles del material a ser teñido para adecuar el baño de lavado (si fuera necesario) a los porcentajes de estos extraíbles que realmente traen esas fibras, minimizando de alguna manera parte de estos inconvenientes.

Además que estos problemas se agravan aún más cuando nos encontramos con fibras de poliéster con alto contenido de oligómeros (trímeros cíclicos de bajo peso molecular) ya que estos migran hacia la superficie de la fibra durante los diferentes procesos de tintura y más cuando se involucran temperaturas superiores a los 160° - 170°C durante el secado o termofijado previos.

También debemos tomar en consideración que los oligómeros tienden a migrar más hacia el baño de tintura cuando las temperaturas de teñido son superiores a los 120°C.

Estos oligómeros se encuentran en cantidades de aproximadamente 1.5 - 3% y son muy poco solubles en el agua por lo cual pueden quedar luego en el baño de tintura como un aceite insoluble posible de depositarse tanto en la maquinaria como en el mismo material. Esto puede ocurrir cuando se disminuyen las temperaturas de teñido en la finalización de los procesos, de aquí que en muchos de los casos se

recomiende botar el baño de tintura a la mayor temperatura posible tomando los 95°C como la temperatura mínima para esta finalidad.

En general el lavado previo del material debiera ser un paso normal dentro del proceso de teñido porque muchos de los problemas que se presentan luego durante la tintura tienen su origen en el no lavado del material o en su lavado deficiente.

Contaminantes que trae el material desde su hilatura, texturizado, bobinado, tejido, etc., deben ser eliminados porque se pueden presentar de manera no uniforme en la fibra. Los siguientes procesos de lavado permiten eliminar en la mayoría de los casos un muy alto porcentaje de contaminantes presentes.

Se estima que un 80% de los colorantes dispersos para la tintura del poliéster son utilizados bajo condiciones de alta temperatura en procesos por agotamiento, el resto es utilizado en procesos continuos (thermosolado, vaporizado) y en la estampación.

Los colorantes dispersos son colorantes no-iónicos que pueden ser aplicados por agotamiento formando finas dispersiones estabilizadas por el agregado de ciertos tensoactivos con propiedades dispersantes.

Estos colorantes se caracterizan por ser muy poco solubles en agua, siendo esencial que en la primera etapa del proceso de tintura puedan disolverse en ese medio para que luego se transfieran a la superficie de la fibra y sean adsorbidos por la misma (fase de adsorción), dando comienzo luego la etapa de difusión del colorante hacia el interior de la fibra (fase de difusión).

Los colorantes dispersos se agrupan en general por sus valores de difusión, encontrándonos con colorantes de baja energía, media energía y de alta energía, tomando en cuenta estos valores podemos predecir que cuando se necesitan altos

valores de igualación-migración debiéramos elegir aquellos colorantes de baja y media energía ya que los mismos poseen valores de difusión muy altos (especialmente los de baja energía), si bien por otro lado cuando se necesitan altas solidez a los tratamientos térmicos (sublimación, por ejemplo) debieran elegirse los colorantes de alta energía.

La fase de adsorción también la podríamos llamar fase de agotamiento ya que la misma determina las posibilidades de igualación con ese colorante, de ahí la importancia de incrementar la temperatura en una forma controlada en esta etapa en particular para lograr un agotamiento uniforme del colorante.

Estas condiciones se encuentran muy influenciadas por la concentración del colorante, el gradiente de temperatura, tipo de fibra y ciertos auxiliares presentes en el baño.

- ✓ Concentración del colorante, la temperatura crítica y el grado de igualación dependen de la concentración del colorante, más si utilizamos en una receta combinaciones de varios colorantes y en diferentes porcentajes de cada uno.
- ✓ Gradiente de temperatura, la adsorción del colorante depende del rango de calentamiento empleado en el proceso.
- ✓ Tipo de fibra, diferentes fibras presentan diferentes afinidades (grados de adsorción) por los colorantes, por ejemplo, la temperatura crítica y el rango de adsorción son generalmente inferiores cuando el denier de la fibra de poliéster disminuye, esto es especialmente crítico en el caso de las microfibras, si las comparamos con un poliéster convencional.

