

Influencia de los tratamientos térmicos en los artículos de poliéster sobre el tiempo crítico de disolución. Aplicación a diversos problemas de control de calidad y de procesos

J. Gacén (Dr. I. I.)

J. M. Canal Arias (Dr. I. I.)

RESUMEN

Se ha estudiado la evolución del tiempo crítico de disolución (TCD) en función de la temperatura de dos tipos de tratamientos térmicos con calor seco (texturación y fijado en rame), así como la influencia sobre el TCD de tratamientos de descrudado, tintura, desmontado y con disolventes orgánicos, habiéndose observado que los tratamientos con transportadores de tintura, percloroetileno y dioxano, modifican mucho más el TCD, que aquellos realizados con agua en las mismas condiciones.

Se mencionan casos reales de defectos de tintura en los cuales la aplicación de la técnica del TCD resulta muy eficaz, para dirimir la responsabilidad morfológica de la fibra en la aparición del defecto.

RESUME

On a étudié l'évolution du TCD en fonction de la température pour deux types de traitements à la chaleur sèche (texturation, fixage sur rame) et l'influence sur le TCD de traitements de debouillissage, teinture, démontage ou en solvant. Il a été observé que les traitements avec véhicules, perchlorethylene et dioxane modifient beaucoup plus le TCD que ceux réalisés avec de l'eau dans les mêmes conditions.

Des exemples d'applications, relatifs à des cas réels de défauts de teinture sont exposés, pour lesquels l'application de la technique du TCD se révèle comme très efficace pour faire la part de la morphologie de la fibre dans l'apparition du défaut.

SUMMARY

The study of CDT evolution has been made according to the temperature of two types of heat drying processes (texturing, tenter setting) and the influence on the CDT of boiling off, dyeing, stripping or solvent treatments. It was observed that treatments with carriers, perchlorethylene and dioxane modify the CDT more than that realized with water under the same conditions. Examples of applications are given concerning real cases of dyeing defects for which the use of the CDT technique appears as very efficient to reveal the role of the fibre morphology in the occurrence of the defect.

INTRODUCCION

El ensayo de determinación del tiempo crítico de disolución (TCD) de las fibras de poliéster propuesto por Grimm (1), ha sido bien acogido como método capaz de detectar diferencias en la estructura de las fibras de poliéster. En un estudio reciente, Galil (2) ha procedido al estudio de algunas de las variables que intervienen en el ensayo y ha mostrado las correlaciones existentes entre el log del TCD y la densidad y absorción de colorante. Por otra parte, los autores han estudiado con detalle la evolución del TCD en función de las variables del ensayo: Temperatura y concentración de fenol (3).

La relativa abundancia de problemas que presenta la tintura de artículos de poliéster de la misma o diferente procedencia y el conocimiento incompleto de la influencia de las variables que intervienen en el ensayo de determinación del TCD, nos ha llevado a realizar el presente estudio que consta de los siguientes apartados: 1) Influencia de diversos tipos de tratamientos térmicos con calor seco sobre el valor del TCD. 2) Efecto de algunos tratamientos, hidrotérmicos o no, frecuentes en la industria o en los laboratorios de control, sobre el TCD. 3) Aplicación de la técnica del TCD como método de detección de diferencias morfológicas capaces de explicar en su caso los defectos en artículos teñidos no atribuibles a una tintura mal conducida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Como materia prima se empleó:

— Hilo de poliéster de filamento continuo 1/150/32 texturado a diferentes temperaturas; muestras 1-1 a 1-7.

— Hilo de poliéster de fibra cortada a longitudes de corte propias de la industria lanera, título del hilo 57 tex., título de la fibra 4,59 dtex., muestra 2.

— Hilo de poliéster de filamento continuo, 1/150/32, sin texturar, texturado y texturado y fijado, muestra 3.

— 6 hilos de filamento continuo, 1/150/32, de diferentes productoras y texturados en las mismas condiciones, muestras 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

2.2. Productos químicos

Fenol, químicamente puro, Scharlau.

