
Resumen de la Tesis Doctoral(*) "Influencia e Interacción de las Variables de Termofijado en la Estructura Fina del Poli(etilentereftalato)".

F. Bernal (**)

0.1 Resumen

El objetivo fundamental de la Tesis ha sido el estudio de las variaciones estructurales de las fibras de poliéster en su termofijado. Los sujetos del estudio han sido un tejido antes y después de descrudado, y además termofijado en un rame industrial y en doce condiciones igualmente industriales. Las temperaturas estudiadas han sido de 180 y 200°C, los tiempos de 30 y 45 s y las sobrealimentaciones por trama de 1.4, 3.6, 5.8 y 7.2%. Este rango de sobrealimentaciones lleva asociado otro de tensiones, generadas durante el tratamiento térmico, que es la variable que incide sobre los cambios microestructurales.

0.2 Summary

The main object of this thesis was the study of structural variations in polyester fibres when heat set, through the determination of its fine structural parameters. The materials employed were fabric samples in grey state and scoured which were further on heat set in an industrial stenter under twelve different industrial conditions of temperature, time and overfeed. Three types of techniques were employed: Exclusion Chromatography, Density Gradient Column, Differential Scanning Calorimetry, Critical Dissolution Time, Contraction Force, Thermomechanical Analysis and Iodine Sorption.

- (*) Defendida el 11.6.1987 en el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Barcelona, obtuvo la calificación de Apto *Cum Laude*. - Su director: Prof. Joaquin Gacén Guillén.
- (**) Licenciado en Ciencias Químicas Fernando Bernal Sánchez. Laboratorio de "Polímeros Textiles", de este Instituto.

El estudio se ha abordado mediante tres tipos de técnicas:

1. Cromatografía de Exclusión, que informa sobre la distribución de pesos moleculares.
2. Técnicas que conducen a parámetros que dependen principalmente de cristalinidad y menos de la orientación.
3. Técnicas que conducen a parámetros que miden tanto las variaciones de cristalinidad como las de orientación.

La **Cromatografía de exclusión** demuestra que la distribución de pesos moleculares no se modifica a consecuencia del termofijado, ni tampoco de ninguna de sus variables (temperatura, tiempo o sobrealimentación / tensión). Ello descarta que hayan sucedido termodegradaciones y/o policondensaciones en estado sólido.

El segundo tipo de técnicas incluye la Columna de Gradiente de Densidades (grado de cristalinidad), el Tiempo Crítico de Disolución y la Calorimetría Diferencial.

El **grado de cristalinidad** estimado a partir de la densidad ha resultado ser muy sensible a la operación de descrudado - secado a 100°C, en el sentido de trama. No así en el de urdimbre, como consecuencia de su estructura original anormalmente fijada. En ambos sentidos es muy sensible a la operación de termofijado y a la temperatura de esta operación.

El **Tiempo Crítico de Disolución (TCD)** es una medida de la cohesión intermacromolecular global de la fibra. Al igual que el grado de cristalinidad es muy sensible a la operación de descrudado - secado en el sentido de trama, aunque no en el de urdimbre. También lo es a la operación de termofijado y a la temperatura del tratamiento. Estas tendencias se justifican por ser mayor la cristalinidad del sustrato descrudado, o termofijado a mayor temperatura. Los sustratos termofijados a 200°C presentan una interesante tendencia: el TCD aumenta al disminuir la sobrealimentación. Cuanto menor es la sobrealimentación, se generan más tensiones que previenen la desorientación de la estructura, y por tanto la cohesión intermacromolecular y el TCD debe ser superior.

La calorimetría diferencial detecta las **endotermas previas a la fusión (PEP)**. Estas corresponden a la fusión de los pequeños cristalitas formados a consecuencia de un tratamiento térmico. La temperatura de esta transición está aceptado que mide temperatura efectiva del tratamiento. El hilo de trama del tejido original no presenta este tipo de endoterma, y la del descrudado lo hace a 130°C. De este PEP, debe ser más responsable el secado a 100°C que el descrudado en sí mismo. La importante diferencia entre la temperatura nominal y efectiva se atribuye a la naturaleza hidrotérmica del tratamiento. El hilo de urdimbre presenta antes y después del descrudado un PEP a 139°C (>130°C). Ello justifica la estructura anormalmente fijada de la urdimbre original y su inercia

al descrudado - secado. El termofijado hace desaparecer los PEP de los sustratos descrudados, y en su lugar aparecen otros nuevos a una temperatura que depende principalmente de la temperatura de termofijado. Precisamente el PEP se caracteriza por su elevada sensibilidad a esta variable. Se aprecia, además, una leve aunque sistemática tendencia del PEP, a disminuir cuando aumenta la tensión. Ello se justifica por la menor perfección de los cristalitos formados bajo tensión.

Fuerzas de Contracción, Análisis Termomecánico y Sorción de lodo constituyen el tercer tipo de técnicas.

