

COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO AL ENSAYO DE TIEMPO CRÍTICO DE DISOLUCIÓN DE SUSTRATOS TERMOFIJADOS DE POLIÉSTER Y POLIAMIDA

D. Cayuela^I, J. Gacén^{II}, J. Maillo^{III}, I. Gacén^{IV}, M. Tzvetkova^V y C. Morales^{VI}

0.1. RESUMEN

Este estudio compara el comportamiento al ensayo del tiempo crítico de disolución (TCD) de sustratos termofijados de poliéster y de poliamida. El TCD es uno de los ensayos físico-químicos usados para caracterizar la estructura fina de las fibras sintéticas. Más concretamente, este estudio ha sido llevado a cabo en fibras de poliéster y de poliamida sometidas a diferentes condiciones de termofijado.

Palabras clave: microestructura, tiempo crítico de disolución, poliéster, poliamida.

0.2. Summary: COMPARISON OF THE BEHAVIOUR OF HEATSET POLYESTER AND POLYAMIDE FIBRES TO THE CRITICAL DISSOLUTION TIME TEST

This paper compares the behaviour of polyester and polyamide fibres to the critical dissolution time (CDT). The CDT is one of the physical-chemical tests used to characterize the fine structure of synthetic fibres. More concretely, study has been carried out in polyester and polyamide fibres that have been submitted at different heatsetting conditions.

Key words: microstructure, critical dissolution time, polyester, polyamide.

0.3. Résumé: COMPARAISON DU COMPORTEMENT DES FIBRES DE POLYESTER ET POLYAMIDE THERMOFIXÉES À L'ESSAI DU TEMPS CRITIQUE DE DISSOLUTION

Cette étude compare le comportement à l'essai du temps critique de dissolution (TCD) de substrats thermofixés de polyester et polyamide. Le TCD est un des tests physico-chimiques utilisés pour caractériser la structure fine des fibres synthétiques. Plus spécifiquement, cette étude a été réalisée en fibres de polyester et de polyamide soumis à différentes conditions de .thermofixage.

Mots clés: microstructure, temps critique de dissolution, polyester, polyamide.

I Dra, en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín, Directora de Investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya. Responsable del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.)

II Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén, Catedrático de Universidad jubilado

III Dra. Ing. Josefina Maillo Garrido, Catedrática de Universidad jubilada

IV Dra, en Ciencias Químicas, María Isabel Gacén Esbec,

V Dra. Milena Tzvetkova, Ingeniera Textil

VI Cristina Morales, Ingeniera Industrial

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento térmico más importante aplicado a las fibras termoplásticas como poliéster, poliamida 6 y poliamida 6.6 es el termofijado. Este tratamiento se realiza a alta temperatura y las condiciones de aplicación dependen de la naturaleza del sustrato: entre 170 y 200°C durante 30-120 segundos para el poliéster y poliamida 6.6 o entre 180 y 190°C durante 30-60 segundos para poliamida 6. El objetivo de este tratamiento es estabilizar el tejido para que las tensiones internas adquiridas por el sustrato en su producción sean eliminadas y que el sustrato permanezca dimensionalmente estable cuando la temperatura efectiva de termofijado aplicada no sea superada en un tratamiento posterior.

Las fibras de poliéster y poliamida experimentan cambios en su estructura fina o microestructura durante los tratamientos térmicos de su procesado en la industria textil. Estos cambios son debidos a modificaciones más o menos importantes en el grado de cristalinidad y/o orientación. Estos parámetros son los más importantes en la estructura fina global de la fibra y condicionan, en gran medida, su comportamiento mecánico y tintóreo, así como su uso final.

La estructura fina de las fibras sintéticas y su variación con el procesado textil se pueden estudiar a través de diferentes ensayos físico-químicos como sorción de yodo, solubilidad diferencial y tiempo crítico de disolución.

En particular, el tiempo crítico de disolución (TCD) se refiere al comportamiento a la solubilidad de un determinado sustrato en una mezcla de disolvente/no disolvente. Debido a la alta sensibilidad de la estructura fina de las fibras sintéticas a las variaciones en sus condiciones de fabricación o elaboración, su respuesta a una mezcla de disolventes depende también de su historia térmica, termomecánica o hidrotérmica. El ensayo de TCD es sensible, preciso, breve, sencillo y económico. También se puede realizar en materia teñida y sólo requiere una pequeña cantidad de materia. Se debe aplicar a hilos y se obtienen mejores resultados en filamentos.