Tetracloroetano, químicamente puro, Merck.

2.3. Aparatos

Termostato, presión $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Baño termostático transparente.

2.4. Tratamientos

Se describen en los apartados 3.2 y 3.3.

2.5. Técnicas experimentales

2.5.1. Determinación del TCD.

El método de determinación del TCD, así como las indicaciones para asegurar una buena reproducibilidad están descritos en un trabajo previo de los autores (4).

2.5.2. Determinación de la densidad y del grado de cristalinidad

La densidad se midió por flotación en una columna de gradiente de densidades de la firma Davenport. A partir de los valores de la densidad se calculó la fracción cristalina de la fibra haciendo uso de la fórmula de Dauber, Bunn y Braun (5).

$$\alpha = \frac{1.455 (\rho - 1.335)}{0.120 \rho}$$

en donde α es la fracción cristalina de la muestra, ρ la densidad de la fibra, 1.455 la densidad del polietilentereftalato totalmente cristalino y 1.335 la del polímero totalmente amorfo.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Influencia de los tratamientos con calor seco sobre el tiempo crítico de disolución

En la figura 1 se ha representado gráficamente el logaritmo del TCD en función de la temperatura del tratamiento térmico aplicado, sin tensión en un rame durante 45 seg. Los tratamientos se han realizado a temperaturas comprendidas entre 150 y 215°C, con escalonados de 5°C, y se ha utilizado como materia prima la muestra n.º 5 de poliéster lanero. En la figura se distinguen dos tramos lineales claramente diferenciados. El primero de ellos corresponde a la temperatura comprendida entre 150 y 190°C y el segundo al intervalo de temperaturas entre 195 y 215°C, siendo la pendiente de este tramo superior a la del primero. El cambio de pendiente se presenta a 193°C. Este fenómeno ha sido observado por Galil (2) a la temperatura de 180°C y según este autor concuerda con los datos de absorción de colorante y de absorción de yodo, los cuales presentan un mínimo entre 180 y 200°C para volver a aumentar a temperaturas superiores. La causa del aumento de pendiente puede atribuirse a una variación de las condiciones de cristalización, ya que varios autores (6) admiten que el tamaño de los cristales aumenta bruscamente a temperaturas superiores a 190°C.

La evolución del logaritmo del TCD en función de la temperatura de texturación viene indicada en la figura 2. La materia empleada corresponde a un hilo de multifilamentos texturado industrialmente a diferentes temperaturas, muestras 1-1 a 1-8. En la gráfica pueden distinguirse dos tramos lineales que se asemejan a los mencionados anteriormente y un tramo no lineal a partir de 220°C, el cual podría interpretarse, dentro de la limitación impuesta por el número de puntos experimentales disponibles, como un nuevo cambio en las condiciones de crecimiento de los cristales.

Teniendo en cuenta que los estudios de espectroscopia infrarroja han mostrado que la cohesión intermacromolecular aumenta, así como el orden lateral,

