

# MODIFICACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL POLÍMERO EN EL TERMOFIJADO DEL POLIÉSTER A DIFERENTES TEMPERATURAS

J. Gacén\*, D. Cayuela\*\*, J. Maillo\*\*\*, J. Bou\*\*\*\* e I. Gacén\*\*\*\*\*

## 0.1. Resumen

Se ha termofijado un tejido de poliéster a temperaturas nominales entre 160 y 220°C. De los sustratos correspondientes se han determinado la temperatura efectiva, la cristalinidad, el peso molecular medio y su distribución, el contenido de grupos carboxílicos y de oligómeros superficiales, el grado de blanco y el índice de amarillo. De este modo se han podido evaluar los cambios de cristalinidad y la migración de oligómeros a la periferia de la fibra, así como una posible redistribución de pesos moleculares y un ataque químico-térmico en la operación de termofijado.

**Palabras clave:** Poliéster, termofijado, oligómeros, modificación química, amarilleamiento.

## 0.2. Summary: MODIFICATION OF THE PARAMETERS OF THE POLYMER IN THE HEATSETTING OF POLYESTER AT DIFFERENT TEMPERATURES

A polyester cloth was heatset at nominal temperatures between 160 and 220°C. From the corresponding substrates the effective temperature, the crystallinity, the mean molecular weight and its distribution, the content of carboxylic groups and of superficial oligomers, the degree of whiteness and the yellow index were determined. In this way it was possible to evaluate the changes of crystallinity and

the migration of oligomers to the periphery of the fibre, along with a possible redistribution of molecular weights and a chemical-thermal attack in the heat-fixing operation.

**Key words:** Polyester, heatset, oligomers, chemical modification, yellowness.

## 0.3. Résumé: MODIFICATION DES PARAMÈTRES DU POLYMÈRE DANS LA THERMOFIXATION DU POLYESTER À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Nous avons thermofixé un tissu en polyester à des températures nominales allant de 160 à 220 °C. A partir des substrats correspondants, nous avons déterminé la température effective, la cristallinité, le poids moléculaire moyen et sa distribution, le contenu de groupes carboxyliques et d'oligomères superficiels, le degré de blancheur et le pourcentage de jaune. Nous avons donc pu évaluer les changements de cristallinité et la migration des oligomères à la périphérie de la fibre, ainsi que la redistribution éventuelle des poids moléculaires et l'attaque chimique et thermique pendant la thermofixation.

**Mots clé:** Polyester, thermofixation, oligomères, modification chimique, jaunissement.

## 1. INTRODUCCIÓN

El termofijado de los tejidos de poliéster tiene como misión estabilizar la forma y las dimensiones de los tejidos de modo que estos no ofrezcan problemas en la confección, uso y entretenimiento. Esta operación puede aplicarse a temperaturas nominales comprendidas entre 160 y 220°C y tiempos de 30-120 segundos<sup>1)</sup>. Estas condiciones operatorias pueden influir en aspectos tales como la temperatura efectiva del tratamiento, evaluable por calorimetría diferencial, cristalinidad, estructura fina, peso molecular y su distribución, contenido de grupos carboxílicos terminales, contenido de oligómeros superficiales y parámetros ópticos (grado de blanco e índice de amarillo). La cristalinidad y la estructura fina dependen en gran medida del tiempo y, sobre todo, de la temperatura de termofijado; ambas pueden variar dentro de un amplio intervalo. Otros parámetros pueden

\* 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.)

\*\* 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.).

\*\*\* Dra. Ing. Josefina Maillo Garrido, Profesora Titular de Polímeros Textiles de la E.T.S.I.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.).

\*\*\*\* Dr. en Ciencias Químicas, Jordi Bou, Profesor Titular de Escuela Universitaria (ETSEIB), Departamento de Ingeniería Química (U.P.C.).

\*\*\*\*\* Isabel Gacén Esbec, Lic. en Ciencias Químicas, Laboratorio de Polímeros Textiles, INTEXTER (U.P.C.).

experimentar alguna variación como consecuencia de las altas temperaturas del tratamiento, este es el caso del peso molecular y de su distribución, del contenido de grupos carboxílicos y de los parámetros ópticos como respuesta a posibles reacciones de rotura de cadena, post-condensación trans-esterificación y degradación química<sup>2,3</sup>.

Dada la escasa información sobre estos últimos aspectos se ha creído interesante estudiar como evolucionan estos parámetros del polímero poli(etilentereftalato) (PET) en función de la temperatura de termofijado, aplicando esta operación en condiciones industriales de modo que los datos obtenidos se correspondan con la realidad industrial. En trabajos posteriores se procederá al estudio de la influencia de la temperatura de termofijado sobre la estructura fina del PET y también con el comportamiento tintóreo con colorantes de bajo y alto coeficiente de difusión.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

Tejido de poliéster con una masa laminar de 160 g/m<sup>2</sup>, con urdimbre de hilo paralelo de poliéster multilobal (brillante (120/46 dtex) y trama de poliéster semimate texturado (167/30 dtex).

