

ESTUDIO MEDIANTE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE LA VARIACION DE LA CRISTALINIDAD DE UN POLIESTER POY/TEXTURADO TERMOFIJADO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIEMPOS

D. Cayuela * y J. Gacén**

0.1. Resumen

Se ha determinado, mediante calorimetría diferencial de barrido y a partir de la medida de la densidad, la cristalinidad de un poliéster POY/texturado de sustratos termofijados a distintas temperaturas y tiempos. Los resultados obtenidos por calorimetría muestran que el incremento de la cristalinidad ocasionado por el tratamiento de termofijado es debido al incremento de la cristalinidad correspondiente al pico endotérmico previo al de fusión.

Palabras clave: Poliéster termofijado, calorimetría diferencial de barrido, cristalinidad.

0.2. Summary. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) OF THE VARIATION OF THE CRYSTALLINITY OF A POY / TEXTURIZED POLYESTER HEATSET AT DIFFERENT TEMPERATURES AND TIMES

The crystallinity of a POY /texturized polyester of sustrates heatset at different temperatures and times has been determined by differential scanning calorimetry and from density measures. Results found by applying calorimetry show the increase of crystallinity caused by the heatsetting treatment be due to the increase of crystallinity corresponding to the endothermal peak previous to the fusion peak.

Key words: Heatset polyester, differential scanning calorimetry, crystallinity.

0.3. Résumé. ETUDE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE DE BALAYAGE (DSC) DE LA VARIATION DE LA CRISTALLINITE D'UN POLYESTER POY/TEXTURE THERMOFIXE A DES TEMPERATURES ET DES TEMPS DIFFERENTS

La calorimétrie différentielle de balayage a permis de déterminer, à partir de la mesure de la densité, la cristallinité d'un polyester POY/texturé de sustrats thermofixés à des températures et des temps différents. Les résultats obtenus par calorimétrie démontrent que l'augmentation de la cristallinité causée par le thermofixage est due à l'augmentation de la cristallinité qui correspond au pic endothermique antérieur au pic de fusion.

Mots clé: Polyester thermofixé, calorimétrie différentielle de balayage, cristallinité.

1. INTRODUCCION

El termofijado de las fibras termoplásticas tiene como misión estabilizar la forma y las dimensiones de los textiles. En estos tratamientos se producen cristalizaciones y postcristalizaciones que pueden ser detectadas por análisis térmico. El termofijado produce un aumento de la proporción de material cristalino y también de la perfección de los cristalitas correspondientes¹. Al aumento de la cristalinidad contribuye también la cristalización secundaria que afecta a material anteriormente no cristalino.

En el termograma de un poliéster (PET) tratado térmicamente, entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (260°C), puede presentarse una endoterma (PEP: premelting endothermic peak) que corresponde a la temperatura efectiva del tratamiento térmico correspondiente. Su posición da cuenta de la historia térmica del PET. El PEP se suele definir² como la temperatura de fusión de los pequeños cristalitas que se forman en la cristalización secundaria que se produce cuando el poliéster es sometido a un tratamiento térmico suficientemente intenso en temperatura y/o tiempo. Un aumento de la temperatura y/o tiempo causa un aumento de la temperatura a la que aparece este pico.

En varios trabajos, Gacén y col. estudiaron la variación del PEP con la temperatura, el tiempo y

* Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín. Colaboradora de Investigación de la Universidad Politécnica de Catalunya, en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

** Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad de Polímeros Textiles en la E.T.S.I.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de "Polímeros Textiles" del INTEXTER (U.P.C.).

la sobrealimentación por trama^{3,4,5}, con el proceso de texturación y posterior termofijado⁶) y con la temperatura de estabilización⁷). En todos los casos, se observó que los valores del PEP evolucionan linealmente con la temperatura nominal de termofijado con excelentes coeficientes de correlación. También se apreció en un trabajo anterior⁸) que el aumento de la cristalinidad global deducida por DSC que se produce al aumentar la temperatura de termofijado, se debe principalmente al componente cristalino generado en la cristalización secundaria.

En este trabajo un tejido de punto de hilo de poliéster POY/texturado ha sido termofijado industrialmente a distintas temperaturas y tiempos y se ha analizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC: Differential Scanning Calorimetry) para conocer la evolución de la cristalinidad global y la de las correspondientes a la endoterma principal y a la endoterma previa a la fusión.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Tejido de punto fabricado con hilo de poliéster POY, de título nominal 167/27 dtex, texturado según el proceso de fricción-torsión-estirado.

2.2. Tratamientos

2.2.1. Descrudado

El tejido inicial fue primeramente descrudado a 80°C durante 20 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 110°C.

2.2.2. Termofijado

Esta operación se realizó en una rame industrial de dos compartimentos (Fontanet, S.A.) en La Seda de Barcelona, S.A.

La Tabla 1 contiene las condiciones de temperatura y tiempo de termofijado.

TABLA 1
Condiciones de termofijado

Variables del termofijado	
Temperatura (°C)	Tiempo (s)
170	30
190	
200	
210	
190	20
	30
	40
	60

2.3. Caracterización de la estructura fina

2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido

Los ensayos se realizaron con un equipo Perkin-Elmer DSC7 en las siguientes condiciones:

Temperatura inicial: 50°C.

Temperatura final: 300°C.

Velocidad de calentamiento: 20°C/min.

