



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Aditivación de
micropartículas de cobre
y plata en fibras
termoplásticas para la
funcionalización de
productos textiles*

MEMORIA PRESENTADA POR:

Jaime González Cifuentes

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA TEXTIL

Convocatoria de defensa: septiembre 2017

Autor: GONZÁLEZ CIFUENTES, Jaime

Tutores: BONET ARACIL, M^a Ángeles
GISBERT PAYÁ, Jaime

AGRADECIMIENTOS

El trabajo experimental se ha llevado a cabo en el laboratorio de Textil y Papelera del Campus de Alcoy, de la Universidad Politécnica de Valencia. Por lo que agradezco a la universidad y a las personas que me han ayudado, por permitirme realizar este proyecto.

Por supuesto a mis tutores, Marilés y Jaime, por todo lo que he aprendido, por sus consejos y correcciones. También quiero agradecer a Eva, por su valiosa ayuda en el laboratorio.

Por último agradecer también a AITEX por el aprendizaje obtenido en sus instalaciones y en particular la ayuda prestada por Javier Pascual.

RESUMEN

El objetivo del proyecto consiste en dotar de propiedad antimicrobiana a diferentes tejidos y fibras, en especial sintéticos.

Para ello se han planteado diferentes maneras de deposición de partículas nanométricas en tejidos con la intención la observar de qué manera se adhieren este tipo de productos en las fibras.

La intención es hacer un estudio previo de comportamientos para conseguir desarrollar en un futuro un sistema de aditivación directa a la fibra por fusión.

Palabras clave: Nanopartículas, cobre, plata y antibacteriano

RESUM

L'objectiu del projecte consisteix en dotar de propietat antimicrobiana a diferents teixits i fibres, especialment sintètics.

Per aquest motiu, s'han plantejat diferents maneres de deposició de partícules nanomètriques en teixits amb l'intenció l'observar de quina manera s'adhereixen aquest tipus de productes en les fibres.

L'intenció és fer un estudi previ de comportaments per a aconseguir desenvolupar en un futur un sistema d'aditivació directa a la fibra per fusió.

Paraules clau: Nanopartícules, coure, plata i antibacterià

SUMMARY

The objective of the project is to provide antimicrobial property to different tissues and fibres, especially synthetic ones.

For this, different ways of deposition of nanometric particles in tissues have been proposed with the intention of observing how these products adhere to the fibres.

The intention is to make a previous study of behaviour to be able to develop in a future a system of direct additivation to fibre by fusion.

Keywords: Nanoparticles, copper, silver and antibacterial

ÍNDICE DEL CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN

1. NANOTECNOLOGÍA EN EL SECTOR TEXTIL

1.1. CONCEPTO DE NANOTECNOLOGÍA

1.2. NANOMATERIALES

2. POLÍMEROS COMUNES EN EL SECTOR TEXTIL

2.1. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

2.1.1. Plásticos

2.1.2. Polímeros

2.1.2.1. Viscosidad intrínseca

2.1.2.2. Catalizadores

2.1.2.3. Reología

2.1.2.4. Transición vítrea

2.2. POLIPROPILENO

2.3. POLIÉSTER

2.4. POLIAMIDA

2.5. FIBRAS OBTENIDAS POR POLIADICIÓN

3. NANOTECNOLOGÍA EN EL TEXTIL

4. ADITIVACIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

4.1. NANOPARTICULAS DE PLATA

4.1.1. Propiedades de la plata

4.1.2. Propiedades antibacterianas de la plata

4.2. NANOPARTICULAS DE COBRE

4.2.1. Propiedades del cobre

4.2.2. Propiedades antibacterianas del cobre

5. PROCESO DE HILATURA POR FUSIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

5.1. TECNOLOGÍA DE COMPOUNDING

5.1.1. Proceso de compounding. Aditivación

5.1.2. Descripción de una planta piloto de aditivación de nanopartículas

5.2. HILATURA POR FUSIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

5.2.1. Introducción al proceso de hilatura

5.3. SISTEMA DE HILATURA POR FUSIÓN

5.3.1. Descripción de una planta piloto de hilatura por fusión

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1. OBJETIVOS
2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

III. EXPERIMENTAL

1. MATERIALES
2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS
3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

IV. RESULTADOS

V. CONCLUSIÓN

VI. ACCIONES FUTURAS

VII. REFERENCIAS

VIII. ANEXOS

I. INTRODUCCIÓN

1. NANOTECNOLOGÍA EN EL SECTOR TEXTIL

1.1. CONCEPTO DE NANOTECNOLOGÍA

La palabra "*nanotecnología*" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, esto es unas medidas extremadamente pequeñas "*nanos*" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. Esta disciplina tiene un amplio número de definiciones, algunas de las cuales se muestran a continuación:

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas [1].

La nanotecnología trabaja con materiales y estructuras cuyas magnitudes se miden en nanómetros, lo cual equivale a la milmillonésima parte de un metro. Una nanomaterial tiene propiedades morfológicas más pequeñas que una décima de micrómetro en, al menos, una dimensión; en otras palabras, considerando que los materiales deben tener alto, ancho y largo, una de estas tres dimensiones es menos a la décima parte de un metro dividido en un millón [2].

"Nanotechnology is the study of phenomena and fine-tuning of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at a larger scale. Products based on nanotechnology are already in use and analysts expect markets to grow by hundreds of billions of Euros during this decade" [3].

La nanotecnología, al igual que toda disciplina asentada sobre una base de conocimiento, evolucionará en un futuro hasta su aplicación en la fabricación de productos específicos o la obtención de unos servicios determinados. Como consecuencia de este hecho surge la Nanotecnología Avanzada (o fabricación molecular), término que hace referencia al concepto de ingeniería de nanosistemas (máquinas a escala nanométrica) operando a escala molecular.

Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro. En otras palabras, un nanómetro es a un metro lo que una canica a la Tierra. Un nanómetro es unas diez mil veces más delgado que un cabello humano. Otra comparación: en un nanómetro sólo caben diez átomos de hidrógeno.

A continuación, en *la figura 1* se muestra una comparativa de tamaños con diferentes ejemplos que pueden aclarar a que escala se encuentran los materiales nanométricos:

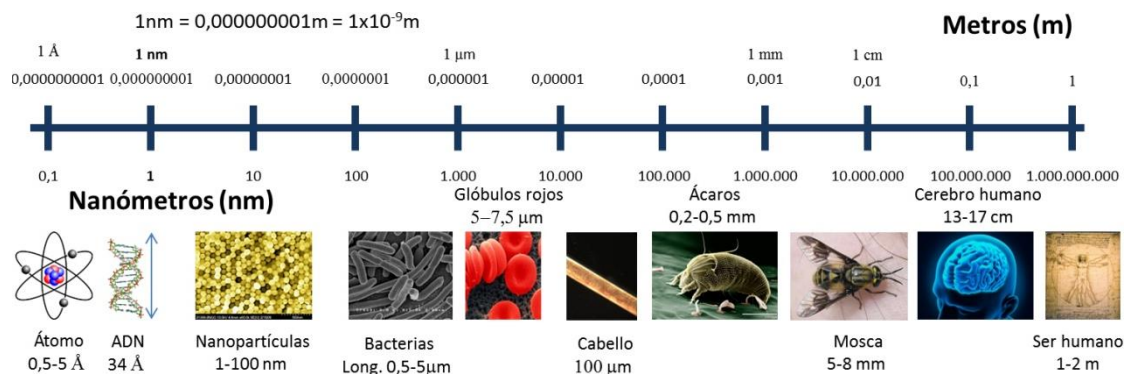


Figura 1. Comparativa de tamaños

Fuente: www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/

Es fácilmente comprensible que cualquier material presenta diferentes propiedades físicas y químicas en función de sus dimensiones. Por tanto, resulta absurdo comparar las propiedades exhibidas por un material a escala macroscópica frente a este mismo material a escala nanométrica. El verdadero potencial de los nanomateriales, o materiales a escala nanométrica, radica en el excepcional comportamiento que manifiestan como consecuencia de su reducido tamaño. A modo de ejemplo, se pueden citar algunas de las propiedades que en mayor medida se ven influenciadas por el tamaño de la materia:

- Conductividad eléctrica
- Conductividad térmica
- Color
- Reactividad química
- Elasticidad
- Resistencia

Es importante señalar que la nanotecnología requiere de la participación de diversos campos del conocimiento, tales como la química, la biología molecular, la informática y la medicina, entre otras ciencias. Cada una aporta la teoría y el trabajo práctico necesario para que las otras puedan partir de una base sobre la cual investigar y desarrollar, razón por la que esta tecnología es llamada convergente.

Uno de los pioneros en el campo de la Nanotecnología es el Físico estadounidense Richard Feynman, que en el año 1959 en un congreso de la sociedad americana de Física en *Caltech*, pronunció el discurso "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (Hay mucho espacio ahí abajo) en el que describe un proceso que permitiría manipular átomos y moléculas en forma individual, a través de instrumentos de gran precisión, de esta forma se podrían

diseñar y construir sistemas en la nanoescala átomo por átomo, en este discurso *Feynman* también advierte que las propiedades de estos sistemas nanométricos, serían distintas a las presentes en la macroescala [4].

El uso de la nanotecnología se extiende a un gran abanico de ámbitos industriales, tales como: óptica, electrónica, informática, alimentación, medicina, sector plástico, textil, calzado, sector cosmético, etc. Distinguiéndose cinco categorías generales para el amplio conjunto de aplicaciones:

- Nanobiotecnología
- Nanomateriales
- Nanoelectrónica
- Sensores y actuadores
- Instrumentación y metrología

1.2. NANOMATERIALES

Se entiende por nanomateriales, una amplia clase de materiales con microestructuras moduladas desde una a tres dimensiones y escala de longitudes menores de 100 nm, también puede definirse como cualquier material con por lo menos una dimensión en la gama de 1-100nm. Los materiales nanoestructurados pueden clasificarse de diversas formas, una de ellas es en función del número de dimensiones nanométricas que poseen:

- **Una dimensión nano:** capas delgadas
- **Dos dimensiones nano:** nanotubos y nanohilos
- **Tres dimensiones nano:** nanopartículas

Existen cuatro grandes grupos para distinguir los diferentes tipos de nanomateriales:

- **Nanomateriales derivados del silicio:** nanoesferas de sílice, nanoarcillas, nanoesferas de silicio y nanocompuestos tipo POSS.
- **Nanopartículas metálicas y derivados:** plata, oro, cobre, titanio, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, etc.
- **Nanomateriales derivados del carbono:** fullerenos, nanotubos y nanofibras de carbono.
- **Nanopartículas poliméricas:** dendrímeros.

A continuación en la *figura 2, 3 y 4* se muestran diversos ejemplos de nanomateriales:

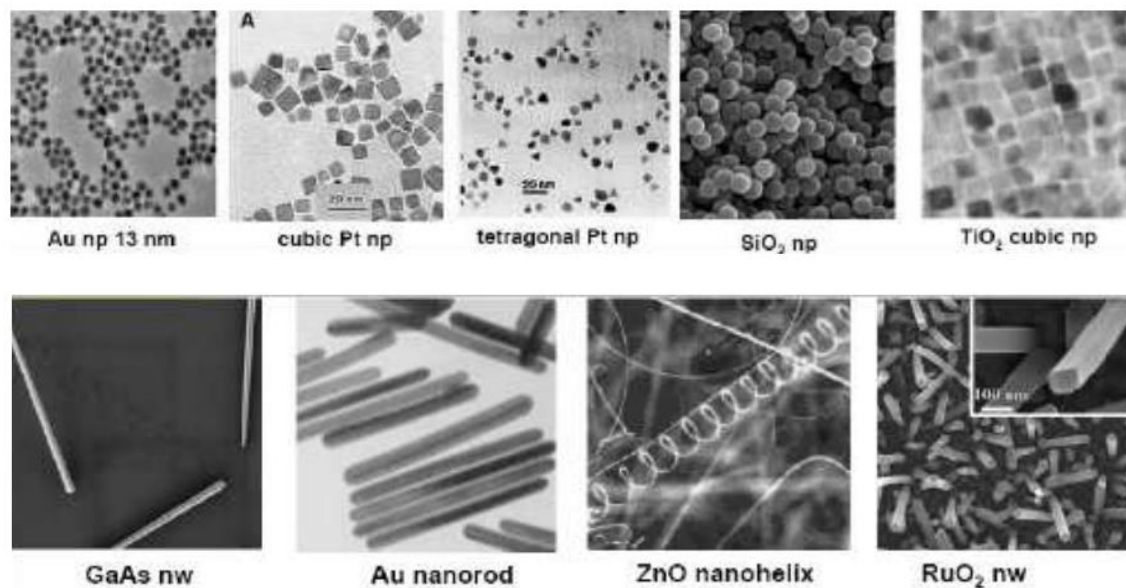


Figura 2. Ejemplos de distintos nanomateriales

Fuente: Archivos gráficos AITEX

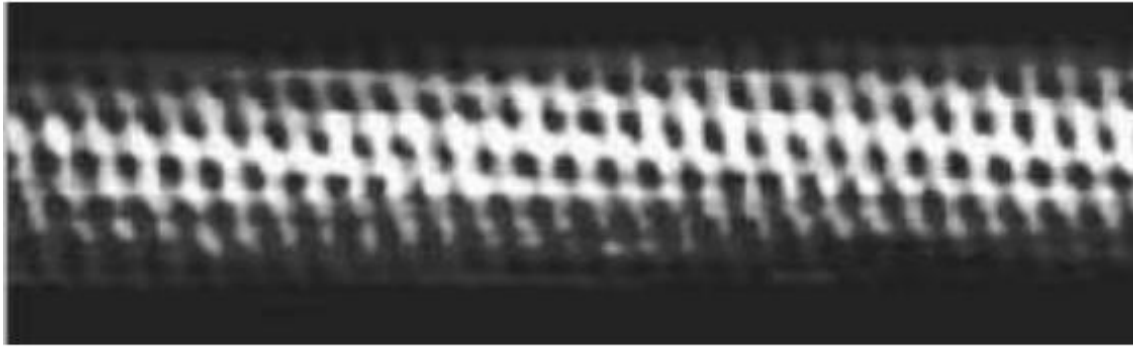
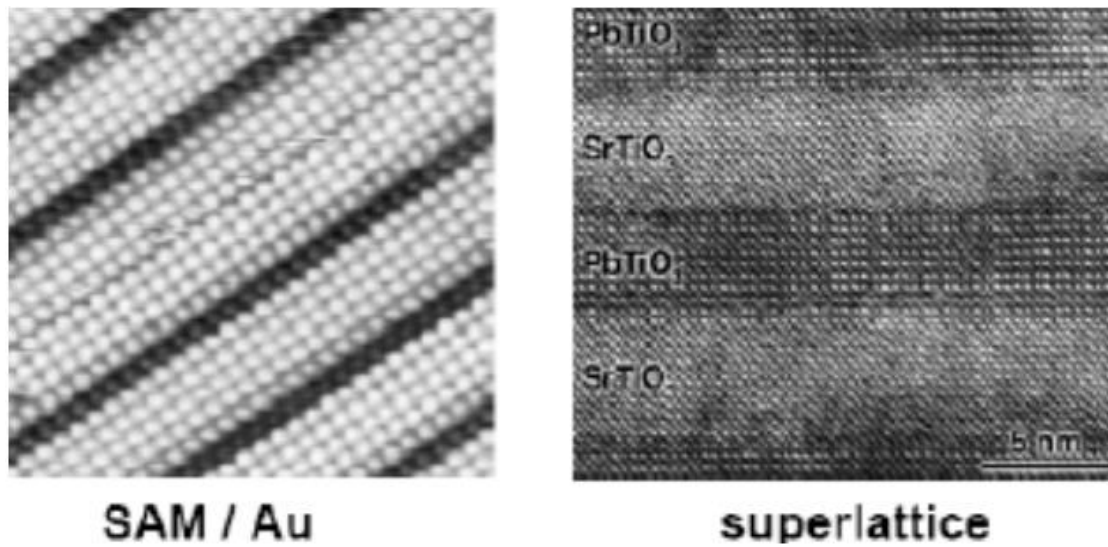


Figura 3. Nanotubo de carbono

Fuente: Archivo gráfico AITEX



SAM / Au

superlattice

Figura 4. Nanoestructuras

Fuente: Archivo gráfico AITEX

Existen diferentes tecnologías para la obtención de nanopartículas de muy diferente naturaleza, pero básicamente hay dos enfoques para llevar a cabo dichas síntesis:

- TOP DOWN
- BOTTOM UP

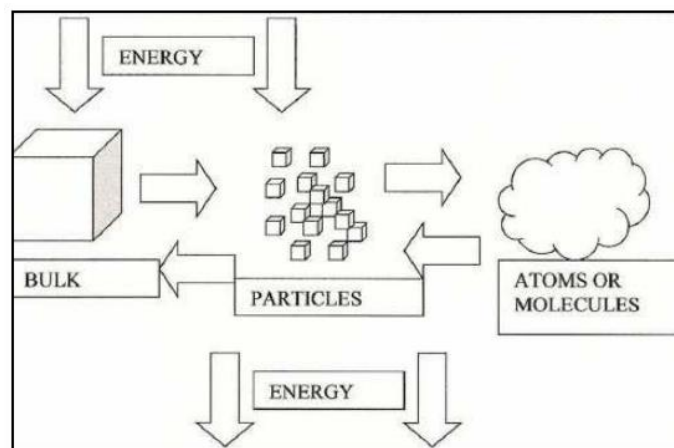


Figura 5. Esquema de obtención

Fuente: Archivo gráfico AITEX

La vía *TOP DOWN* implica partir de un material macroscópico y romperlo en pequeños trozos por medios mecánicos, químicos u otras formas de energía para reducir su tamaño hasta la escala nanoscópica. Estos procesos suelen llevarse cabo en atmósfera inerte o en condiciones de vacío. Las partículas presentan una elevada reactividad, debido principalmente a su gran superficie específica. Entre las técnicas de síntesis de nanomateriales *TOP DOWN* se encuentran:

- Molienda mecánica
- Electro-explosión
- Detonación controlada (CDS) *Controlled Detonation Sintesis*
- Deposición en fase vapor (PVD) *Phase Vapour Deposition*, con sus diferentes variantes.
- Condensación en fase vapor (*Inert Gas Condensation*)

En la vía *BOTTOM UP* se trata de partir de material atómico y molecular para sintetizar los nanomateriales, por medio de reacciones químicas que permitan a estas partículas precursoras crecer en tamaño. Habitualmente, estos métodos emplean como precursor un compuesto órgano metálico. Entre los métodos de síntesis de nanomateriales *BOTTOM UP* se pueden citar:

- Proceso sol-gel o síntesis húmeda (*wet chemistry*)
- Deposición química en fase vapor (CVP) *Chemical Vapour Deposition*
- Combustión *Chemical Vapor Condensation* (CCVC)
- Síntesis electroquímica

Tradicionalmente los materiales se han clasificado en dos categorías principales: orgánicos e inorgánicos. Cada clase tiene sus propios méritos en relación a sus aplicaciones.

Se han realizado esfuerzos para combinar las ventajas de cada categoría de materiales y eliminar los defectos de estos en estudios de nanopartículas con superficies funcionalizadas químicamente, encapsuladas o embebidas en una matriz polimérica. Los nanomateriales híbridos resultantes presentan ventajosas características químicas, electroquímicas, magnéticas o electrónicas, al mismo tiempo que se reducen o suprimen las propiedades no deseadas.

Para conseguir estas ventajas en los nanomateriales híbridos, a menudo se requerirá preparar los componentes inorgánico-inorgánico o inorgánico orgánico en forma nanoestructurada, controlando las interacciones y la disposición espacial de estos materiales a escalas nanométricas.