✓ Uso de auxiliares, en general se utiliza tres tipos de auxiliares para la tintura de las fibras de poliéster como podemos observar a continuación:

- Auxiliares dispersantes aniónicos, normalmente sulfonatos orgánicos que reducen el riesgo de que la dispersión de los colorantes se rompa a altas temperaturas. Normalmente tienen muy poco impacto sobre la fase de adsorción.
- Agentes de igualación no-iónicos, en general son condensados oxietilenados de ácidos grasos con características para retardar la adsorción de los colorantes reduciendo las posibilidades de un agotamiento defectuoso, posibilitando la reproducibilidad de una tonalidad y mejorando la estabilidad de la dispersión de los colorantes. Si bien en algunos casos pueden actuar selectivamente afectando el agotamiento final y la estabilidad de la dispersión de los mismos.
- Agentes de igualación aniónicos, generalmente promueven la solubilidad y la migración de los colorantes dispersos, así como la difusión de los mismos a altas temperaturas. Pueden causar una aceleración en la etapa de adsorción de los colorantes.

La mayoría de los auxiliares recomendados comercialmente son mezclas de varios tipos de productos químicos por lo cual pueden impactar en formas diversas en los procesos de tintura.

La medición del rango de difusión de un colorante generalmente está relacionada a su volumen molecular y con el largo de la molécula colorante de ahí la clasificación en valores de baja, media y alta energía, estos valores de energía se

encuentran influenciados por las condiciones de aplicación del colorante (temperatura de teñido, auxiliares en uso, etc.)

En la tintura a alta temperatura la fase de migración del colorante cobra una importancia relevante especialmente en el caso de aquellos colorantes adsorbidos en forma poco uniforme debido a una inadecuada circulación del baño o a un rápido calentamiento del medio (los colorantes dispersos bajo condiciones de 60 minutos a 130°C migran entre un 40 y un 80%), por lo tanto debe prestársele una gran atención a la fase crítica de igualación como es la fase de adsorción.

Es normal que los mayores valores de migración se obtengan con los colorantes de baja energía, estas características se hacen más importantes cuando se necesitan cubrir las variaciones presentes en la fibra de poliéster generando materiales con serios problemas de barrado.

Es evidente que estas propiedades de migración de un colorante dado nos permitirá aplicarlo con seguridad durante la etapa de adsorción en primer lugar maximizando el intercambio entre el baño y la fibra y por otro lado utilizando colorantes compatibles y con rangos de difusión relativamente altos.

Con parámetros bien seleccionados es posible teñir sin problemas e inclusive acortar los tiempos de tintura.

La necesidad de un lavado final de las tinturas generalmente está relacionada con la tendencia que puedan tener esos colorantes dispersos a agregarse y a depositarse sobre la superficie de la fibra especialmente cuando son aplicados a altas concentraciones. Si estos depósitos no fueran removidos de la superficie de la fibra es posible que puedan opacar el brillo normal de la tonalidad final, además

pueden disminuir las solideces al lavado, sublimación y al frote propias de ese colorante.

El tratamiento usual se realiza con Soda Cáustica e Hidrosulfito de Sodio (lavado reductivo), con lo cual se puede destruir inmediatamente a los azo colorantes presentes (por la rotura de la unión azo), sin embargo colorantes dispersos derivados de la antraquinona no son totalmente destruidos por este tratamiento, si bien se solubilizan temporalmente en la forma leuco-alkalina.

Los siguientes parámetros influyen de una manera importante el lavado reductivo final.

- Grado de agotamiento, debiera ser de un 100% para poder reducir la necesidad de un lavado reductor final.
- Estabilidad de la dispersión de los colorantes, una excelente y fina dispersión de los colorantes disminuiría las posibilidades de agregación de los mismos durante la crítica fase de tintura a altas temperaturas.
- Buenas propiedades de difusión en un colorante disperso minimizan la necesidad de un lavado reductivo final, esto se hace importante en el caso de los procesos de tintura rápida.
- Clase química de los colorantes en particular hace que muchos de ellos puedan ser destruidos por un simple lavado alcalino final sin la necesidad del agregado de un agente reductor.

- En la tintura de la mezcla de poliéster/celulosa, la necesidad de un aclarado reductivo final depende de las propiedades de manchado que tengan los colorantes dispersos utilizados y de las solidez finales necesarias, de ahí la importancia de una buena selección de los colorantes y de los procesos de tintura.

En cuanto a las solidez al lavado los resultados se ven seriamente influenciados por dos aspectos, en principio por el sistema de limpieza utilizado durante o después de la tintura y en segundo lugar por las propiedades térmicas de los colorantes.

Termomigración es un término utilizado para describir la difusión de los colorantes dispersos hacia la superficie de la fibra luego de los diferentes tratamientos con calor que pudiera haber soportado el material teñido.

La solidez a la sublimación está relacionada con el colorante en particular y es una característica propia del mismo, si bien en la práctica estos valores muestran una pequeña relación entre ellos.