Gas de purga: Nitrógeno (2 Kg/cm²).

A partir de los termogramas resultantes se han determinado:

- la temperatura de fusión del pico previo a la endoterma de fusión principal, que corresponde a la fusión de los cristallitos formados en la cristalización secundaria debida al termofijado del tejido (PEP: premelting endothermic peak),

- la entalpía de fusión y, a partir de ella, la cristalinidad atribuible a la endoterma previa a la fusión principal,

- la temperatura de fusión del poliéster (pendiente y pico),

- la entalpía de fusión y la cristalinidad correspondientes a esta endoterma,

- la cristalinidad total como la suma de estas dos cristalinidades.

Para la determinación de estas temperaturas y entalpías, el termograma general (Fig. 1) se ha dividido en dos zonas: la correspondiente al PEP (Fig. 2) y la correspondiente al pico principal (Fig. 3) haciendo uso del programa de análisis de termogramas que posee el ordenador conectado al calorímetro.

La cristalinidad se ha calculado a partir de la entalpía mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H_c} 100$$

donde: α es la cristalinidad del polímero obtenida por análisis térmico,

ΔH_c es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino (117,6 J/g)⁹,

ΔH_{exp} es la entalpía de fusión de la muestra de polímero.

2.3.2. Densidad

A partir de la densidad de las fibras medida en una columna de gradiente de densidades, se calculó la cristalinidad aplicando de la ecuación de Daubeny-Bunn, a partir de los valores de las densidades de los componentes cristalino y amorfo, 1,455 y 1,335 g/cm³, respectivamente¹⁰):