Las fibras de poliéster tienden a encoger por efecto del calor, ello se debe a desorientaciones de las zonas amorfas orientadas, replegamientos de cadenas y liberación de tensiones. En esta investigación se ha seguido la evolución de estos fenómenos de dos modos complementarios. Uno a longitud constante, midiendo en cada instante (a cada temperatura) la fuerza (Fuerza de Contracción) que es necesario aplicar sobre la probeta para impedir completamente su encogimiento. Otra, sin aplicar ninguna tensión sobre la probeta, midiendo su encogimiento por Análisis Termomecánico.

Las curvas **Fuerza de Contracción/Temperatura** indican que el descrudado - secado, el termofijado, la temperatura de termofijado y la sobrealimentación disminuyen la fuerza de contracción a la vez que la temperatura a la cual se empieza a desarrollar ésta, se desplaza a valores superiores. Ello mide la estabilización estructural de estos tratamientos o variables, y se justifica por los incrementos del grado de cristalinidad (excepto cuando se considera la variable sobrealimentación) y por las mencionadas desorientaciones, replegamientos y liberación de tensiones.

El **Análisis Termomecánico** mide el encogimiento y la velocidad de encogimiento en función de la temperatura, y entre otras, la temperatura de inicio del encogimiento (TIE). Puede relacionarse con la técnica anterior, y eliminando la variable común temperatura obtener el gráfico Fuerza de Contracción/ Encogimiento. El área de la superficie delimitada por esta curva y el eje de los encogimientos constituye el trabajo de contracción de la fibra. Este parámetro ofrece las mismas tendencias que la fuerza de contracción, y opuestas a las de la TIE. Las interpretaciones se basan en las mismas hipótesis.

Por su parte, la discusión de los datos del encogimiento con la temperatura, demuestran que el encogimiento de las fibras de poliéster termofijadas sucede en dos etapas, ambas de orden cero. La que tiene lugar a menores temperaturas se asocia a la desorientación de las zonas amorfas orientadas, mientras que la que lo hace a temperaturas superiores está relacionada con los replegamientos de cadena en los cristalinos.

La **sorción de lodo** es una medida del volumen libre de la fibra, disminuye

con el descrudado-secado, con el termofijado y con la temperatura de esta operación. Por el contrario aumenta con la sobrealimentación, dada la inferior orientación del sustrato más sobrealimentado.

Siete correlaciones entre estos parámetros han completado el estudio. La metodología es habitual en esta línea de trabajo y profundiza más en el conocimiento de la microestructura de la fibra de poliéster. Se han considerado siete casos, seleccionados por su mayor interés práctico o importancia teórica. Por ejemplo, uno de ellos permite localizar el origen de un defecto de tintura en la variación inesperada de la microestructura original de la fibra o de las condiciones de termofijado. Otro conduce a determinar una temperatura singular, próxima a 190°C, a la cual tiene lugar una brusca variación del tamaño de los cristalitas con la temperatura del tratamiento térmico.

De esta Tesis Doctoral han resultado **58 conclusiones**. Contiene 133 referencias bibliográficas y numerosas tablas y figuras.

INDICE

1. INTRODUCCION 1.1 EL POLIESTER DESDE LAS PRIMERAS MATERIAS AL HILO (pág.1). 1.2 ESTRUCTURA DE LAS FIBRAS QUIMICAS (pág.14). 1.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE FIBRAS DE POLIESTER.(pág. 60). 1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE POLIÉSTER. 1.41 Distribución de Pesos Moleculares (pág.70). 1.4 2 Propiedades mecánicas (pág. 92). 1.4 3 Parámetros de la estructura fina. 1.4 3 1 Endotermas previas a la Fusión (PEP) (pág.99). 1.4 3 2 Densidad y cristalinidad (pág.109). 1.4 3 3 Tiempo Crítico de Disolución (TCD) (pág.119). 1.4 3 4 Fuerzas de Contracción (pág.142). 1.4 3 5 Cinética de Encogimiento Térmico (pág.149). 1.4 3 6 Sorción de lodo (pág.160).

2. PARTE EXPERIMENTAL 2.1. DESCRIPCION DE LOS SUS-TRATOS DE POLIESTER. 2.1 1 Materia Prima (pág.172). 2.1 2 Planificación de Experiencias (pág. 172) . 2.1 3 Tratamientos (pág. 174). 2 1 4 Condiciones Reales de Termofijado (pág.175). 2.2 DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES. 2.2 1 Dinamometría. Obtención de la Curva Carga/Alargamiento (pág.179). 2.2 2 Cromatografía de Exclusión (pág.181). 2.2 3 Calorimetría Diferencial de Barrido (pág.189). 2.2 4 Columna de Gradiente de Densidades. (pág.194). 2.2.5 Tiempo Crítico de Disolución (pág.201). 2.2 6 Fuerzas de Contracción (pág.205). 2.2 7 Análisis Termomecánico (pág. 209). 2.2 8 Sorción de lodo (pág.216). 2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES. 2.3 1 Parámetros Físicos (pág.220). 2.3 2 Cromatografía de Exclusión (pág.224). 2.3 3 Endotermas Previas a la Fusión (pág.243). 2.3 4 Densidad y Cristalinidad (pág.247). 2.3 5 Tiempo Crítico de Disolución (pág.249). 2.3 6 Fuerzas de Contracción (pág.273). 2.3 7 Análisis Termomecánico

