
SENSIBILIDAD DEL ANALISIS TERMOMECANICO A LAS VARIABLES DE TERMOFIJADO DEL POLIESTER

J. Gacén(*), F. Bernal(**), D. Juárez(***)

0.1 Resumen

El estudio por Análisis Termomecánico de las fibras de poliéster termofijadas detecta una extensión a temperaturas próximas de transición vítrea, cuyo origen puede atribuirse a la movilización de las zonas amorfas. A mayores temperaturas se inicia un encogimiento cuya temperatura característica está muy relacionada con la temperatura efectiva del termofijado. Esta temperatura (TIE) constituye una buena medida de la estabilidad dimensional al calor seco, aumentando tras el descrudado, tras el termofijado, y con la intensidad de éste. Las sobrealimentaciones insuficientes (tensiones) disminuyen la estabilidad de la fibra, y en consecuencia el valor del parámetro TIE.

El proceso de encogimiento presenta dos etapas: una asociada a desorientaciones en las zonas amorfas y otra a cristalizaciones y repliegamientos de cadena.

0.2 Summary. *THERMOMECHANICAL ANALYSIS SENSITIVENESS TO THE VARIABLES OF POLYESTER HEATSETTING.*

The thermomechanical Analysis technique of heatset fibres shows extension to temperatures close to T_g (glass transition), whose origin is due to the glass transition of amorphous zones. At higher temperatures shrinkage takes place, its temperature being closely related to the effective temperature of heatsetting. This temperature (ist) is a good parameter to know the dimensional stability of dry heat and has been observed to increase after scouring, after heatsetting and according to the intensity of the latter. Insufficient overfeedings (tensions) make the fibre stability decrease and, thus, the value of IST.

The shrinkage process has two stages: one associated to disorientations in the amorphous zones and the other to chain crystallisations and foldings.

(*) Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén, Catedrático de "Polímeros Textiles" de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa. Sub-Director de este Instituto y Jefe de su Laboratorio de "Polímeros Textiles".

(**) Dr. en C. Químicas Fernando Bernal Sánchez. Laboratorio de "Polímeros Textiles".

(***) Dionisio Juarez Quero. Ingeniero Técnico Químico. Laboratorio de Polímeros (1984).

0.3 Résumé. SENSIBILITE DE L'ANALYSE THERMOMECHANIQUE AUX VARIABLES DE THERMOFIXAGE DU POLYESTER.

L'étude par analyse thermomécanique des fibres de polyester thermofixées détecte une extension à températures proches à la T_g (transition vitreuse), dont l'origine peut être attribuée à la transition vitreuse des zones amorphes. A des températures plus élevées, il s'initie un retrait dont la température caractéristique se rapporte beaucoup à la température effective du thermofixage. Cette température (TIE) est une bonne mesure de la stabilité dimensionnelle à la chaleur sèche, laquelle augmente après le débouillissage, après le thermofixage et avec l'intensité du thermofixage. Les suralimentations insuffisantes (tensions) diminuent la stabilité de la fibre, et, par conséquent, la valeur du paramètre TIE.

1. INTRODUCCION

Las fibras químicas termoplásticas encogen por efecto del calor con motivo de las reordenaciones estructurales internas que se producen. La magnitud de estas reordenaciones depende de la estructura original (cristalinidad y orientación) y ésta del proceso de fabricación de la fibra (hilatura y estirado) y de su historial térmico textil previo. ¹⁾

En las variaciones estructurales que ocasionan los tratamientos térmicos puede distinguirse una primera etapa en la que predomina la aparición de núcleos cristalinos con cadenas plegadas, las cuales, a medida que aumenta la temperatura, van sustituyendo las cadenas totalmente extendidas hasta que éstas desaparecen por completo, prevaleciendo siempre la tendencia a adoptar las disposiciones de menos energía libre por ser las más estables. ^{2),3)} Cuando la temperatura se aproxima a la de fusión, la movilidad de las macromoléculas es tan elevada que adoptan una conformación tipo ovillo estadístico, se destruyen los cristalitos plegados y desaparece la orientación. ⁴⁾

Wilson ⁵⁾ ha estudiado el encogimiento de fibras de poliéster mediante técnicas de IR concluyendo que es un proceso que transcurre en dos etapas, aunque dándole una interpretación diferente a la anterior. A la etapa inicial, rápida y asociada a desorientaciones en las zonas amorfas, le sigue una segunda etapa de cristalización en cadenas plegadas. Esta interpretación combina satisfactoriamente el modelo de elasticidad tipo caucho y el modelo de cristales de cadenas plegadas. Según el modelo estructural trifásico de Prevorsek ⁶⁾ (fase cristalina y fases amorfas inter e intrafibrilar) sucede que las microfibrillas encogen a bajas contracciones, mientras que a más altos niveles de contracción se produce el encogimiento de los segmentos interfibrilares por acercamiento de las microfibril-

las longitudinalmente adyacentes. ⁷⁾

Tras la hilatura y el estirado, los segmentos de cadena ubicados en las regiones amorfas de la fibra se encuentran orientados en la dirección de la misma, y, según el modelo ya nombrado de Prevorsek, se forman distintas regiones intermicrofibrilares. El encogimiento que se produce en un tratamiento térmico posterior, como el termofijado, requiere romper interacciones intersegmentales para que los segmentos de cadena implicados adquieran la necesaria movilidad. La magnitud de dichas interacciones, y por lo tanto la cantidad de energía precisa para contrarrestarlas, depende del tipo de conformación en que se hallan las macromoléculas afectadas. Puesto que el espectro de conformaciones posibles está acotado entre la transplanar completamente extendida y el ovillo estadístico, el aumento de la temperatura produce una movilización diferencial, en el sentido de que solo los segmentos de cadena cuya energía cohesiva es igual o inferior a un cierto valor adquieren movilidad a una temperatura determinada. ⁸⁾

Ribnick ha estudiado las cinéticas de encogimiento isoterma, a distintas temperaturas y en función de la tensión, en fibras de poliamida ⁹⁾ y de poliéster ⁴⁾ habiendo encontrado un modelo matemático sumamente completo. Este corresponde a una función exponencial dependiente del inverso de la temperatura absoluta, de la energía de activación y de la tensión: el término preexponencial también depende de la temperatura.