$$\alpha = \frac{1,455 (\rho - 1,335)}{0,120 \rho} \times 100$$

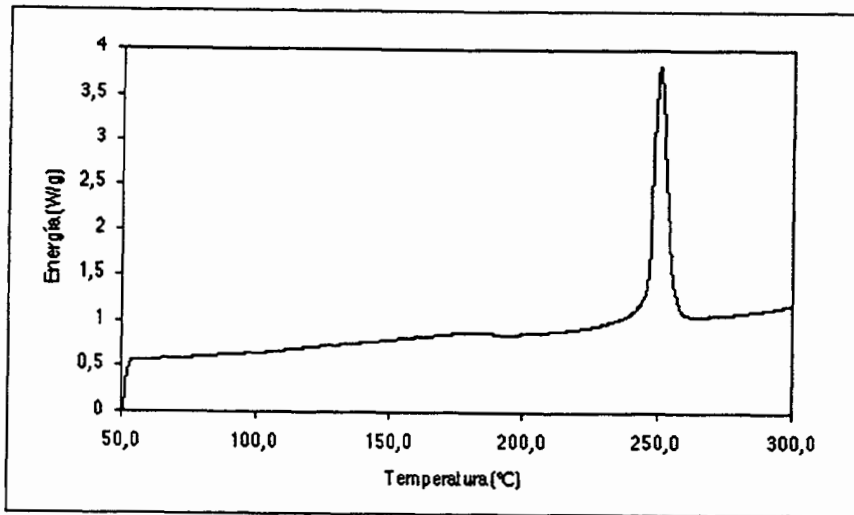


FIGURA 1: Termograma general

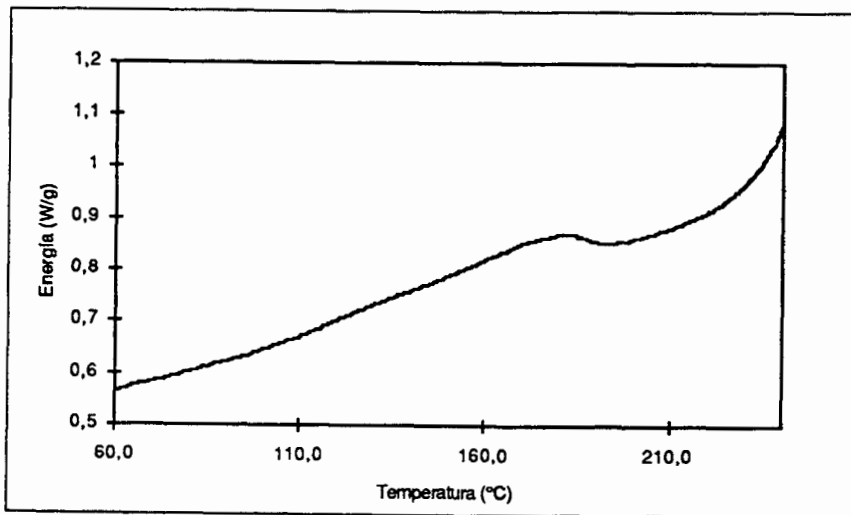


FIGURA 2: Zona PEP

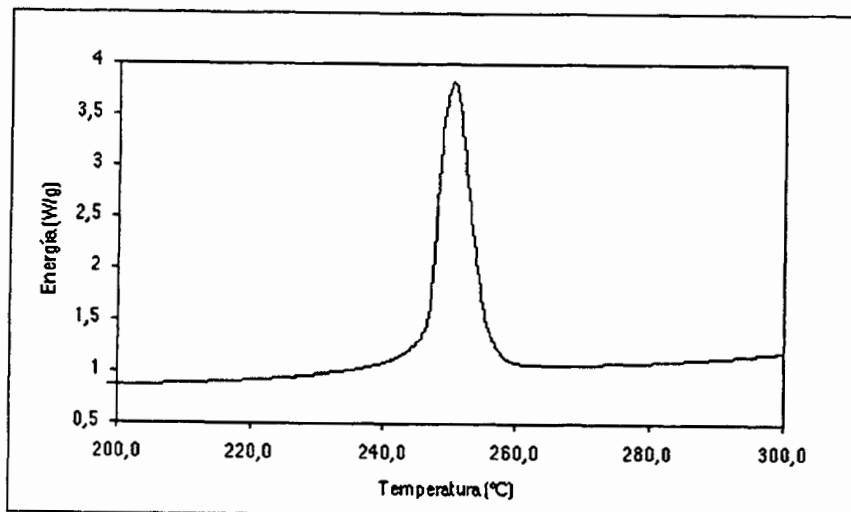


FIGURA 3: Zona pico principal

3. RESULTADOS

3.1. Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados obtenidos en el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido de los

sustratos termofijados se han recogido en la Tabla 2.

TABLA 2

Temperatura efectiva del termofijado (PEP), temperatura de fusión, entalpía y cristalinidad de los sustratos termofijados en distintas condiciones de temperatura y tiempo.

Temp (°C)	Tiempo (S)	PEP (°C)	ΔH (J/g)	Crist (%)	Tf pend (°C)	Tf pico (°C)	ΔH (J/g)	Crist. (%)	ΔH (J/g)	Crist (%)
170	30	160,0	6,7	5,7	246,8	251,5	55,9	47,6	62,6	53,3
190		180,0	8,3	7,1	246,4	250,5	55,5	47,2	63,8	54,3
200		190,2	10,7	9,1	246,5	251,6	55,5	47,2	66,2	56,3
210		204,3	13,0	11,1	246,7	250,7	55,1	46,9	68,1	58,0
190	20	174,1	7,4	6,3	246,1	250,1	55,2	46,9	62,6	53,2
	30	180,0	8,3	7,1	246,4	250,5	55,5	47,2	63,8	54,3
	40	184,2	8,2	7,0	246,7	250,6	55,5	47,2	63,7	54,2
	60	185,4	9,2	7,8	246,6	250,7	56,2	47,8	65,4	55,6
Original		156,6	4,8	4,1	245,8	249,7	54,4	46,3	59,2	50,4

En la Fig. 4 se hallan superpuestas las zonas correspondientes al PEP de los termogramas de los

sustratos termofijados a distintas temperaturas.

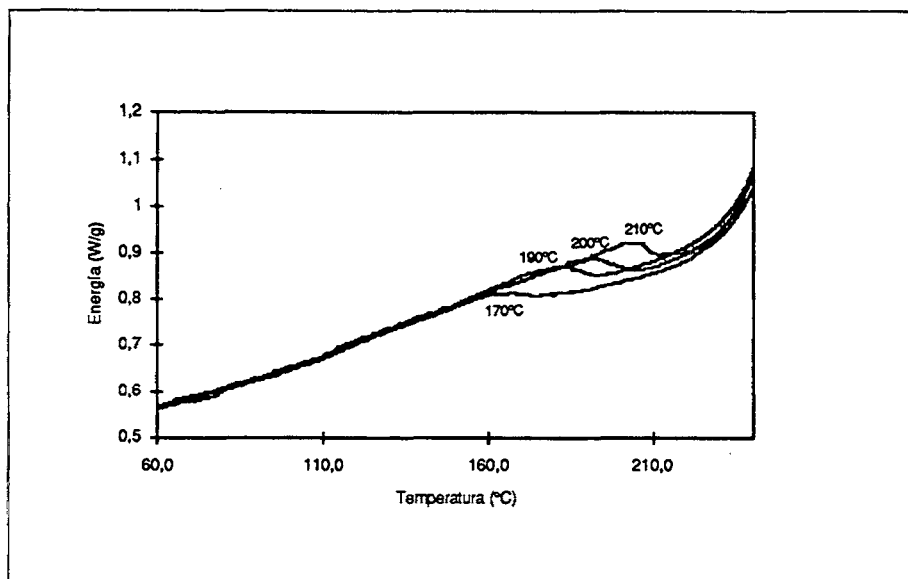


FIGURA 4: PEP de los sustratos termofijados a distintas temperaturas.

En esta gráfica se aprecia que a medida que el PEP se desplaza a temperaturas mayores, a causa del aumento de la temperatura de termofijado, la

correspondiente entalpía de fusión (y por tanto, la cristalinidad) experimenta también un incremento significativo.