El TCD se define como el tiempo transcurrido desde que un peso suspendido de un gancho por una anilla de hilo caiga al fondo de un tubo que contiene un disolvente adecuado. Esto se debe a que el hilo se rompe como resultado de la alteración producida por la disminución de las fuerzas de cohesión intermolecular¹⁾.

La prueba la aplicó por primera vez Schwertassek²⁾ y luego los hermanos Grimm³⁾. El método operatorio ha sido descrito por Gacén y Canal⁴⁾. El tiempo crítico de disolución de las fibras de poliéster es una técnica bien conocida que ha sido aplicada para caracterizar los sustratos obtenidos en diferentes condiciones de hilatura, o sometidos a diferentes relaciones de estirado⁵⁾, procesos de texturado⁶⁾ o termofijado (temperatura,

tiempo y tensión)⁷⁾, entre otros. El ensayo de TCD también se ha aplicado a sustratos de poliamida 6 obtenidos con relaciones de estirado diferentes⁸⁾ y a diferentes temperaturas de termofijado.

Este parámetro de la estructura fina de las fibras de PET ofrece una medida global de la cohesión intermolecular. Los tratamientos térmicos aumentan el valor de TCD: cuanto mayor es la intensidad del tratamiento térmico mayor es el TCD.

Este artículo presenta el diferente comportamiento a esta técnica físico-química de las fibras de poliéster y poliamida que han sido sometidas a diferentes temperaturas en el proceso de termofijado.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Sustratos de poliéster: tejido termofijado a 160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220°C durante 90 s. La caracterización se realizó sobre la trama del tejido, poliéster texturado semi-mate, título nominal 167 dtex/30 fil).

Sustratos de poliamida 6.6: tejido termofijado a 150, 160, 170, 180 190 y 200°C durante 60 s. La caracterización se realizó sobre la trama del tejido.

Sustratos de poliamida 6: tejido de punto por urdimbre preparado a partir de multifilamentos de título 36 den/10 fil semi-mate termofijados a 160, 170, 180, 190 y 200°C durante 60 s.

El termofijado de la poliamida 6.6 y del poliéster se realizó en un rame industrial horizontal (Bruckner) de seis secciones, en la planta de Tints i Aprestos Valls. El termofijado de la poliamida 6 se llevó a cabo en los laboratorios de Nurel, S.A.

2.2. Tiempo crítico de disolución

Se ha determinado el TCD en diferentes mezclas de disolvente / no disolvente, dependiendo del material polimérico, de acuerdo con la técnica descrita por Gacén y Canal⁴⁾. Más concretamente, las condiciones para cada fibra han sido las siguientes:

Poliéster: fenol/tetracloroetano (Ph/TCE) 50/50

Poliamida 6: fenol/isopropanol (Ph/2POH) 60/40

Poliamida 6.6: fenol/isopropanol (Ph/2POH) 65/35

Se han efectuado como mínimo 10 medidas de cada muestra.

3. RESULTADOS

Para la realización del ensayo crítico de disolución, un aspecto importante es la selección de la mezcla de disolvente / no disolvente. Un aspecto a considerar es que la materia debe ser soluble en la mezcla a temperaturas de ensayo prácticas (entre 15 y 75°C, cuando las características de los disolventes permitan trabajar

a esas temperaturas). También es deseable una disminución del valor de TCD al aumentar las temperaturas de ensayo.

Por último, en todos los casos estudiados, se ha determinado que la relación entre $\ln(1/TCD)$ y la inversa de la temperatura absoluta son lineales.

Teniendo en cuenta estos aspectos, es posible observar que los ensayos del TCD se llevan a cabo con dos pares diferentes de mezclas de disolvente/no disolvente que presentan características muy diferentes: fenol/ tetracloroetano (Ph/TCE) y fenol/isopropanol (Ph/2POH).