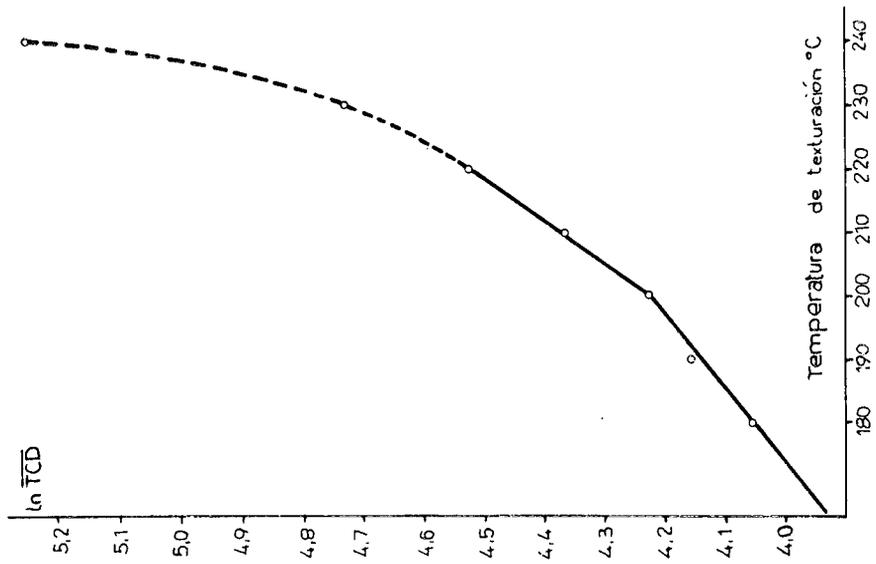


Fig.2.- Variación del ln TCD con la temperatura de texturación.

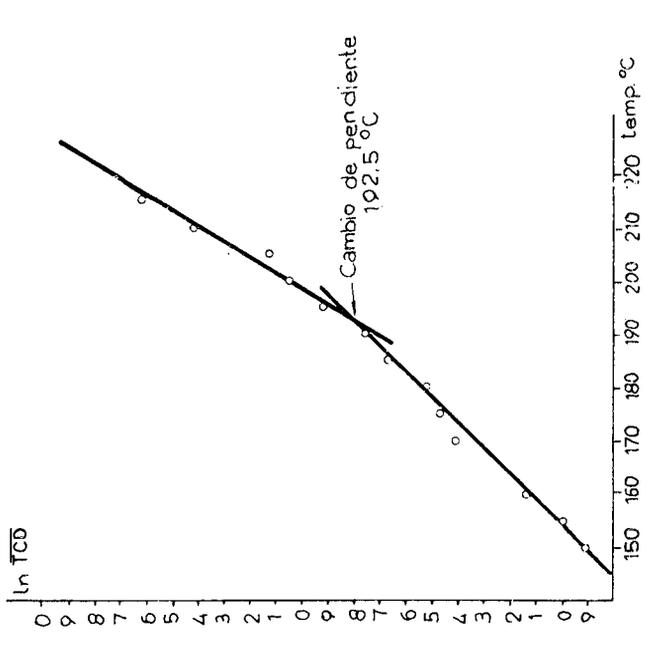


Fig.1.- Variación del ln TCD respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

mientras que el grado de orientación de la estructura disminuye, como consecuencia del efecto térmico o disolvente, en las figuras 1 y 2 se puede constatar que existe una correlación positiva muy buena con la cohesión intermacromolecular, que es la suma de todas las fuerzas de interacción topológica que actúan entre las macromoléculas.

En la tabla I se indica la variación del TCD de un hilo de filamento continuo de poliéster al someterlo al ciclo completo de texturación y fijado en la misma máquina, muestra 3, pudiéndose observar la sensibilidad de esta técnica de medida en las diferentes etapas del proceso de texturación.

TABLA I
Efecto de las distintas etapas de la texturación sobre el TCD

Muestra ref. n.º 3

Temperatura del ensayo: 60°C

Disolvente: fenol 100 %

	<i>TCD (seg.)</i>
Materia prima	14,5
Materia prima texturada	74,1
Materia prima, text. y fijada	115,4

Finalmente, la tabla II, contiene los valores del TCD de seis hilos de filamento continuo del mismo título e idéntico número de filamentos, muestras: 4, 5, 6, 7, 8 y 9, de seis productoras diferentes texturados a 220°C fijados en el segundo horno a 170°C. Del análisis de la tabla se deduce que la aplicación del mismo proceso de texturación a hilos de diferentes procedencias puede conducir a hilos de morfologías diferentes como consecuencia de las diferencias del proceso de síntesis y transformación del polímero en fibras.