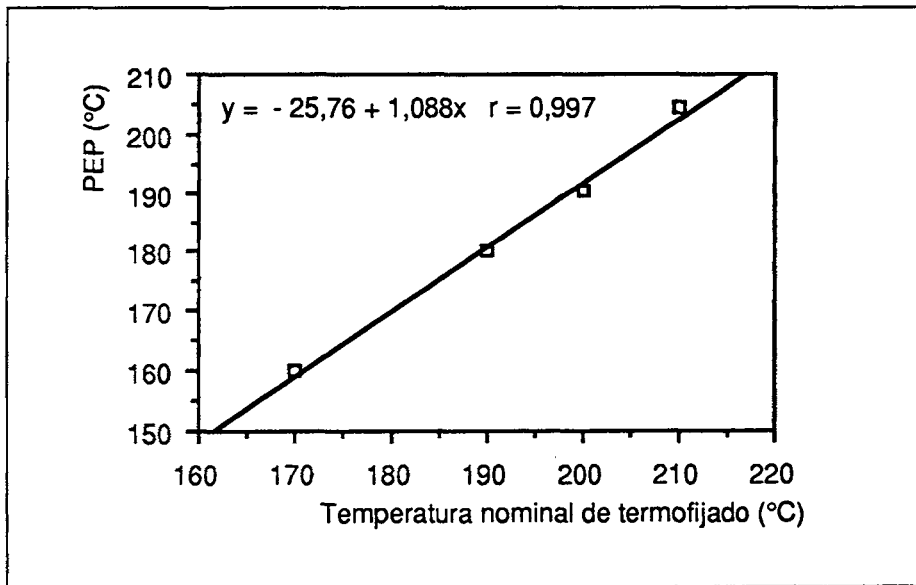


FIGURA 5. Relación entre la temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP) y la temperatura nominal de termofijado en los sustratos termofijados a diferentes tiempos.

Al representar la temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP) frente a la temperatura de termofijado se aprecia (Figura 5) que existe una excelente correlación lineal ($r=0,997$) entre la temperatura nominal y la temperatura efectiva de termofijado. Puede observarse que el valor del PEP

es inferior al de la temperatura nominal, pero tanto más próximo a ésta cuanto mayor es la temperatura nominal de termofijado. Concretando más, la diferencia es de 10°C cuando la temperatura nominal es igual a 170°C y de sólo 6°C cuando es igual a 210°C.

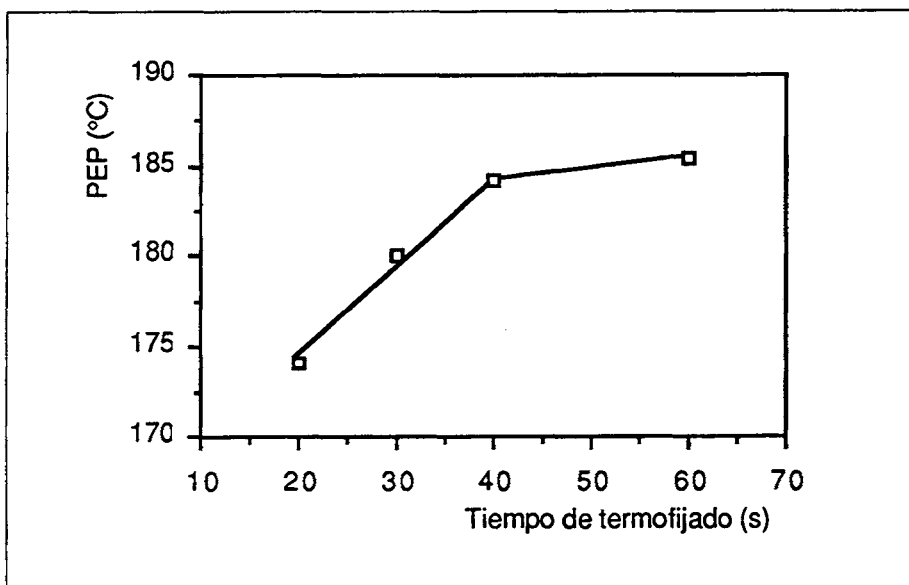


FIGURA 6: Relación entre la temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP) y el tiempo de termofijado en los sustratos termofijados a diferentes velocidades.

Al representar la temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP) frente al tiempo de termofijado (Fig. 6) se observan dos rectas de distinta pendiente, una de ellas entre 20 y 40 s y la otra entre 40 y 60 s, siendo la primera mucho más pronunciada que la segunda.

Al ser la temperatura efectiva del tratamiento térmico un parámetro objetivo de las condiciones en que ha sido termofijado un sustrato y mucho más representativa que la temperatura nominal, por incluir la interacción temperatura-tiempo, se hará mención de ella al estudiar la relación entre parámetros.

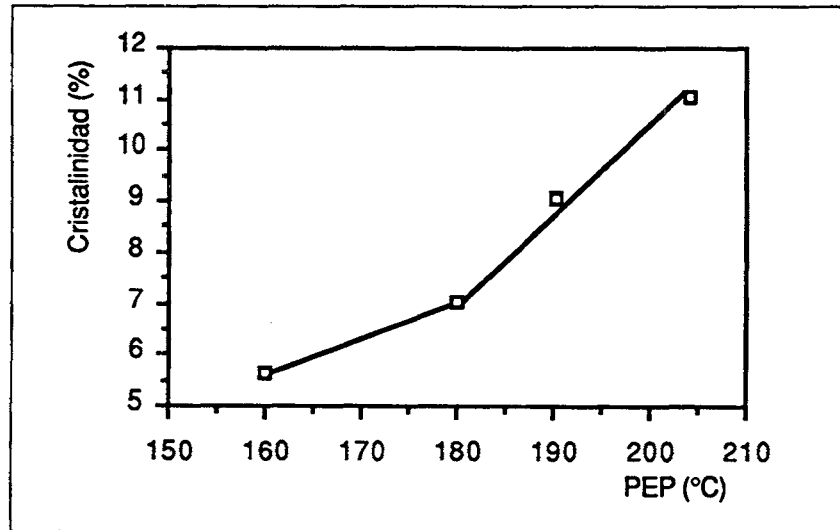


FIGURA 7: Relación entre la cristalinidad correspondiente al pico previo a la fusión (PEP) y la temperatura nominal del tratamiento térmico en los sustratos termofijados a distintas temperaturas.