Puesto que el fenol se ha utilizado en todos los casos como disolvente del polímero (a diferentes concentraciones), para comparar la compacidad de la microestructura de los sustratos estudiados es necesaria una comparación de los no disolventes utilizados. El efecto plastificante del TCE en las fibras de poliéster fue observado por Ribnick et. al⁽¹¹⁾ cuando después de tratar a sustratos de poliéster con este disolvente, encontraron importantes variaciones en las propiedades mecánicas de las fibras. Por el contrario, cuando se trató poliamida 6.6 con isopropanol⁽¹²⁾, no se encontraron cambios en las propiedades mecánicas de los hilos. De acuerdo con estos resultados, el TCE es un semi-disolvente del poliéster, mientras que 2POH es un no-disolvente de la poliamida.

Por otro lado, comparando la poliamida 6 y la 6.6, se observa que la cohesión intermolecular

de la poliamida 6.6 debe ser mayor que la correspondiente a la poliamida 6, ya que la concentración de disolvente (Ph) necesario para hacer la prueba TCD es ligeramente superior en el primer caso.

3.1. Poliéster

El TCD de fibras de poliéster original y descrudado se realizó a temperaturas entre 35 y 55°C y a temperaturas entre 45 y 75°C para los sustratos termofijados. Con estos intervalos, a cualquier temperatura de termofijado, se han obtenido tiempos de ensayo razonables. Los sustratos termofijados presentan, a una temperatura de ensayo dada, un mayor TCD que los sustratos original y descrudado. Por otro lado, cuanto mayor sea la temperatura del termofijado, mayor es la temperatura del ensayo.

La figura 1 muestra la evolución del TCD en función de la temperatura del ensayo. Se puede observar que no hay ninguna temperatura de ensayo a la que los valores del TCD presenten resultados muy distintos para todos los sustratos, ya que a los 60 o 65°C los sustratos original y descrudado presentarán un TCD muy pequeño y el sustrato termofijado a 220°C presentaría teóricamente tiempos extremadamente altos. Por esta razón, la temperatura de ensayo teórica en el cual el TCD presenta un valor dado ya se utilizó en un artículo anterior como parámetro representativo de todo el proceso que tiene lugar en este ensayo^{9,10}.

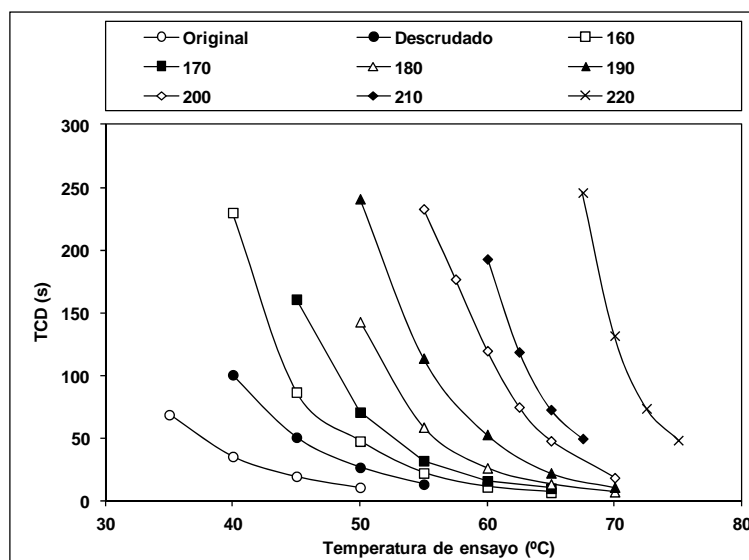


FIGURA 1: Sustratos de poliéster: variación del TCD de los diferentes sustratos en función de la temperatura del ensayo

En la figura. 2, se representan las temperaturas a las que los sustratos presentan un

TCD de 75 s en función de la cristalinidad. La temperatura a la que el TCD es de 75 s aumenta al

hacerlo la cristalinidad de los sustratos. Este aumento es muy importante cuando el sustrato original es descrudado (alta pendiente). La variación de esta temperatura es menos importante

cuando los sustratos descrudados son termofijados a temperaturas más bajas (160 y 170°C) y más importante a partir de 170°C.