TABLA II
Efecto de la procedencia del poliéster sobre el TCD

Temperatura del ensayo: 60°C

Disolvente: fenol 100 %

<i>Referencia n.º</i>	7	8	9	10	11	12
TCD (sec.)	48,8	36,8	50,8	47,7	66,4	68,2
CV %	3,4	4,9	3,7	3,2	3,6	2,5

3.2. Influencia de los tratamientos hidrotérmicos y con disolventes sobre el tiempo crítico de disolución

La muestra 2 fue sometida a tratamientos de descrudado, tintura y desmontado en las condiciones que se indican:

3.2.1. Descrudado

Carbonato sódico (g/l)	3
Sandocina NIA (g/l)	2
Temperatura (°C)	95
Tiempo (min)	20
Relación de baño	1/40

La muestra así tratada fue posteriormente lavada con agua destilada, acidulada, nuevamente lavada y finalmente secada.

3.2.2. Tintura

Se procedió al lavado previo, tintura y lavado reductor en las siguientes condiciones:

Lavado previo

Carbonato sódico (g/l)	2
Lissapol ND (g/l)	1
Relación de baño	1/40

Después de introducir la materia en el recipiente, se subió la temperatura a 60°C, se mantuvo esta temperatura durante 20 minutos y se lavó después con abundante agua destilada.

Tintura

Azul Marino Resolin FBL (%)	1
Matexil CA.OPE (Transportador) (g/l)	6,5
Relación de baño	1/40
pH (ácido acético)	5-6,5

Lavado reductor

Hidróxido sódico (cc/l)	2
Hidrosulfito sódico (g/l)	2
Ekalina FS (g/l)	2
Temperatura (°C)	50
Tiempo (min)	15
Relación de baño	1/40

3.2.3. Desmontado

Una parte de la materia teñida fue sometida a un tratamiento de desmontado del siguiente modo:

Hidróxido sódico (36°Bè) (cc/l)	2,5
Hidrosulfito sódico (g/l)	2
Dilatina PA (Transportador) (ml/l)	2,5
Tiempo (min)	30' a 100°C + 30' a 130°C

A continuación la muestra desmontada se trató durante 20 minutos a 100°C con una solución de 10 g/l de Liógeno DFT.

En la tabla III se indican los resultados de la determinación del TCD sobre las muestras descrudada, teñida y teñida desmontada.

TABLA III

Influencia de los tratamientos de descrudado, tintura y desmontado sobre el TCD

Disolvente: fenol 100 %

Temperatura del ensayo: 60°C

<i>Materia</i>	<i>TCD (seg)</i>
No tratada	5,8
Descrudada	6,5
Teñida	54,3
Teñida y desmontada	105,1

De los valores de la tabla III se deduce que el tratamiento de descrudado, propio de los artículos de mezcla poliéster-algodón, apenas modifica el TCD en las condiciones de determinación señaladas, mientras que los tratamientos de tintura y desmontado afectan notablemente a este parámetro. Por otra parte, el tratamiento térmico más severo de la muestra teñida y desmontada hace que la influencia de esta operación sea superior a la de tintura. Las diferencias de valores entre las muestras descrudada y teñida, tratadas en condiciones térmicas no muy diferentes, deben atribuirse a la presencia de un transportador en el baño de tintura. A pesar de que el descrudado no parece modificar sensiblemente el TCD, ello es debido a la temperatura de la solución de fenol empleada en la determinación de este parámetro, ya que su medida a temperaturas inferiores permite detectar grandes diferencias entre los hilos descrudado y no descrudado, como puede observarse en la figura 3.

En la tabla IV, puede observarse la acción producida sobre el TCD por un tratamiento de la muestra 2 con diferentes agentes a la temperatura indicada. Los agentes empleados se han elegido por su importancia en los tratamientos húmedos, tintura, limpieza en seco y extracción de oligómeros.