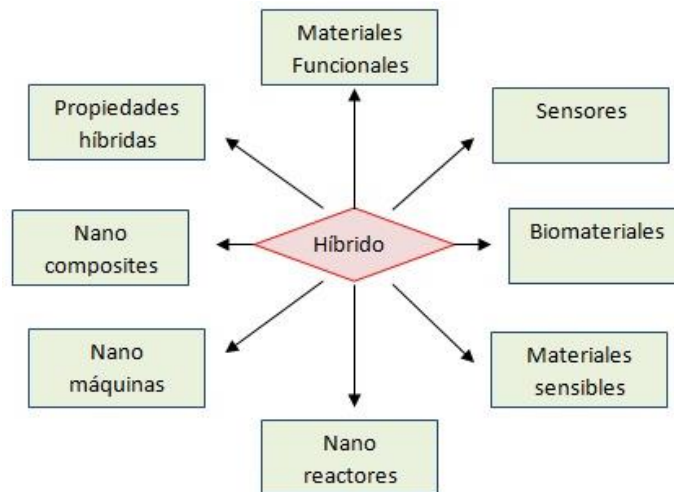


Figura 6. Ventajas de los híbridos
Fuente: Elaboración propia

A pesar de que hace sólo una década que comenzó el "despegue mundial" de este nuevo campo científico, hoy existen miles de productos generados con nanotecnología, un campo en constante evolución.

Nanoescala en una dimensión

- Capas delgadas (Electrónica, Tecnologías de la información y la comunicación (TIC's)).
 - Fabricación de dispositivos electrónicos.
 - Monocapas: lubricantes, tensioactivos.
- Ingeniería de superficies (Química y Energía).
 - Catalizadores, Pilas de combustible.
 - Capacidad para auto-ensamblaje.

Mejora de la selectividad de reactores y procesos de separación. Producción *in situ* de *Fine-chemicals*.

Nanoescala en dos dimensiones

- Nanotubos de carbono (Pared simple o múltiple).
 - Orgánico /Inorgánico tipo fullerenos – derivados de *Mo*, *TiO₂*.
 - Aplicación a catálisis, fotocátalisis, almacenamiento de energía.

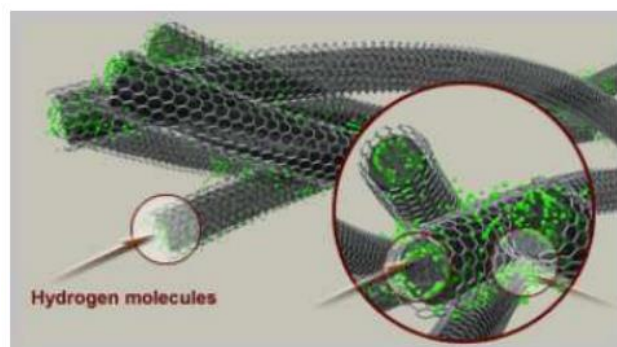


Figura 7. Detalle del nanotubo de carbono
Fuente: definicion.de/nanotecnoloaia/

- Nanohilos
 - Hilos ultrafinos o series de puntos auto-ensamblaje.
 - Diferentes materiales: Si, Nitruro de Galio...
 - Aplicaciones para el almacenamiento de datos de alta densidad, nanodispositivos electrónicos/ optoelectrónicos / cuánticos, interconectores metálicos...
- Bipolímeros

Nanoescala en tres dimensiones

- Nanopartículas (Menos de 100nm de diámetro).
 - Diferente reactividad y comportamiento óptico (TiO_2 y ZnO_2).
 - Aplicación: paneles solares, cosméticos, pinturas y textil.
 - Agregación formando capas en superficie – catálisis.
 - Componentes o aditivos en nanocomposites... Diferentes materiales: Si, Nitruro de Galio...
- Dendrímeros: (Moléculas poliméricas esféricas).
El nombre de dendrímero se deriva del griego: “*dendron*” (árbol) y el sufijo “*mer*” (segmento).

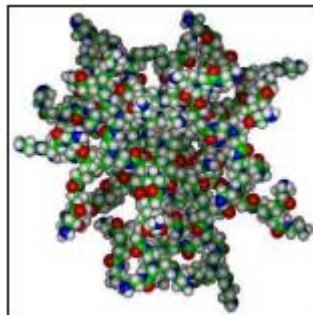


Figura 8. Esquema del dendrímero
Fuente: definicion.de/nanotecnologia/

Son moléculas sintéticas poliméricas tridimensionales, formadas a partir de un proceso de fabricación a nanoescala. Un dendrímero se construye a partir de un monómero con nuevas ramas añadidas paso a paso hasta que se crea una estructura arbórea.

Aplicaciones:

- Materiales biomédicos: agentes transportadores de fármacos
- Recubrimientos y electrónica
- Catalizadores de reacciones químicas

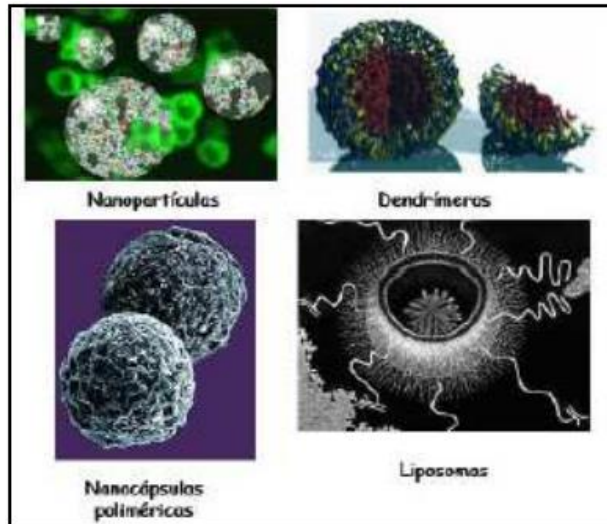


Figura 9. Moléculas poliméricas tridimensionales
Fuente: www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/

Híbrido Sol-Gel

Un Sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida en donde estas partículas son tan pequeñas que permanecen suspendidas en el líquido por el movimiento browniano. Un Gel es un sólido formado por dos fases, en donde la fase sólida es una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Durante el tiempo de gelación, que es el paso de Sol a Gel se pueden manipular todas las características estructurales y texturales del material final.

Este procedimiento permite obtener materiales híbridos, nanoestructurados, menos porosos, derivados, etc.

Polímeros *Self-Healing*

Los polímeros auto-reparadores son materiales que pueden “autocurarse” cuando se produce un daño en su estructura. La auto-reparación se consigue mediante la inclusión en la matriz polimérica de un catalizador y de microcápsulas rellenas de un agente reparador.

Nanocomposites en capas. Arcillas

Con pequeñas adiciones de arcillas naturales en plásticos se consiguen cambiar las características físicas de estos. Se puede conseguir que los plásticos sean menos permeables a líquidos y gases, que sean más ignífugos y más resistentes.

2. POLÍMEROS COMUNES EN EL SECTOR TEXTIL

2.1. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

2.1.1. PLÁSTICOS

Los plásticos se pueden definir como compuestos orgánicos de alto peso molecular, normalmente son insolubles en agua y sólidos a temperatura ambiente, que aplicando las técnicas adecuadas se convierten en productos semi elaborados o listos para su utilización final.

La principal fuente de materias primas para plásticos, es la industria petroquímica (Hidrocarburos, alcoholes, ácidos, aminas, etc.), y mediante síntesis largas y complejas se obtiene los compuestos de base, de bajo peso molecular. En una segunda fase y mediante reacciones de polimerización (policondensación y poliadición), se obtienen los polímeros.

Dentro de las materias plásticas existen dos grupos:

- *Termoplásticos*
- *Termoestables*

Dependiendo del comportamiento del material frente al calor se cataloga en un grupo o en otro. Es consecuencia directa de la estructura macromolecular que los constituyen.

- **Los termoplásticos** hacen referencia al conjunto de materiales que están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals, formando estructuras lineales o ramificadas.

Un material termoplástico lo podemos asemejar a un conjunto de cuerdas enredadas que tenemos encima de una mesa, cuanto mayor sea el grado de enredo de las cuerdas mayor será el esfuerzo que tendremos que realizar para separar las cuerdas unas de otras dado a que el rozamiento que se produce entre cada una de las cuerdas ofrece resistencia a separarlas, en este ejemplo las cuerdas representan a los polímeros y el rozamiento representa las fuerzas intermoleculares que los mantiene unidos. Pertenecen a este grupo los polímeros de poliéster, poliamida, polipropileno, etc.

- **Los termoestables** hacen referencia al conjunto de materiales formados por polímeros unidos mediante enlaces químicos adquiriendo una estructura final altamente reticulada.

La estructura altamente reticulada que poseen los materiales termoestables es la responsable directa de las altas resistencias

mecánicas y físicas (esfuerzos o cargas, temperatura...) que presentan dichos materiales comparados con los materiales termoplásticos y elastómeros. Por contra es dicha estructura altamente reticulada la que aporta una baja elasticidad, proporcionando a dichos materiales su característica fragilidad

En esta categoría se encuentran las resinas fenólicas, epoxis, siliconas, etc. [5]

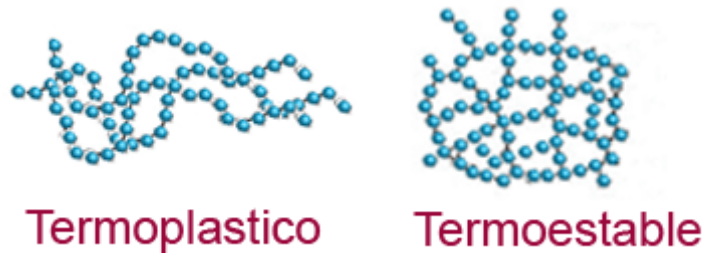


Figura 10. Estructura del termoplástico y del termoestable
Fuente: www.losadhesivos.com

2.1.2. POLÍMEROS

Un polímero (Del griego “Poly”, muchos; “meros”, parte) es una sustancia cuyas moléculas son múltiplos de unidades de peso molecular bajas. La unidad de menor peso molecular es un monómero.

Teniendo en cuenta este concepto, los polímeros se producen por la unión de monómeros que forman cadenas de diferentes formas (figura 11).

Un polímero no tiene la necesidad de constar de moléculas individuales con el mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todas las mismas composiciones químicas y la misma estructura molecular.

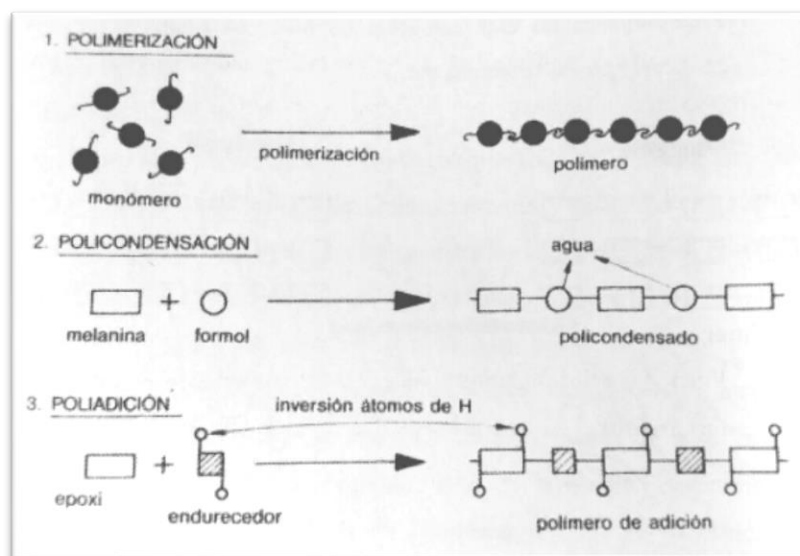


Figura 11. Representación esquemática de los sistemas de obtención de polímeros
Fuente: Archivo gráfico AITEX

La mayoría de los polímeros sintéticos son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, variaciones en la orientación de unidades monómeras y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros.

Debido a la composición de los polímeros, estos se clasifican en:

- **Homopolímeros:**

Son polímeros que están formados por la misma unidad monomérica. Polímeros de este tipo son polietileno, polipropileno poliéster, etc.

Además, estos polímeros tienen pocas irregularidades en los extremos o en las ramificaciones.

- **Copolímeros:**

Estos polímeros contienen varias unidades estructurales o monoméricas. El fin de la combinación de monómeros es que cada uno de ellos aporte al material final características propias de cada monómero consiguiendo modificar las propiedades de los polímeros y obtener nuevas aplicaciones.

El proceso de copolimerización permite hasta cierto punto la fabricación de polímeros a medida, ya que al variar las proporciones de los monómeros varían las propiedades de los copolímeros.

2.1.2.1. Viscosidad intrínseca

Es uno de los parámetros más importantes de los polímeros.

Se mide en dl. /gr. (decilitros por gramo). La viscosidad del polímero depende de su longitud de cadena. Cuanto más larga sea la cadena, más rígido es el polímero, por lo que la viscosidad intrínseca es más alta.

En función de la aplicación de los polímeros la viscosidad intrínseca debe de ser más o menos alta. Por ejemplo, para el poliéster se observan los siguientes valores:

Tabla 1. Ejemplo viscosidad intrínseca del poliéster

APLICACIÓN	VISCOSIDAD INTRÍNSECA
Hilos y fibras	0,6
Film	0,65
Botellas	0,75 – 0,85
Hilos técnicos	0,85

2.1.2.2. Catalizadores

Es el producto que se utiliza en el proceso de polimerización para activar la reacción entre monómeros.

2.1.2.3. Reología

Es la ciencia del flujo que estudia la deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos.

Para el desarrollo de productos con materiales poliméricos la reología es un criterio fundamental a tener en cuenta.

Las deformaciones a las que se someten los polímeros (macromoléculas) durante la hilatura de un polímero fundido, después del pack hasta el bobinado, darán como resultado las características básicas de un producto.

Las macromoléculas adquieren movilidad y toman un estado termodinámico de equilibrio bajo una forma desordenada cuando se calienta el polímero por encima de la temperatura de fusión y se mantiene a esta temperatura constante.

Si se coloca el polímero fundido en un recipiente a temperatura constante y se deja fluir por su propio peso por un orificio en la parte inferior de este recipiente, el polímero adquirirá una velocidad de salida proporcional a su viscosidad en estado fundido. El orificio se podría relacionar con una hilera deduciendo que la velocidad de salida será inversamente proporcional a la viscosidad del polímero fundido.

$$V = \text{velocidad de salida} \qquad VF = \text{viscosidad fundida}$$
$$V = f(1/VF)$$

2.1.2.4. Transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura en la cual los polímeros se reblandecen. Pasan de un estado duro-rígido a un estado más gomoso-elástico-flexible [6 y 14].

Después de la fusión y la extrusión de un polímero, su temperatura desciende hasta su T_g , disminuyendo así el volumen de cada molécula. Mientras la temperatura sea mayor a la T_g las macromoléculas pueden desplazarse consiguiendo la deformabilidad del polímero, ocurre lo contrario si la temperatura es inferior a la T_g

Algunas T_g aproximadas de polímeros comunes en el sector textil son:

Tabla 2. Transición vítrea de algunos polímeros

POLÍMERO	T_g
PA66	40 °C
PET	80 °C
PBT	45 °C

No hay que confundir la temperatura de transición vítrea con la temperatura de fusión, esta última es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Este hecho ocurre cuando las cadenas poliméricas dejan de ser una estructura cristalina y se transforman en un líquido desordenado. Los polímeros presentan T_g y temperatura de fusión ya que los polímeros cristalinos también presentan alguna posición amorfa (entre el 40% y el 70%).

En resumen:

Un polímero a menudo tiene zonas cristalinas y zonas amorfas, por lo que cada polímero tendrá punto de fusión y T_g . Las cadenas que funden no son las mismas que experimentan transición vítrea.

2.2. POLIPROPILENO

El polipropileno es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando *propileno* en presencia de un catalizador estéreo específico. El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Esta es una característica atractiva frente a materiales alternativos.

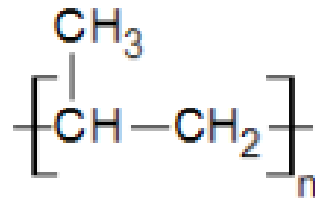


Figura 12. Fórmula del polipropileno
Fuente: Elaboración propia

La polimerización catalítica del propileno fue descubierta por el italiano *Giulio Natta* en 1954 y marcó un notable hito tanto por su interés científico, como por sus importantes aplicaciones en el ámbito industrial. Empleando catalizadores selectivos, se obtuvo un polímero cristalino formado por la alineación ordenada de moléculas de propileno monómero. Los altos rendimientos de reacción permitieron su rápida explotación comercial. Aunque el polipropileno fue dado a conocer a través de patentes y publicaciones en 1954, su desarrollo comercial comenzó en 1957 y fue debido a la empresa italiana *Montecatini*. Pocos años más tarde, otras empresas, entre ellas I.C.I. y Shell fabricaban también dicha poliolefina. Este descubrimiento impulsó la investigación de los sistemas catalíticos estéreo específicos para la polimerización de olefinas y le otorgó a *Natta*, junto al alemán *Karl Ziegler*, el premio Nobel de química en 1963. Hoy en día el polipropileno es uno de los termoplásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual estimada de 40 millones de toneladas. Sus incrementos anuales de consumo han sido próximos al 10% durante las últimas décadas, confirmando su grado de aceptación en los mercados. La buena acogida que ha tenido ha estado directamente relacionada con su versatilidad, sus buenas propiedades físicas y la competitividad económica de sus procesos de producción. Varios puntos fuertes lo confirman como material idóneo para muchas aplicaciones:

- Baja densidad
- Alta dureza y resistente a la abrasión
- Alta rigidez
- Buena resistencia al calor
- Excelente resistencia química
- Excelente versatilidad

Por la excelente relación entre sus prestaciones y su precio, el polipropileno ha sustituido gradualmente a materiales como el vidrio, los metales o la madera, así como polímeros de amplio uso general (*ABS* y *PVC*). El propileno es el polímero comercial de más baja densidad y facilidad de moldeo. Se utiliza en una gran cantidad de láminas, fibras y filamentos. Entre sus propiedades cabe destacar su alto punto de fusión (no funde por debajo de los 160° C), una gran rigidez, alta resistencia a la rotura y a la abrasión, propiedades dieléctricas, bajo rozamiento, superficie brillante y flotación en agua. Es resistente a los ácidos, a los álcalis y a muchos disolventes orgánicos. Otras características son:

- Rango de temperatura de trabajo 0°C +100°C
- Posee una gran capacidad de recuperación elástica
- Resiste al agua hirviente, pudiendo esterilizarse a temperaturas de 140°C sin deformación
- Resiste a las aplicaciones de carga en un ambiente a una temperatura de 70°C sin producir deformación
- Gran resistencia a la penetración de los microorganismos
- Gran resistencia a los detergentes comerciales a una temperatura de 80°C

Las principales compañías petroleras del mundo producen polipropileno, bien sea por participación directa, o por medio de filiales.

Estructura química del polipropileno

Estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo.

El polipropileno fabricado de manera industrial es un polímero lineal, cuya espina dorsal es una cadena de hidrocarburos saturados. Cada dos átomos de carbono de esta cadena principal, se encuentra ramificado un grupo metilo (CH₃). Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno, como se puede observar en la *figura 13*:

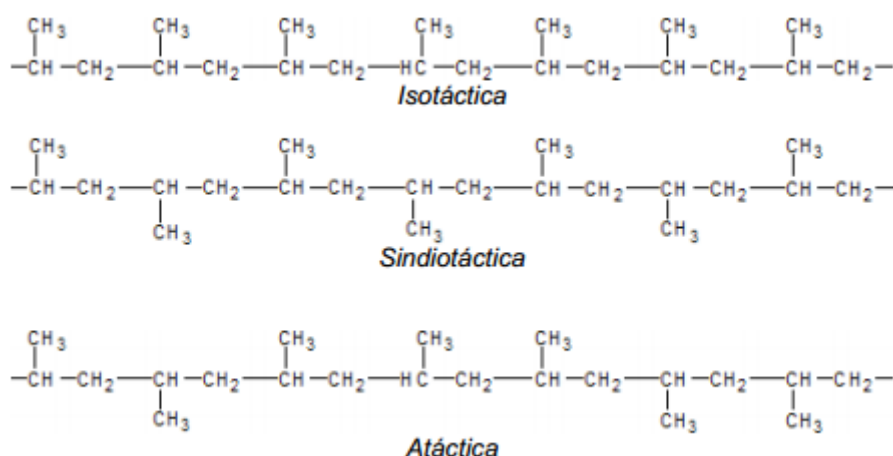


Figura 13. Formas isómeras del polipropileno
Fuente: Archivo gráfico AITEX

Estas se diferencian por la posición de los grupos metilo-CH₃ con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero. Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalino, que confiere al material unas propiedades físicas excepcionales. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial.