(pág.287). 2.3 8 Sorción de lodo (pág.313). 2.4 DISCUSION DE RESULTADOS. 2.4 1 Parámetros Físicos (pág.323). 2.4 2 Distribución de Pesos Moleculares (pág.328). 2.4 3 Endotermas Previas a la Fusión (pág.332). 2.4 4 Densidad y Cristalinidad (pág.339). 2.4 5 Tiempo Crítico de Disolución (pág.342). 2.4 6 Fuerzas de Contracción (pág.355). 2.4 7 Análisis Termomecánico (pág.369). 2.4 8 Sorción de lodo (pág.389). 2.4 9 **Relación entre Parámetros.** 2.4 9 1 Detección de Desviaciones de las Variables de Termofijado mediante Cuatro Parámetros Estructurales -PEP, TIE, TCD y Corción de lodo- (pág. 396). 2.4 9 2 Tiempo Crítico de Disolución y Temperatura de Inicio del Encogimiento (pág. 402). 2.4 9 3 Tiempo Crítico de Disolución y Temperatura Efectiva del Termofijado a lo Ancho del Tejido (pág. 407). 2.4 9 4 Tiempo Crítico de Disolución y Grado de Cristalinidad (pág. 412). 2.4 9 5 Energía de Activación de los Procesos de Disolución y Encogimiento Térmico (pág. 416). 2.4 9 6 Energía de Contracción (pág. 420). 2.4 9 7 Parámetros Singulares de las Curvas de Fuerza de Contracción/Temperatura y Encogimiento/Temperatura (pág. 439).

3. CONCLUSIONES (pág. 446).

4. BIBLIOGRAFIA (pág. 461).

Texto recibido en 1987. 07. 08.- Aceptado en 1987. 10. 05

EDUARDO DE PINEDA Y CIA., S.L.

ALAVA, 61, 5º

08005 BARCELONA

TELEFONO 300 30 51

AP. CORREOS 21.025 - 08080 Barcelona

maquinaria textil

Schlafhorst

- Hiladora-bobinadora Autocoro.
- Bobinadoras automáticas con anudado convencional o splicer, etc.

Jucker

- Encoladoras de diferentes tipos para fibras cortadas y filamento continuo.
- Instalaciones de cocción para las colas. Instalaciones de tintura a lá continua, etc.

Zinser

- Manuales.
- Mecheras.
- Continuas con CO-WE-MAT, para algodón, lana y mezclas.
- Accesorios.

Barmag

- Maquinaria para hilanderías de filamento.
- Continuas doble torsión para toda clase de fibras.
- Máquinas de texturizar.

S. A. MÉTIERS AUTOMATIQUES
PICAOÏL Y PAILL

- Máquinas de tejer Airtro-nic, de toberas de aire.
- Máquina de tejer pinzas PGW hasta 8 colores, y GTM de alta velocidad hasta 6 colores.
- Telares automáticos de lanzadera.



- Maquinaria para hilatura de lana cardada y semi-peinado.

BENNINGER

- Máquinas para el acabado en húmero. Instalaciones de lavado, blanqueo, teñido, mercerizado.
- Vaporizadores.
- Jiggers, foulards, etc.

H. M. G.

- Gills de cadenas con y sin regulación.
- Coilers para cardas con y sin estiraje.
- Recraqueadoras, mezcladoras, desenfibradoras.

Thies

- Instalaciones de tintura y blanqueo para toda clase de fibras, en bobinas, plegadores, etc. Instalaciones totalmente automáticas.

LOEPFE

- Aparatos de control electrónicos**
- Purgadores de hilo óptico-electrónicos.
 - Parahilos.
 - Sistema evaluación de datos de producción.
 - Sistema de medición de la longitud de hilo.

GEIDNER

- Accesorios de acero inoxidable para aparatos de tintura.



FIBER CONTROLS[®]
CORPORATION

- Instalaciones de apertura, limpieza, mezcla y alimentación directa a cardas.

BOCKEMÜHL

- Cilindros de estiraje, correas y accesorios hilatura.

SCHWAN

- Cilindros de caucho «BE-CA-FLOOR» para máquinas de encolar.

JUNGBAUER

- Instalaciones de aspiración para hilaturas de algodón, lana, tejedurías e industrias en general.

JOSEF TIMMER

- Máquina de limpiar canillas.
- Carretillas y elevadores para plegadores.
- Máquinas de aprestar, lavar, estampar y teñir ma-dejas.

RESEDA BINDER

- Rodillos de parafina.