Posteriormente Ribnick y Weigmann ⁹⁾ estudiaron el encogimiento de fibras en medio disolvente aumentando gradualmente la temperatura, en lo que ellos han denominado encogimiento dinámico (en estado de no-equilibrio). Según este modelo, la velocidad de encogimiento es una función exponencial del inverso de la temperatura absoluta. El modelo incluye también un término de energía de activación. Estos autores interpretan el encogimiento como una consecuencia de la liberación de las tensiones introducidas durante el hilado y estirado. También destacan la influencia que tiene la velocidad del calentamiento sobre esta medida dinámica.

El antes mencionado modelo de Ribnick, relativo a la movilización diferencial de las entidades estructurales durante el calentamiento, está muy relacionado con el generalizado concepto de memoria térmica de las fibras tratadas térmicamente, y por tanto de las fibras termofijadas.

El termofijado textil es una operación de acabado cuyo objetivo es relajar las tensiones acumuladas en la fibra durante el proceso de fabricación y dotarla de la estabilidad dimensional y de forma que su uso y entretenimiento requieren. Como variables muy importantes del proceso de termofijado deben mencionarse la temperatura y duración del mismo, así como la tensión bajo la cual se aplica. La tensión será nula cuando el artículo se pueda relajar libremente por acción del calor

y tanto mayor cuanto más impedida haya estado la relajación. Las tres variables mencionadas pueden lógicamente influir sobre la estabilidad dimensional de la fibra componente del artículo termofijado. Es bien conocido que dentro del campo experimental habitual, como mayores temperaturas, tiempos o sobrealimentaciones conducen a fibras más estabilizadas, cuando las otras dos variables se han mantenido constantes.

Sin embargo, los trabajos realizados adolecen en algunos casos de una importante desviación de los tiempos estudiados frente a los aplicados en la industria por ser bastante más cortos. En otros estudios se echa de menos una sistematización que dificulta el conocimiento de la influencia de la interacción de las variables mencionadas en las propiedades del artículo termofijado.

Por esta razón se ha estimado interesante proceder al estudio sistemático del proceso de termofijado en condiciones industriales variando la temperatura, tiempo y sobrealimentación de forma que sea posible estudiar sus efectos individuales así como su interacción. En este primer trabajo se procede a estudiar los análisis termomecánicos sobre fibras termofijadas. Dichos análisis permitirán detectar las tensiones residuales tras el termofijado y, procediendo por comparación, será posible conocer la efectividad del termofijado según el criterio de máxima estabilidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima

Como materia prima se ha empleado un tejido preparado con hilo de filamentos de poliéster, en el que el título de la urdimbre era de 9'5 y el de la trama 17'1 tex. La densidad del tejido era de 45'6 hilos/cm por urdimbre y de 28'0 pasadas/cm por trama. La masa laminar era de 94'2 g/m².

2.2 Tratamientos

2.21 Descrudado

El tejido anteriormente descrito se sometió a un descrudado a 40^o C durante 30 minutos en un baño que contenía 2 g/l de Sandopan BE (Sandoz) y 2 g/l de fosfato trisódico.

Al descrudado le siguió un secado a 100 °C, resultando un encogimiento global del 3'6%.

2.22 Termofijado

El termofijado se realizó horizontalmente sobre tejido plano en un rame industrial de dos campos (Fontanet, S.A.), con una sobrealimentación del 0% por urdidumbre. Las condiciones de tiempo, temperatura y sobrealimentación por trama fueron las señaladas en la Tabla 1.

Solamente se han ensayado los hilos de trama por ser estos los que presentan variaciones de tensión.

TABLA 1

Sustrato n°	Temperatura de termofijado (°C)	Tiempo de termofijado (s)	Sobrealimentación por trama. (%)
1	180	45	1,4
2	180	45	3,6
3	180	45	5,8
4	180	45	7,2
5	200	30	1,4
6	200	30	3,6
7	200	30	5,8
8	200	30	7,2
9	200	45	1,4
10	200	45	3,6
11	200	45	5,8
12	200	45	7,2

2.3. Análisis termomecánico

Se ha empleado un equipo Analizador Termomecánico TMS-2 de la firma Perkin-Elmer compuesto por una unidad analizadora, unidad de control del calor, unidad de control termomecánico y computador de primera derivada. Un calorímetro diferencial DSC-2 acoplado al sistema actuaba como programador de temperaturas. Un accesorio especial para fibras permitía transmitir a la unidad analizadora los alargamientos o encogimientos que experimentaba la muestra de hilo.

La probeta para el análisis se preparó pinzando una longitud de hilo determinada (9'24 mm) y constante en todos los ensayos. La tensión del hilo en el momento del cierre fue siempre la misma, y correspondía a la producida por una pinza de 100 mg de masa que se había colgado en el extremo libre de la probeta.

Se estudió el intervalo de temperaturas entre 30 y 250°C a una velocidad de

calentamiento de 10°C/min.

De cada sustrato se hicieron tres termogramas, en los que quedaban registradas la señal de encogimiento y la señal de la primera derivada de ésta. La temperatura se determinaba por calibración.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los termogramas obtenidos contienen, previa calibración, información acerca del encogimiento (\dot{S}) (en medida porcentual) frente a la temperatura (T).

Cualitativamente el termograma tiene tres tramos:

- 1º $S = \text{cte}, \dot{S} = 0$
- 2º S disminuyendo, $\dot{S} < 0$
- 3º S aumentando, $\dot{S} > 0$, hasta rotura de la probeta.

En consecuencia, de un termograma se puede extraer la información siguiente:

- 1º La función $S = S(T)$
- 2º La función $\dot{S} = \dot{S}(T)$
- 3º La temperatura a la que se inicia la extensión
- 4º La temperatura a la que se inicia el encogimiento (TIE), ($\dot{S}=0$)
- 5º La temperatura de rotura de la probeta.

Estas tres temperaturas singulares se hallan en la Tabla 2.

Las variables encogimiento (S), velocidad de encogimiento (\dot{S}) y temperatura, fueron debidamente transformadas al objeto de obtener representaciones preferentemente lineales. A modo de ejemplo se representan en las figuras 1, 2, 3 y 4 las funciones correspondientes a los sustratos referenciados 9, 10, 11 y 12. Todas estas figuras tienen cualitativamente el mismo aspecto. (*)

Para la primera función, se ha ensayado con buen resultado para los sustratos termofijados, una expresión del tipo:

$$\ln \frac{S(\%)}{T(T-T_0)} = \text{constante} - \frac{E_a}{RT} \quad [1]$$

(*) Las figuras correspondientes a los sustratos crudo, descruado y termofijados referenciados 1 a 8 no se han incluido en este trabajo para ahorrar espacio, ya que tienen aspectos muy similares entre sí. Los lectores interesados en estos gráficos pueden solicitarlos a los autores quienes se los enviarán.