Síntesis: mecanismos de reacción

La polimerización del propileno es una reacción de adición que emplea catalizadores de coordinación. Estos son compuestos de metales de transición que, por medio de enlaces metal-carbono, permiten la inserción de unidades de monómero. Uno de los primeros sistemas desarrollados fue del tipo *TiCl₄/A1, R3*. Aunque a partir de éste los sistemas catalíticos han evolucionado de manera significativa y sus rendimientos han aumentado de manera impresionante, el principio de funcionamiento de todos ellos es muy similar (*figura 14*).

Los mecanismos de reacción del sistema catalítico son los que explican la estructura lineal de la molécula de polipropileno. Aunque todavía se debaten algunos detalles, la mayoría de investigadores admite que el inicio de la reacción viene dado por la activación del sistema catalítico según un modelo descrito detalladamente por *Cossee y Arlman*. Una vez creados los sitios activos, las cadenas de polímero crecen en etapas sucesivas sobre el catalizador, al formarse un complejo de coordinación entre la molécula de propileno monómero y una casilla de coordinación vacante. La reacción suele terminarse por transferencia, gracias a la acción de agentes como el hidrógeno. El empleo de estos agentes es bastante útil para controlar la longitud promedio de las cadenas de polímero formadas y, por ende, su peso molecular, su viscosidad en fundido, etc.

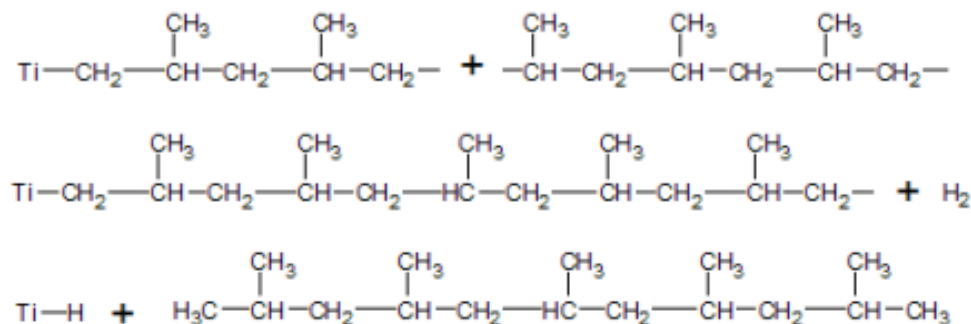


Figura 14. Reacción del polipropileno con hidrógeno

Fuente: Archivo gráfico AITEX

La reacción es altamente regio-selectiva, lo que significa que las cadenas de monómero se incorporan en la cadena principal formando configuraciones bien definidas (isotácticas, sindiotácticas o atácticas). La introducción de compuestos donadores de electrones suele crear grupos estéricamente voluminosos alrededor de los centros activos del catalizador, por lo que la formación de una de las configuraciones suele estar favorecida (generalmente la isotáctica).

Si durante la polimerización sólo se introduce propileno monómero, obtendremos un homopolímero. Si se introduce junto, al propileno un segundo monómero (o comonómero), se obtiene un copolímero. El comonómero más ampliamente utilizado es el etileno. Se distinguen dos tipos de copolímeros: Los copolímeros al azar (en donde monómero y comonómero se hacen reaccionar simultáneamente) y los copolímeros bloque, o heterogéneos (donde monómero y comonómero se introducen en dos etapas sucesivas).

En la actualidad se está viviendo una revolución en el mundo del polipropileno con el desarrollo industrial de una nueva generación de catalizadores: los metallocenos. Se trata de una nueva familia de compuestos órgano metálicos que controlan con mayor precisión la regularidad de la estructura del polímero formado y su distribución de pesos moleculares. Los productos así obtenidos tendrán propiedades diferenciadas que podrán complementar la gama actual.

Propiedades físico-químicas del polipropileno

a) Dispersión de pesos moleculares

Como en la síntesis de otros polímeros, la longitud de las cadenas de polipropileno creadas en una misma partida no es uniforme. Se obtiene una dispersión de pesos moleculares más o menos amplia, que condiciona las propiedades mecánicas del grado producido. La distribución de pesos moleculares viene restringida por los procesos de fabricación, por las condiciones de operación, y sobre todo por los sistemas catalíticos empleados. En sistemas *Ziegler Natta* es común encontrar distribuciones consideradas anchas, comparadas con aquellas de los polímeros fabricados con las nuevas generaciones de catalizadores metallocenos.

b) Viscosidad - Características reológicas

La viscosidad en fundido es, junto con la dispersión de pesos moleculares una de las características más importantes a la hora de la caracterización de los grados de polipropileno, ya que influye directamente sobre las condiciones de procesado, y por ello sobre la economía de los procesos. Una manera de caracterizar la viscosidad de los productos es por medio de un ensayo normalizado llamado índice de

fluidez. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad. Está relacionado de manera inversa con el peso molecular del polímero.

c) *Cristalinidad - Propiedades mecánicas*

Al tratarse de moléculas altamente lineales, las moléculas de polipropileno tienden a tomar en estado sólido una estructura ordenada, semicristalina. Las moléculas forman cadenas largas y estables, con altos pesos moleculares. Esta es la que le confiere sus propiedades mecánicas excepcionales, en particular en lo que respecta a la dureza, la resistencia a la tracción y la rigidez.

d) *Grados de polipropileno*

- **Homopolímeros**
Se fabrican introduciendo propileno en un único reactor. Tienen en general una buena serie de propiedades mecánicas y por ello se les suele emplear para fabricar objetos con densidad baja, alta rigidez, alto punto de fusión y por ello, temperaturas de servicio altas.
- **Copolímeros Azar**
Se fabrican introduciendo simultáneamente propileno y etileno en un mismo reactor (el contenido en etileno suele ser bajo). Este hecho hace que las cadenas de polímero estén formadas por mezclas al azar de unidades de etileno y de propileno. Tienen, como los homopolímeros, buenas propiedades en general, aunque destacan su mayor transparencia, su mejor resistencia al impacto y su menor punto de fusión. Estas propiedades condicionan las aplicaciones a las que están dirigidos, siendo una de las más conocidas los envases alimentarios.
- **Copolímeros *Random***
Es un polipropileno que su estructura molecular está hecha de Propileno y Etileno (menos del 10%), este último le imparte mejor transparencia, resistencia al impacto, Baja cristalinidad, baja temperatura de fusión (115°C - 150 °C) y baja rigidez.
- **Copolímeros Bloque**
Se fabrican en dos etapas, produciendo inicialmente homopolímero en un primer reactor, y sobre éste un copolímero al azar en un segundo reactor. De esta manera se obtiene un producto mezcla, donde se encuentran dos fases diferenciadas pero estrechamente unidas.

Por sus buenas propiedades de resistencia al impacto se les denomina también copolímeros de impacto. Tienen una rigidez inferior a la del homopolímero y se les destina a aplicaciones como parachoques, maletas o contenedores.

- **Cauchos EPR- (*Ethylene-Propylene Rubber*)**

Los denominados cauchos etileno propileno son copolímeros con un alto contenido en etileno, que se caracteriza por su baja cristalinidad y por sus propiedades elastoméricas. Suelen emplearse como mejoradores de impacto en mezclas con otros polímeros.

- **Copolímeros especiales**

Algunos procesos particulares permiten preparar copolímeros de propileno con comonomero diferentes, como buteno, hexeno, octeno, norborneno, etc. Estos productos suelen ir dirigidos a mercados específicos, en donde se emplean como mejoradores de impacto o como compatibilizantes con otras resinas.

e) Compuestos y mezclas

Como otros termoplásticos, el polipropileno permite ser procesado y tratado fuera del reactor después del proceso de síntesis. Es común entonces verle empleado como material en mezclas con otros polímeros o con cargas minerales en altas proporciones (superiores al 10%) para formar materiales compuestos. Estos materiales tienen propiedades diferenciadas de aquellas del material de partida (mayor rigidez, o mejor resistencia al impacto, etc.).

Los diferentes grados de polipropileno suelen incorporar indistintamente diversos paquetes de aditivos (en proporciones inferiores al 1 %), cuya finalidad suele ser la mejora de la estabilidad *termo-oxidativa* de los productos, o de sus propiedades físicas (aumento de la transparencia, de la rigidez, o mejora del aspecto superficial). En este campo, los nuevos desarrollos son de gran importancia. El estudio de cargas y de fibras novedosas es otro factor de desarrollo importante que se potencia en la actualidad. De acuerdo con esta clasificación, el polipropileno debe ser considerado como un grupo de polímeros, con propiedades físicas variadas, y no como un único producto. Es por ello que sus aplicaciones son tan variadas.

Aplicaciones del polipropileno

A partir de los procesos industriales se pueden preparar un sin fin de productos de polipropileno diferentes, cuyas propiedades varían según la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), de su poli dispersidad, de los comonomeros eventualmente incorporados, etc. Estas características básicas definen las propiedades mecánicas del material y sus aplicaciones finales. Literalmente se habla de diferentes tipos o grados de polipropileno. Por todo esto, la gran diversidad de productos producidos con esta poliolefina le permite tener aplicaciones tan variadas como:

- Autopartes
- Baldes, recipientes, botellas
- Muebles
- Juguetes
- Películas para envases de alimentos
- Fibras y filamentos
- Bolsas y bolsones
- Fondo de alfombras
- Pañales, toallas higiénicas, ropa
- Envases de pared delgada

Una de las tendencias más firmes en la industria del moldeo por inyección actual es el diseño de piezas de espesores menores a los 0.8 mm, genéricamente conocidas como "de pared delgada". Trabajar en esos espesores aumenta la rentabilidad del proceso en dos direcciones perfectamente definidas. Por un lado disminuye el peso por pieza y por el otro, los tiempos de ciclo incrementando, de esta forma, la productividad. Las principales aplicaciones de polipropileno en este campo se encuentran en artículos tales como copas de postre, potes de margarina, baldes de helado, entre otros. A modo de ejemplo, en ciclos de hasta 3 segundos es posible obtener potes de margarina de 250 cm³, de sólo 10 gr de peso y 0.4 mm de espesor.

Una variable muy importante es la relación entre la longitud total de flujo y el espesor de la pieza que, para el caso del polipropileno, no debe superar un valor de 330. Es decir que: una pieza de 1 mm de espesor puede tener una longitud de 330 mm. Si el espesor se disminuye a 0.8 mm, la longitud de flujo se debe disminuir en la misma proporción; si no la relación anterior se elevaría a 412 y habría severas dificultades para llenar el molde.

Trabajar en espesores tan pequeños representa un desafío para el material, que debe conjugar un buen balance de propiedades mecánicas en estado sólido con buenas propiedades de flujo en estado fundido. El material, a su vez, debe asegurar una elevada rigidez y una buena resistencia al impacto. Por otro

lado debe poseer una fluidez lo suficientemente elevada como para llenar un molde que le ofrece gran oposición al flujo.

Homopolímeros

Se fabrican introduciendo propileno en un único reactor. Tienen en general una buena serie de propiedades mecánicas y por ello se les suele emplear para fabricar objetos con densidad baja, alta rigidez, alto punto de fusión y por ello, temperaturas de servicio altas.

Presenta alta resistencia a la temperatura, puede esterilizarse por medio de rayos gamma y óxido de etileno, tiene buena resistencia a los ácidos y bases a temperaturas debajo de 80°C, pocos solventes orgánicos lo pueden disolver a temperatura ambiente. Posee buenas propiedades dieléctricas, su resistencia a la tensión es excelente en combinación con la elongación, su resistencia al impacto es buena a temperatura ambiente, pero a temperaturas debajo de 0°C se vuelve frágil y quebradizo.

El Polipropileno Homopolímero tiene las siguientes aplicaciones principalmente:

- Filamento
- Película
- Rafia
- Productos Médicos (jeringas, instrumentos de laboratorio, etc.)

Metalocénico

En química, y en particular en química órgano metálica, un metaloceno es un compuesto de fórmula general $(C_5R_5)_2M$ que consiste en dos aniones *ciclopentadienilo* (Cp) unidos a un átomo metálico central con estado de oxidación II.

Este revolucionario producto ofrece a los productores de textiles por fusión nuevas oportunidades para mejorar las propiedades de sus textiles y para incrementar la productividad general. Posee las características de alta fluencia del material fundido y distribución concentrada del peso molecular que se necesitan para dar un salto cuántico en el rendimiento de los procesos de "meltblown". Las pruebas en equipos de producción de textiles por fusión a escala real indican que la utilización del nuevo propileno de metaloceno aumenta la flexibilidad a la hora de personalizar las propiedades de los textiles, con excelentes resultados de rendimiento en comparación con los productos de propileno convencionales.

Entre las ventajas que ofrece el polipropileno de metaloceno destacan: la uniformidad y fiabilidad sobresalientes del proceso de hilatura por fusión (*meltspinnig*), facilidad de procesado, con gránulo de alta fluencia, excelentes resultados con los equipos de extrusión existentes, así como una excelente estabilidad de fluencia del material fundido.

Copolímeros especiales

Algunos procesos particulares permiten preparar copolímeros de propileno con comonómeros diferentes, como buteno, hexeno, octeno, norborneno, etc. Estos productos suelen ir dirigidos a mercados específicos, en donde se emplean como mejoradores de impacto o como compatibilizantes con otras resinas.

2.3. POLIÉSTER

El PET, también conocido como *tereftalato de polietileno*, fue patentado como un polímero para fibra por *J. R. Whinfield* y *J. T. Dickson* en 1941. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el crecimiento de la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso.

Whinfield y *Dickson* junto con los inventores *W. K. Birtwhistle* y *C. G. Ritchiethy* crearon la primera fibra de poliéster llamada *Terileno* en 1941 (primera producción de Industria Química Imperial o ICI). La segunda fibra de poliéster fue el *Dacrón de DuPont*.

Según DuPont, “en 1920, DuPont estaba en competencia directa con Industria Química Imperial. DuPont e ICI acordaron en octubre de 1929 compartir información acerca de las patentes e investigaciones desarrolladas. En 1952, la alianza de las compañías fue disuelta. El polímero que después llegó a ser poliestireno tiene inicios en las escrituras de Wallace Carothers. Sin embargo, DuPont se dedicó a concentrarse en una investigación más prometedora, el nylon. Cuando DuPont reasumió su investigación del poliéster, la ICI había patentado el poliestireno de Terileno. En 1950, una planta piloto en Seaford, Delaware, facilitó la producción de la fibra de Dacrón (poliéster) con la modificación de la tecnología del nylon”.

A partir de 1976 se comenzó a usar el PET para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas, sin embargo el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para empaques.

A lo largo de los 20 años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento.

Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento a nivel mundial.

El *polietileno tereftalato (PET)*, es un polímero plástico, lineal, con alto grado de cristalinidad y termoplástico en su comportamiento, lo cual lo hace apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado.

Es extremadamente duro, resistente al desgaste, dimensionalmente estable, resistente a los químicos y tiene buenas propiedades dieléctricas.

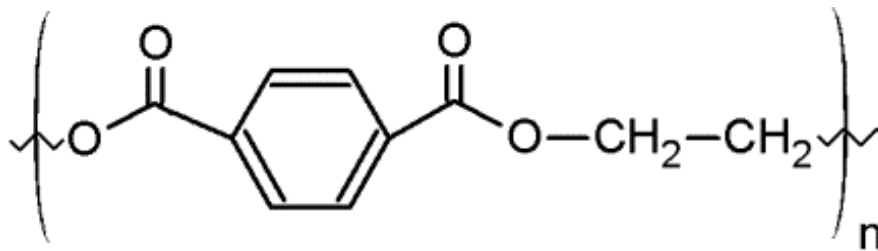


Figura 15. Fórmula del PET
Fuente: Archivo gráfico AITEX

El PET tiene una temperatura de transición vítrea baja (temperatura a la cual un polímero amorfo se ablanda). Esto ocasiona que los productos fabricados con dicho material no puedan calentarse por encima de dicha temperatura (por ejemplo, las botellas fabricadas con PET no pueden calentarse para su esterilización y posterior reutilización).

El PET se obtiene mediante la condensación del etilenglicol y el ácido tereftálico (figura 16), el cual asume el papel primario en las fibras y materiales de moldeo.

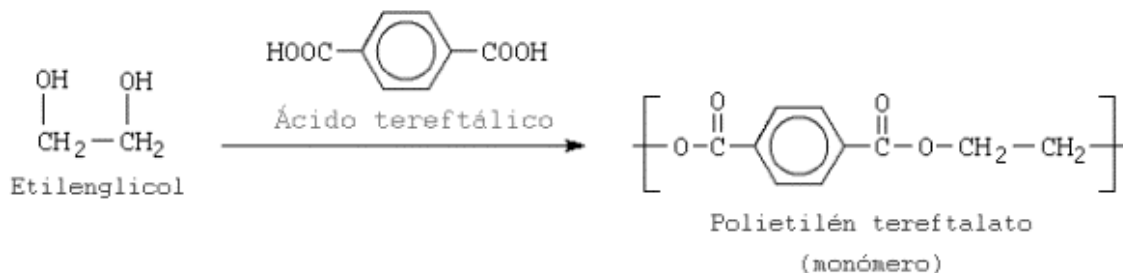


Figura 16. Condensación del PET
Fuente: Archivo gráfico AITEX

Tipos de PET

Se pueden distinguir tres tipos fundamentales de PET, el grado textil, el grado botella y el grado film.

El grado textil fue la primera aplicación industrial del PET. Durante la Segunda Guerra Mundial, se usó para reemplazar las fibras naturales como el algodón o el lino. Al poliéster (nombre común del PET grado textil), se le reconocieron excelentes cualidades desde un inicio para el proceso textil, entre las que se encuentran su alta resistencia a la deformación y su estabilidad dimensional, además del fácil cuidado de la prenda tejida (lavado y secado rápidos sin necesidad de planchado). Entre algunas limitaciones que presenta este material son: difícil tintura, la formación de pilling (bolitas) y la acumulación de electricidad estática, problemas para los que se han desarrollado soluciones eficaces.

El grado botella se comenzó a producir en Europa a partir de 1974 y su primera comercialización se llevó a cabo en los EUA. Desde entonces ha experimentado un gran crecimiento y una continua demanda, debida principalmente a que el PET ofrece características favorables en cuanto a resistencia contra agentes químicos, gran transparencia, ligereza, menores costos de fabricación y comodidad en su manejo. La más reciente y exitosa aplicación del PET, es el envasado de aguas minerales, también se ha comenzado a utilizar en el envasado de productos farmacéuticos, de droguería o alimenticios como salsas, mermeladas, miel.

El PET grado film, se utiliza en gran cantidad para la fabricación de películas fotográficas, de rayos X y de audio.

Características generales

Entre las características más importantes que presenta el PET, se encuentran:

- Buen comportamiento frente a esfuerzos permanentes
- Cristalinidad
- Alta resistencia al desgaste
- Muy buen coeficiente de deslizamiento
- Buena resistencia química
- Buenas propiedades térmicas
- Muy buena barrera a CO₂, aceptable barrera a O₂ y humedad.
- Totalmente reciclable
- Aprobado para su uso en productos que deban estar en contacto con productos alimentarios.
- Viscosidad intrínseca: La VI (*Viscosidad Intrínseca*) del material es dependiente de la longitud de su cadena polimérica. Entre más larga la cadena polimérica, más rígido es el material y por lo tanto más alta la VI.
- Ligero
- Alto grado de transparencia y brillo, que conserva el sabor y el aroma de los alimentos.

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material ha alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, flejes y láminas.