La Termomigración se encuentra influenciada por un número de factores que incluyen, la concentración del colorante, temperatura y duración del tratamiento térmico, concentración y tipo de agentes de acabado y por supuesto la naturaleza misma del colorante.

El camino más práctico para medir las propiedades de Termomigración de un colorante es cotejando su solidez al lavado después de termofijar el material bajo las condiciones normales aplicadas internamente en estos casos. (Haffar, 1991)

## **CAPITULO 2**

### **PROCESO DE TINTURA DE HILO 100% POLIÉSTER EN BOBINA**

El proceso de tintura que estudiaremos está basado en los principios básicos de teñido en equipos a alta temperatura y alta presión; resumiéndose de la siguiente manera:

- 1) Preparación de Hilo
  - a) Pesado de Hilo.
  - b) Pesado de Colorantes y Productos Auxiliares.
  - c) Cargado de la Partida.
- 2) Teñido de Hilo
  - a) Humectación con Auxiliares.
  - b) Humectación con Colorantes.
  - c) Ajuste de pH.
  - d) Curva de Teñido.
  - e) Drenado a alta temperatura.
  - f) Salida de la Olla.
- 3) Centrifugado.
- 4) Secado.

#### **2.2 Preparación de hilo**

En este proceso como su título lo dice es cuando se pesa el material, restando el peso de las bobinas cuya tara ya se tiene preestablecida.

La cantidad de colorantes y productos auxiliares, será igual para cada cantidad de material y tono a trabajar.

La cantidad de colorante es determinada por el laboratorio dependiendo el tono a teñir.

Los productos auxiliares que usamos son un dispersante a base de Naftalen Sulfonato de Sodio y un igualador de tintura que hacen que las curvas de agotamiento de los colorantes se igualen y las partes cromóforas de los mismos entren en la parte cristalina del poliéster al mismo tiempo.

Las cantidades van en proporción al peso en bruto del material a teñir, quedando de la siguiente manera:

- 2% SPM (sobre peso de material) de Dispersante.
- 3% SPM de Igualador.

La carga de la partida es cuando se colocan las bobinas en la olla asignada donde se llevará el control de tiempos para su tintura.

## **2.3 Teñido de Hilo**

### **2.3.1 Humectación con Auxiliares**

Se llena la olla donde se va a llevar el control de la partida con agua hasta cubrir las bobinas a teñir; se envía agua de la olla al tanque de adición donde se disuelven los productos auxiliares, se regresa el agua del tanque de adición a la olla; esta

operación se realiza dos veces para evitar que queden residuos de los productos en el tanque de adición.

Este proceso dura 10 minutos y se puede realizar con el equipo de teñido abierto, es decir a presión atmosférica.

El objetivo es que el aire que está en el interior de la bobina sea expulsado por completo y evitar generar una especie de barrera si el aire no se elimina antes de agregar los colorantes, además esta operación hace que los auxiliares empiecen a romper la tensión superficial existente en el hilo.

### 2.3.2 Humectación con Colorantes

Al igual que la humectación con los productos auxiliares; se inyecta agua de la olla al tanque de adición donde se agregan los colorantes y se mezclan.

A esta mezcla de productos auxiliares y colorantes se llama licor de teñido. Una vez que los colorantes se integraron por completo al licor de teñido se regresan a la olla, esta acción la repetimos una vez más antes de dejar reposar por 10 minutos.

### 2.3.3 Ajuste de pH

La sigla significa potencial hidrógeno; utilizando las siglas pH por lo práctico que resulta para indicar la concentración de iones hidronio en las disoluciones.

La escala de pH varía de 0 a 14. Son ácidas las disoluciones con pH menores que 7 y alcalinas las superiores a 7. Cuando se encuentra en 7 indica neutralidad de la disolución.

El control del pH en la tintura nos asegura que la reacción química se dará con exactitud y obtendremos la tintura esperada.

Para ajustar el pH se utiliza ácido acético, hasta llegar a un valor de 4.2; lo cual se debe confirmar con un potenciómetro; basa su medición en la concentración del ion hidrógeno.

#### 2.3.4 Programa y curva de teñido

El programa a trabajar depende del color a teñir lo que hará que se ajuste la curva de teñido, que es donde se representa el porcentaje de colorante contra la temperatura.

Se cierra la máquina y se presuriza para que inicie el proceso, se revisa en el programador el programa a trabajar y se monitorea la presión de trabajo en la máquina y que se cumpla el programa para evitar producto no conforme (PNC).

El trabajar en una presión baja o alta representa un riesgo para el trabajador y para la máquina; es ahí donde radica la importancia de monitorear constantemente; además de que se tendría que reprocesar el material.