TABLA 2
Temperaturas singulares en el análisis termomecánico.

Sustrato trama	Temperatura de inicio de extensión (°C)	Temperatura de inicio de encogimiento (°C)	Temperatura de rotura (°C)
Crudo	62	78	224
Descrudado	78	112	224
1	83	139	224
2	78	146	222
3	83	155	223
4	83	165	225
5	80	144	223
6	76	159	221
7	77	162	222
8	81	173	228
9	81	150	225
10	80	157	225
11	77	160	223
12	80	172	229

El modelo de trabajo utilizado es una variante del propuesto por Ribnick para el encogimiento térmico de fibras de poliéster⁴⁾ y poliamida⁹⁾ en condiciones estáticas, esto es $T = cte$, con las particularidades siguientes:

1^a Velocidad de calentamiento $\dot{T} = \frac{T - T_0}{t} = cte$, siendo $T_0 = TIE$.

2^a La tensión que se ha aplicado a todos los sustratos ha sido siempre la misma. Además se ha aplicado la mínima tensión imprescindible para disponer de una probeta no-relajada. En cualquier caso ha de ser pequeña, por encontrarse amortiguada por una balanza de flotación.

Para comprobar la calidad de este modelo se ha representado la función $\ln(S\%/T/(T-T_0))$ frente a $1/T$ para cada uno de las tramas de los tejidos termofijados. Todas las representaciones presentan dos tramos rectos unidos por uno curvo. Para cada uno de los tramos rectos, se ha procedido al ajuste por

mínimos cuadrados.

En la Tabla 3 se encuentran los valores de E_a deducidos de los correspondientes ajustes por mínimos cuadrados. Los coeficientes de correlación lineal han sido en cada caso excelentes. La señal relativa a la velocidad de encogimiento, una vez registrada y calculado su valor numérico, se ha referido a tanto por ciento y se ha representado su logaritmo neperiano frente al inverso de su temperatura absoluta correspondiente.

En las figuras 1 a 4 se representan dichas curvas para las tramas de los tejidos termofijados referenciados 9 a 12. Puesto que los tramos inicial y final en dichas representaciones han resultado ser bastante rectos, se ha procedido al ajuste de una ecuación del tipo:

$$\ln \dot{S} (\%) = \text{constante} - \frac{E_a}{RT} \quad [2]$$

A través del ajuste de los dos tramos lineales se han deducido los valores correspondientes de E_a (Tabla 3). Los coeficientes de correlación lineal han sido excelentes en todos los casos de dicha recta par cada uno de los sustratos indicados.

TABLA 3

Energías de activación para el proceso de encogimiento térmico para los sustratos indicados, según dos modelos matemáticos

	Energías de Activación E_a (kcal mol ⁻¹)			
	Modelo [1]		Modelo [2]	
	Primer tramo	Segundo tramo	Primer tramo	Segundo tramo
Crudo	--	--	19.93	38.59
Descrudado	--	--	65.95	27.56
1	33.48	2.03	50.83	12.14
2	45.50	3.13	67.56	20.69
3	35.96	3.35	68.46	16.14
4	36.42	4.73	98.52	13.26
5	31.82	4.90	47.06	17.34
6	42.22	5.07	63.96	24.93
7	68.61	7.51	73.09	16.46
8	49.05	8.58	76.28	25.37
9	34.34	4.27	50.50	14.28
10	39.42	4.86	61.76	17.10
11	57.94	7.08	70.97	17.76
12	48.91	6.45	75.05	18.87

3.1 Temperatura de Inicio de la Extensión.

La temperatura de inicio de la extensión se sitúa en torno a los 80°C en todos los sustratos termofijados y en el descrudado (Tabla 2). Por su parte, el sustrato crudo presenta un valor sensiblemente inferior (62°C). Ello puede interpretarse como un primer signo del menor grado de estabilidad de este sustrato original frente a los que han sido acabados.

Se da la circunstancia de que la temperatura de 80°C es muy próxima a la de transición vítrea del poliéster (69-77°C), lo que permite relacionar el proceso de extensión con la transición vítrea, a cuya temperatura es conocido que las fibras químicas y los materiales poliméricos en general experimentan incrementos importantes en su movilidad, calor específico y volumen específico.

El menor valor determinado en el sustrato crudo podría explicarse por el hecho de que es menos cristalino y de que carece¹³⁾ de los pequeños cristales que se forman en la cristalización secundaria que tiene lugar durante los tratamientos térmicos aplicados, y que "reticulan" físicamente los segmentos de cadena en las regiones de menor orden. Ambas circunstancias explicarían una mayor movilidad de las regiones amorfas, que conduciría a que el fenómeno descrito se presentase a una menor temperatura.

3.2 Temperatura de Inicio de Encogimiento, TIE

El valor de este parámetro (Tabla 2) es sumamente sensible a la historia térmico-textil del sustrato ensayado. De hecho, se puede aceptar que ésta es la temperatura efectiva del termofijado (o bien del tratamiento térmico en el caso del descrudado-secado) en lo que a estabilidad dimensional al calor se refiere.

El conjunto descrudado-secado induce un aumento del 44% en la TIE, por lo que puede decirse que este tratamiento contribuye apreciablemente a la estabilidad dimensional al calor.

Comparando los valores de la TIE del sustrato descrudado con los del sustrato termofijado que ofrece el menor valor de este parámetro, se ha evaluado en un 24% la influencia mínima del tratamiento de termofijado. El menor valor hallado para la TIE corresponde al sustrato termofijado a la menor temperatura y a la menor sobrealimentación, es decir, al menos estabilizado térmicamente.

En la misma Tabla puede apreciarse que la TIE aumenta cuando la temperatura de termofijado pasa de 180° a 200°C, como puede observarse al comparar los valores de este parámetro en sustratos termofijados durante el mismo tiempo y sobrealimentados por trama en igual medida. Como fruto de esta comparación puede indicarse que un aumento de 20°C en la temperatura de

termofijado supone un incremento en la estabilidad dimensional, medida a través de la TIE, del orden del 8 al 4%, correspondiendo el mayor incremento al tejido menos sobrealimentado (más tenso).