Propiedades físico-químicas del poliéster

Algunas de las propiedades reconocidas actualmente de este polímero semicristalino son [7]:

- Densidad celular (calculada): $1,52\text{g cm}^{-3}$
- $T_m(\text{DSC})$: $260\text{-}265^\circ\text{C}$
- T_g (granza, DSC): 78°C
- T_g (fibra, pérdida dinámica): 120°C

a) Cristalinidad

Los grupos éster en la cadena de poliéster son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga positiva. Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina y debido a ello, dan lugar a fibras resistentes.

b) Brillo

La mayoría de polímeros de poliéster se fabrican con la incorporación de un agente de matificación mineral, para evitar el efecto brillante de los polímeros y evitar la transparencia de los hilos. En general se utiliza el dióxido de titanio (TiO_2). En función de la cantidad de matizante que se ha incorporado al polímero, se define como:

- Extra brillante: $0,01\% \text{TiO}_2$
- Brillante: $0,04\% \text{TiO}_2$
- Semimate: $0,40\% \text{TiO}_2$
- Mate: $1,40\% \text{TiO}_2$

c) Viscosidad

Al depender este valor de la longitud de cadena, cuanto más larga sea la cadena, más rígido será el polímero por lo que el poliéster necesita una viscosidad intrínseca alta como se puede observar a continuación:

APLICACIÓN	VISCOSIDAD INTRÍNSECA
Hilos y fibras	0,6
Film	0,65
Botellas	0,75-0,85
Hilos técnicos	0,85

Degradación de los polímeros de poliéster

El poliéster es ligeramente delicado, ya que tiene la problemática de sufrir degradación de sus características físicas según el medio a que está sometido, en particular las principales degradaciones que afectan a los poliésteres son:

- *Hidrofílica* o hidrólisis
- Térmica
- Exposición solar (Rayos UV)

La degradación más importante es la oxidación térmica. Cuando se degrada el poliéster suceden varios fenómenos como la decoración, pérdida de características físicas, etc., la cadena se rompe y como consecuencia se produce una reducción del peso molecular, la formación de acetaldehído y rotura de enlaces [8].

A título general los factores que tienen mayor influencia son:

- Degradación térmica y resistencia al calor.
- Degradación por oxidación (Reacción con el oxígeno)
- Sensibilidad a la humedad (Reacción con el agua a T^a elevada)
- Foto degradación a la luz solar.
- Degradación biológica (reacción catalizadores enzimáticos)
- Degradación química (reacción con productos específicos)

Aplicaciones

Entre algunas de las aplicaciones que tiene el PET, se encuentran: envases de bebidas carbónicas, aguas minerales, aceite, zumos, té, vinos y bebidas alcohólicas, detergentes y productos de limpieza, productos cosméticos, salsas y otros alimentos, productos químicos y lubricantes, productos para tratamientos agrícolas, películas, contenedores alimentarios, cintas de audio/video, fotografía, aplicaciones eléctricas, electrónicas, embalajes especiales y de rayos X.

2.4. POLIAMIDA

Se pueden obtener por dos procedimientos diferentes, que conducen a dos tipos distintos de poliamidas. Uno de ellos consiste en la policondensación de *diaminas* con ácidos *dicarboxílicos* que contengan ambos, por lo menos, cuatro grupos metileno en sus moléculas; el otro método de obtención, se basa en la autopolicondensación de aminoácidos (o sus lactamas) de por lo menos cinco metilenos. Si el número de grupos metileno es menor, no se produce condensación suficiente para dar productos de importancia textil. De todas las fibras sintéticas, las poliamidas son las que más se asemejan constitucionalmente a las fibras proteínicas naturales, como la lana y la seda. Como en éstas, las cadenas lineales de las poliamidas técnicas están formadas por enlaces *peptídicos* o *amidínicos*, que justifican sus propiedades especiales, como su insolubilidad, elevado punto de fusión, resistencia mecánica, etc., ya que pueden saturarse mutuamente por formación de puentes de hidrógeno. La formación de tales puentes de hidrógeno se puede dificultar o impedir, modificando la regularidad estructural de la poliamida. Con ello aumenta la solubilidad de la poliamida y disminuye su punto de fusión. A diferencia de otras fibras termoplásticas, las poliamidas no tienen una zona de reblandecimiento, sino un punto de fusión bastante definido. Son las fibras de mayor resistencia a la tracción, al desgarre, a la abrasión y a la flexión. Al igual que las fibras de poliéster, tienen la característica de poderse estirar en frío a varias veces su longitud inicial, adquiriendo entonces gran solidez y elasticidad. Característico de las poliamidas es también su capacidad de absorción de agua o humedad. Nombres comerciales de fibras de poliamida 6,6 son: Nylon, Astron, Quiana, Chemstrand, CTA, Fabeinyl, Nomex, Nailon, Nylfrance, Promilan, Nylcolor, Wellon y Forlio. Nombres comerciales de fibras de poliamida 6 son Perlon, Amilan, Celon, Lilion, Velion, Helion, Frilon, Tecron, Carbyl, Trinyl, Nurel, Caprolan, Enkalon, Dederon, Dorvivan, Toray, Dayan, Nylhair, etc [9].

2.5. FIBRAS OBTENIDAS POR POLIADICIÓN

Las principales fibras de poliaducto para fines textiles son las de poliuretano, que son fibras elastoméricas que resultan de la poliadición de disocianatos a dioles [10].

Las primeras fibras de poliaducto fueron las de *polioximetileno* y *polioxietileno*, obtenidas a partir de *formaldehído* y *óxido de etileno*, respectivamente. La formación de estos productos se consideran poliadiciones y no polimerizaciones, ya que en cada etapa de reacción tiene lugar la migración de átomos de hidrógeno de un monómero al otro, enlazando entonces ambas moléculas las valencias que quedan libres en la transferencia protónica. Nombres comerciales de fibras de poliuretano son: *Dorlastan*, *Elastomer*, *Lycra*, *Sarlane*, *Rhodastic*, *Spanzelle*, *Unel*, etc.

3. NANOTECNOLOGÍA EN EL TEXTIL

La nanotecnología es un fenómeno en auge, en el que en la actualidad se está investigando y consiguiendo descubrimientos a nivel mundial. La investigación en nanotecnología está teniendo gran crecimiento en áreas como ciencias materiales, mecánica, electrónica, óptica, medicina, plásticos, energía y aeroespacial. El gran impacto social que está generando hace que se considere como una segunda revolución industrial [15].

Los principales fundamentos de la nanotecnología adoptan sus bases en los cambios sustanciales de los materiales cuando se reducen a tamaños nanométricos.

En la actualidad se comercializan varias aplicaciones de nanotecnología en diversos sectores y ámbitos industriales ya que toda la ciencia de materiales se está viendo afectada por la nanotecnología en diferentes magnitudes y distintas áreas teniendo magníficas aportaciones a corto y medio plazo.

La nanotecnología ya ha tenido impacto en la industria textil. El sector textil engloba empresas dedicadas a diferentes subsectores como son la hilatura, tejeduría, ennoblecimiento y confección, los cuales directa o indirectamente pueden verse favorecidos por la aparición de estas nuevas tecnologías y desarrollos.

La primera aparición de la nanotecnología en la industria textil lo realizó Nano-Tex, subsidiaria de *Burlinton Industries Inc.* Para dar nombre a un acabado hidrófobo.

Los principales desarrollos investigados en la actualidad aplican la tecnología para mejorar propiedades y crear funciones sin precedentes en materiales textiles.

Los enfoques principales de estas investigaciones son el uso de nanopartículas, fibras nanométricas y la generación de nanoestructuras durante la producción y procesos de acabados.

Existen cuatro grandes campos dentro del sector textil en los que se aplican desarrollos nanotecnológicos [16].

- Obtención de nanofibras
 - A partir de fibras bicomponentes (tipo “*islands in sea*”)
 - Electrohilatura
 - *Drawing* (trazado)
 - Síntesis templada
 - Separación de fases
 - *Self-assembly* (autoensamblajes)

- Ensamblaje de distintos componentes a artículos textiles
- Funcionalización de fibras sintéticas mediante la aditivación de nanopartículas (metales, nanotubos de carbono, nanoarcillas, etc.)
- Funcionalización de tejidos mediante procesos de acabados en que se empleen complejos nanoestructurados.

4. ADITIVACIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

Los avances en la nanotecnología han sido muy importantes en la industria textil, ya que renovando, fusionando y generando innovaciones ha permitido nuevas funcionalidades con la introducción de materiales nanométricos dando pie a fibras inteligentes. Esto ha permitido dotar de propiedades y funcionalidades al textil ofreciendo grandes beneficios al usuario.

La nanotecnología permite la introducción de nanopartículas o nanoacabados que logran obtener funciones mejoradas o complejas para los textiles como acabados hidrofóbicos, superhidrofóbicos, autolimpieza y propiedades antibacteriales.

Se puede considerar la investigación en este campo como reciente y las propiedades físicas, químicas y biológicas como un área en expansión.

La aparición del término de *textil inteligente* se ha dado debido a las aplicaciones que se dan en los textiles.

Entre los beneficios de los nanotextiles se encuentran las siguientes soluciones:

- La descontrolada e indeseada reproducción de microbios
- La disminución de degradación o decoloración
- Permite mantener una temperatura y humedad adecuada
- Evitan los ácaros en los textiles
- Disminuyen los riesgos potenciales para la salud

Estos beneficios son los considerados más importantes, su obtención se enfrenta al coste de producción y la reproducción de las fibras a nivel industrial. Actualmente a pesar de eso existen variedades de textiles con nanotecnología. En la *tabla 3* se resumen las características principales.

Tabla 3. Características principales de las nanopartículas

NANOPARTÍCULA	FIBRA	CARACTERÍSTICAS
Nanoalamabres de plata (silvernawires)	Algodón	- Alta conductividad eléctrica - Resistente a la luz UV - Antibacteriana - Superhidrofobicidad
Nanopartículas de cobre	Algodón Lana	- Anti fungicida - Antimicrobiana
Nanopartículas de oro	Lana	- Resistencia a la luz ultravioleta
Nanopartículas de plata	Algodón Poliéster Poliamida Seda Nylon	- Actividad antibacteriana - Antifungicidas

4.1. NANOPARTÍCULAS PLATA

Las nanopartículas de plata se aplican en el desarrollo de materiales poliméricos con propiedades antibacterianas y, en algunos casos, antifúngicas y antimoho. Antes de centrarse en las aplicaciones se cree necesario conocer la estructura cristalina y las propiedades principales de la plata.

4.1.1. Propiedades de la plata

La plata posee un número atómico de 47 y su masa atómica es de 107,84 g.mol⁻¹ y su punto de fusión es a 962 °C y el de ebullición es de 2212 °C.

Es el metal que posee la *mejor conductividad térmica y eléctrica*. Debido a ella, sus aplicaciones en el campo de la electrónica, son innumerables. Este metal es posible alearlo a otro u otros metales sin mayores inconvenientes.

En estado puro es un metal bastante suave, siendo su dureza de 2,5 a 3 en la Escala de Mohs. Su color es blanco y al pulirse adquiere un lustre brillante capaz de reflejar el 95% de la luz. Posee una densidad que es 10,5 veces mayor a la del agua.

En la naturaleza, es posible encontrar plata como elemento libre (plata nativa). No obstante, las fuentes principales de plata son la argentita, la *cerargirita* o cuerno de plata y varios minerales en los que el sulfuro de plata se encuentra combinado con sulfuros de otros metales. Un porcentaje muy alto de la plata producida es un subproducto de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y de plomo.

4.1.2. Propiedades antibacterianas de la plata

Las bacterias son organismos microscópicos de estructura relativamente compleja. Toda bacteria posee una pared celular formada por lípidos, aminoácidos y diferentes carbohidratos, siendo destacable la presencia de un polisacárido denominado *mureína*.

Opcionalmente, determinadas especies poseen cápsula mientras que otras pueden evolucionar a esporas, siendo capaces de resistir condiciones extremas de temperatura. Estos microorganismos carecen de núcleo; el cromosoma bacteriano, formado por una única molécula de ADN, se encuentra en la zona media o nucleoide. El cromosoma bacteriano también puede presentarse en forma de plásmidos o pequeñas moléculas de ADN. Se debe señalar que en el citoplasma bacteriano no se aprecian orgánulos ni formaciones protoplasmáticas.

Muchas bacterias pueden presentar flagelos generalmente rígidos, implantados en la membrana mediante un corpúsculo basal. Pueden poseer también, fimbrias o pili muy numerosos y cortos, que pueden servir como pelos sexuales para el paso de ADN de una célula a otra.

Las propiedades antibacterianas de la plata se han evaluado frente a diferentes especies bacterianas habiéndose obtenido resultados altamente satisfactorios. Se revela que concentraciones de nanometal próximas a 60 µg/ml garantizan un nulo crecimiento y/o proliferación de dicha especie bacteriana. Además, la plata interactúa de dos formas diferentes con la bacteria, adhiriéndose superficialmente o bien penetrando a través de la membrana celular. En cualquier caso, las propiedades antibacterianas son notables. Algunos investigadores defienden que las nanopartículas de plata son un agente biocida especialmente efectivo frente a hongos y bacterias.

A nivel industrial, existen diferentes técnicas para sintetizar nanopartículas de plata. En algunos casos, se utilizan sales de plata para obtener nanopartículas de este mismo metal [11].

4.2. NANOPARTÍCULAS COBRE

Las partículas de cobre con dimensiones en la nanoescala han adquirido una gran importancia entre los investigadores debido a su abundancia y su menor coste de producción en comparación a los metales como la plata y el oro. Sin embargo, en la síntesis hay dos factores, la estabilidad y la reactividad, que aún dificultan la integración de las nanopartículas de cobre (CuNPs) en la generación nueva de materiales funcionales avanzados.

4.1.1. Propiedades del cobre

El cobre (Cu) de número atómico 29 de masa atómica 63.546 g/mol⁻¹ y su punto de fusión es a 1085 °C y el de ebullición, 2562 °C.

Se trata de un metal de transición de que junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre, se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata). Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad.

4.1.2. Propiedades antibacterianas del cobre

Las nanopartículas de cobre no se pueden usar directamente debido a que se oxidan fácilmente. Sin embargo, se recubren con una delgada capa de plata así pueden permanecer estables por mucho tiempo y presentan mejor conductividad. Actualmente para reducir el precio de la producción estas se estabilizan con polímeros, carbono o sílice.

El mayor uso de este metal sigue siendo en la industria eléctrica debido a su elevada conductividad eléctrica y de calor, así como su resistencia a la corrosión, su maleabilidad y ductilidad. Todas estas propiedades y usos del cobre son muy conocidas pero al reducir el tamaño de este metal, hasta el nivel de nanopartícula, adquiere nuevas propiedades como son sus propiedades bactericidas, fungicidas y acaricidas [12].

En la actualidad se vienen desarrollando diversos estudios de las nuevas propiedades de las nanopartículas de cobre, uno de los cuales están orientados a lograr su estabilidad, puesto que las nanopartículas de cobre, se aglomeran rápidamente entre sí o son muy sensibles al oxígeno del medio ambiente perdiendo así sus propiedades bactericidas [13] (figura 17).

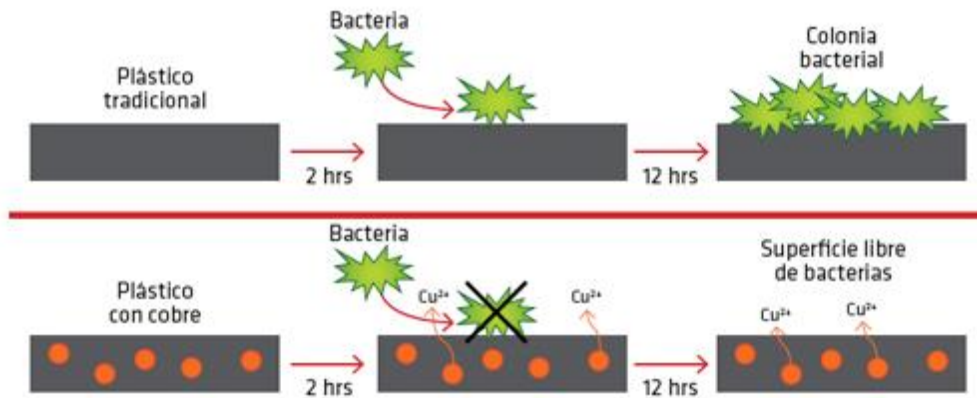


Figura 17. Secuencia de actuación de las nanopartículas de cobre
Fuente: ingenieria.uchile.cl

5. PROCESO DE HILATURA POR FUSIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

5.1. TECNOLOGÍA DE COMPOUNDING

El proceso de “*compounding*” es el proceso en el que se combinan diferentes sustancias para obtener un material con propiedades particulares, especificadas por la aplicación final del producto. Para los materiales poliméricos las características principales a considerar son resistencia al impacto, resistencia térmica, propiedades reológicas, color, etc.

En la actualidad existen un gran número de empresas dedicadas a la aditivación de materiales poliméricos que obtienen comprándolos a las compañías petrolíferas ya que no tienen capacidad de producirlos ellos mismo y a partir de ahí generan sus concentrados.

Las partículas manométricas metálicas implican un alto riesgo en los procesos de *compounding*. Esto se debe a su minúsculo tamaño, el cual requiere unas instalaciones especializadas en la aditivación de este tipo de productora para evitar cualquier tipo de peligro para la salud, ya que por su finura permanecen mucho tiempo suspendidos en el aire y pueden llegar al corriente sanguíneo de quien esté expuesto a ellos.

5.1.1. PROCESO DE COMPOUNDING. ADITIVACIÓN

En la *figura 18* se muestra el esquema en el que se puede observar el proceso de aditivación y obtención de granza termoplástica con nanopartículas.

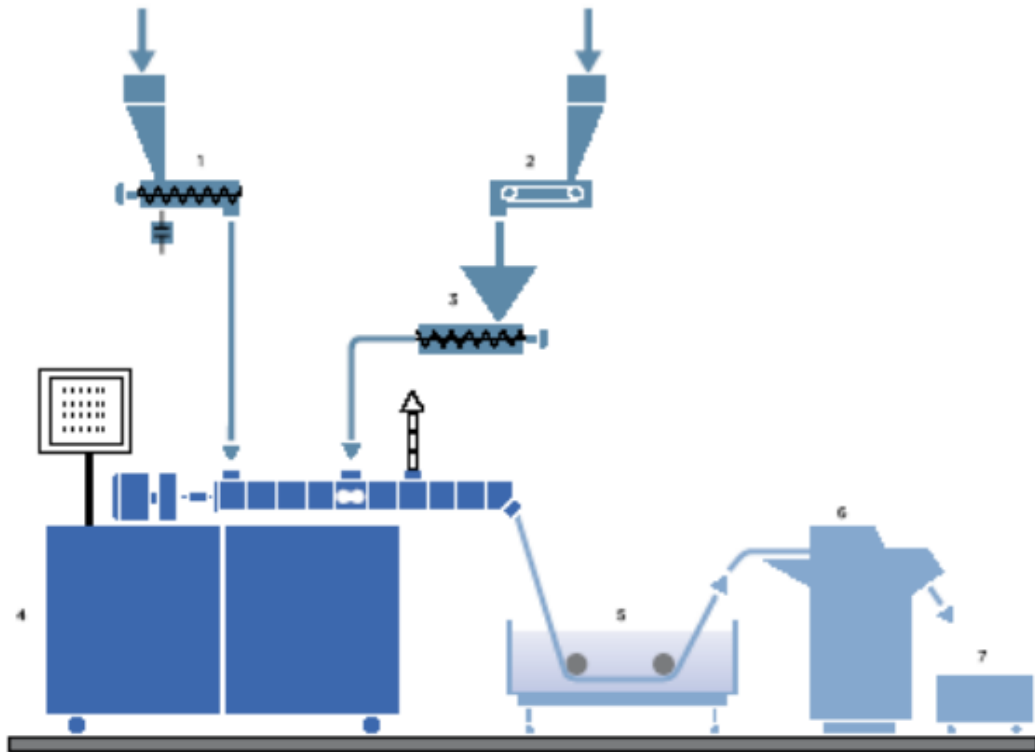


Figura 18. Esquema del proceso de Aditivación y obtención de la granza

Fuente: Archivo gráfico AITEX

La granza y las nanopartículas se añaden (1) empleando para ello dos dosificadores gravimétricos, ambos materiales recorren los diferentes campos de la extrusora, obteniéndose una mezcla homogénea que emerge en forma de filamento fundido, el cual es enfriado en un baño de agua (5).

Con posterioridad, este filamento abandona el baño para llegar a la pelletizadora (6) donde es cortado en forma de granza. En ocasiones, si el nanomaterial es muy abrasivo, éste se puede adicionar en el campo 5 de la extrusora, empleando para ello un sistema de alimentación lateral, también llamado *side feeder* (3). En el campo 7 de la extrusora existe una válvula de extracción de aire, la cual puede conectarse a una bomba de vacío en caso de ser necesario trabajar en atmósfera inerte o bien para evacuar los gases generados durante el proceso de extrusión.