En la Fig. 7 se ha representado la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión en función de la temperatura efectiva de termofijado en los sustratos termofijados a diferentes temperaturas. En ella se observa que los puntos se agrupan sobre dos líneas de diferente pendiente. El cambio de pendiente se produce cuando la

temperatura efectiva de termofijado es de 180 °C. Ello está de acuerdo con lo que señala la bibliografía¹⁾ en el sentido de que en las proximidades de esta temperatura se presenta un aumento pronunciado de la cristalinidad y de la perfección de los cristales del material termofijado.

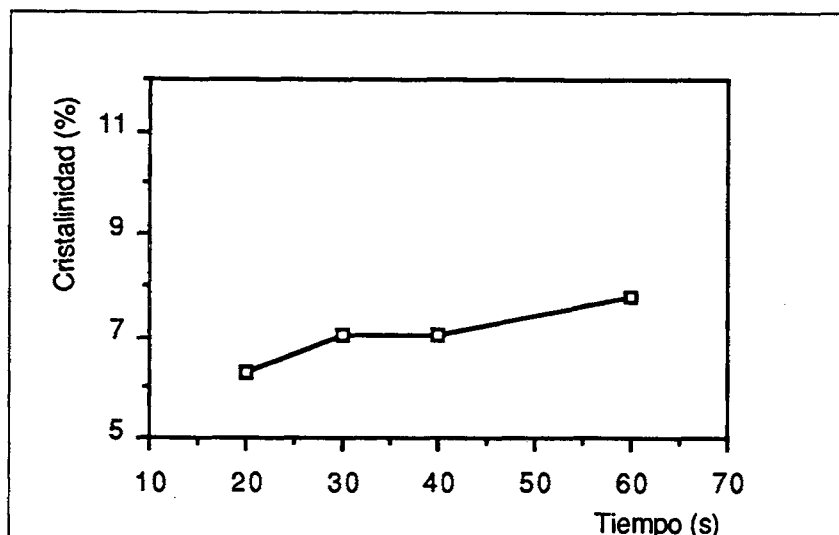


FIGURA 8: Relación entre la cristalinidad correspondiente al pico previo a la fusión (PEP) y el tiempo de termofijado en los sustratos termofijados a distintas velocidades.

En la Fig. 8 se observa una tendencia a que la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión

aumente en función del tiempo de termofijado.

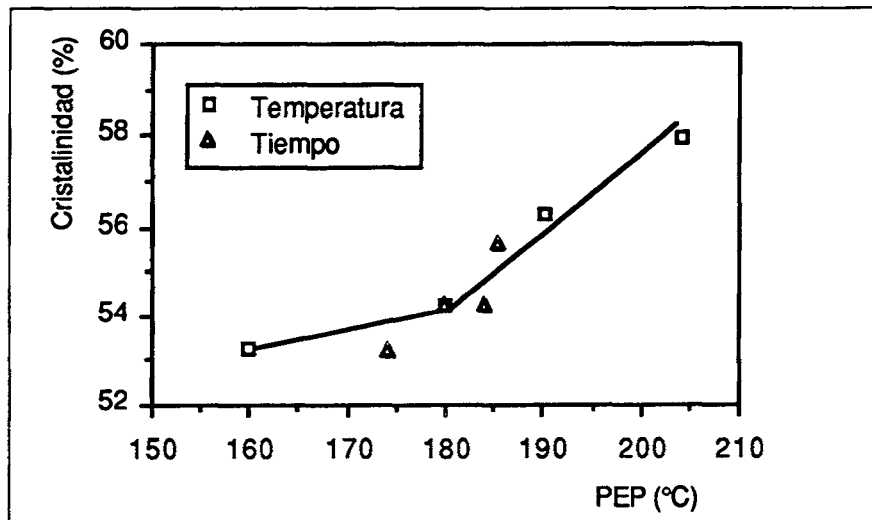


FIGURA 9: Relación entre la cristalinidad correspondiente al pico previo a la fusión (PEP) y la temperatura efectiva de termofijado de todos los sustratos.

Al representar la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión frente a la temperatura efectiva de termofijado para todos los sustratos (Fig. 9), se observa que los puntos correspondientes a los sustratos termofijados a distintos tiempos (velocidades), a excepción del

termofijado durante 40 segundos, se sitúan bastante bien en las líneas que delimitan los sustratos que han sido termofijados a distintas temperaturas. Se debe señalar que, según todos los métodos de caracterización^{11,12}, este punto debe considerarse anómalo.