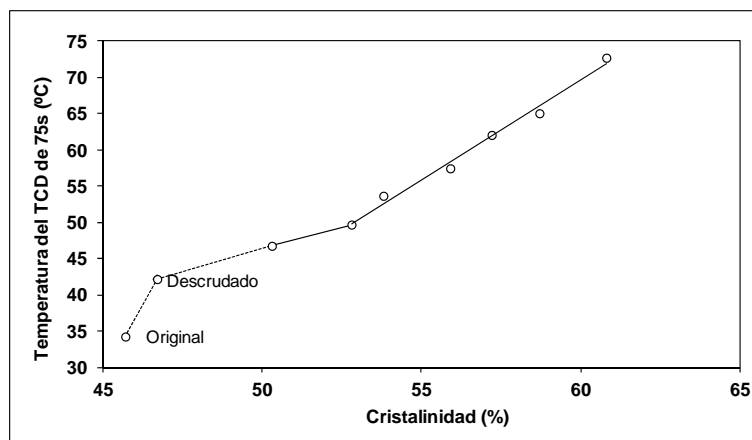


FIGURA 2: Temperaturas en las que los sustratos presentan un TCD de 75 s en función de su cristalinidad

Por otro lado, la figura. 3 representa los valores del TCD a 60°C en función de la cristalinidad (se han extrapolado los valores de los sustratos original y descrudado. Con el fin de evaluar cómo un determinado aumento de la temperatura de termofijado modifica la estructura fina de la fibra de PET, se debe señalar que los efectos serán más importantes en el intervalo superior de las temperaturas de termofijado. De

hecho, para los sustratos no termofijados y hasta una temperatura de termofijado de 170°C, se observa un aumento del CDT de 1,7 s/% de cristalinidad, mientras que se produce un aumento de 50 s/% de cristalinidad cuando el termofijado se lleva a cabo entre 190 y 220°C.

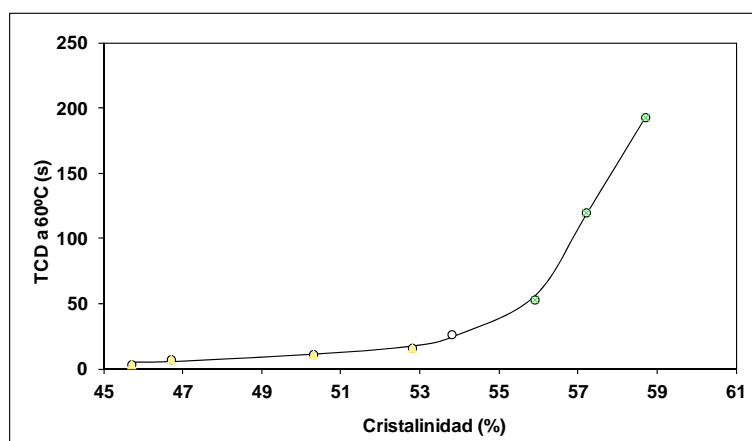


FIGURA 3: TCD a 60 °C en función de la cristalinidad

3.2. Poliamida 6.6

El TCD de la poliamida 6.6 del sustrato original, se realizó entre 40 y 47,5°C y a temperaturas entre 15 y 40°C para los sustratos termofijados y descrudados. En este caso, se ha observado una primera diferencia con las fibras de poliéster debido al hecho de que el sustrato original

presenta los valores de TCD por encima de todos los sustratos termofijados. Antes de tratar de explicar esta extraña respuesta, se llevará a cabo un estudio de los resultados similar al que se ha desarrollado para los sustratos de poliéster.

Los sustratos termofijados presentan, a una temperatura de ensayo dada, un TCD más alto que el sustrato descrudado. Por otro lado, cuanto

mayor es la temperatura de termofijado, mayor es el TCD.