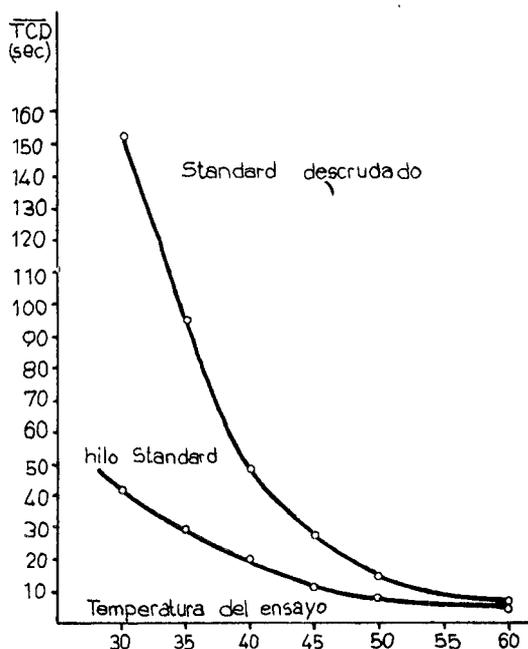


Fig. 3.- Influencia del descrudado sobre el \overline{TCD} .

TABLA IV

Influencia de los tratamientos térmicos en medio disolvente sobre el TCD

Disolvente: Fenol/Tetracloroetano 41/59

Temperatura: 45°C

<i>Agente</i>	<i>Temperatura del tratamiento</i>	<i>TCD (seg.)</i>
No tratado	—	21
Agua	100	70
Matexil CA.OPE (10 g/1) (transportador)	100	200
Dilatador BN (10 g/1) (transportador)	100	199
Percloroetileno	100	190
Dioxano	100	313
Cloruro de metileno	40	86

Como puede observarse, los transportadores, el percloroetileno, el dioxano y el cloruro de metileno modifican mucho más el TCD que el agua. Ello puede

atribuirse a que, en las condiciones del tratamiento, estos productos plastifican la fibra de poliéster más que el agua disminuyendo la temperatura de transición vítrea, por lo que el mismo tratamiento o uno más suave, produce un mayor aumento de la movilidad de los segmentos de la cadena macromolecular localizados en las regiones de menor orden, y de orden intermedio creándose las condiciones idóneas para que se presente un aumento adicional de la cristalinidad a expensas de estas regiones, lo que se traduce en una variación del TCD. Esta observación está de acuerdo con los estudios realizados por Ribnick y otros (7), quienes encontraron que tras un tratamiento a temperatura ambiente con cloruro de metileno, tetracloroetano, dimetilformamida, nitrometano, y dioxano seguido de un secado y reacondicionamiento, la fibra de poliéster experimenta un aumento de la tenacidad y del alargamiento a la rotura con respecto a la fibra no tratada, lo que parece indicar que se ha producido un aumento de la cristalinidad y de la proporción y/o desorden de las regiones amorfas, quizás a expensas de las regiones de orden intermedio o paracristalinas (8). Por otra parte, se sabe que el tratamiento a temperatura ambiente con cloruro de metileno aumenta la cristalinidad del poliéster (9).

3.2.4. *Aplicación de la técnica del TCD al control de calidad*

A lo largo de este trabajo se desprende que, como han preconizado otros autores (1,2), la medida del TCD constituye un método valioso y simple para detectar diferencias estructurales en el poliéster, materia prima, suministrado por las productoras de fibras o acaecidas durante los procesos térmicos o hidrotérmicos propios de los procesos textiles convencionales aplicados a los artículos fabricados con fibras de poliéster. Entre otros, el trabajo contiene datos del valor del TOD de hilos de multifilamentos texturados en diferentes condiciones y de hilos de fibra cortada fijados en un rame a diferentes temperaturas. También se ha indicado que variando la temperatura y/o la concentración de fenol de la mezcla fenol/tetracloroetano, es posible distinguir con claridad diferencias, difícilmente detectables cuando se trabaja a temperaturas de 60°C en adelante y/o con concentraciones de fenol del 100 % (3).