Teniendo en cuenta el incremento del 24% que ocasiona la operación de termofijado en las condiciones menos intensas y favorables, hay que indicar que la estabilidad dimensional aportada por un aumento de 20°C en la temperatura de termofijado no es muy importante en magnitud, aunque puede serlo tecnológicamente.

Cuando se termofija a 200°C, las variaciones en el tiempo de tratamiento no parecen tener mucha influencia sobre la TIE, máxime cuando una diferencia de dos grados en este parámetro se estima como no-significativa. Únicamente se encuentran ciertas diferencias entre los sustratos termofijados a mayor tensión, de modo que el sustrato termofijado durante mayor tiempo presenta una TIE un 4% superior al tratado durante 30 segundos. Por otra parte, es razonable que la mayor sensibilidad a la variable tiempo la presenten los sustratos termofijados a mayor tensión, puesto que esta variable dificulta la estabilización dimensional. Como una mayor tensión aleja el sustrato de la condición de equilibrio, será necesario un mayor tiempo para conseguir la estabilidad deseada, o bien resultará una menor estabilización para un tiempo de tratamiento determinado.

En todo caso, los efectos del tiempo de termofijado no son importantes o lo son mucho menos que los de la temperatura, lo que coincide con la experiencia adquirida al considerar la influencia de estas variables en otros parámetros estructurales¹³⁾.

En lo que se refiere a la variable sobrealimentación (tensión) cabe indicar que, con independencia de las otras dos variables, el tejido menos sobrealimentado es el que empieza a encoger a menor temperatura. Ello quiere decir que en la práctica industrial un termofijado bajo tensión estabiliza menos la estructura de las fibras de poliéster que cuando se realiza en condiciones totalmente distendidas.

Las diferencias entre las TIE correspondientes a los tejidos termofijados a la menor y a la mayor sobrealimentación son importantes y del orden del 19, 20 y 15% para cada uno de los grupos estudiados 180°C/45s, 200°C/30s y 200°C/45s, respectivamente.

Cuando se termofija bajo tensión, la endoterma previa a la fusión (PEP) presenta su máximo a menor temperatura que cuando se termofija en condiciones de total relajación. A este respecto, es interesante señalar que el valor del PEP es considerado por la bibliografía como la temperatura efectiva del termofijado o de un tratamiento térmico suficientemente intenso¹⁰⁾.

Ello concuerda con la interpretación dada por Berndt y Bossmann^{11,12}, quienes informaron que al elevarse la tensión del material durante el fijado, disminuye la perfección de los cristalitas y con ello también su punto de fusión. Por su parte, los cristalitas formados en la cristalización secundaria son los que "reticular" físicamente los segmentos de cadena poliméricos localizados en las regiones de menor orden, estabilizando las fibras frente a variaciones dimensionales. Así pues, tanto el PEP como la TIE, determinados a través de técnicas diferentes, constituyen una medida de la temperatura efectiva de un tratamiento térmico.

Las fibras de poliéster conservan una memoria térmica asociada al tratamiento y esta memoria es la que permite diferenciar estos sustratos termofijados a temperatura y tiempo igual pero a diferente tensión. Es interesante destacar que ninguna de las técnicas usuales (DSC, densidades, TCD, ...) puede detectar claramente los problemas originados por diferencias de tensión. Sin embargo, un correcto planteamiento del análisis precisa de otras técnicas complementarias, para asegurarse de que los problemas o defectos se deben exclusivamente a la tensión.

3.3 Encogimiento térmico en condiciones dinámicas

Una vez estudiadas las dos temperaturas singulares que se pueden deducir de ester ensayo, se pasa a discutir la cinética del proceso de encogimiento. El encogimiento en función de la temperatura se ha estudiado a través de las gráficas en las figuras 1 a 4 (ver * en p. 28). Puede adelantarse como primera conclusión que el encogimiento de las fibras de poliéster termofijadas tiene lugar en dos etapas, estando cada una de ellas asociada a un tramo de las gráficas representadas en las figuras indicadas. De la expresión matemática del modelo ensayado puede deducirse que ambas etapas son de orden cero y con energías de activación bastante diferentes. La mayor energía de activación la presenta la etapa que transcurre a temperaturas más bajas; esta etapa es también la más lenta.

Dichas energías de activación (E_a) deducidas de las pendientes de ambos tramos rectos, pueden interpretarse como la barrera energética que es preciso superar o bien la cantidad de calor que hay que proporcionar a la fibra para que su estructura experimente una transición más o menos definida.

En lo que se refiere al primer tramo (temperaturas menores) este parámetro, E_a , no es sensible a las variables tecnológicas del termofijado, aunque sí puede indicarse que en todos los casos el sustrato que se sobrealimentó menos, es decir, que estuvo más tenso en el rame, presenta la menor energía de activación, sobre todo a la mayor temperatura. También puede decirse que en términos generales al mantener constantes la tensión y el tiempo, la energía de activación resulta ser también superior cuando se termofijó a la mayor temperatura.

Con mayor claridad, ocurre aproximadamente lo mismo con las energías de activación deducidas del segundo tramo (temperaturas mayores); ya que la energía de activación aumenta al hacerlo la sobrealimentación (menos tensión) y/o la temperatura del tratamiento, permaneciendo constantes en ambos casos las otras dos variables.

La operación de estirado-estabilizado en caliente, propia del proceso de fabricación de la fibra de poliéster, da lugar a una estructura más orientada por desplegamientos de cadenas en los cristalitos y desenrollamientos de las cadenas en los ovillos integrantes de los dominios amorfos. Sin embargo, al reducirse la temperatura, algunos segmentos de cadena quedan inmóviles en posiciones forzadas, dando lugar a lo que se conoce como tensiones internas.

Estas tensiones tienden a liberarse en el termofijado. De acuerdo con la interpretación de Ribnick³⁾, en cada estado, determinado por la temperatura y la tensión, se liberarán las tensiones internas correspondientes a una energía cohesiva intermolecular igual o inferior a un cierto valor. El resto de estas tensiones internas permanece en la fibra después del termofijado, siendo posible detectarlas y estudiarlas mediante el Análisis Termomecánico.

Según la hipótesis, la fibra que fue termofijada a la menor temperatura y/o mayor tensión (sobrealimentación menor) conservará más tensiones internas y por tanto iniciará su encogimiento (liberación de tensiones internas) a menor temperatura y requerirá vencer una menor barrera energética (energía de activación).