## 2.2. Tratamientos

### 2.2.1. Descrudado

Primeramente se lavó el tejido con agua para eliminar el encolado. A continuación se lavó a 80°C durante 30 minutos con una disolución que contenía un 0,2% (s.p.f.) de Detergente PS (mezcla de aniónicos y no iónicos) y un 0,2% (s.p.f.) de Detergente 124 (mezcla de detergente y disolventes). Finalmente se procedió a un aclarado con agua tibia, a otro con agua fría y al secado.

### 2.2.2. Termofijado

El termofijado se aplicó horizontalmente en una rame industrial (Brukner) de seis campos, en las instalaciones de la empresa Tints i Aprestos Valls. El termofijado se realizó a temperaturas nominales de 160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220°C, manteniendo constante el tiempo de permanencia en el rame (150 seg) desde la entrada hasta la salida la máquina.

Se prepararon 30 m de tejido a las temperaturas señaladas, de los cuales se desechó el primer y el último metro y 20 cm a partir de cada uno de los orillos, a efectos de garantizar la uniformidad de los sustratos a estudiar. Los ensayos de caracterización que a continuación se describen se aplicaron sobre la trama de los tejidos termofijados.

TABLA 1

Parámetros del sustrato termofijado a diferentes temperaturas

T nominal (° C)	T PEP (° C)	Cristalinidad (%)	Mn (g/mol)	Índice de Polidispersidad	-COOH (meq/kg)	Oligx10 <sup>3</sup> (%)	Grado de blanco	Índice de amarillo
160	161,9	49,84	20,470	2,8	23,6	16	85,3	0,7
170	175,3	51,64	20,110	2,6	23,5	32	85,5	0,48
180	184,8	53,66	20,520	2,7	23,3	57	84,3	0,84
190	195,3	55,29	20,340	2,6	23,5	79	83,2	1,59
200	206,2	57,34	20,040	2,7	24,9	79	82,1	2,01
210	216,2	59,70	20,770	2,6	24,3	89	80,3	2,85
220	231,3	61,48	20,610	2,6	23,1	87	77,8	3,74
Sustrato no termofijado	-----	46,71	20,260	2,6	24,9	23	83,8	2,6

### 3. CARACTERIZACIÓN

#### 3.1. Temperatura efectiva de termofijado

Se considera como temperatura efectiva de termofijado la correspondiente al pico de la endoterma previa a la de fusión principal (PEP, premelting endothermic peak) que corresponde a la fusión de los pequeños cristalitas que se forman en la cristalización secundaria del poliéster que tiene lugar en el termofijado<sup>4</sup>). Para determinar la endoterma se ha hecho uso de un equipo Perkin Elmer DSC-7 en las condiciones que se indican: temperatura inicial 50°C, temperatura final 300°C, velocidad de calentamiento 20°C/min, flujo de gas inerte (nitrógeno) 2 kg/cm<sup>2</sup><sup>5</sup>.

#### 3.2. Cristalinidad

La cristalinidad ha sido calculada a partir de los valores de la densidad obtenidos en una columna de gradiente de densidades (Davenport). Para ello se ha hecho uso de la ecuación de Daubeny, Bunn y Brown<sup>6</sup>.

$$\alpha = 1.455 (\rho - 1.335) / 0.120 \rho$$

donde  $\alpha$  corresponde a la fracción cristalina del sustrato y  $\rho$  a su densidad. Los valores 1.455 y 1.335 se refieren, respectivamente, a la densidad del PET cristalino y totalmente amorfo.

#### 3.3. Peso molecular. Distribución del peso molecular

El peso molecular se ha determinado por viscosimetría de una disolución al 0.5% de PET en una mezcla fenol/tetracloroetano, 1/1 (w/w). A partir de la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ) se ha calculado la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) según la expresión<sup>7</sup>.

$$(\eta) = \frac{(1 + 1,4\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,35}$$

Para calcular el peso molecular medio se ha hecho uso de la expresión de Griehl y Neue<sup>8</sup>.

$$(\eta) = 1.27 \times 10^{-4} M_n^{0,86}$$

El método operatorio ha sido descrito en una publicación anterior<sup>9</sup>.

La distribución de pesos moleculares y el índice de polimolecularidad (Mw/Mn) fueron determinados a partir de los resultados obtenidos en un cromatógrafo GPC Waters 510 equipado con un detector de índice de refracción Waters 410. La temperatura del sistema fue de 35°C. En primer lugar se calibró el cromatógrafo con muestras estándar de poliestireno que cubrían un intervalo de pesos moleculares de 500-400.000 g/mol.