Existen tres sistemas principales para llevar a cabo la aditivación de nanopartículas en materiales poliméricos:

- Extrusora monohusillo o de husillo simple (*single screw extruder*).
- Extrusora de doble husillo contra-rotante (*counter-rotating twin screw extruder*).
- Extrusora de doble husillo *co-rotante* (*co-rotating twin screw extruder*).

A continuación se describen los diferentes sistemas de aditivación, sus características técnicas y sus ventajas y desventajas en la dispersión de nanopartículas.

- **Extrusora monohusillo o de husillo simple (*single screw extruder*):**

El proceso de dispersión se lleva a cabo por medio de un único tornillo transportador (*figura 19*).

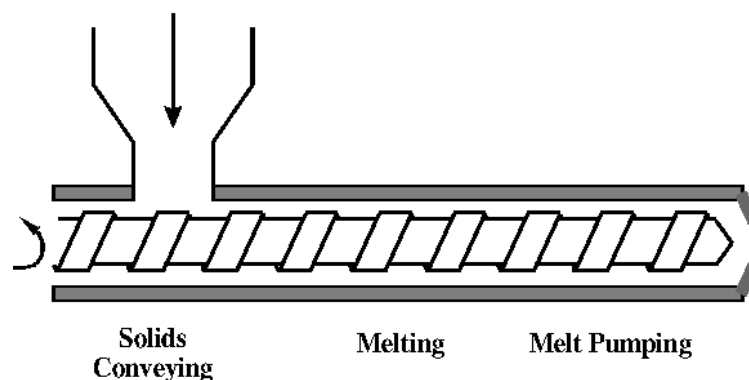


Figura 19. Esquema el monohusillo

Fuente: Archivo gráfico AITEX

El usillo es el elemento principal de este tipo de maquinaria. Este elemento suele ser modulable, dando la posibilidad de adaptar el proceso a cada tipo de material aplicando más o menos cizalla.

Este sistema de extrusión consta de un motor, por lo general una tolva de alimentación, el usillo, la camisa calefactora (*barrel heating*) que aporta temperatura para fundir el material por medio de resistencias eléctricas, el sistema de circulación de agua para refrigerar el sistema y el cabezal de extrusión.

- **Extrusora de doble husillo contra-rotante (*counter-rotating twin screw extruder*)**

Este sistema es muy parecido al anterior, solo que consta de dos usillos para llevar a cabo la dispersión del nanomaterial en la matriz polimérica. Ambos usillos giran en sentido contrario (*figura 20*).

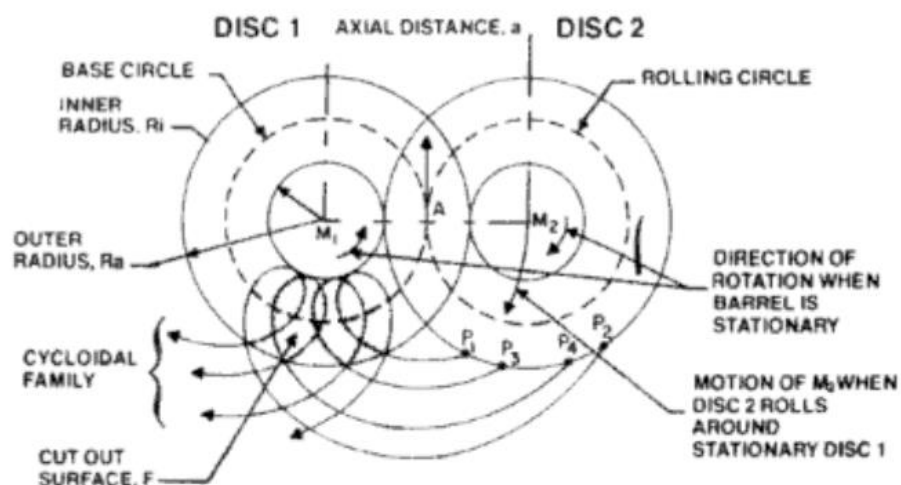


Figura 20. Sentido de giro en el sistema contra-rotante
Fuente: Archivo gráfico AITEX

Por lo general este tipo de sistema presenta mejores prestaciones que los sistemas de mono husillo. El trabajo de ambos husillos permite conseguir un grado de dispersión notablemente mayor al sistema de usillo simple, sin embargo este sistema hace que aumente la temperatura en el cuerpo de extrusión debido al alto nivel de fricción que se genera entre ambos husillos creando la posibilidad de degradar el material por temperatura, heno no deseable ya que aparecerían defectos en la superficie del material, provocando rotura y problemas en el posterior proceso de hilatura. Este problema puede solucionarse con el empleo de antioxidantes, permitiendo el procesamiento del material a temperaturas superiores de su propia temperatura de degradación sin que este experimente cambios en su estructura.

- **Extrusora de doble husillo co-rotante (*co-rotating twin screw extruder*).**

Este sistema es análogo al anterior, la única diferencia es en el sentido de rotación de los husillos ya que giran en el mismo sentido (*figura 21*).

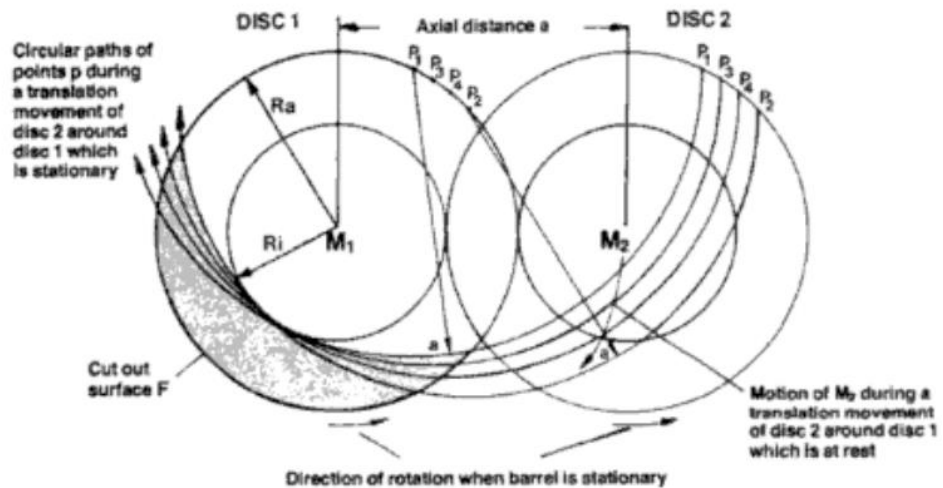


Figura 21. Sentido de giro co-rotate

Fuente: Archivo gráfico AITEX

En la mayoría de publicaciones científicas se indica que se trabaja con este tipo de sistema ya que presenta mejores resultados que los anteriores en la aditivación de nanopartículas.

Este sistema está especialmente indicado para la aditivación de nanofibras y nanotubos de carbono y otros materiales que deban dispersarse en el seno de una matriz polimérica. Esta gran dispersión se consigue por las fuerzas de cizalla que se generan en la zona de unión de ambos usillos.

5.1.2. DESCRIPCIÓN DE UNA PLANTA PILOTO DE ADITIVACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Anteriormente, se ha indicado que el sistema de extrusión de doble husillo co-rotante es el que mejores prestaciones ofrece a la hora de llevar a cabo el proceso de dispersión de nanomateriales en una matriz polimérica. A fin de profundizar en detalle en los fundamentos de esta tecnología, se van a describir los principales elementos constituyentes de una extrusora co-rotante con aplicación en el ámbito experimental (desarrollos a escala de laboratorio).

A continuación, se enumeran las especificaciones técnicas y los módulos que componen el equipo *ZSK 18 MEGA*lab.

Descripción de los módulos que componen el sistema

A) Motor

La unidad principal consiste en cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Estos cuatro motores están controlados por un inversor de frecuencia común. La caja de cambios reduce la velocidad del eje de los tornillos y distribuye el par de torsión entre los dos ejes de salida. Incluye un embrague de seguridad instalado entre la unidad principal y la caja de cambios.

Especificaciones técnicas:

Energía máx. de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1200rpm): 9,5 kW

Tolerancia de salida del par de torsión (0–1200 rpm): 38 Nm

Capacidad del depósito de aceite: 1 litro

Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635): 68 + 2 dB(A)

B) Módulo de procesamiento

La sección de procesamiento puede configurarse a la medida de las necesidades puntuales de investigación gracias a los fundamentos en los que se basa este módulo, puesto que los tornillos se componen por bloques modulares intercambiables, y cada bloque dota de unas propiedades específicas a los tornillos, lo que permite la construcción de tornillos capaces de proporcionar tratamientos más o menos agresivos (por el perfil de su estructura). Esta configuración modular (por piezas) simplifica significativamente la instalación y desmantelamiento en el caso de que el conjunto deba ser cambiado, por las necesidades de cada

momento y dota de grandes capacidades al equipamiento para la dispersión del baño.



Figura 22. Detalle de los barrels que componen el cuerpo de extrusión

Fuente: Archivo gráfico AITEX

En la *figura 23* se muestran los diferentes elementos que se pueden emplear a la hora de diseñar un husillo:

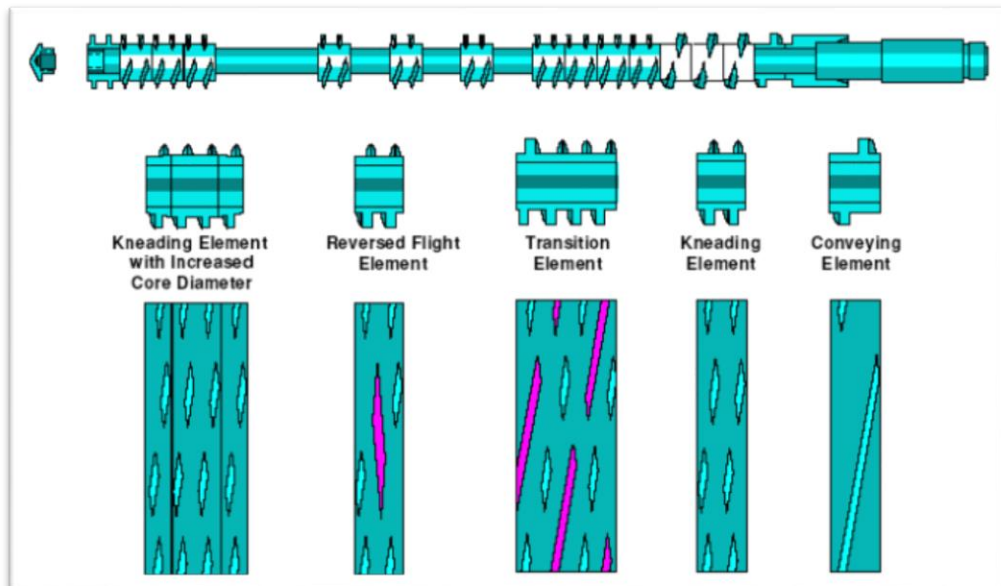


Figura 23. Elementos de un husillo de dispersión

Fuente: Archivo gráfico AITEX

Algunos de estos elementos son empleados para fundir el polímero (*kneading elements*) mientras que otros tan solo acompañan el material a lo largo de la extrusora (*conveying element*). A fin de aumentar el tiempo de residencia del polímero en la extrusora se pueden emplear otros elementos, denominados en la bibliografía anglosajona como *reversed flight element*. Este tipo de elementos son utilizados en aquellos casos donde, por diferentes motivos, se requiere que el polímero permanezca durante un mayor tiempo en la extrusora. Por ejemplo, la correcta dispersión de determinados nanocompuestos precisa de tiempos de permanencia prolongados.

La mayoría de nanopartículas metálicas poseen una elevada reactividad que provocan la formación de agregados o conglomerados de muy difícil dispersión, motivo por el cual resulta necesario emplear *reversed flight elements* en la configuración del husillo.

Los tornillos de extrusión (*figura 24*) son conformados a partir de los siguientes elementos:

- Una pieza sólida como eje
- Piezas de tornillos con diferentes perfiles: ángulos, longitudes, anchos
- Puntas de tornillos diferentes para fijación axial
- Dispone de unidades calefactores capaces de calentar rápida, intensiva y uniformemente los tornillos

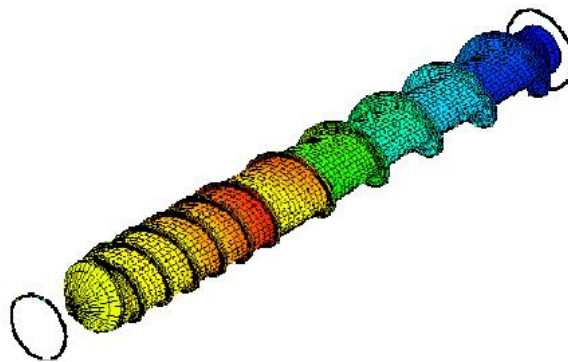


Figura 24. *Detalle del diseño de un tornillo de extrusión*

Fuente: Archivo gráfico AITEX

C) Circuito de agua

La *extrusora ZSK 18 MEGA*lab está equipada con un sistema de refrigeración por agua que estabiliza la temperatura del conjunto en el caso de que se alcancen temperaturas no deseadas. El agua de refrigeración fluye desde el cabezal alimentador y es distribuida a las diferentes zonas de refrigeración. Las válvulas 2/2 del solenoide son accionadas automáticamente por el controlador. El vapor que se genera se reconduce de nuevo para ser reutilizado. Se hace uso de un cabezal de retorno para ello, que condensa el vapor en forma de agua caliente, la cual es enfriada nuevamente y entra otra vez en el circuito.

La unidad está compuesta por:

- Un cabezal de alimentación
- Un cabezal de retorno
- Zona de enfriamiento permanente
- Zonas de control automático según especificaciones
- Sistema de conducción del agua

D) Sistema electrónico de la extrusora ZSK 18 MEGAlab

Los elementos electrónicos esenciales del equipo son:

- Sección de control
- Circuitos de medida de los parámetros como la velocidad y el par de torsión, la presión y la temperatura.
- Control de temperatura de los tornillos mediante software, medición por medio de un par termoeléctrico *Fe-CuNi*.
- Interfaz de control mediante pantalla táctil y salida/entrada analógica.
- Circuitos de alimentación para calentamiento eléctrico.
- Circuitos auxiliares.
- Sistema de protección personal.
- Sistema para la conexión de accesorios externos.

E) Entrada de alimentación lateral

Este elemento complementa a la unidad de alimentación principal y permite alimentar materia al equipo de una manera auxiliar a esta. De esta manera se incrementa la funcionalidad del equipo al disponer de una segunda entrada de alimentación a través de la que introducir nanocompuestos, aditivos en polvo, u otras sustancias. En ocasiones, cuando la abrasividad del nanomaterial es considerable o bien éste es termosensible, las nanopartículas se deben adicionar por el alimentador lateral, el cual se encuentra en una posición intermedia dentro de la estructura. De esta forma, el tiempo de residencia del material es menor dentro del cuerpo de extrusión.

F) Unidad de refrigeración del agua

Esta unidad se encarga de refrigerar el agua de que enfría la sección de procesamiento. Esta unidad está montada sobre el marco de la extrusora y está conectada eléctrica e hidráulicamente. Está compuesta por un intercambiador de calor, una bomba de circulación, un tanque de acero inoxidable, un sistema eléctrico y los elementos de seguridad.

G) Bomba de vacío rotativas

Este elemento de la máquina se utiliza para la eliminación de la materia volátil del producto. Está completamente ensamblada y conectada internamente. Se encuentra instalada en el marco de soporte de la extrusora. El sistema de control se encuentra ubicado en la cabina de la extrusora.

H) Baño de agua

La función de este baño es enfriar los filamentos extruidos por el cabezal de hilatura. Estos filamentos son introducidos en este baño y conducidos por medio de cilindros (ruedas). Sus propiedades permiten un amplio rango de temperaturas de enfriamiento. La cubeta está construida por acero inoxidable y sus dimensiones son 2000x120 x120 x1000 (longitud x ancho x profundidad x altura).

I) Peletizadora

La *peletizadora* se utiliza para cortar los filamentos ya fríos y secos. Los filamentos son introducidos en el alimentador, y son agarrados por un par de bobinas y llevados al rotor de la *peletizadora* donde se procede a su corte. La velocidad del rotor de cortado es variable infinitamente. El rotor está sincronizado con las bobinas de entrada. En cuanto a sus especificaciones técnicas, las más importantes hacen referencia a:

- Capacidad máxima de rendimiento: 50kg/h.
- Velocidad: 6-30 m/min.

J) Válvula de inyección de líquidos

En la zona número 5 de la extrusora se ha habilitado una válvula para inyección de líquidos. Mediante un dosificador volumétrico de líquidos es posible adicionar nanopartículas en disolución, como por ejemplo, partículas de dióxido de titanio.

Este tipo de compuestos son habitualmente generados *in situ*, es decir, en el seno de la disolución mediante una reacción de hidrólisis ácida o básica. Igualmente, durante el proceso de extrusión puede resultar conveniente emplear algún tipo de producto auxiliar en estado líquido, para lo cual se emplearía la válvula de inyección de líquidos.

K) Revestimiento térmico externo de alto rendimiento

Este complemento dota de funcionalidad a la extrusora para alcanzar altas temperaturas (superiores a 450°C). Con ello se está en disposición de extruir toda la gama de polímeros de elevado punto de fusión, tales como el polímero PEEK. Este elemento permite que la extrusora sea capaz de trabajar en el futuro con todo un extenso abanico de polímeros que, sin este elemento, no sería posible procesar y que, por tanto limitara los futuros campos de investigación.

Durante el proceso de extrusión se deben controlar diferentes parámetros experimentales:

- Temperatura de procesado: perfil de temperatura de los diferentes barrels.
- Velocidad de giro de los husillos (rpm).
- Torque del par del motor.
- Diseño de los husillos.

Igualmente, se deben considerar otros aspectos del proceso relacionados con la naturaleza del polímero:

- Índice de fluidez.
- Viscosidad.
- Temperatura de salida del polímero.
- Temperatura de degradación.

Además, en función de la configuración del husillo, se definen diferentes zonas de trabajo en la extrusora:

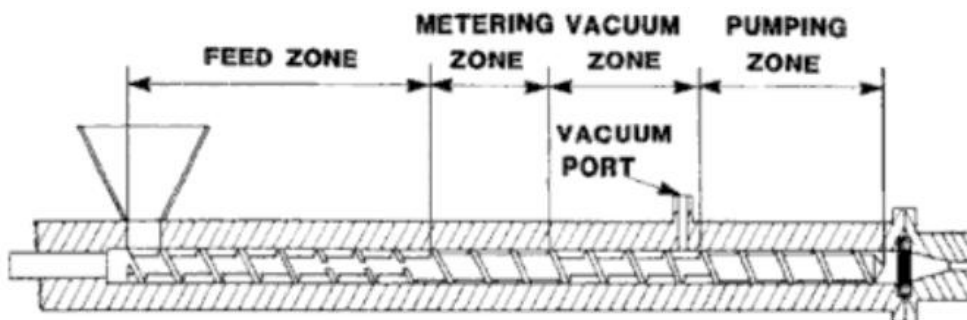


Figura 25. Esquema de las diferentes zonas de la extrusora

Fuente: Archivo gráfico AITEX

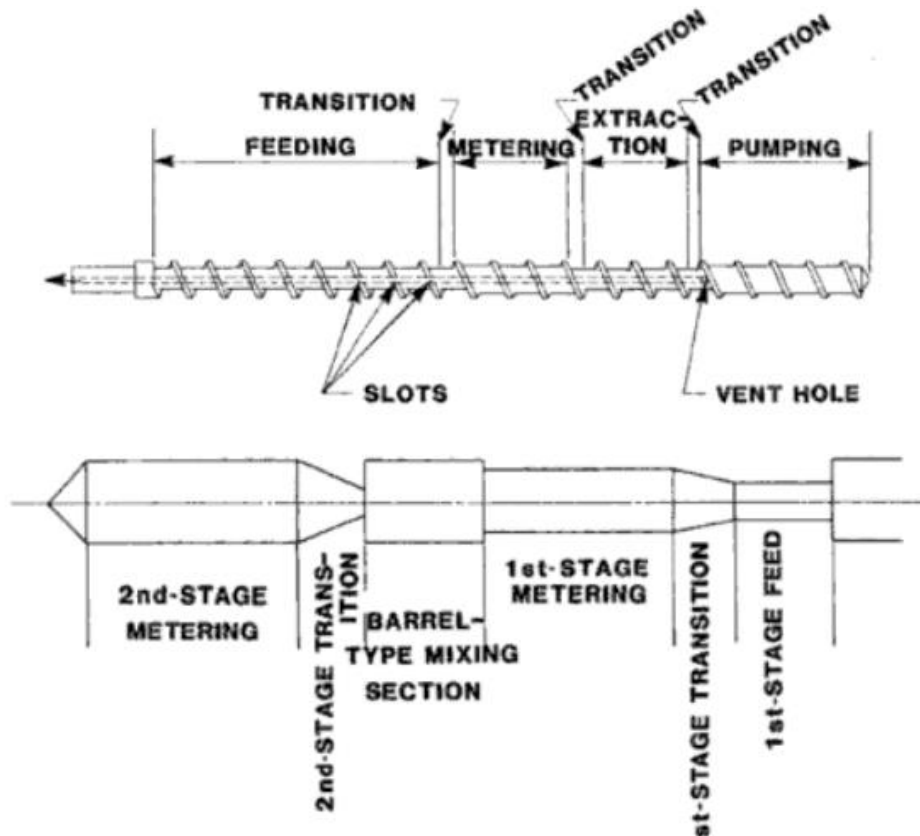


Figura 26. Zonas de trabajo de la extrusora
Fuente: Archivo gráfico AITEX

En una configuración estándar, el polímero tras entrar en la extrusora atraviesa en primer lugar una zona de pre-calentamiento y convección. Acto seguido, el polímero alcanza la primera zona de fusión para, posteriormente, atravesar otra zona de convección. Tras el paso por la segunda zona de fusión (4-5), el polímero llega a la tercera zona de convección tras la cual, abandona la extrusora en forma de filamento de grosor variable. A fin de comprobar que no se supera la temperatura de degradación del polímero durante el proceso de extrusión, se debe medir la temperatura de salida del fundido con un termómetro de contacto o bien con una sonda de infrarrojos. En caso de superarse la temperatura de degradación del material, cuando el polímero entra en contacto con el oxígeno, se pueden suceder episodios de degradación oxidativa.