Ya se ha indicado que el encogimiento de las fibras de poliéster es la manifestación macroscópica de lo que puede suceder a nivel microscópico por efecto de la temperatura: desorientaciones de las zonas amorfas orientadas y replegamientos de los segmentos de cadena ubicados en los cristalitos. A bajas temperaturas pero por encima de la Tg del poliéster, parece razonable que el primer aspecto sea el predominante, puesto que está mucho más consolidada la estructura de un cristal que la de una región amorfa. Por ello podría asignarse el primer tramo a dichas desorientaciones y el segundo a cristalizaciones y plegamientos de cadena.

Ello concuerda con los estudios de Wilson⁵⁾, quien mediante técnicas de IR, propuso un mecanismo de encogimiento en dos etapas: la una por desorientación de las zonas amorfas y la otra por cristalización y replegamientos de los segmentos de cadena.

3.4 Velocidad de encogimiento dinámico

En las mismas figuras 1 - 4 (ver * en p. 28) se representa también la variación

de la velocidad de encogimiento (porcentual) frente al inverso de la temperatura absoluta, pudiéndose observar que todas las gráficas presentan un tramo inicial lineal que, según el sustrato considerado, se prolonga hasta temperaturas entre 180° y 200°C. Igualmente se distingue un segundo tramo de escasa pendiente y un tercer tramo también lineal que se prolonga hasta la rotura de la probeta.

La existencia de los tramos rectos de pendiente significativa supone, dentro del campo ensayado, la validez de un modelo del tipo:

$$\frac{d S (\%)}{d t} = \text{cte} \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad [2]$$

propuesto en la bibliografía⁸⁾.

El intervalo de temperatura en el que se cumple este modelo en el primer tramo coincide con el del primer tramo del modelo discutido en el apartado anterior. Por ello también en este caso se puede interpretar que este tramo está asociado con la desorientación de las zonas amorfas. La energía de activación deducida de este modelo es mucho más sensible a los cambios de tensión que la derivada del modelo considerado en el apartado anterior. Por otra parte, este parámetro presenta una clara tendencia a aumentar uniformemente al hacerlo la variable sobrealimentación (menor tensión). La interpretación que puede darse a esta tendencia es la misma que se dió en el apartado anterior. En términos generales cabe indicar que la energía de activación así calculada no se ve afectada por las otras dos variables (temperatura o tiempo).

De todos los sustratos estudiados el que menor energía de activación presenta es el crudo. Del sustrato descrudado se puede indicar que debe ser activado con un nivel energético similar al de la muestra termofijada que fue sobrealimentada en un 5%. Sin embargo su temperatura de inicio de encogimiento es inferior. Por otra parte, sucede que la energía de activación aparente, deducida a través de la correspondiente pendiente del último tramo, evoluciona sin que se aprecie ninguna tendencia interpretable.

La información contenida en la Tabla 4 ayuda a interpretar globalmente todo lo hasta ahora discutido. Tanto a 180° y 200° como a 220°C (temperaturas del ensayo) el sustrato termofijado a la menor temperatura y/o sobrealimentación presenta el mayor encogimiento, por tratarse de una estructura estabilizada en menor medida. Por su parte, el tiempo de termofijado no parece tener influencia significativa, del mismo modo que tampoco se ha observado en el estudio mediante otras técnicas¹³⁾.

Es interesante interpretar la evolución de la velocidad de encogimiento a 180° y 200°C. Los sustratos termofijados a 180°C y prácticamente con inde-

pendencia de la sobrealimentación aplicada, presentan durante el ensayo de ATM velocidades muy semejantes a las temperaturas del ensayo de 180° y 200°C. Esto puede interpretarse como un liberación de tensiones o un desarrollo del potencial de encogimiento previo a la temperatura nominal de termofijado. Este comportamiento constituye un argumento para aceptar la TIE como una medida de la temperatura efectiva del tratamiento de termofijado. Por el contrario, en el sustrato termofijado a 200°C con mayor sobrealimentación (7'2%) la velocidad de encogimiento a 180°C es muy inferior que la correspondiente a 200°C, lo que indica que la estructura permanece más estable a 180°C. Este comportamiento no se presenta cuando la sobrealimentación es insuficiente. En este caso la velocidad a 180°C es mayor, puesto que la estructura, por ser inestable en aquel estado, está activada y en proceso de encogimiento.

TABLA 4

Valores del encogimiento S(%) y de la velocidad de encogimiento \dot{S} (%s⁻¹) a temperaturas seleccionadas

SUSTRATO TRAMA N°	180°C		200°C		220°C	
	S	$\dot{S} \times 10^2$	S	$\dot{S} \times 10^2$	S	$\dot{S} \times 10^2$
1	2.95	1.79	5.07	1.77	8.67	4.95
2	2.07	1.51	4.01	1.65	7.79	5.28
3	1.45	1.33	3.26	1.57	6.88	5.18
4	0.68	1.00	2.21	1.36	4.74	3.57
5	1.62	2.35	4.49	2.19	8.32	4.99
6	1.03	1.70	3.31	1.82	7.86	-
7	0.64	1.25	2.59	1.76	6.67	5.28
8	0.10	0.37	1.46	1.50	4.23	3.33
9	1.40	2.05	3.88	1.87	7.48	4.79
10	0.93	1.70	3.27	1.79	6.60	4.02
11	0.75	1.25	2.65	1.62	6.62	7.41
12	0.16	0.47	1.64	1.39	4.34	3.13