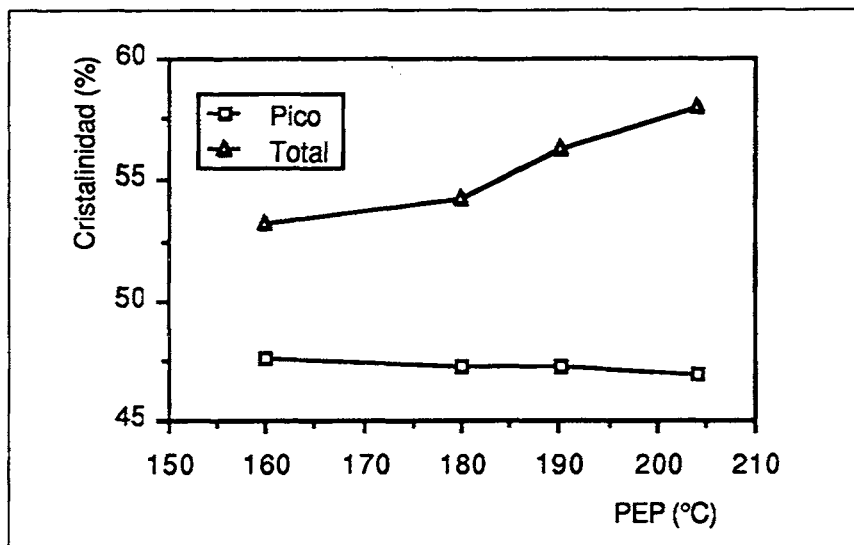


FIGURA 10: Cristalinidades del pico de fusión y total de los tejidos termofijados a distintas temperaturas frente a la temperatura efectiva del tratamiento (PEP).

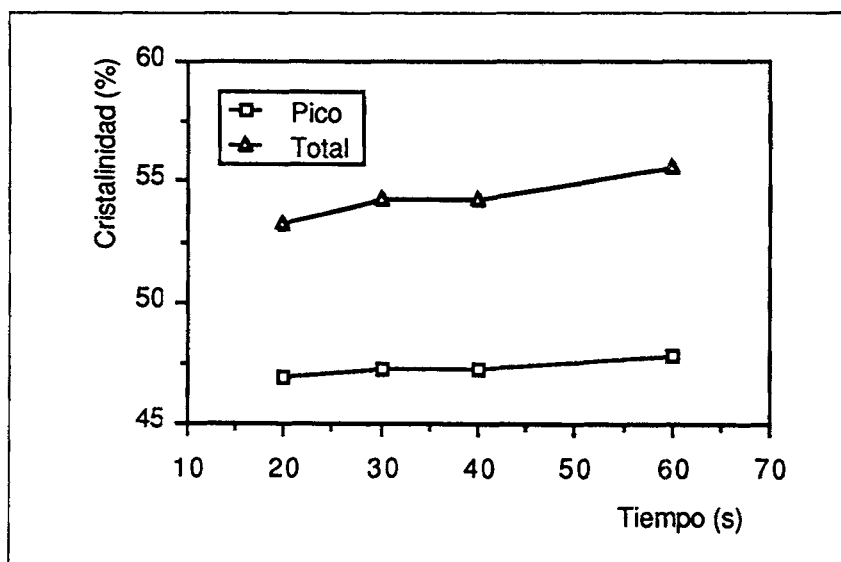


FIGURA 11: Cristalinidades del pico de fusión y total de los tejidos termofijados en distintos tiempos frente al tiempo de termofijado.

En la Fig. 10 se observa que los valores de la cristalinidad global de los sustratos en función de la temperatura efectiva se agrupan sobre dos líneas de diferente pendiente. El cambio de pendiente se produce, al igual que ocurre para la cristalinidad de la endoterma previa a la principal, cuando la temperatura efectiva de termofijado es de 180°C. Por otra parte, la cristalinidad de la endoterma de fusión principal se mantiene prácticamente constante (47,2%).

En la Fig. 11 se observa una tendencia a aumentar la cristalinidad en función del tiempo de termofijado, siendo igual la cristalinidad de los sustratos termofijados durante 30 y 40 segundos. La cristalinidad de la endoterma principal es constante.

Al representar la cristalinidad total frente a la temperatura efectiva de termofijado de todos los sustratos, se observa (Fig. 12) que los puntos correspondientes a los termofijados durante 20 y 40 segundos no se ajustan muy bien a las líneas que delimitan los sustratos que han sido termofijados a

distintas temperaturas.

De los resultados obtenidos se puede deducir que la principal causa del aumento de la cristalinidad durante este tratamiento es la formación de los cristalitos secundarios que funden a una temperatura menor a la de fusión del poliéster, conocida como PEP, según se ha podido cuantificar mediante el análisis térmico diferencial.

Por este motivo se ha querido conocer la contribución de la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión a la cristalinidad total del sustrato. La Tabla 3 contiene los valores correspondientes y en ella se observa que la contribución de la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión a la total aumenta con la temperatura de termofijado pasando del 10,6% para el sustrato termofijado a 170°C al 19,1% para el que lo ha sido a 210°C. Esta contribución también aumenta en los sustratos termofijados a distintos tiempos (excepto para el que se ha termofijado durante 40 s) pasando de 11,8 a 14,0.

TABLA 3

Contribución de la cristalinidad de la endoterma previa a la de fusión a la cristalinidad global de los sustratos termofijados.