Este hecho afecta la superficie del material, provocando la aparición de defectos que pueden afectar la integridad del material durante el posterior procesado del mismo mediante hilatura por fusión.

El número de variables experimentales a controlar durante el procesado de nanomateriales mediante extrusión es considerable. En función del equipo, de la naturaleza del polímero y de la naturaleza de la nanopartícula o bioaditivo se deben identificar las condiciones de procesado óptimas en cada caso particular.

5.2. HILATURA POR FUSIÓN DE FIBRAS SINTÉTICAS

5.2.1. INTRODUCCIÓN AL PROCESO DE HILATURA

Propiedades necesarias para los hilos sintéticos:

Es necesario conocer las propiedades que caracterizan los hilos y definir las tecnologías a aplicar para resistir los tratamientos posteriores y las condiciones de utilización de los artículos acabados para obtener un confort y un tacto similar a las fibras naturales [14].

Las propiedades generales necesarias según su utilización son las siguientes:

- 1) El "Tamaño" de hilo que será dado por los filamentos elementales que caracterizan un "Titulo".
- 2) Un comportamiento uniforme a las deformaciones posteriores que en general son longitudinales, este comportamiento se cuantifica mediante la valoración de su Tenacidad (Cn/Tex) y el % Alargamiento.
- 3) Estabilidad térmica que es a aptitud para conservar las propiedades iniciales a pesar de los tratamientos posteriores que son realizados en caliente. La estabilidad térmica es caracterizada por una Contracción, indicada en % en agua hirviendo 130°C-190°C aire seco, etc. Para los polímeros sintéticos las propiedades de comportamiento y estabilidad térmica vienen marcadas por la orientación molecular y el nivel de cristalización.
- 4) Capacidad para la tintura.
- 5) Volumen aparente. Es la cualidad necesaria en los hilos sintéticos para tener un tacto y confort agradables.

5.3. SISTEMA DE HILATURA POR FUSIÓN

El sistema de hilatura por fusión es un proceso de fabricación utilizado para producir fibras poliméricas o sintéticas (*figura 27*). Se caracteriza porque la sustancia de formación de fibras se funde por extrusión a través de la hilera y luego directamente solidifica mediante el uso de un sistema de enfriamiento rápido para transformar material de núcleo fundido en filamentos. Su hilado en estado fundido se utiliza comúnmente para producir fibras como la poliamida o el poliéster.

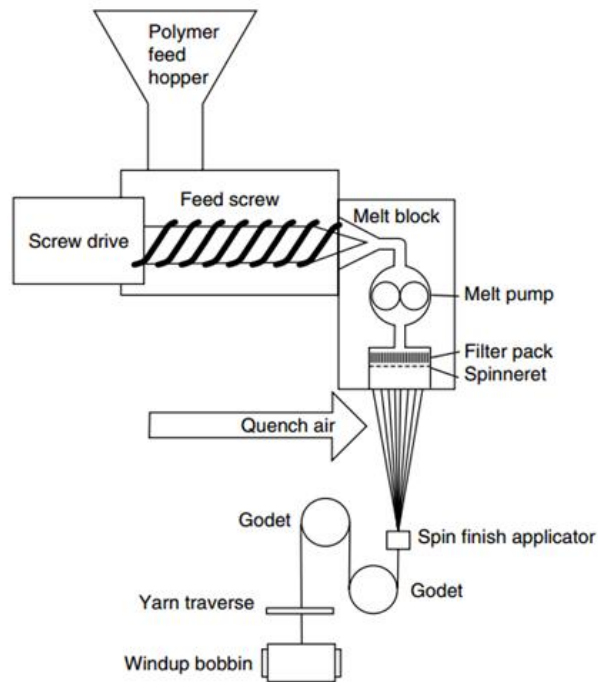


Figura 27. Proceso de hilatura por fusión

Fuente: Archivo gráfico AITEX

Para el proceso de hilatura por fusión la fabricación se lleva a cabo en una gran torre de hilatura, contiene cuatro grandes etapas:

1. Preparación del fundido

La granza del polímero pasa de la tolva la rejilla del depósito de fusión a través del tornillo transportador. Este depósito consta con una rejilla caliente que funde la granza.

2. Extrusión del fundido a través de la hilatura

El fundido pasa a través de la rejilla a unas bombas dosificadoras y a un equipo de filtrado, de aquí pasa el polímero fundido a la hilera tras atravesar un sistema de distribución diseñado para conseguir un mezclado máximo y homogéneo.

El polímero se extruye a través de la hilera a velocidades de masa constante.

Los parámetros del polímero a la salida de la hilera son el diámetro (d_0), la velocidad media de extrusión (V_0) y la temperatura de extrusión (T_0). En el mecanismo de recogida se arrollan los filamentos a una velocidad lineal constante (V_L), con un diámetro específico (d_L) y una temperatura del filamento (T_L) en el punto de tangencia al mecanismo de arrollado.

Entre la hilera y el sistema de recogida se forman los filamentos produciéndose la deformación del polímero, su enfriamiento y solidificación y terminando en la formación de la estructura supramolecular de los filamentos que componen el hilo.

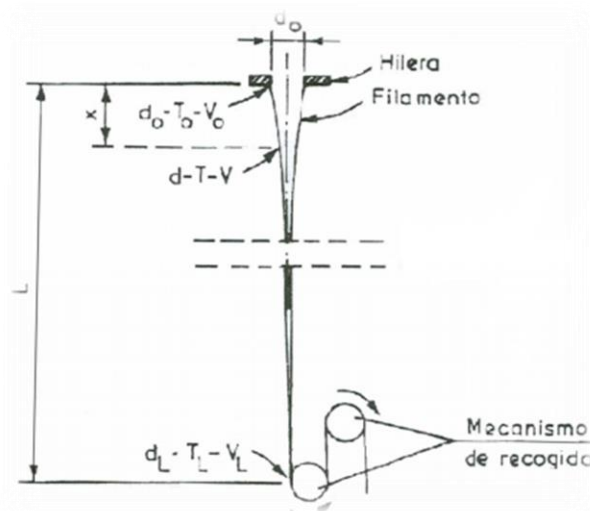


Figura 28. Diagrama del proceso de hilatura por fusión

Fuente: Archivo gráfico AITEX

Las variables de la hilatura por fusión que condicionan el proceso de formación, las dimensiones y las propiedades de los filamentos son muchas veces interdependientes. Se pueden dividir en tres grupos:

- A) Variables primarias o independientes: determinan la evolución del proceso de hilatura y las propiedades y estructuras de las fibras resultantes.
- Temperatura de extrusión
 - Dimensiones del canal de la hilatura
 - Número de filamentos en la línea de hilatura
 - Masa de polímero que abastece los orificios de la hilera
 - Velocidad de arrollado
 - Condiciones de enfriamiento

B) Variables secundarias: Relacionadas con las anteriores y se pueden utilizar para describir más explícitamente el proceso de hilatura

- Velocidad media de extrusión
- Diámetro de un filamento individual
- Título de la línea de extrusión
- Estirado de la hilatura

C) Variables resultantes:

- Esfuerzo de tracción en el mecanismo de recogida
- Temperatura de los filamentos en el punto tangencial al arrollado
- Estructura del filamento (orientación, cristalinidad, morfología,...)

3. Estirado del fundido de polímero que emerge de la hilatura

Dependiendo del polímero utilizado, los filamentos que son retirados de la célula de hilatura, pueden ser cristalinos o amorfos. Con ello, el estiraje debe plantearse en términos bastante diferentes a los propios de las fibras que ya son cristalinas antes de proceder a su estirado, como las mencionadas anteriormente. Sin embargo el producto final posee una estructura cristalina ordenada cuyo grado de ordenación depende en gran parte de la temperatura, velocidad y la relación de estirado, así como de la placa de estabilización situada después de los rodillos de estiraje.

La orientación necesaria se consigue mediante el estirado mecánico que resulta de hacer pasar el conjunto de filamentos alrededor de los rodillos que giran a diferente velocidad periférica. La relación de velocidades entre los rodillos de estiraje y alimentadores determina la relación de estirado para las diferentes variables de fibra e hilo continuo. En cualquier caso 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 localiza en una zona cuya temperatura debe ser bastante superior a la de transición vítrea del polímero. La regularidad resulta también beneficiada localizando el estiraje mediante la colocación de una guía de cromo esmerilada sobre la que da una vuelta el hilo continuo. El hilo continuo estirado, es arrollado sobre un soporte cilíndrico.

El alineamiento molecular que produce el estirado induce la cristalinidad de la fibra dependiendo de la etapa temperatura/tiempo durante y después de la etapa de estirado, del grado de orientación y del peso molecular. Por otro lado, es muy importante que la cristalinidad de las fibras se mantenga constante y a un nivel adecuado para que resulten productos que respondan de forma adecuada y uniforme al encogimiento térmico y en el procesado (texturación, tintura,...).

Tras este, se realiza un estirado en caliente para conseguir tenacidades superiores a expensas de una disminución del alargamiento a la rotura.

Para aumentar la estabilidad de la fibra estirada, se realiza un tratamiento con vapor.

Existen también procesos de estiraje de alta velocidad que se simultanea con la etapa

de hilatura en un proceso denominado de hilatura-estirado. Las ventajas más importantes de estos procesos consisten en la mayor productividad y en la supresión

de varias etapas con la consiguiente disminución en la manipulación del hilo.

Los procesos de hilatura por fusión se clasifican en función del grado de orientación molecular de la fibra hilada. Son frecuentes las abreviaturas *LOY, MOY, POY, HOY* y *FOY*.

Procesos:

- Los procesos que operan a velocidades entre 500 y 1.800 m/min, conducen a un hilo poco orientado, conocido como proceso **LOY (*low oriented yarn*)**. Para poder utilizar esta familia de hilos en texturización es necesario aplicar una zona de estisaje con dedo calefactado antes de la zona de texturización, este proceso de texturización se denomina *texturación secuencial*.
- Cuando se hila entre 1.800 y 2.800 m/min, se obtiene un hilo de orientación media, conocido como proceso **MOY (*medium oriented yarn*)**. Estos hilos se caracterizan por un estisaje residual medio, una cristalinidad aumentada y una orientación perceptiblemente incrementada. Con esta familia de hilos se inicia la texturación por el *sistema simultáneo*, que consiste en estirar y texturizar en una sola zona, aunque implica la utilización de hornos de texturización abiertos.

- En el proceso **POY (pre-oriented yarn)** la velocidad de hilatura varia entre 2.800 y 4.200 m/min para la obtención de hilos parcialmente orientados con un pequeño estisaje residual. Estos hilos tienen un nivel de orientación más alto aunque con una baja cristalinidad.
- Entre 4.200 y 6.000 m/min obtenemos hilos altamente orientados según el proceso **HOY (high oriented yarn)**.
- Mientras, a más de 6.000 m/min resulta un hilo totalmente orientado en el proceso de hilatura sin necesidad de aplicar el proceso de estisaje, el cual recibe el nombre de **FOY (full oriented yarn)**. La realidad es que se obtiene un producto con unas características físicas muy distantes a las de un hilo estirado entre dos rodillos, porque la orientación de los hilos hilados a gran velocidad es inferior que la de los hilos estirados.

4. Recogida de los filamentos solidificados en bobinas o en un mecanismo similar

Especialmente diseñada para alcanzar 6000m/min. Se ha debido sobredimensionar para alcanzar velocidades de bobinado de esa magnitud.

El rodillo ranurado permite situar el hilo de forma precisa, con lo cual la formación del plegado tiene una dureza uniforme. Este tiene tres funciones:

- Suministrar una exacta disposición del hilo en los puntos de inversión
- Compensar los cambios de tensión en la triangulación con la ranura de profundidad variable
- Dar una sobrealimentación del hilo para reducir la tensión entre la entrega del hilo y su plegado

Si la bobina está formada correctamente se evitarán problemas de desvanado en los procesos exteriores [13].

5.3.1. DESCRIPCIÓN DE UNA PLANTA PILOTO DE HILATURA POR FUSIÓN

AITEX dispone de una planta piloto de extrusión de fibras, sumamente versátil capaz de desarrollar fibras monocomponente, huecas y bicomponentes (en cualquiera de sus cuatro variables: corteza-núcleo, yuxtapuestas, islas en el mar y segmentadas).

Seguidamente, se incluye una breve descripción de las especificaciones técnicas de la Planta Piloto de Extrusión de Fibras de AITEX, hecha a medida por la firma británica *ESL* para acometer proyectos de I+D de esta índole.

A) Estructura metálica

B) Plataforma elevadora (ajustable en altura)

Sobre ella están situadas las dos líneas de extrusión de fibras bicomponentes, las tolvas, las bombas de inyección y el cabezal de hilatura.

C) Dos extrusoras de husillo simple:

- Una extrusora de 25 mm de diámetro con un relación L/D de 24
- Una extrusora de 32 mm de diámetro con un relación L/D de 24

Ambas poseen un sistema de refrigeración por agua para evitar el sobrecalentamiento del polímero fundido dentro del sistema. Además, cada una de las extrusoras posee cuatro zonas de calentamiento que emplean resistencias eléctricas. Es posible alcanzar una temperatura máxima de trabajo que ronda los 400°C, por lo tanto, es posible trabajar con la práctica totalidad de polímeros termoplásticos existentes en la actualidad. La pieza que actúa de punto de unión entre la tolva y la extrusora incorpora una entrada para nitrógeno líquido, por si se considerara necesario un sistema de enfriamiento más enérgico.

Las tolvas de alimentación poseen un sistema de presecado que permite trabajar con polímeros como PES o PA, los cuales no deben contener humedad alguna durante el proceso de extrusión de fibras.

D) Cabezal de hilatura

Dispone de dos bombas de inyección del polímero (una para cada extrusora). El sistema de calentamiento del cabezal de hilatura es similar al empleado en los tornillos de extrusión. Las matrices del cabezal de hilatura (spinning packs) están formadas por varios platos que aseguran la correcta alimentación del polímero.

Se dispone de los siguientes elementos de extrusión:

- Spinning pack para filamentos bicomponentes side-by-side.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes sheath-core.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes cartwheel (8 segmentos).
- Spinning pack para filamentos bicomponentes islands-in-sea.
- Spinning pack para filamentos monocomponentes.
- Spinning pack para fibras huecas.

E) Dos bombas de alimentación del fundido

F) Cabina de enfriado por aire (Air quench cabinet)

La zona de enfriado por aire posee una longitud total de 2,5 m, estando dividida en 5 zonas de idéntica longitud (0.5 m cada una de ellas). Además, mediante la plataforma elevadora donde están situadas las extrusoras es posible controlar la longitud de la zona de secado por aire, reduciendo dicha longitud por debajo de los 0,5 m si se considerara necesario.

G) Sistema de acabado

Emplea un aplique cerámico para suministrar el lubricante que protegerá el hilo durante la fase de estiraje. El aceite lubricante o ensimaje está contenido en un recipiente para tal efecto y un sistema transportador lo transporta hasta el dispositivo de aplicación sobre el hilo.

H) Rodillo de salida

Diámetro: 0.834 m.

Ancho: 100 mm

Capaz de alcanzar 6000m/min.



Figura 29. Imágenes de la planta de hilatura por fusión de AITEX

Fuente: Archivo gráfico AITEX

I) Estación de estiraje

Consta de 4 pares de godets:

- *Godets 1-4*: calentados por inducción. Diámetro de 0.5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 3000 m/min.
- *Godets 5+6*: calentados por inducción. Diámetro de 0.5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 4500 m/min.
- *Godets 7+8*: sin sistema de calefacción. Diámetro de 0.834 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 6000 m/min.
- Cada par de godets emplea un motor propio. La superficie de los mismos está recubierta de un compuesto cerámico para asegurar la adherencia óptima durante el estirado.

J) Sistema de tangleado

Se encuentra entre el último par de godets y la bobinadora. Mediante la aplicación de puntos de calor se reúnen los filamentos para formar el hilo.

K) Bobinadora

Especialmente diseñada para alcanzar 6000m/min. Se ha debido sobredimensionar para alcanzar velocidades de bobinado de esa magnitud.

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto consiste en el aprovechamiento de la propiedad antimicrobiana del cobre aplicándolo al sector textil.

Para ello se han llevado a cabo pruebas con nanopartículas de cobre en las instalaciones de la universidad con vistas de seguir desarrollando esta aplicación, solucionando las dificultades surgidas y así llegar a obtener un producto competitivo para el mercado.

Por todo ello el enfoque principal es examinar el nivel de adhesión de estas partículas en las fibras y tejido por medio de sistemas de acabado para examinar la futura viabilidad de la aplicación de este tipo de aditivos en matriz polimérica.

2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El proyecto ha sufrido importantes modificaciones durante su desarrollo debido a varios procesos que complican la obtención del producto final deseado.

En la *figura 29* podemos observar la planificación con la que se inició el proyecto.



Figura 30. Esquema de la planificación inicial
Fuente: Elaboración propia

En el proceso de *compounding* (marcado en recuadro rojo) surgió el problema que obligó a modificar el posterior desarrollo del proyecto. Esto se debió a que el proceso de *compounding* con partículas nanométricas es muy peligroso y hace falta una instalación pensada y diseñada para ello ya que al ser partículas tan finas permanecen mucho tiempo en suspensión en el aire y podrían ocasionar daños importantes para la salud de quien esté expuesto a estas sustancias.

Por ello se propusieron distintos métodos de acabado con los que poder examinar el nivel de adhesión de este tipo de partículas en tejidos sintéticos, los cuales presentan una gran hidrofobicidad, por lo que además se introdujo el algodón ampliando así el margen de estudio hasta las fibras naturales.