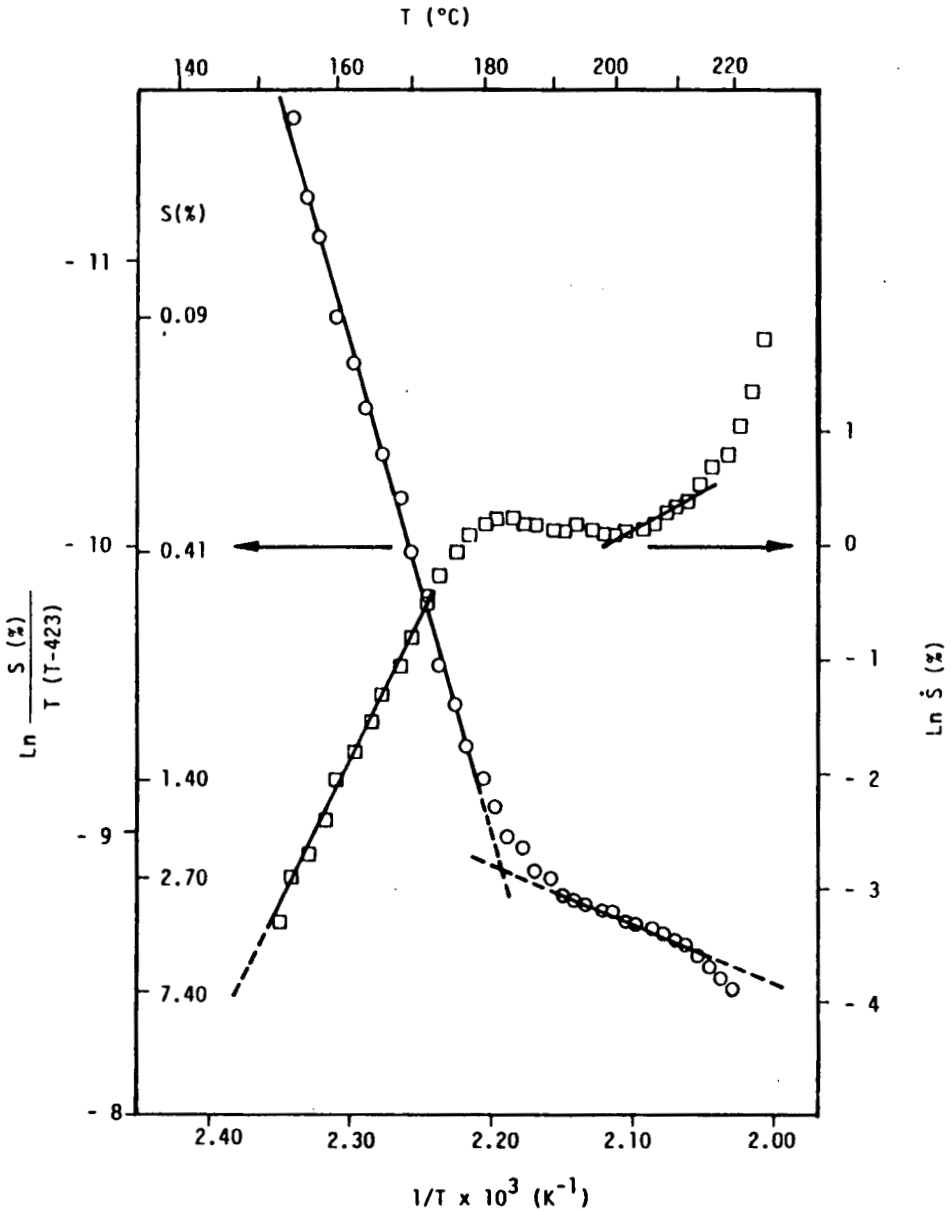


Fig. 1.- Variación del encogimiento, S (%), (O), y de la velocidad de encogimiento \dot{S} ($\% \text{ min}^{-1}$), (\square), con la temperatura del ensayo termomecánico.

Sustrato 9-trama (200°C, 45s, 1.4%)

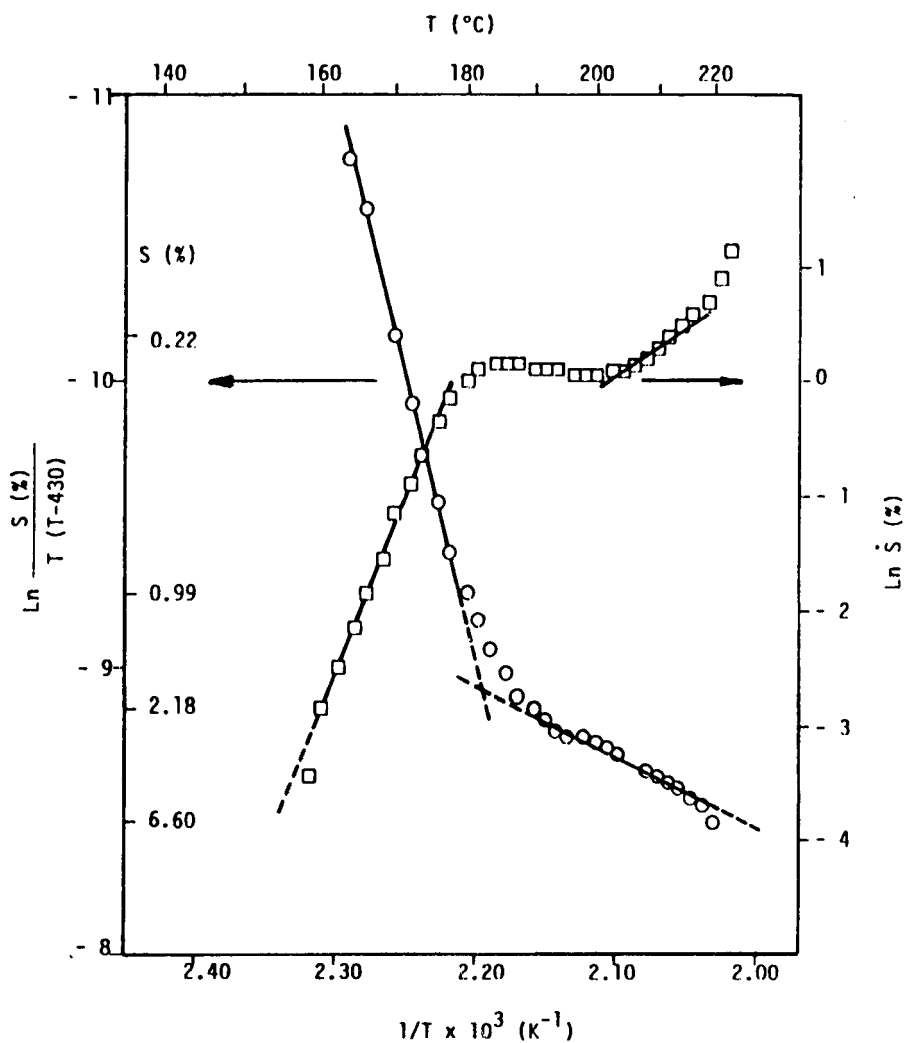


Fig. 2.- Variación del encogimiento, S (%), (O), y de la velocidad de encogimiento \dot{S} (% min⁻¹), (□), con la temperatura del ensayo termomecánico.