Temperatura de termofijado °C	Tiempo de termofijado (s)	Contribución de la endoterma previa a la de fusión (%)
170	30	10,6
190		13,0
200		16,1
210		19,1
190	20	11,8
	30	13,0
	40	12,9
	60	14,0

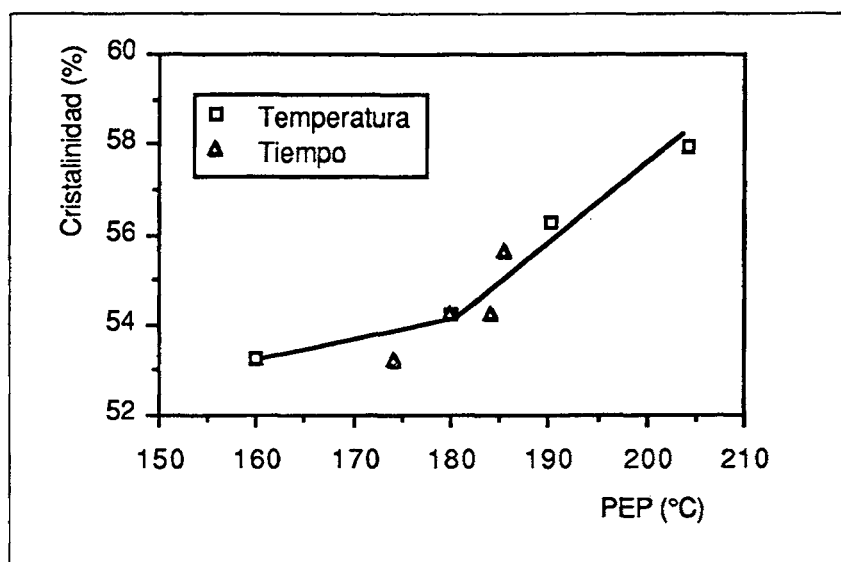


FIGURA 12: Relación entre la cristalinidad global y la temperatura efectiva de termofijado de todos los sustratos.

3.2. Densidad

Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 4.

TABLA 4

Cristalinidad calculada a partir de la densidad medida en una columna de gradiente de densidades para todos los sustratos.

Sustrato		Cristalinidad (%)
Original		49,5
Temperatura (°C)	170	51,2
	190	53,0
	200	55,1
	210	58,4
Tiempo (s)	20	52,6
	30	53,0
	40	53,6
	60	54,4

Si se representa la cristalinidad en función de la temperatura efectiva de termofijado en sustratos termofijados a diferentes temperaturas nominales y tiempos (Fig. 13), se observa que los puntos correspondientes a la variación del tiempo se agrupan muy bien sobre las dos líneas de diferente pendiente que unen los puntos de los sustratos termofijados a distintas temperaturas lo que coincide con el comentario de la Fig. 12.

Relacionando las cristalinidades obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y las calculadas a partir de la densidad obtenida mediante una columna de gradiente de densidades

(Fig. 14) se obtiene una buena relación lineal entre ambas ($r=0,968$).

Es importante advertir que la evolución de los valores de ambas cristalinidades es exactamente la misma y que la determinación de la cristalinidad mediante calorimetría diferencial de barrido para sustratos de poliéster (termofijados o no) puede ser perfectamente válida, siempre y cuando se calcule como la suma de las dos endotermas que aparecen en el termograma.

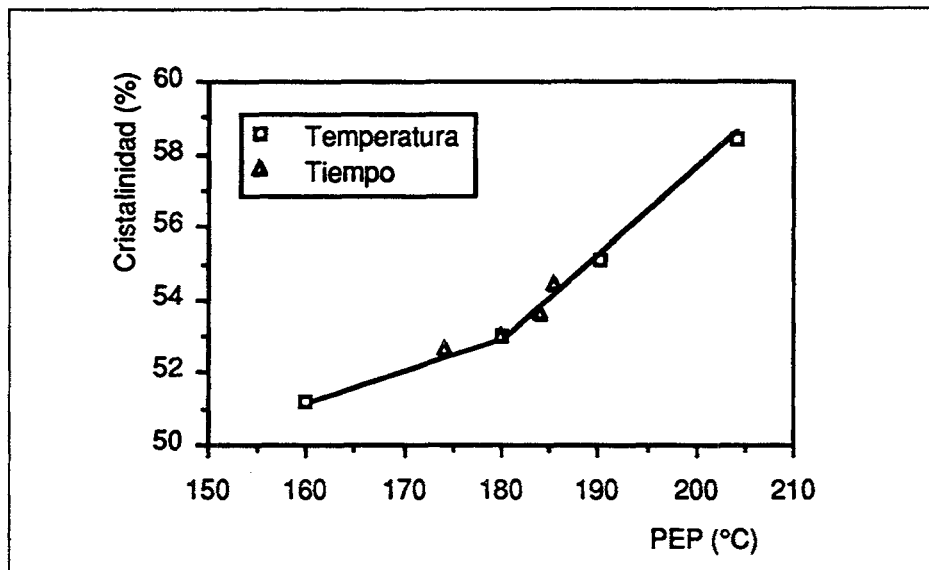


FIGURA 13: Variación de la cristalinidad con la temperatura efectiva de termofijado en los sustratos termofijados a distintas temperaturas, tiempos y tensiones.