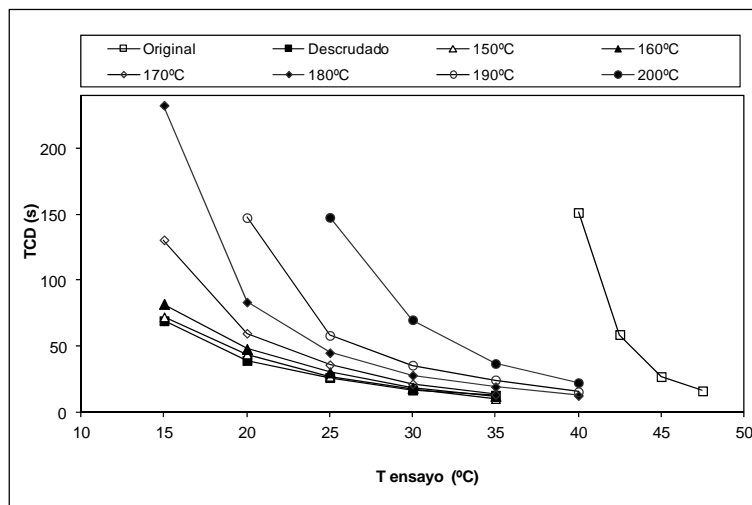


FIGURA 4: Sustratos de poliamida 6.6: variación del TCD de los diferentes sustratos en función de la temperatura de ensayo

La figura 4 muestra la evolución del TCD en función de la temperatura de ensayo. Se puede observar también en estos sustratos de poliamida 6.6, que no hay ninguna temperatura de ensayo a la que los valores de TCD presenten valores muy distintos para todos los sustratos, dado que el

sustrato original presenta una curva mucho más separada de las demás. Sin embargo, en la figura 5 se ha representado el TCD a 20°C (con la extrapolación del valor correspondiente al sustrato termofijado a 200°C) y a 25°C en función de la cristalinidad.

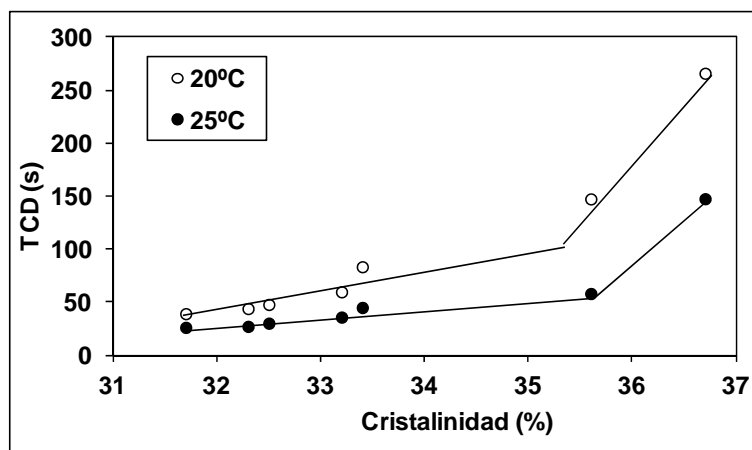


FIGURA 5: TCD a 20 y 25°C en función de la cristalinidad

También para la poliamida 6.6, los efectos de la temperatura de termofijado en la estructura fina de la fibra de poliamida 6.6 son más importantes en el intervalo superior de las temperaturas de termofijado. Con el fin de evaluar el correspondiente incremento, se debe señalar que, de hecho, para los sustratos descrudados y hasta una temperatura de termofijado de 190°C, se observa un aumento del TCD de 9 s/% de cristalinidad, mientras que cuando el termofijado se

lleva a cabo entre 190 y 200 ° C se produce un aumento de 80 s/% de cristalinidad.

3.3. Poliamida 6.6

La figura 6 muestra la evolución de la TCD, a diferentes temperaturas de ensayo, para los sustratos de poliamida 6.