PLANIFICACIÓN DEFINITIVA

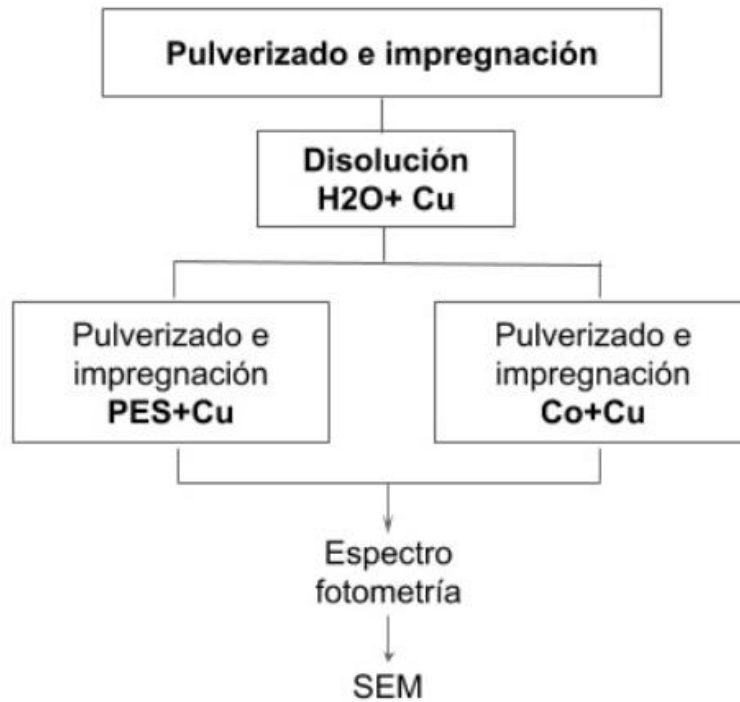


Figura 31. Esquema planificación definitiva

Fuente: Elaboración propia

Como se puede observar en el esquema anterior aparecen pruebas hechas con algodón. Esto es debido a que aprovechando la versatilidad del pulverizado y de la impregnación se añadieron pruebas con esta fibra pudiendo abarcar el estudio del cobre en fibras sintéticas (*PES*) y naturales (*Co*).

III. EXPERIMENTAL

En este apartado se exponen todas las pruebas realizadas en la universidad, las cuales siguieron el orden marcado en el esquema del apartado anterior.

1. MATERIALES

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se ha utilizado:

- Polvo de partículas nanométricas de cobre recubierto de carbono. Suministrado por *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.*
 - Tamaño de partícula: 25nm
 - Pureza: 99,8%
 - Área superficial: 30 – 50 m²/g
 - Color: negro
 - *Morphology: spherical*
 - Densidad aparente: 0,15 – 0,35 g/cm³
 - Densidad real: 8,94 g/cm³
 - Sintetizado por plasma CVD
 - Inflamable

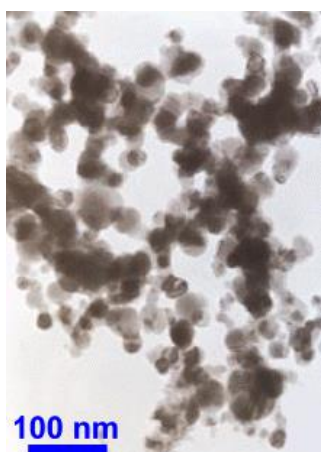


Figura 32. Especificaciones del nanopolvo de cobre
Fuente: www.nanoamor.com

La ficha técnica y el certificado de análisis del producto se añaden en el apartado de anexos.

- Tejido de algodón:
 - 100% Co
 - Gramaje: 115g/m²
 - Ligamento: Tafetán
- Tejido de poliéster:
 - 100% Poliéster
 - Gramaje: 115g/m²
 - Ligamento: Tafetán

2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS

Se decidió aplicar las nanopartículas de cobre por procesos de acabado debido a la imposibilidad surgida en el proceso de *compounding*. Los procedimientos seguidos se enumeran a continuación:

Preparación de la disolución

Para el posterior tratado de los tejidos primero se preparó una disolución de 25g de nanopulvo de cobre en 1 L de agua destilada. La disolución se mantuvo en continuo agitación debido a que las partículas de cobre en suspensión precipitaban al fondo del recipiente con gran facilidad.

Pulverizado

Se llevó a cabo el pulverizado de la disolución con un spray pulverizador en los tejidos de poliéster 100% y algodón 100%.

Impregnación

Con la misma disolución que en el pulverizado se llevó a cabo el proceso de impregnación en fular manual.

Espectrofotometría

Una vez secas las muestras se analizan en un espectrofotómetro de reflexión, con el fin de observar y medir el cambio de color que origina la aplicación de este aditivo en tejidos (en este caso originalmente blancos).

Lavado

A continuación se llevó a cabo el lavado de las muestras para poner a prueba la solidez del aditivo en los tejidos por medio de un SEM posterior. Hay que destacar que el lavado se realiza solo una vez.

Para ello se prepararon una serie de probetas haciendo una especie de sándwich donde el tejido a ensayar se cose entre un tejido de lana y otro de algodón según rige la norma.



Figura 33. Preparación de las probetas

Fuente: Elaboración propia

A continuación se hizo una disolución de detergente en agua con una concentración de 5g/L.

El siguiente paso fue añadir 100ml de la disolución en cada uno de los recipientes del ensayo de lavado. Cuatro en total:

- Algodón pulverizado
- Algodón impregnado
- Poliéster pulverizado
- Poliéster impregnado



Figura 34. Preparación del ensayo de lavado

Fuente: Elaboración propia

Una vez bien cerrados los recipientes e introducidos en el equipo se lleva a cabo el lavado.

Microscopia electrónica de barrido (*SEM*)

Una vez las probetas han pasado por el lavado y posteriormente se han dejado secar se procede a preparar las pequeñas muestras que se colocan en el porta muestras para realizar el SEM.

Gracias a este proceso se puede observar si el aditivo persiste en el tejido aun siendo lavado.

3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

Medida del color

Para la medida del color, se precisaron las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) del espacio de color CIELAB de las muestras tintadas con el espectrofotómetro de reflectancia *MINOLTA S.A modelo CM-3600d* con el observador estándar 10° y el iluminante D65. Se representó el valor K/S en el espectro de la región visible (400-700 nm) calculado basado en la ecuación *Kubelka-Munk*:

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Donde K es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia que representa la muestra tintada y S es el coeficiente de difusión. Por otro lado, la diferencia de color de las muestras tintadas respecto la muestra sin tinar fue obtenida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

Donde $\Delta L = L^*$ sin tinar - L^* tintada; $\Delta a^* = a^*$ sin tinar - a^* tintada; $\Delta b^* = b^*$ sin tinar - b^* tintada. “L*” describe la luminosidad, “a*” medida de matices rojo-verde, “b*” medida de matices azul-amarillo. En resultados no está, yo lo pondría una tabla con los resultados.

Resistencia al lavado

Con tal de evaluar el comportamiento de las nanopartículas adheridas al tejido ante la acción al lavado, las muestras tratadas han sido sometidas a ensayos de solidez al lavado siguiendo la norma *UNE- EN ISO 105-C10 (2008)*. Solidez del color al lavado con jabón, con el fin de evaluar la posible pérdida de nanopartículas después de realizar un lavado normalizado.

Los lavados se han realizado en el *Linistest (de Hannau)* de acuerdo con el procedimiento A (1), por lo que se ha realizado un lavado a 40°C durante 30 minutos con una relación de baño *Rb 1/50*, empleando la correspondiente disolución de detergente especificado en la norma.

Caracterización de las muestras

Para visualizar la deposición y presencia de las nanopartículas según el sistema de aplicación, se visualizan las muestras con el microscopio electrónico de barrido (*SEM Phenom Microscope (FEI Company)*). Del mismo modo se visualizarán las muestras antes y después del lavado con tal de valorar su resistencia a permanecer adheridas al sustrato.

IV. RESULTADOS

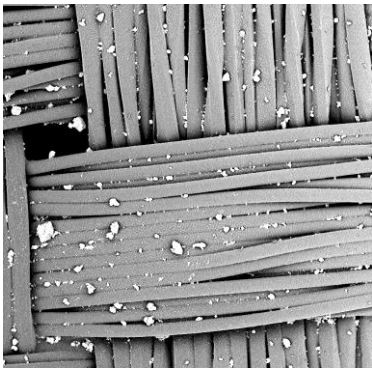
Tras los procedimientos explicados anteriormente se obtienen unos resultados. Los cuales se exponen a continuación.

Tras las diferentes pruebas de colorimetría con el espectrofotómetro se generan los siguientes valores:

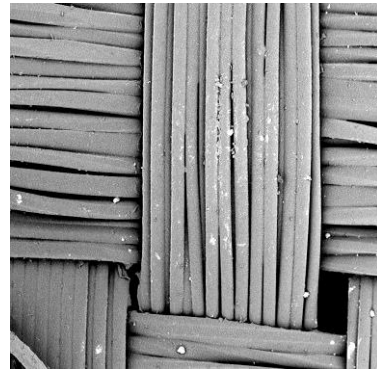
Tabla 4. Resultado de las pruebas de colorimetría

Nombre	L*	a*	b*	DE*ab
<i>Algodón sin tratar</i>	89,5638	1,8988	-6,4772	-
<i>Algodón impregnado</i>	87,5815	1,8037	-6,0737	2,0252
<i>Algodón pulverizado</i>	86,9746	1,733	-5,4096	2,8055
<i>PES sin tratar</i>	84,9298	1,9929	-8,6076	-
<i>PES impregnación</i>	79,569	1,5946	-7,5291	5,4827
<i>PES pulverizado</i>	68,9492	0,5922	-6,2783	16,2101

Tras realizar el SEM se obtienen diversas fotografías a 500 y 1000 ampliaciones.

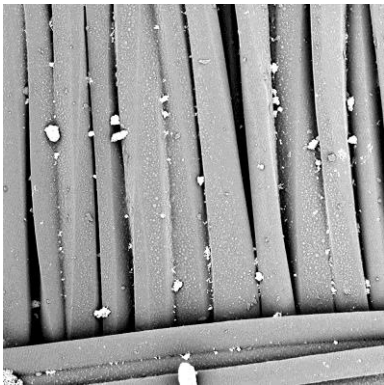


Anterior al lavado

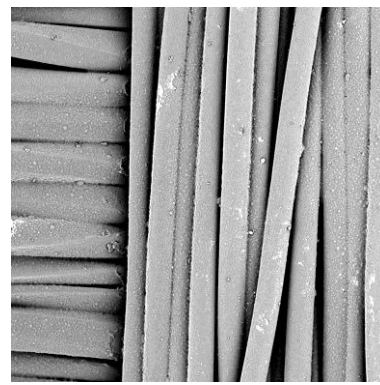


Posterior al lavado

Figura 35. PES pulverizado con una ampliación 500x
Fuente: SEM Elaboración propia

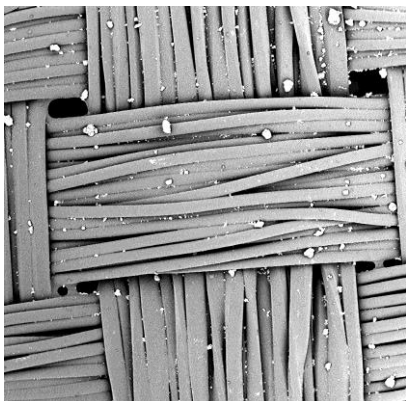


Anterior al lavado

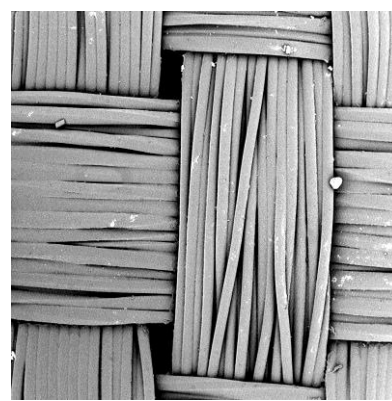


Posterior al lavado

Figura 36. PES pulverizado con una ampliación 1000x
Fuente: SEM Elaboración propia

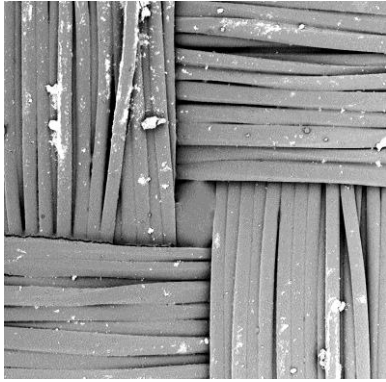


Anterior al lavado

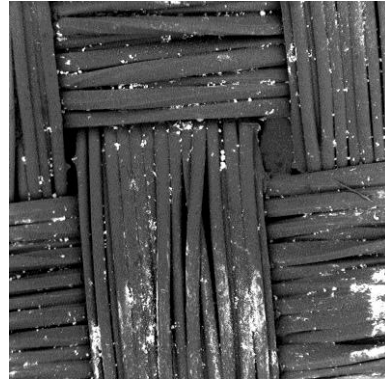


Posterior al lavado

Figura 37. PES pulverizado muestra completa 385x
Fuente: SEM Elaboración propia

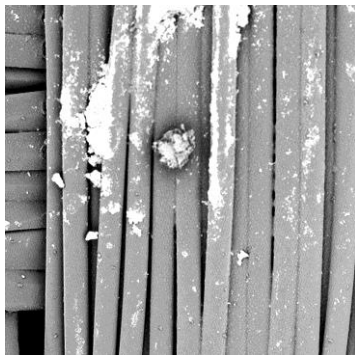


Anterior al lavado

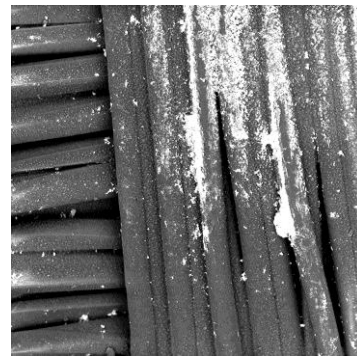


Posterior al lavado

Figura 38. PES Impregnado ampliación 500x
Fuente: SEM Elaboración propia

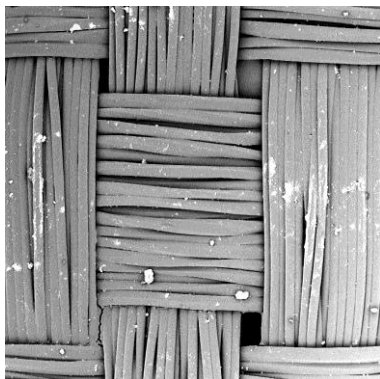


Anterior al lavado

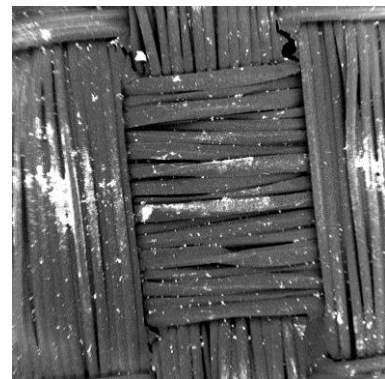


Posterior al lavado

Figura 39. PES Impregnado ampliación 1000x
Fuente: SEM Elaboración propia

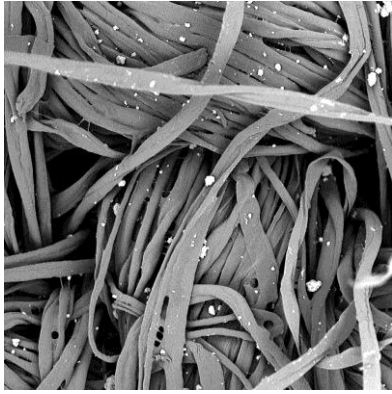


Anterior al lavado

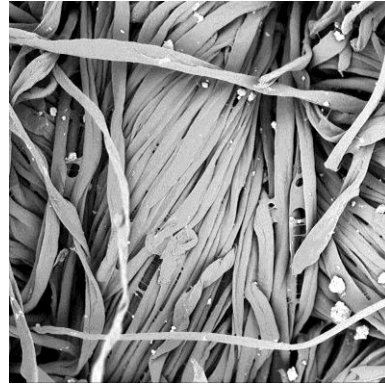


Posterior al lavado

Figura 40. PES impregnado muestra completa 420x
Fuente: SEM Elaboración propia

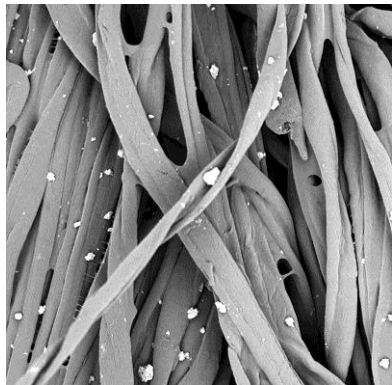


Anterior al lavado

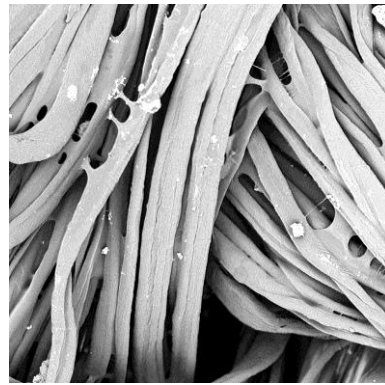


Posterior al lavado

Figura 41. *Co pulverizado ampliación 500x*
Fuente: SEM Elaboración propia

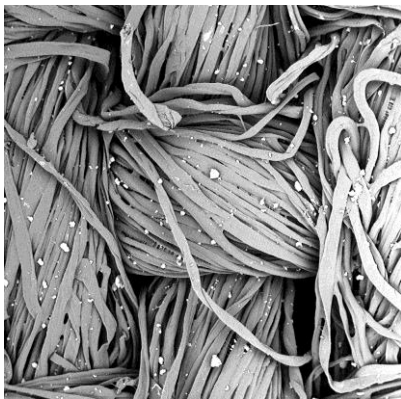


Anterior al lavado



Posterior al lavado

Figura 42. *Co pulverizado ampliación 1000x*
Fuente: SEM Elaboración propia

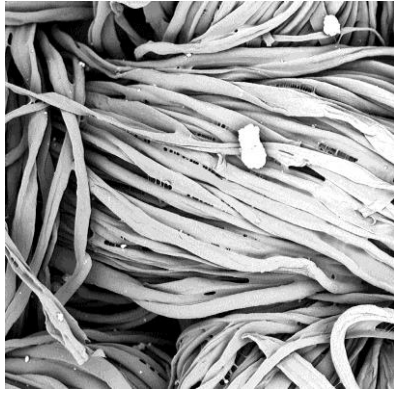


Anterior al lavado



Posterior al lavado

Figura 43. *Co pulverizado muestra completa 360x*
Fuente: SEM Elaboración propia

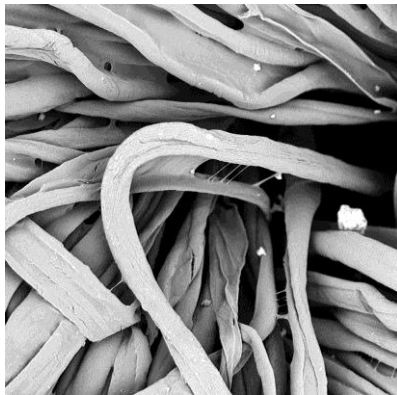


Anterior al lavado



Posterior al lavado

Figura 44. Co impregnado ampliación 500x
Fuente: SEM Elaboración propia



Anterior al lavado

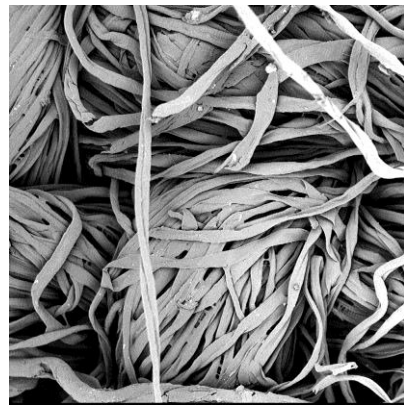


Posterior al lavado

Figura 45. Co impregnado ampliación 1000x
Fuente: SEM Elaboración propia



Anterior al lavado



Posterior al lavado

Figura 46. Co impregnado muestra completa
Fuente: SEM Elaboración propia

En las siguientes imágenes (*figura 47 y 48*) se muestra el resultado real del pulverizado y el impregnado sobre los tejidos de PES y algodón.



Figura 47. Algodón pulverizado y poliéster pulverizado
Fuente: *Elaboración propia*



Figura 48. Algodón impregnado y poliéster impregnado
Fuente: *Elaboración propia*

A continuación se explican más detalladamente los resultados obtenidos:

Tras las pruebas de colorimetría se genera una tabla de valores en los que podemos observar las diferencias de color que experimenta el tejido tras la aplicación de las partículas.