Sustrato 10-trama (200°C, 45s, 3.6%)

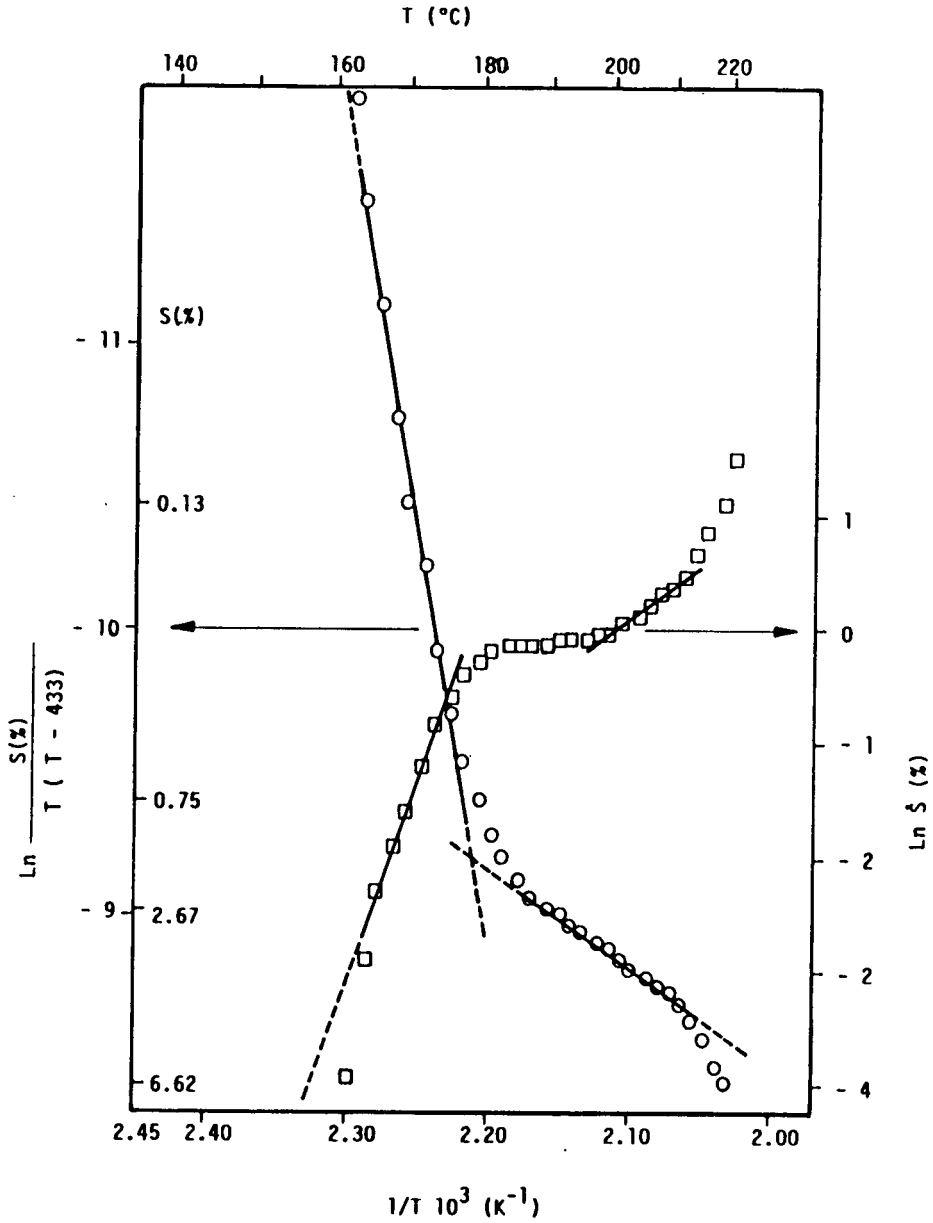


Fig. 3.- Variación del encogimiento, $S(\%)$, (O), y de la velocidad de encogimiento $\dot{S} (\% \text{ min}^{-1})$, (□), con la temperatura del ensayo termomecánico. Sustrato 11-trama (200°C, 45s, 5.8%)

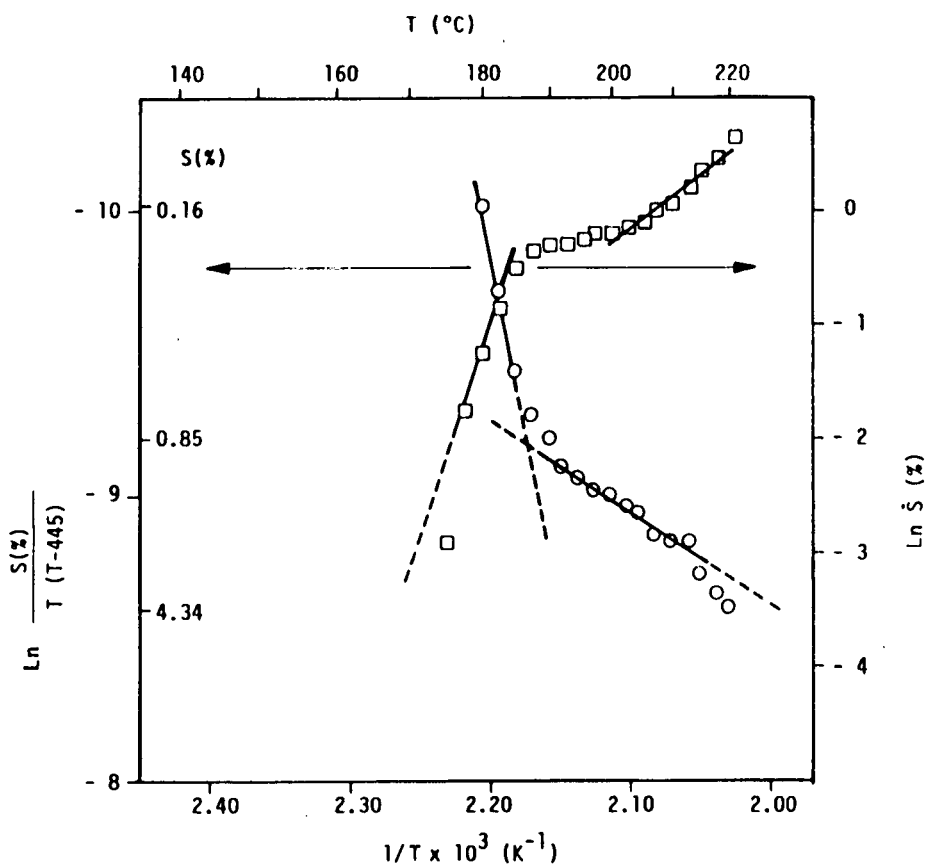


Fig. 4.- Variación del encogimiento, S (%), (O), y de la velocidad de encogimiento \dot{S} ($\% \text{ min}^{-1}$), (\square), con la temperatura del ensayo termomecánico.
 Sustrato 12-trama (200°C, 45s, 7.2%)

4. CONCLUSIONES

4.1 Cuando las fibras de poliéster se ensayan por análisis termomecánico experimentan una extensión que se inicia a una temperatura próxima a la de transición vítrea.