#### 2.3.5 Drenado a alta temperatura

Una vez que se ha cumplido el programa se procede a abrir manualmente la válvula de drenado a alta temperatura, esta operación dura aproximadamente 5 minutos.

La temperatura debe ser menor a 85 °C, buscando un diferencial de 45°C dado que la máquina trabajo a 130°C; en caso de que la temperatura no sea la ideal se puede meter agua fría al equipo hasta llegar a los 85°C.

Después de drenar y enfriar la olla, se rellena la olla hasta el nivel indicado en la hoja de producción; ya que está llena se transfiere agua al tanque de adición donde se agregaran los productos auxiliares de reductivo, que son:

- Hidrosulfito de sodio 2% S.P.M.
- Sosa Caustica 1% S.P.M.

En cuanto se mezclen se regresan a la olla y se repite el proceso hasta que el tanque de adición quede limpio.

Se eleva la temperatura hasta 85°C y se mantiene por 15 minutos.

Se drena la olla y se neutraliza el baño para eliminar los restos de los auxiliares y que el hilo no quede alcalino. Así evitamos que los residuos de hidrosulfito de sodio sigan trabajando y en consecuencia eliminando color del hilo.

Se neutraliza llenando la olla de agua limpia y agregando ácido acético hasta obtener un pH de 7, se debe confirmar con el potenciómetro.

#### 2.3.6 Salida de la Olla

Se verifica que la olla esté completamente drenada y que no tenga presión interna antes de abrir la tapa de la olla, la temperatura debe ser menor a 85 °C.

Cumpliendo con lo anterior se abre la olla se saca una muestra de hilo y se entrega a control de calidad para que se evalúe si el tono es correcto o se requiere un reproceso.

Se trasladan las bobinas de manera manual a los contenedores de transportación, una vez llenos se trasladan a la centrífuga donde estarán por 6 minutos.

Después del centrifugado pasan al secador durante una 1 hora.

#### 2.4 Generación de los oligómeros en la tintura

A lo largo de su proceso de fabricación y también durante su manipulación en la industria textil, la fibra de poliéster puede experimentar variaciones que afectan fundamentalmente a su estructura fina. Estas variaciones pueden conducir a comportamientos tintóreos irregulares y/o a estabilidades insuficientes en cuanto a la forma y dimensiones de un aprenda. Los tratamientos térmicos severos pueden producir una pérdida importante en la resistencia de la fibra de poliéster. Esta pérdida puede ser consecuencia de una disminución de la longitud de la cadena polimérica o de una destrucción parcial de la textura física de la fibra por haberse alcanzado la temperatura de reblandecimiento. La determinación del peso molecular del poliéster ayuda a conocer el motivo de la disminución de la resistencia.