La técnica del TCD como método de control ofrece la ventaja de su rapidez, escasa cantidad de materia requerida, simplicidad y la posibilidad de poderla aplicar sobre materia teñida, al contrario de lo que en este caso sucede con la medida de la sorción de yodo. La única desventaja consiste en que no se puede aplicar como método de control de la fibra cortada a no ser que ésta se transforme en hilo.

Desde hace años son muy frecuentes las reclamaciones debidas a tinturas defectuosas de tejidos o hilos de poliéster, 100 % o de sus mezclas con lana, algodón o fibrana, siendo las más frecuentes las que se refieren a artículos de mezcla con fibras celulósicas.

Los defectos que aparecen después de un proceso de tinte bien conducido pueden atribuirse fundamentalmente a una irregularidad de la partida adquirida, mezclas de partidas en el proceso de fabricación, a tratamientos térmicos diferentes o no uniformes, y a diferencias o irregularidades de tensión durante los tratamientos térmicos. Los defectos se manifiestan principalmente en forma de barras periódicas o no, o en forma de coronas de diferente intensidad de coloración cuando se tiñe en bobina. Galil (2), observó una buena correlación lineal entre el logaritmo del TCD y el valor K/S, por lo que el TCD puede constituir un método muy valioso para dirimir la responsabilidad de la morfología de la fibra en la aparición del defecto.

La eliminación, previa a la determinación del TCD, de la lana (10) y de las fibras celulósicas (11) de sus mezclas con poliéster produce sobre el TCD las variaciones señaladas en la tabla V.

TABLA V

Influencia de los tratamientos de eliminación de lana y fibras celulósicas de sus mezclas con poliéster sobre el TCD

Disolvente: Fenol 100 %

Temperatura del ensayo: 60°C

	<i>TCD (seg)</i>
Poliéster lanero (muestra 5)	5,8
Poliéster sometido a un tratamiento de eliminación de fibras celulósicas	6,3
Poliéster sometido a un tratamiento de eliminación de lana	14,5

De los datos de esta tabla, se deduce que el tratamiento de eliminación del componente celulósico no modifica el TCD y que la eliminación del componente proteico lo modifica sensiblemente.

A continuación se citan algunos ejemplos de defectos en artículos teñidos no atribuibles a tinturas mal conducidas en los que zona normal y la zona defectuosa presentan diferencias importantes en el valor del TCD.

1. Después de proceder a la estampación de una partida de piezas de punto de poliéster 100 %, algunas piezas presentaban las mallas más abiertas y un fondo de coloración diferente del de las consideradas normales (fondo más intensamente coloreado), como consecuencia de diferencias de tensión durante el tratamiento térmico aplicado en un rame antes de realizar la operación de estampación. Los valores del TCD de los hilos de las piezas normales y defectuosas son los que se indican en la tabla VI.

TABLA VI

Disolvente: Fenol 100 %

Temperatura: 65°C

	<i>Tejido normal</i>	<i>Tej. defectuoso</i>
TCD (seg)	23,3	74,4
Coefficiente de variación (CV %)	11,9	5,6

2. En un tejido de poliéster 100 % teñido que presentaba un barrado por trama, se determinó el TCD con fenol 100% a 60°C. Los valores medios del TCD de las zonas normales y de las zonas defectuosas presentaban una

diferencia de 60 seg, la cual es sobradamente importante para atribuir el defecto a diferencias morfológicas en hilos de trama, ya que, por otra parte, el resto de parámetros que pueden dar lugar a irregularidades de tintura permanecían prácticamente constantes. Las diferencias morfológicas se traducían también en que a lo largo de la determinación del TCD el hilo defectuoso experimentaba, previamente a la rotura, una notable contracción.