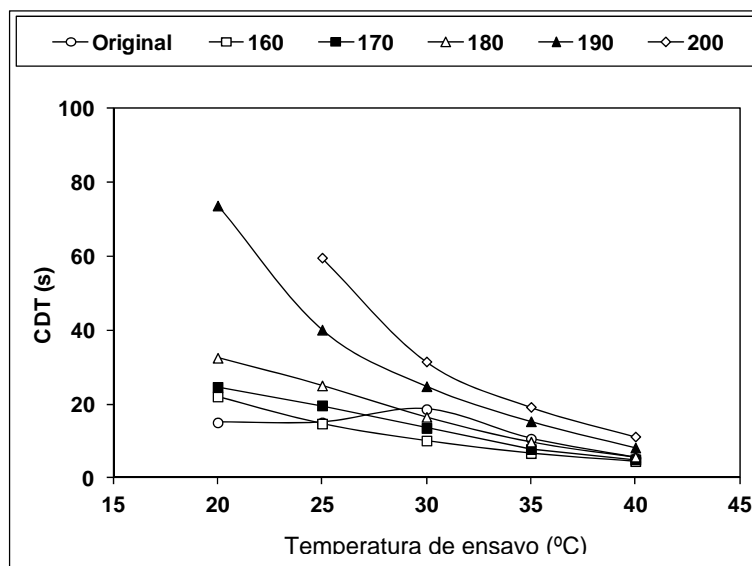


FIGURA 6: Sustratos de poliamida 6: variación del TCD de los diferentes sustratos en función de la temperatura de ensayo

Se observa que el sustrato original, no presenta el comportamiento "normal" como se explicó antes, ya que no presenta una gradación de los valores de TCD en función de la temperatura del ensayo. Además, los sustratos termofijados a 160 y 170 °C presentan valores de TCD que son más pequeños que los del sustrato original. Este comportamiento "anómalo" se explica más adelante.

En la Fig. 7 se ha representado la evolución del TCD con la cristalinidad a dos temperaturas diferentes de ensayo. Como en el caso del poliéster y de la poliamida 6.6, se presenta el mayor incremento del TCD cuando se comparan los sustratos termofijados a las temperaturas más altas.

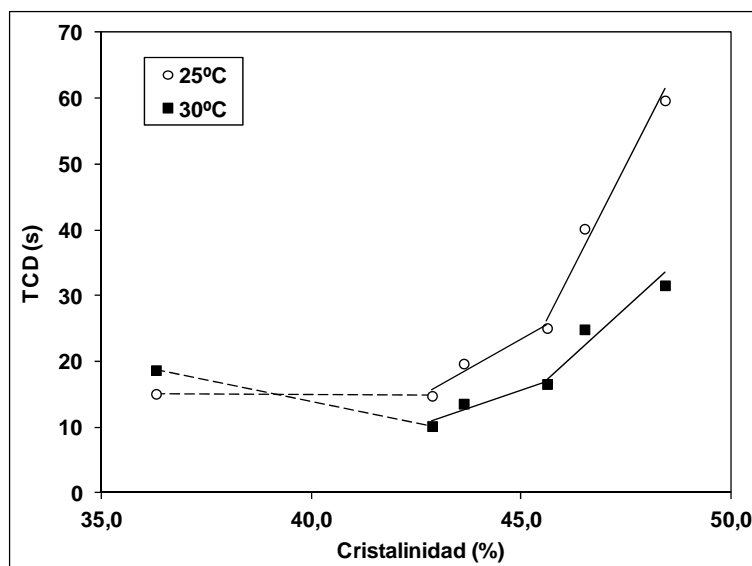


FIGURA 7: TCD a 25 y 30 °C en función de la cristalinidad

El comportamiento de los sustratos originales de poliamida 6 y 6.6, que presentan un TCD más alto que la mayoría (o todos) los sustratos termofijados, y teniendo en cuenta que

las cristalinidades de los sustratos termofijados son mayores que las correspondientes a los sustratos no termofijados, podría explicarse por una microrotura de la fibra que se produce en el tratamiento

térmico, que facilitaría la penetración de la mezcla de disolvente/no disolvente para compensar la mayor cristalinidad de los sustratos termofijados⁸⁾. Esta interpretación se apoya en la microfotografía de la superficie de las fibras de poliamida 6 no texturadas (Fig. 8.a) y texturada (Fig. 8.b)¹³⁾ que muestra algunas grietas en la superficie después del tratamiento térmico. Además, podría apoyar

esta explicación el aumento de la porosidad de los sustratos de poliamida 6.6 texturados a diferentes temperaturas¹⁰⁾ determinada mediante análisis termogravimétrico.