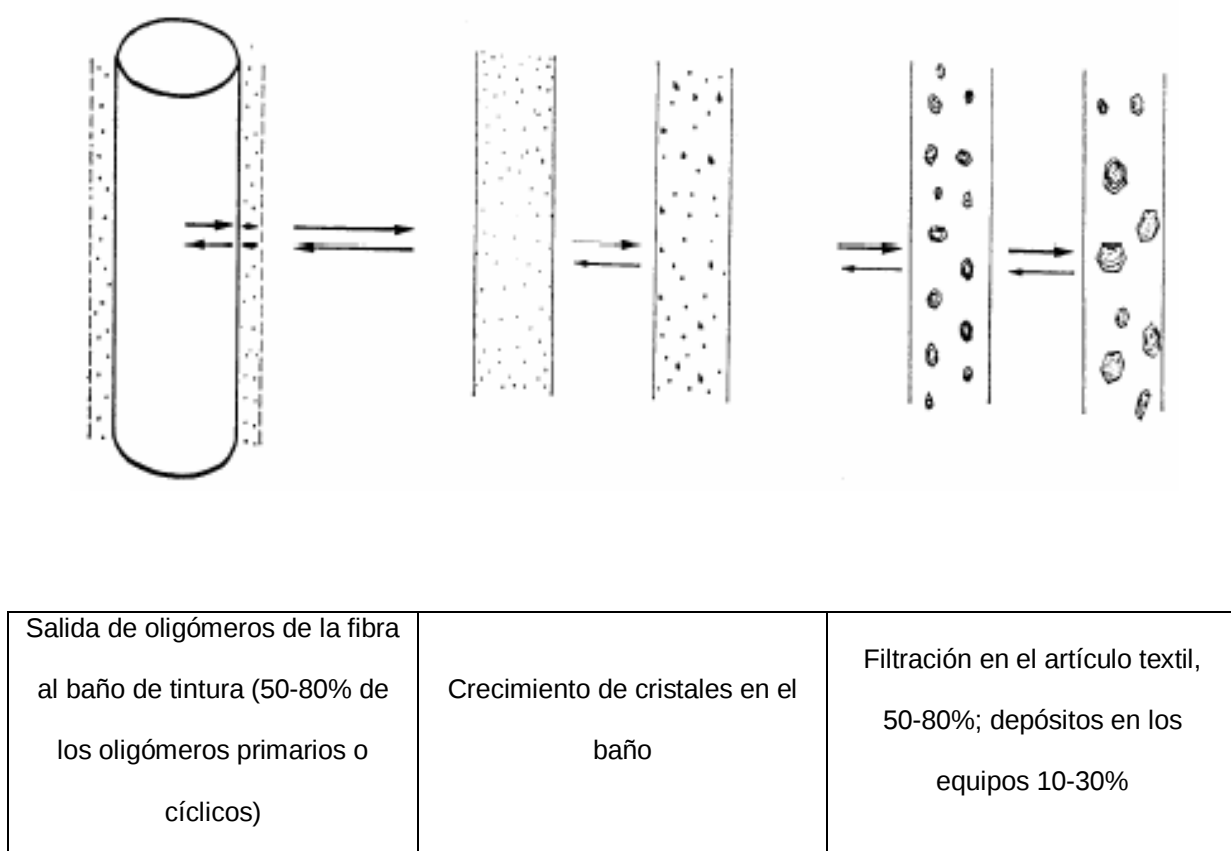


Figura 2.1 Generación de los oligómeros en la tintura (Boehme, s.f.)

Como se muestra en la imagen los oligómeros migran a la superficie del hilo durante la tintura es por ello que el controlarlos durante este proceso es de vital importancia para que nuestro proceso se lleve a cabo de manera satisfactoria.

Durante la preparación del hilo, la humectación tanto con los productos auxiliares y los colorantes, y en el ajuste de pH los oligómeros se mantienen dentro del hilo dado que se encuentran a temperatura ambiente.

Es al iniciar el programa cuando la temperatura aumenta que los oligómeros migran a la superficie del hilo y comienzan a adherirse a la maquinaria.

Los oligómeros pueden depositarse en las partes más frías del aparato de tintura, por ejemplo: en los conductos, bombas,... y en ciertos casos puede llegar a bloquear las tuberías.

Aquí algunas imágenes ilustrativas de cómo se ven los residuos depositados en la maquinaria.



Figura 2.2 Espadas en la olla de tintura con polvo grisáceo (oligómeros)

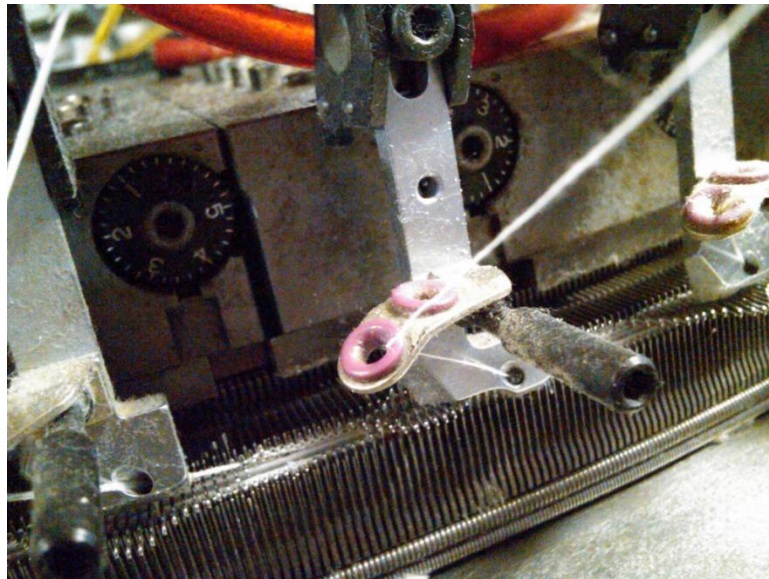


Figura 2.3 Polvo grisáceo que se forma en la guía de hilo (oligómeros)



Figura 2.4 Depósito de oligómeros en la maquinaria.



Fig. 2.5 Polvo grisáceo formado por la acumulación de oligómeros en la olla de teñido.

## **CAPITULO 3**

### **USO DE UN DISPERSANTE COMO PRODUCTO AUXILIAR PARA CONTROLAR LOS RESIDUOS DEL POLIESTER (OLIGÓMEROS)**

#### **3.1 Descripción del dispersante de oligómeros**

Dentro de los productos auxiliares encontramos los denominados anti-oligómeros, que son un grupo de productos básicamente dispersantes que se emplean para el teñido de poliéster a alta temperatura.