4.2 La temperatura a la que se inicia el encogimiento (TIE) es muy sensible a la historia térmica y termomecánica del sustrato estudiado, ya que aumenta tras los tratamientos de descudado-secado y termofijado.

4.3 En los sustratos objeto del actual estudio, el tiempo no parece influir sobre este parámetro (TIE). Sin embargo, un aumento de 20°C en la temperatura de termofijado supone un incremento del orden del 8 al 4% en el valor de este parámetro, según sea la sobrealimentación considerada.

4.4 El valor de la TIE es muy sensible a las variaciones que se producen en la tensión de los artículos termofijados, de modo que el menos sobrealimentado inicia su encogimiento a menor temperatura.

4.5 El parámetro TIE puede considerarse como una medida de la temperatura efectiva de termofijado a efectos de estabilidad dimensional a la acción del calor seco.

4.6 El proceso de encogimiento de las fibras de poliéster termofijadas tiene lugar en dos etapas que corresponden de orden cero.

4.7 De las cinéticas de encogimiento se deduce una energía de activación que puede ser interpretada como la barrera energética que debe vencer la fibra para iniciar reordenamientos en su microestructura, los cuales se manifiestan macroscópicamente en un encogimiento del sustrato.

4.8 La energía de activación presenta una cierta relación con la sobrealimentación, correspondiendo el menor valor al sustrato menos estabilizado (menor temperatura y/o sobrealimentación).

4.9 El sustrato termofijado a la menor temperatura y/o sobrealimentación es el que presenta el mayor grado de encogimiento.

4.10 El tejido termofijado a 200°C con la máxima sobrealimentación presenta una buena estabilidad dimensional a 180°C, como lo demuestra su bajo encogimiento (0'16 %) y la también baja velocidad instantánea ($4'7 \cdot 10^{-3} \% \text{ s}^{-1}$).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a:

- La Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica por la subvención concedida al Proyecto de Investigación del que forma parte este estudio y que permitió la adquisición del Analizador Termomecánico empleado en la parte experimental.
- La Seda de Barcelona, S.A. por la aportación desinteresada del tejido de poliéster utilizado y su termofijación.
- A la Dra. Montserrat Pepió por sus valiosos comentarios, tanto en la planificación de experiencias como durante el proceso de cálculo.
- A la Sra. Monserrat García por su importante colaboración en el trabajo experimental.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Prevorsek, D. y Tobolski, A.V.; Determination of non Flow Shrinkage in Oriented Fibers, *Textile Res. J.* **33**, 795-802 (1965).
- (2) Dismore, P. F. and Statton, W.O.; Chain Felding in Oriented Nylon 66 Fibers, *J. Polymer Sci. C*, **13**, 133-148 (1966).
- (3) Dumbleton, J.H.; Chain Folding in Oriented Polyethylenetereph talate, *J. Polymer Sci. A 2*, **1**, 667-674 (1969).
- (4) Ribnick, A.; Thermal Shrinkage of an Oriented Polyester Yarn as a Function of time, temperature and stress, *Textile Res. J.*, **39**, 742-748 (1969).
- (5) Wilson, M.P.W.; *Polymer*, **15**, 49 (1974).
- (6) Prevorsek, D.C.; *Polym. Sci. Symposium*, n.32, 343-375 (1971).
- (7) Prevorsek, D.C., Tirpak, G.A., Harget, P.J. y Reinschuessel, A.C.; *J. Macromol. Sci.*, 1974, **139**, 733.
- (8) Ribnick, A.S. y Weigmann, H.D.; Interaction of Non aquonts solvents with Textile Fibers. Part III, The Dynamic Shrinkage of Polyester yarns in Organic Solvents. *Textile REs. J.*, **43**, No. 6, 316-325 (1973)

- (9) Ribnick, A. Thermal Shrinkage of Oriented dNylon 66 Yarns as a Function of Time, Temperature and Stress. *Textile Res. J.*, **39**, 428-434 (1969).
- (10) Weigmann, H.D., Scott, M.G. y Ribnick, A.S.; Interactions of Non aqueous solvents with textile fibers. Part. IX. Thermal Stabilities of Solvent Induced Modifications in Polyester. *Textile Res. J.*, **47**, 761-771, (1977).
- (11) Berndt, H.J., Bossmann, A.; *Polymer*, **17** (1976), 241-245.
- (12) Berndt, H.J., Bossmann, A.; *Melliand Textilberichte*, **60**, 12, (1979), 1050.
- (13) Gacén, J. et al: Resultados no publicados.

Trabajo recibido: 88.10.20 - Aceptado: 89.03.01.

SANDOZ S.A.E.

Colorantes

Pigmentos

Productos químicos



Vista aérea de la fábrica y almacén general en: Poligon Industrial Pratenc El Prat de Llobregat

BARCELONA

Gran Via de les Corts Catalanes, 764
Apdo. 708 - Tel. (93) 245 17 00
Télex 50937 y 54641
Telefax (93) 245 21 27
08013 BARCELONA

GUIPUZCOA

Industrialdea Olartzun, Pabellón 8
«CROMA» Tels. (943) 35 49 17
y 35 50 94 - Télex 36535
Telefax (943) 355094
20180 OYARZUN (Guipúzcoa)

MADRID

Ayala, 70 - Apdo. 53040
Tel. (91) 401 80 50
28001 MADRID

LA CORUÑA

Durán Loriga, 9, 4.ºF
Tel. (981) 22 67 58
15003 LA CORUÑA

VALENCIA

Cirilo Amorós, 51
Tel. (96) 352 77 10 - Télex 62355
46004 VALENCIA