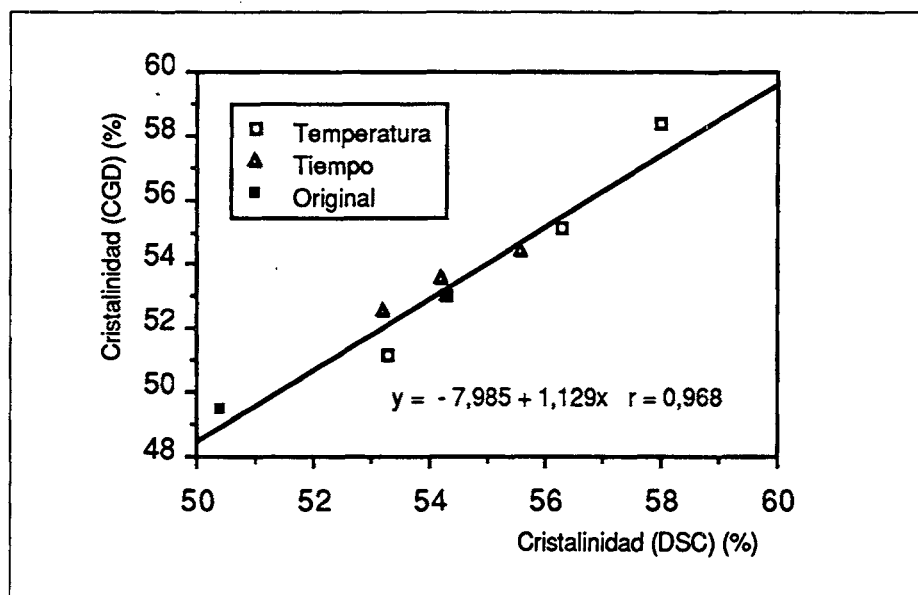


FIGURA 14: Relación entre la cristalinidad calculada a partir de la densidad (CGD) y la obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en todos los sustratos

4. CONCLUSIONES

4.1. Existe una excelente correlación lineal entre la temperatura efectiva y la nominal de termofijado, situándose aquella por debajo de ésta.

4.2. La temperatura efectiva de la operación de termofijado aumenta de forma importante con el tiempo en el intervalo 20-40 segundos y muy poco al pasar a 60 segundos.

4.3. Mediante calorimetría diferencial de barrido se ha cuantificado la contribución de la cristalinidad de los cristalitos formados durante el proceso de termofijado a la cristalinidad global de la fibra.

4.4. La cristalinidad deducida a partir de la fusión principal permanece casi constante al aumentar la temperatura y/o el tiempo de termofijado.

4.5. La cristalinidad deducida a partir del PEP aumenta con la temperatura y/o el tiempo de termofijado.

4.6. El aumento de la cristalinidad global, deducida por DSC que se produce al aumentar la temperatura y/o el tiempo de termofijado, se debe principalmente al componente cristalino generado en la cristalización secundaria.

4.7. La cristalinidad de los sustratos termofijados a distintas temperaturas y tiempos se sitúan muy bien en las rectas delimitadas por los primeros al representar la cristalinidad del PEP o la global frente a la temperatura efectiva del tratamiento térmico. En estas representaciones hay un cambio de pendiente a 180°C, confirmando lo que señala la bibliografía en el sentido de que a esta temperatura hay un aumento pronunciado de la cristalinidad y de la perfección de los cristales del material termofijado.

4.8. Se ha observado una excelente correlación lineal entre la cristalinidad global obtenida mediante calorimetría diferencial de barrido, calculada a partir de la suma de la entalpía de la endoterma de fusión y la de la previa a la de fusión, y la cristalinidad calculada a partir de la densidad determinada en una columna de gradiente de densidades.

4.9. En ninguno de los dos casos la cristalinidad hallada se puede considerar como absoluta ya que ambos métodos presuponen que la fibra de poliéster está formada por una fase totalmente amorfa y por otra totalmente cristalina, sin tener en cuenta grados intermedios de ordenación. Sin embargo, sí que sirven como medidas relativas y a efecto de comparación entre sustratos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Sra. C. García su ayuda en el trabajo experimental y a la Seda de Barcelona la aportación desinteresada de los tejidos de poliéster investigados y del equipo industrial de termofijado.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Dumbleton y Murayama, Indian Textile Journal, Junio, p. 273 (1988)
2. Gacén, J. y Bernal, F, Revista de la Industria Textil, Nº 254, Enero, p. 74 (1988).
3. Gacén, J., Bernal, F., The Indian Textile Journal, Junio, pp. 46-50 (1988)
4. Gacén, J., Bernal, F., Maillo, J., Textile Chemist and Colorists, Febrero, pp. 31-33 (1988).
5. Gacén, J., Canal, J. M., Naik, A., Bernal, F., Bull. Scient. ITF, Vol 14, Nº 53, 1^{er} trimestre (1985).
6. Gacén, J., Cayuela, D., Técnica Textil Internacional, Nº 6, pp. 66-68 (1991).
7. Gacén, J., Cayuela, D., Tintoria, Nº 5, Mayo, pp.55-60 (1992).
8. Cayuela, D. y Gacén, J. Journal of Thermal Analysis, Vol. 41, pp. 1599-1605 (1994).
9. Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure", second completely revised edition. Editorial Elsevier, (1976).
10. Daubeny, R de P. y Bunn, C. N., Proc. Roy. Soc., Londres, A226, pp. 531-542 (1954).
11. Gacén, J. y Cayuela, D., Técnica Textil Internacional, 6, 66, (1991).
12. Gacén, J. y Cayuela, D., Tintoria, 5, 55, (1992).

Trabajo recibido en: 1996.12.03.

Aceptado en: 1996.12.09.