Los oligómeros del poliéster se forman dentro de la fibra durante su elaboración y gran parte de ellos, son expulsados de la misma durante la tintura a 130°C. Los agentes anti oligómeros previenen el depósito de oligómeros dentro de las máquinas y sobre la mercadería, pero no su formación, por lo que lo correcto es reconocerlos como agentes de dispersión de oligómeros. (Anon., 2014)

Un agente dispersante de oligómeros es un elemento químico tensioactivo que ayuda a que los oligómeros no se depositen en las superficies.

Oligómeros, grasas, aceites, ceras y colorantes residuos tienden a acumularse en las paredes de la máquina de tintura y en las partes interiores inaccesibles de los chorros. La zona contaminada está absorbiendo los residuos de colorantes, lo cual es muy difícil de eliminar por los detergentes comunes, e incluso por el tratamiento alcalino caliente / hidrosulfito.

El anti-oligómero está dispersando las ceras y los depósitos de oligómeros, lo que permite la formulación de agente alcalino / reducción para destruir y disolver las materias colorantes y los residuos de precipitados pegados a las paredes de la máquina.

Contiene un agente tensioactivo especial y catalizador, que son de polimerización y dispersantes oligómeros y aceites de silicona que están pegando en las paredes de la máquina de teñido de textiles. Se sale de la máquina de teñir limpio y listo para nuevos ciclos de teñido. (Anon., 2014)

### **3.2 Uso del producto auxiliar dentro de la tintura**

El dispersante de oligómeros se diluye en agua templada y debe ser añadido al baño de tintura antes del colorante.

El proveedor del dispersante de oligómeros nos dará las especificaciones de uso, estas concentraciones óptimas varían según relación de baño, así como por la presencia más o menos importante de oligómeros.

En el caso de tintura a alta temperatura, se favorece la aparición de oligómeros, por lo que puede ser necesario aumentar la cantidad a dosificar.

En el lavado reductivo también se agrega con una relación de 2g/l de dispersante con hidrosulfito (8ml/l) y un catalizador de saponificación; a 30 minutos con una temperatura de 85°C.

Para el uso directo en la maquinaria (vigas de limpieza, aparatos de chorro de teñido) se sugiere de la siguiente manera:

- Máquinas de tintura de limpieza de oligómeros depósitos
  - a) La máquina está totalmente inundada con agua y se calienta hasta 50-60 ° C
  - b) Añadir químicos: anti-oligómero, hidrosulfito y sosa cáustica.
  - c) Elevar la temperatura a 80-95 ° C y circular durante 30 minutos
  - d) Drenar la olla y enjuagar con agua tibia
- Limpieza de mezcladores y tanques laterales
  - a) Preparar una solución caliente (60-70 ° C) con anti-oligómero, hidrosulfito y sosa cáustica.
  - b) Llenar el equipo sucio con la solución de limpieza caliente, mantenerlo durante una hora.
  - c) Drenar y enjuagar con agua.
- Limpieza de cuencos de máquinas de relleno y las pantallas de impresión

Aplicar el dispersante de oligómeros tal como es, o diluido con agua 1: 2, en la zona a limpiar, por manchas o el cepillado con una alfombra o una esponja. Dejar durante 5-15 minutos y enjuagar muy bien con agua.

- Depósitos de las máquinas de chorro de teñido.
  - a) Llene la máquina con agua

- b) Aplicar anti-oligómero y sosa cáustica
- c) Ejecutar a 85 - 90 ° C durante 30 minutos, se neutraliza con ácido acético
- d) Limpiar licor y enjuagar con agua fría (Anon., 2014)

### **3.3 Efectos del uso del producto auxiliar**

Los problemas que se presentan como consecuencia de depósitos de oligómeros en los equipos son:

- Mala circulación de baño
- Mayor consumo de energía
- Paradas de máquina con mayor frecuencia (mayor limpieza)
- Mayor desgaste de los elementos o piezas de los equipos.

A largo plazo los oligómeros residuales se desprenden de las paredes y de las tuberías y se depositan en los hilados de los teñidos subsiguientes.

Esporádicamente depósitos o manchas blancas.

Con la dispersión de oligómeros en nuestro hilo se obtienen los siguientes beneficios:

- ✓ Mejora el comportamiento en los procesos siguientes.
- ✓ Evita la formación de polvo debido a los oligómeros durante el rebobinado.
- ✓ Disminuye claramente los depósitos de oligómeros en las fibras de poliéster y en las partes de las máquinas, impidiendo el agrisado de los teñidos.
- ✓ Mejora el comportamiento al confeccionar las prendas de vestir.
- ✓ No influye prácticamente en la termo migración de los colorantes dispersos ni en la solidez al frote de las tinturas.