PES

Nombre	DE*ab
PES sin tratar	-
PES impregnado	5,4827
PES pulverizado	16, 2101

Cuando el valor de DE^{*ab} es igual o superior a 1 indica que ha habido un cambio en la superficie de la muestras, en este caso expresa un cambio de color.

Comparando valores se observa que en el “PES pulverizado” experimenta una variación notablemente superior al “PES impregnado” por lo que indica que el proceso de pulverizado es más efectivo que el de impregnado, ya que la cantidad de partículas posadas en la muestras es muy superior.

Algodón (Co)

Nombre	DE*ab
Algodón sin tratar	-
Algodón impregnado	2,0252
Algodón pulverizado	2,8055

En este caso los valores de “ DE^{*ab} ” son inferiores a los observados en las muestras de “PES”, pero también son superiores a 1, por lo que del mismo modo indica que existen partículas en la superficie del tejido.

Al igual que con el PES el proceso de pulverizado presenta mayor efectividad que el de impregnación.

Al tratarse de una disolución de color oscuro, casi negro, la coordenada cromática que más interesa estudiar es la L^* , ya que es la que indica la gama de color comprendida de blanco al negro.

Apoyándonos en el diagrama L^* , a^* , b^* se interpretan los cambios de color.

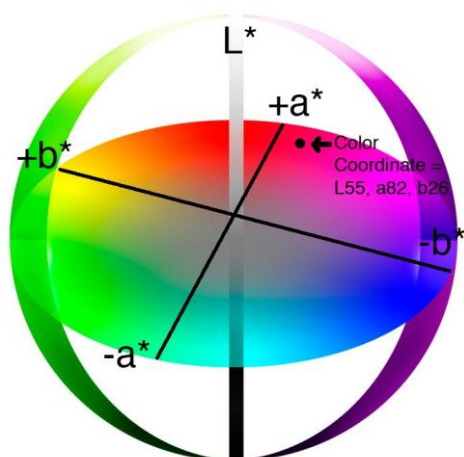


Figura 49. Diagrama de colorimetría
Fuente: sobrecolors.blogspot.com.es

PES

Nombre	L^*
PES sin tratar	84,9298
PES impregnado	79,569
PES pulverizado	68,9492

Según se observa en la tabla, existe un descenso de valores de L^* tanto en la muestra impregnada como en la pulverizada. Esto quiere decir que el color tiende al negro, por lo que se puede deducir que ha habido adhesión de partículas en los tejidos, haciendo que estos se oscurezcan.

Estos resultados corroboran la conclusión a la que se llega con los valores de DE^*ab que indican una mayor adhesión de partículas en el proceso de pulverizado.

Algodón (Co)

Nombre	L^*
Algodón sin tratar	89,5638
Algodón impregnado	87,5815
Algodón pulverizado	86,9746

Siguiendo la tendencia y las conclusiones anteriores el algodón presenta mayor adhesión de partículas en el proceso de pulverizado.

Una vez comprobado con éxito que tanto las fibras sintéticas de PES como las naturales de algodón presentan afinidad con las partículas de cobre se procede a examinar su resistencia al lavado y por ello al realizar un único lavado de cada muestra, estas se someten al SEM donde se podrá observar con mayor precisión la afinidad de las partículas con las fibras y su capacidad de mantenerse ligadas a ellas al someterse al lavado.

A continuación se interpreta la información que proporciona el SEM con cada muestra:

En este paso los resultados no son tan satisfactorios como en los anteriores, ya que en todas las muestras se observa una gran pérdida de cantidad de partículas alojadas en la superficie de las muestras.

También se observan acumulaciones de partículas, este comportamiento es muy típico en nanopartículas metálicas, por ello se suelen aplicar en procesos de *compound* con gran cizallas. En la siguiente imagen se pueden observar las aglomeraciones, en las que alguna de ellas llega a aumentar hasta 1000 veces el tamaño de una partícula en solitario:

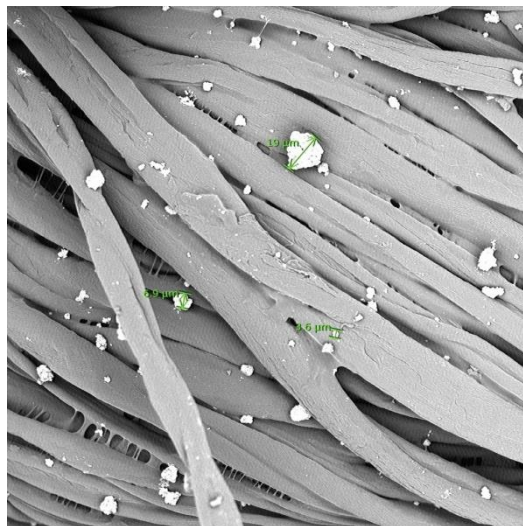


Figura 50. Comparativa de tamaño de partículas
Fuente: SEM Elaboración propia

Estos resultados dan pie a plantear una continuación del proyecto con la intención de mejorar métodos y resultados.

V. CONCLUSIÓN

A simple vista el impregnado muestra mayor homogeneidad que el pulverizado ya que este último muestra manchas en el tejido. Tras realizar las pruebas de colorimetría se observa mayor diferencia de color en las zonas pulverizadas, demostrando mayor concentración de partículas que en las muestras impregnadas, destacando el poliéster en gran medida por encima del algodón en cuando al oscurecimiento del tejido.

Tras realizar el SEM en las muestras impregnadas y pulverizadas se observa que, en las zonas en las que las partículas han sido aplicadas, las muestras pulverizadas muestran mayor homogeneidad, por lo que esta prueba indica mayor dispersión de las partículas y menor número y tamaño de aglomeraciones en el proceso de pulverizado. De nuevo las muestras de poliéster destacan por encima de las de algodón debido a un mayor número de partículas visibles en la superficie del tejido.

Teniendo en cuenta que la pérdida de partículas es similar tanto en los tejidos de algodón como en los de poliéster, este último presenta mejores resultados, ya que al iniciar la prueba con mayor número de partículas adheridas, sigue presentando, en el SEM realizado posteriormente del lavado, un mayor número de partículas que el algodón.

Tras el análisis realizado podemos concluir que el mejor proceso para el fin deseado es el pulverizado, teniendo mejor comportamiento sobre las fibras de poliéster que sobre las de algodón.

VI. ACCIONES FUTURAS

Tras reclutar los resultados y las experiencias surge la inquietud y necesidad de mejorarlos por lo que emerge la propuesta de mejorar el método de aplicación de las partículas de cobre ya que el pulverizado ha sido el proceso que mayor homogeneidad presenta microscópicamente, pero habría que mejorar el proceso para que macroscópicamente no surjan manchas y sea una aplicación continua en el tejido.

Tras sopesar diferentes propuestas la idea que aparentemente podría mejorar más los resultados sería incorporar las partículas en la propia matriz polimérica de las fibras sintéticas por medio de un sistema de aditivación por “compounding” y posterior hilatura por fusión. Sistemas que han sido explicados y expuestos en este mismo proyecto con el fin de hacer más comprensible el amplio proceso de desarrollo que podría alcanzar el proyecto.

VII. REFERENCIAS

REFERENCIAS DEL TEXTO

- [1] ¿Qué es la nanotecnología? En: Euroresidentes [internet] año 2012 [citado 3 de febrero de 2016] Recuperado a partir de: https://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm
- [2] Definición de nanotecnología. En: Definición.DE [internet] año 2009 [citado 3 de febrero de 2016] Recuperado a partir de: <http://definicion.de/nanotecnologia/>
- [3] Definición de nanotecnología. En: History of Technology [internet] año 2016 [citado 5 de febrero de 2016] Recuperado a partir de: <http://analogicdigitaltechn.blogspot.com.es/2016/01/what-is-nanotechnology.html>
- [4] Historia de la nanotecnología. En: Nanotecnología [internet] año 2011 [citado 6 de febrero de 2016] Recuperado a partir de: <http://www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/>
- [5] ¿Qué son los polímeros? En: Los adhesivos [internet] año 2006 [citado 20 de marzo de 2016] Recuperado a partir de: <http://www.losadhesivos.com/definicion-de-polimero.html>
- [6] Características de los polímeros. En: Ensinger [internet] año 2012 [citado 5 de abril de 2016] Recuperado a partir de: <http://www.ensinger.es/es/>
- [7] Fernando P.A, Javier P.B "Nuevas fibras textiles a partir de nanotubos de carbono". Aitex 2009
- [8] Polyester and polyamides, B.L Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi and B. Gupta
- [9] A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres, Sandler, J.K.W. Mar 2004, Science Direct (Elsevier)
- [10] Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites, Diaz, E., Jan 2007, Science Direct (Elsevier)
- [11] H. Y. Song, K. K. K., I. H. Oh, B. T. Lee. (2006). "Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms." *European Cells and Materials* 11, 58.
- [12] Jayesh P. Rupareli, A. K. C., Siddhartha P. Dutttagupta, Suparna Mukherji. (2008). "Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles" *Acta Biomaterialia*, 4 (3), 707-716.

- [13] Nanopartículas de cobre. En: universidad de Chile [internet] año 2015
[citado 20 de julio de 2017] Recuperado a partir de:
<http://ingenieria.uchile.cl/noticias/109726/polimeros-con-nanoparticulas-de-cobretecnologia-antimicrobiana>
- [14] Proceso de hilatura de las fibras sintéticas (poliéster). Juan Miralles
- [15] Sayes, C. M., y Santamaria, A. B. (2014). Chapter 5 - Toxicological Issues to Consider When Evaluating the Safety of Consumer Products Containing Nanomaterials. In M. S. Hull y D. M. Bowman (Eds.), *Nanotechnology Environmental Health and Safety (Second Edition)* (pp. 77-115). Oxford: William Andrew Publishing.
- [16] Piccinno, F. G., F., Seeger, S., Nowack, B. (2012). Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticles Research*, 14, 1109.

VIII. ANEXOS

Certificate of Analysis

Copper (Cu)
Carbon Coated,
99.8% (metal basis)
APS 25 nm
Stock #: 0297JY

Components	Contents (%)
Ag	0.001
Ca	0.001
Mn	0.0001
Si	0.10

Analytical technique: inductively coupled plasma emission spectroscopy

Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.

16840 Clay Road, Suite #113, Houston, TX 77084, USA

Phone: (281) 858-6571 • Fax: (281) 858-6507

E-mail: sales@nanoamor.com • Website: <http://www.nanoamor.com>

Material Safety Data Sheet

acc. to OSHA and ANSI

1 Identification of substance:

- **Product details:**
- **Trade name:** Copper powder
- **Stock number:** 0297JY
- **Manufacturer/Supplier:**
Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
16840 Clay Road, Suite #113
Houston, TX 77084, USA

2 Composition/Data on components:

- **Chemical characterization:**
Description: (CAS#)
Copper powder (CAS# 7440-50-8): 100%
- **Identification number(s):**
- **EINECS Number:** 231-159-6

3 Hazards identification

- **Hazard description:**
Xn Harmful
F Highly flammable
- **Information pertaining to particular dangers for man and environment**
R 11 Highly flammable.
R 62 Possible risk of impaired fertility
R 63 Possible risk of harm to the unborn child
- **Classification system**
- **HMIS ratings (scale 0-4)**

(Hazardous Materials Identification System)

Health (acute effects) = 1

Flammability = 3

Reactivity = 1

4 First aid measures

• **After inhalation**

Supply fresh air. If required, provide artificial respiration. Keep patient warm.
Seek immediate medical advice.

• **After skin contact**

Immediately wash with water and soap and rinse thoroughly.
Seek immediate medical advice.

• **After eye contact**

Rinse opened eye for several minutes under running water.
Then consult a doctor.

• **After swallowing** Seek immediate medical advice.

5 Fire fighting measures

• **Suitable extinguishing agents**

Special powder for metal fires. Do not use water.

• **For safety reasons unsuitable extinguishing agents** Water

• **Protective equipment:**

Wear self-contained respirator.
Wear fully protective impervious suit.

6 Accidental release measures

• **Person-related safety precautions:**

Wear protective equipment. Keep unprotected persons away.
Ensure adequate ventilation
Keep away from ignition sources

• **Measures for environmental protection:**

Do not allow material to be released to the environment
without proper governmental permits.

• **Measures for cleaning/collecting:**

Ensure adequate ventilation.
Do not flush with water or aqueous cleansing agents

Keep away from ignition sources.

- **Additional information:**

See Section 7 for information on safe handling

See Section 8 for information on personal protection equipment.

See Section 13 for disposal information.

7 Handling and storage

- **Handling**

- **Information for safe handling:**

Keep container tightly sealed.

Store in cool, dry place in tightly closed containers.

Ensure good ventilation at the workplace.

- **Information about protection against explosions and fires:**

Keep ignition sources away.

Protect against electrostatic charges.

Fumes can combine with air to form an explosive mixture.

- **Storage**

- **Requirements to be met by storerooms and receptacles:**

Store in a cool location.

- **Information about storage in one common storage facility:**

Do not store together with oxidizing and acidic materials.

- **Further information about storage conditions:**

Keep container tightly sealed.

Store in cool, dry conditions in well sealed containers.

8 Exposure controls and personal protection

- **Additional information about design of technical systems:**

Properly operating chemical fume hood designed for hazardous chemicals and having an average face velocity of at least 100 feet per minute.

Components with limit values that require monitoring at the workplace:

Copper fume, dusts and mists (as Cu)

	mg/m ³
ACGIH TLV	1 (dust, mist); 0.2 (fume)
Austria MAK	1 0.1 (fume)
Belgium TWA	0.2 (fume); 1 (dust)
Denmark TWA	0.1
Finland TWA	0.2 (fume); 1 (dust)
France VME	0.2 (fume); 1 (dust) 1; 2-STEL (dust)
Germany MAK	0.1 (fume); 1 (dust)
Hungary TWA	0.2; 0.4-STEL (dust)
Netherlands MAC-TGG	1 (dust)
Norway TWA	0.05 0.1 (fume)
Poland TWA	0.1; 0.3-STEL (fume) 1; 2-STEL (dust)
Russia	1-STEL (dust)
Sweden NGV	0.2 (resp. dust); 1 (total dust)
Switzerland MAK-W	0.1; 0.2-KZG-W (fume) 1; 1-KZG-W
United Kingdom TWA	0.2 (fume) 1; 2-STEL (dusts and mists as Cu) 1; 3-STEL
USA PEL	0.1 (fume, dusts & mists)

- **Additional information:** No data

- **Personal protective equipment**

- **General protective and hygienic measures**

The usual precautionary measures for handling chemicals should be followed.

Keep away from foodstuffs, beverages and feed.

Remove all soiled and contaminated clothing immediately.

Wash hands before breaks and at the end of work.

Avoid contact with the eyes and skin.

- **Breathing equipment:**

Use suitable respirator when high concentrations are present.

- **Protection of hands:** Impervious gloves

- **Eye protection:** Safety glasses

- **Body protection:** Protective work clothing.

9 Physical and chemical properties:

- **General Information**

- **Form:** Powder

- **Color:** Black

- **Odor:** Odorless

- | | <u>Value/Range</u> | <u>Unit</u> | <u>Method</u> |
|--|--------------------|-------------|---------------|
|--|--------------------|-------------|---------------|

- **Change in condition**

- **Melting point/Melting range:** 1083 ° C

- **Boiling point/Boiling range:** 2595 ° C

- **Sublimation temperature / start:** Not determined

- **Flash point:** Not applicable

- **Flammability (solid, gaseous)** Highly flammable.

- **Ignition temperature:** Not determined

- **Decomposition temperature:** Not determined

- **Explosion limits:**

- **Lower:** Not determined

- **Upper:** Not determined

- **Vapor pressure:** Not determined

- **Density:** at 20 ° C 8.94 g/cm³

- **Solubility in / Miscibility with**

- **Water:** Insoluble

10 Stability and reactivity

- **Thermal decomposition / conditions to be avoided:**

Decomposition will not occur if used and stored according to specifications.

- **Materials to be avoided:**
Oxidizing agents
Acids
- **Dangerous reactions** Contact with acids releases flammable gases
- **Dangerous products of decomposition:** Toxic metal oxide fume

11 Toxicological information

- **Acute toxicity:**
- **Primary irritant effect:**
- **on the skin:** Irritant to skin and mucous membranes.
- **on the eye:** Irritating effect.
- **Sensitization:** No sensitizing effects known.
- **Other information (about experimental toxicology):**
Tumorigenic effects have been observed on tests with laboratory animals.
Reproductive effects have been observed on tests with laboratory animals.
- **Subacute to chronic toxicity:**
Copper compounds may be irritating to the skin, eyes and respiratory tract. They may cause metal fume fever, hemolysis of the red blood cells and injury to the liver, lungs, kidneys and pancreas. Ingestion may also cause vomiting, gastric pain, dizziness, anemia, cramps, convulsions, shock, coma and death. Copper solutions may cause sensitization reactions.
- **Subacute to chronic toxicity:**
The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) reports the following effects in laboratory animals:
Gastrointestinal - nausea or vomiting.
Liver - hepatitis (hepatocellular necrosis), zonal
Liver - other changes.
Related to Chronic Data - death.
Kidney, Ureter, Bladder - other changes.
Cardiac - other changes.
Tumorigenic - equivocal tumorigenic agent by RTECS criteria.

Lungs, Thorax, or Respiration - fibrosis, focal (pneumoconiosis).

Lung, Thorax, or Respiration - tumors.

Reproductive - Effects on Embryo or Fetus - fetotoxicity (except death, e.g., stunted fetus).

Reproductive - Specific Developmental Abnormalities - Central Nervous System.

Reproductive - Specific Developmental Abnormalities - musculoskeletal system.

Reproductive - Fertility - pre-implantation mortality (e.g. reduction in number of implants per female; total number of implants per corpora lutea)

Reproductive - Fertility - post-implantation mortality (e.g. dead/or resorbed implants per total number of implants).

Reproductive - Maternal Effects - uterus, cervix, vagina.

Reproductive - Fertility - female fertility index (e.g. # females pregnant per # sperm positive females; # females pregnant per # females mated)

- **Additional toxicological information:**

To the best of our knowledge the acute and chronic toxicity of this substance is not fully known.

EPA-D: Not classifiable as to human carcinogenicity: inadequate human and animal evidence of carcinogenicity or no data are available.

12 Ecological information:

- **General notes:**

Do not allow material to be released to the environment without proper governmental permits.

13 Disposal considerations

- **Product:**

- **Recommendation**

Consult state, local or national regulations to ensure proper disposal.

- **Uncleaned packagings:**

- **Recommendation:**

Disposal must be made according to official regulations.

14 Transport information

- DOT regulations:
- Hazard class: 4.1
- Identification number: UN3089
- Packing group: II
- Proper shipping name (technical name):
Metal powders, flammable, n.o.s.
(copper)
- Land transport ADR/RID (cross-border)
- ADR/RID class: 4.1 Flammable solids
- Item: 13c
- Danger code (Kemler): 40
- UN-Number: 3089
- Description of goods: Metal powders, flammable, n.o.s.
(copper)
- Maritime transport IMDG:
- IMDG Class: 4.1
- UN Number: 3089
- Packaging group: II
- Proper shipping name: Metal powders, flammable, n.o.s.
(copper)
- Air transport ICAO-TI and IATA-DGR:
- ICAO/IATA Class: 4.1
- UN/ID Number: 3089
- Packaging group: II
- Proper shipping name: Metal powders, flammable, n.o.s.

(copper)

15 Regulations

- **Product related hazard informations:**
- **Hazard symbols:**
Xn Harmful F Highly flammable
- **Risk phrases:**
11 Highly flammable.
62 Possible risk of impaired fertility
63 Possible risk of harm to the unborn child
- **Safety phrases:**
7 Keep container tightly closed.
26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
33 Take precautionary measures against static discharges.
36/37/39 Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
43 In case of fire, use metallic extinguishing powder. Never use water.
60 This material and its container must be disposed of as hazardous waste.
- **National regulations**
All components of this product are listed in the U.S. Environmental Protection Agency Toxic Substances Control Act Chemical Substance Inventory.
- **Information about limitation of use:**
For use only by technically qualified individuals. This product contains copper and is subject to the reporting requirements of section 313 of the Emergency Planning and Community Right to Know Act of 1986 and 40CFR372.

16 Other information:

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgement of suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees. This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this

Material Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.

Jaime González Cifuentes

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA TEXTIL