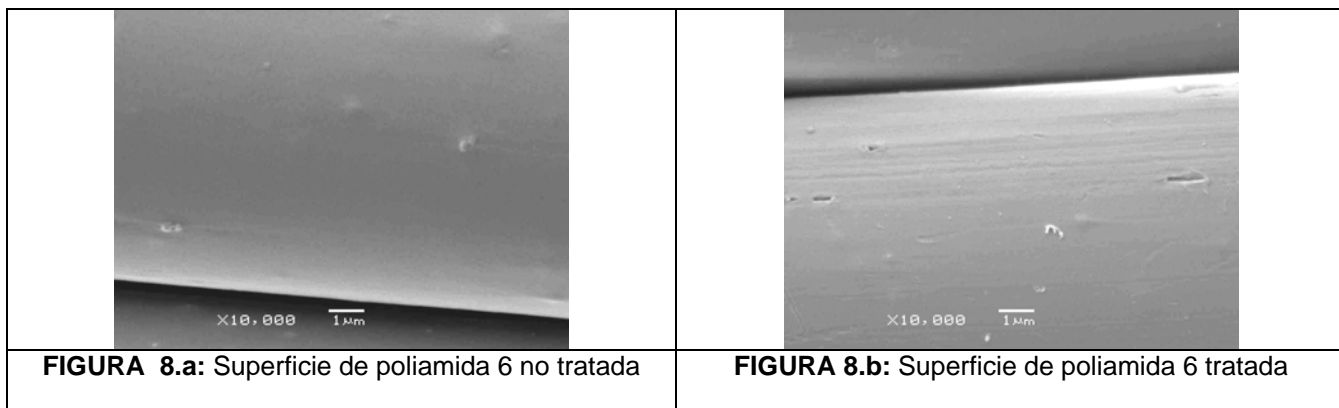


FIGURA 8.a: Superficie de poliamida 6 no tratada

FIGURA 8.b: Superficie de poliamida 6 tratada

3.4. Energía de activación aparente

En la figura 9, se puede apreciar una excelente correlación lineal entre $\ln(1/CDT)$ y T^{-1} para los sustratos de poliéster¹⁴⁾. A partir de las pendientes se ha calculado la energía de activación

aparente (E_a) del proceso de desmoronamiento de la estructura de la fibra que tiene lugar a lo largo del ensayo del TCD. Los valores de E_a para todos los sustratos se recogen en la Tabla 1.

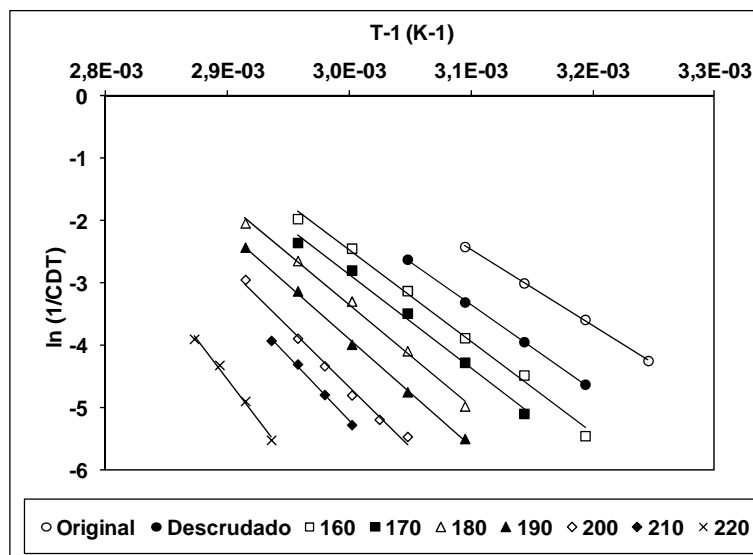


FIGURA 9: Representación Arrhenius de $\ln(1/CDT)$ frente a T^{-1} de sustratos de poliéster

TABLA 1

Energía de activación aparente de la prueba TCD de los diferentes sustratos.