En nuestro hilo tendremos los siguientes beneficios:

- ✓ Una tintura homogénea
- ✓ Colores brillantes y limpios
- ✓ Evitar re procesos
- ✓ Hilo en optimas condiciones para procesos siguientes

## CAPITULO 4

### COMPARATIVO DEL HILO 100% POLIESTER CON Y SIN DISPERSANTE

#### 4.1 Análisis cualitativo del hilo 100% poliéster

Como podemos observar en las imágenes se nota una disminución de oligómeros en nuestro hilo después de la tintura; lo que garantiza que la inversión en tiempos y productos auxiliares nos darán un hilo de calidad.

Así mismo en los procesos que siguen el hilo tendrá un comportamiento óptimo y facilitará su manejo.



Figura 4.1 Vista microscópica de la tintura convencional hilo 100% poliéster. (Anon., 2014)

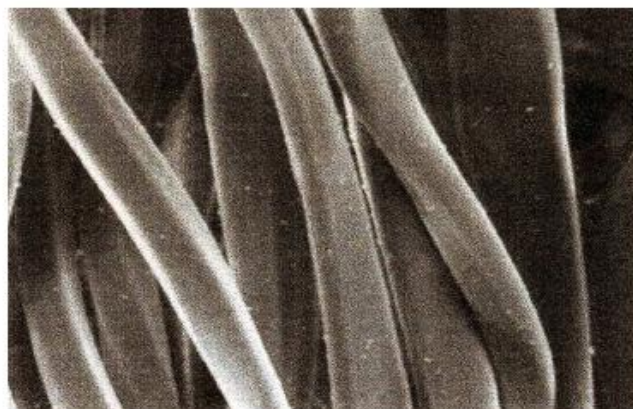


Figura 4.2 Vista microscópica de la tintura con anti-oligómero de hilo 100% poliéster. (Anon., 2014)

Las propiedades del poliéster no se ven afectadas, al contrario se mantienen y con el uso del dispersante de oligómeros el hilo de poliéster puede seguir su proceso de transformación sin que vaya a causar contratiempos ya sea en el tejido, en el proceso de costura, etc.

#### **4.2 Análisis cualitativo de la maquinaria de tintura**

Como podemos observar en las imágenes nuestra maquinaria se encuentra libre de oligómeros lo que permite trabajar nuestro material sin contratiempos ni contaminación en los programas, al menos de oligómeros.

Al no contar con el equipo necesario para medir la cantidad de oligómeros que se contienen en nuestras máquinas, la forma más sencilla de comprobar que se dispersan en el proceso es la vista.



Figura 4.3 Espadas de la olla de tintura sin el uso del dispersante y con el uso del dispersante.



Figura 4.4 Comparativo del impulsor de bomba utilizando el dispersante de oligómeros.

## **CAPITULO 5**

### **CONCLUSIONES**

Como toda fibra sintética, el poliéster presenta múltiples cualidades tanto físicas como químicas que favorecen su uso y los beneficios que nos brinda; no por nada es de las fibras más solicitadas en la industria textil, ya sea 100% poliéster o en mezclas.

Sin embargo presenta características que a simple vista no se perciben y al estar en un estado puro no estamos conscientes de su presencia; como lo solo los oligómeros que toda fibra de poliéster tiene; durante su fabricación e hilado no nos percatamos de su presencia ya que sólo se depositan en exceso en la superficie del hilo cuando se trabajan a altas temperaturas como lo es en la tintura, siendo identificadas y cuantificadas, ya sea a simple vista o con pruebas de laboratorio.

Su presencia en nuestro hilo hace que pierda apariencia y obstruye la tintura, recordemos que para teñir el hilo el colorante se deposita en el interior de la fibra, por lo que si su superficie tiene algo que obstruya la entrada a su interior presentará colores opacos y con poca uniformidad; al ser inevitables, al menos con las técnicas de fabricación actuales, se debe controlar su aparición.

Por medio de dicho control y optimización de los parámetros dentro de nuestro proceso, tanto el tratamiento previo a la tintura, durante y posterior a ella, los problemas que nos causan los oligómeros pueden minimizarse. Recordemos que no son teñibles y poco solubles en agua, por lo que se debe recurrir a productos que nos ayuden a disminuirlos.