3. En una tintura sobre bobina aparecían dos zonas de diferentes coloración en forma de corona. Al desenrollar la bobina para analizar las causas del defecto, se observó que existía un nudo que separaba las dos zonas. Los tiempos críticos de disolución en fenol 100 % a 65°C fueron de 399 seg (zona clara) y 204 seg (zona teñida con mayor intensidad).
4. La misma productora que proporcionó el poliéster lanero standard (muestra 5) nos entregó una muestra de hilo de poliéster de las mismas características pero de afinidad desviada pues aceptaba menos cantidad de colorante que el hilo standard. Determinados los valores del TCD de los dos hilos, se obtuvieron los valores que se indican en la tabla VII. Por otra parte se determinó la densidad de los dos poliésteres y a partir de estos valores el grado de cristalinidad correspondiente, resultando ser del 39,28 para el poliéster de afinidad normal y del 41,91 para el de afinidad desviada.

TABLA VII

Valores del TCD de hilos de afinidad normal y de afinidad desviada en mezclas de fenol-tetracloroetano

Temperatura del ensayo: 45°C

Concentración de fenol	Molar	6,126	4,104	2,511	1,837	1,286
	%	43,88	42,74	32,92	13,44	8,77
TCD (Seg)	Afinidad normal	10,2	10,3	21,0	45,3	141,4
	Afinidad desviada	10,9	11,6	24,4	64,3	255,5

El análisis de los valores de la tabla VII supone una confirmación de la versatilidad de la técnica para distinguir diferencias morfológicas entre fibras de poliéster.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

1. EL TCD está en correlación positiva muy buena con la cohesión intramolecular, que es la suma de todas las fuerzas de interacción topológica que actúan entre las macromoléculas.

2. Muestras de hilos, del mismo título y número de filamentos, de diferentes productoras texturados en idénticas condiciones presentan valores del TCD que pueden diferir mucho entre sí.
3. Como cabía esperar cada una de las etapas del proceso de texturación tienen una influencia notable en el valor del TCD, la cual se manifiesta en un incremento del valor original.
4. La evolución del logaritmo del TCD en función de la temperatura de tratamiento con calor seco parece presentar un cambio brusco de pendiente a la temperatura de 190°C, a la que la bibliografía indica que corresponde un mínimo en la curva de absorción de colorante y cambios importantes en diversos aspectos de la morfología en las entidades estructurales de la fibra.
5. Los tratamientos hidrotérmicos habituales en las operaciones de ennoblecimiento textil producen un importante aumento del TCD.
6. La modificación del TCD por los tratamientos con disolventes orgánicos depende de la naturaleza del disolvente.
7. El TCD constituye una técnica analítica idónea para el estudio de irregularidades producidas durante la tintura y acabado que tienen su origen en diferencias morfológicas de la fibra.
8. Variando la temperatura o la proporción de la mezcla disolvente - no disolvente del ensayo, o ambas a la vez, se pueden separar mucho las diferencias del TCD entre muestras objeto de comparación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. Cegarra y al Dr. Parisot (ITF), por sus valiosos comentarios, y a la Srta. María Cortada por su ayuda en el trabajo experimental.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Grimm, H., *Faserforsch: Textiltech.* **14**, 81 (1963).
- (2) Galil, F., *Textile Res. J.*: **43**, 615-623 (1973).
- (3) Gacén, J., Canal Arias, J. M.: *Bull. Sci. ITF*, **V5**, N.º 17 (1976).
- (4) Gacén, J., Canal Arias, J. M.: *Bol. Inst. Inv. Textil Tarrasa*, N.º 66 (1976).
- (5) Daüber, Bunn y Braun: *Proc. Roy. Soc. A* **226** (1954).
- (6) Dumbleton, J. H., Bell, J. P. y Murayama, T.: *J. Appl. Polymer Sci.* **12**, 2.491-2.508 (1968).
- (7) Ribnick, A. S., Weigmann, H.D. y Rebenfeld, L.: *Textile Res. J.* **42**, 720-726 (1972).
- (8) Schroth, R., Henkel, H. y *Faserforsch: Textiltech.* **19**, 258-264 (1968).
- (9) *Textile Research Institute*, citada en la referencia (7).
- (10) *Norme International ISO. Ref. N.º ISO 1833* (1973).
- (11) *Textile Institute, Identification of Textile Materials*, Manchester (1965).