	Energía de activación aparente (KJ/mol)		
	PET	PA 6.6	PA 6
Original	100,5	250,4	
Descrudado	113,5	62,3	
150°C		71,3	
160°C	122,1	70,0	59,8
170°C	124,6	82,5	61,9
180°C	135,0	83,7	66,7
190°C	143,0	82,2	81,3
200°C	159,8	97,9	85,2
210°C	171,4		
220°C	214,6		

Se observa que, en todos los casos, la energía de activación aparente (E_a) aumenta al aumentar la temperatura de termofijado. A pesar de que la mezcla (el sistema) para determinar E_a es diferente para el poliéster y para las fibras de poliamida, el hecho de que las fibras de poliéster presenten una E_a mayor que las fibras de poliamida -en una mezcla de disolvente / no disolvente con mayores propiedades disolvente que la mezcla de las poliamidas- significa que la energía necesaria para romper la cohesión interna de las macromoléculas de poliéster es mayor que la de las macromoléculas de poliamida.

Por otro lado, no hay diferencias importantes entre la E_a de la poliamida 6 y la de la poliamida 6.6, siendo los valores correspondientes a esta última menor que la correspondiente a la poliamida 6.6, también en concordancia con el uso de una capacidad más disolvente para caracterizar los sustratos de poliamida 6.6.

4. CONCLUSIONES

Bajo las particulares condiciones experimentales de este estudio, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

Para caracterizar la estructura fina de los sustratos han de ser utilizadas diferentes mezclas de disolvente/no disolvente.

El TCD aumenta con la cristalinidad para los sustratos de poliéster y también para las fibras de poliamida 6 y 6.6, si no se consideran los sustratos originales, que presentan valores de TCD más altos de lo esperado debido a la formación de grietas en la superficie de la fibra. Esto significa que el TCD es un buen ensayo físico-químico para determinar las diferencias de estructura fina para los sustratos termofijados.

La energía de activación aparente aumenta con la temperatura de termofijado, aunque este aumento es más importante para el poliéster que para los sustratos de poliamida.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los proyectos MAT 97-1186, MAT 2001-2229 y MAT 2004-04.981-CO3-02 financiados por el Ministerio Español de Educación y Ciencia, en su Programa de Materiales.

Los autores agradecen a la Sra. Carmen Escamilla y a la Sra. Concepción García su ayuda en la parte experimental. También expresan su gratitud a las empresas Tints i Aprestos Valls y Nurel, S.A. por su generosa ayuda en el termofijado de las muestras.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Gacén, The Indian Textile Journal, January, 1987, p. 118.
2. K. Schvertassek, Faserforsch Textiltech, Vol. 10, 1959, p. 387.
3. H. Grimm, Faserforsch Textiltech, Vol. 14, 1963, p. 81.
4. J. Gacén, J.M. Canal, Bull. Scient. ITF, Vol. 5, Nº 17, February 1976, p. 17.
5. J. Gacén, J. Maillo, G. Olmos and J.J. Baixauli, Bulletin Scientifique de l'Institut Textile de France. Vol. 12, No. 47, 1983, p.21.
6. J. Gacén, J. Maillo and J.A. Barón, Melliand Textilberichte. Vol. 70, No.1, January, 1989, p.12 and E5.

7. J. Gacén, J. Maillo, A. Naik and D. Cayuela, *Melliand-Textilberichte*, Vol. 72, No 5, 1991, p. 347 and E139.
8. J. Gacén, D. Cayuela and M. Tzvetkova, *AATCC-Review*, Vol. 4, No 10, 2004, p. 21.
9. J. Gacén, D. Cayuela, J. Maillo and I. Gacén, *Journal of the Textile Institute*, Vol. 93, Part 1, No 1, 2002, p.29.
10. D. Cayuela, A. Manich, J. Maillo, C. Morales and J. Gacén, *Proceedings of the XXXI Bienal de la RSEQ*, Universidad de Castilla la Mancha, 2006, p. 185.
11. S. Ribnick, H-D. Weigmann and L. Rebenfeld, *Textile Research Journal*, December 1972, p. 720.
12. D. Weigmann and A.S. Ribnick, *Textile Research Journal*, March 1984, p. 165.
13. J. Maillo, D. Cayuela, J. Gacén, O. Fernández and L. Mercado, *Tekstil*, Vol. 55, No 4, 2006, p. 189.
14. Gacén and Canal, *Bull. Scient. ITF.*, Vol. 7, No 28, 1978, p.427