Los oligómeros no solo modifican la calidad de nuestro hilo sino también de la maquinaria que utilizamos en nuestro proceso, recordemos que son residuos que se van alojando dentro de las mismas, dificultando su trabajo, la transferencia de calor, los tiempos de mantenimiento y desgaste excesivo.

Los oligómeros trímeros cíclicos son la principal causa de los problemas en la tintura, aparecen fácilmente y se cristalizan espontáneamente, formando polvos grisáceos, indeseados y abrasivos.

Durante la tintura viajan de la fibra a la superficie, eso no quiere decir que en la superficie antes de la tintura no hubiera oligómeros, si los hay, pero en cantidades mínimas.

Con este trabajo aprendí mas sobre las características del hilo 100% poliéster así como de los oligómeros; sus características, origen, efectos y métodos de control.

## BIBLIOGRAFIA

Buchholz, Steve; 1979, *Tintura de fibras de poliéster*, 5ta. ed., Ed. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona

Crespo, Rodolfo; 1999, *Química de los Colorantes*, 3ra. ed., Ed. Universitaria, Colombia.

Guillén, Gacén Joaquín; 1991, *Fibras de poliéster*, 2da. ed., Ed. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.

Hollen, Norman; 1999, *Introducción a los textiles*, 2da ed., Ed. Limusa, México, DF.

Polham, Armin; 2008, *oligomer solution to prevent oligomer problems*, 1ra ed, Ed. Rudolf Chemie, Germany.

Guillén, Gacén Joaquín; *Métodos sencillos de caracterización de la fibra poliéster*, Boletín Vol. 76, Ed. Colegio de Ingenieros Textiles, Barcelona.

*Avco Chem, 2004*

<http://www.avcochem.org/english/Product.aspx?Product=274>

[Último acceso: 19 septiembre 2014].

Gacén, Guillén Joaquín, 1986 *Métodos de estudio y determinación de los oligómeros del polietilén tereftalato textil y su aplicación en el caso de problemas industriales.*

<https://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/6140/1/Article03.pdf>

Desconocido, 2004

<http://www.redtextilargentina.com.ar/index.php/component/content/article/175-uncategorised/339-productos-auxiliares-para-la-tintura-textil>

Boehme, s.f. *artisam.org*.

<http://www.artisam.org/descargas/pdf/OLIGOMEROS.pdf>

## GLOSARIO

**Adsorción** Penetración de una sustancia en otra, generalmente gas o vapor en un líquido dando lugar a una disolución.

**Auxiliares de tintura** Sustancias que se agregan al baño de tintura para mejorarla. Pueden ser necesarias para transferir el colorante del baño a la fibra o pueden mejorar la igualación, dispersión, penetración, etc. También llamados asistentes de tintura.

**Carrier (vehículo)** Auxiliar de tintura, utilizado para aumentar la velocidad de difusión de los colorantes, el rendimiento tintóreo y mejorar la migración, de acuerdo con la temperatura y dosificación.

**Colorante** Sustancia que imparte color al material textil por absorción en la fibra. Los colorantes difieren en su resistencia a la luz, sudor, lavado, álcalis, bases. Su afinidad por las diferentes fibras, su reacción a los agentes y métodos de lavado, su solubilidad y métodos de aplicación.

**Colorante disperso** Es un tipo de colorante poco soluble en agua, se utiliza para teñir fibras sintéticas.

**Difusión** Movimiento de moléculas o de iones más o menos gradual a través de una solución o fibra como resultado de la existencia de un gradiente de concentración, o fuerzas de atracción y repulsión.

**Dispersión** Sistema de partículas finamente divididas y el medio en que están distribuidas. Separación de la luz en colores por refracción o difracción. Estimación cualitativa de la separación y distribución uniforme de fibras en el líquido durante la producción de una tela no tejida, en medio acuoso.

**Relación de baño** Es la cantidad de agua con auxiliares de tintura y colorantes utilizada por kilogramo de tela.

**Solidez** Resistencia al debilitamiento; propiedad de un colorante para retener su color cuando el material teñido o estampado se expone a condiciones tales como luz, sudor, gases atmosféricos, o agentes de lavado que pueden removerlo o destruirlo. Un colorante puede ser razonablemente sólido a un agente y solamente moderado a otro. El grado de solidez de un color se mide por medio del procedimiento estándar (AATCC, ISO, ASTM). Los materiales textiles deben satisfacer especificaciones solidez adecuadas para un determinado uso.

**Tensoactivo** Los tensoactivos o tensioactivos, también llamados surfactantes, son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. El término surfactante es un anglicismo, tomado de la

palabra surfactant, que a su vez es un término que proviene de surface active agent (agente activo de superficie).