Se empleó una columna Styragel de 0,72 x 30 cm y un tamaño medio de poro de 10<sup>4</sup> Å. La velocidad de flujo fue de 1 ml/min y el volumen de inyección de muestra 100 µl. Como eluyente se utilizó cloroformo especial para cromatografía.

Se pesaron 25 mg de cada muestra, se introdujeron en tubos de unos 20 ml y se añadió a cada uno 1 ml de o-clorofenol. Los tubos se mantuvieron en un baño de etilenglicol a 80°C hasta completa disolución del poliéster en el o-clorofenol. En el caso de los sustratos termofijados a 210 y 220°C fue preciso elevar la temperatura del termostato hasta 100°C para completar la disolución. Finalmente se añadieron a cada tubo 9 ml de cloroformo. Las disoluciones preparadas tenían por tanto una concentración de 0,25% (w/w). Más detalles sobre esta técnica están contenidos en publicaciones anteriores<sup>10,11,12,13</sup>.

#### 3.4. Contenido de grupos carboxílicos terminales del PET

El método de medida se basa en la adición de un exceso de hidróxido potásico etanólico a una solución de PET en o-cresol/1,1,1 tricloroetano y en la valoración del exceso<sup>14,15</sup>.

#### 3.5. Contenido de oligómeros superficiales

Se pesan 200 mg de muestra y se introducen en un vaso de precipitados de 50 ml. Se añaden 10 ml de dioxano HPLC. Se agita durante 10 minutos en un agitador magnético y se trasvasa el líquido a un tubo de ensayo, a través de un embudo de placa filtrante del nº 2. Se lava dos veces con 2 ml de dioxano, se pasan 5 ml a un matraz aforado de 10 ml y se enrasa con dioxano. Se mide la densidad óptica en un espectrofotómetro UV-Vis a 240 nm y se procede a la cuantificación del contenido de oligómeros por comparación con una curva de calibración<sup>16,17</sup>.

#### 3.6. Parámetros ópticos

El grado de blanco y el índice de amarillo se han determinado según las Normas UNE 40-399-88 y DIN 6167, respectivamente.

### 4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos están contenidos en la Tabla 1 y en las Figuras 1-8.

La Fig. 1 muestra la relación entre las temperaturas nominales y las medidas con indicadores térmicos, por una parte, y la temperatura efectiva del tratamiento térmico (PEP) del componente trama, por otra, con excelentes coeficientes de correlación lineal en ambos casos ( $r=0,99$ ). Como quiera que el PEP es un parámetro que refleja la globalidad del tratamiento térmico

teniendo en cuenta las variables del termofijado (temperatura, tiempo, tensión y medio), los demás parámetros del polímero se relacionarán con los valores del PEP, en lugar de hacerlo con las correspondientes temperaturas medidas o nominales. La Fig. 2 muestra una excelente correlación lineal entre cristalinidad y PEP, de modo que un aumento de 10°C de la temperatura efectiva representa un aumento de 1.68 unidades porcentuales de cristalinidad.

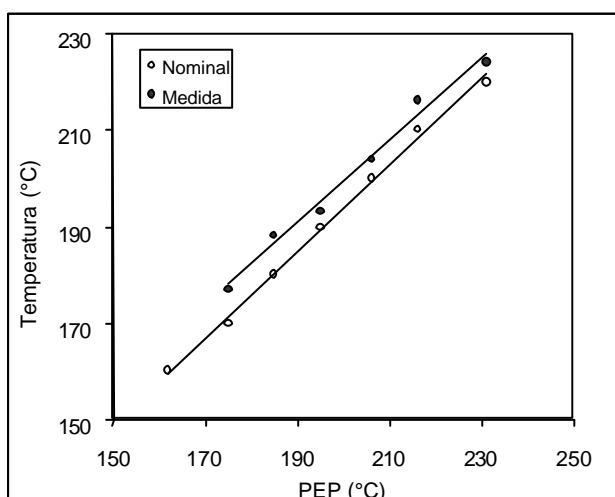
El peso molecular medio calculado por viscosimetría no experimenta variaciones sensibles en todo el intervalo de temperaturas de termofijado ya que presenta un valor medio de 20.400 con valores extremos de 20.040 y 20.710, próximos al error experimental (Fig. 3). Por otra parte, el índice de polidispersidad presenta en todos los sustratos valores del orden de 2.6 (Fig. 4) considerados normales cuando se prescinde de la aportación del trímero cíclico (oligómero)<sup>13</sup>. La forma de los cromatogramas tampoco experimenta cambios ni desplazamientos, lo que permite suponer que en las condiciones en que se ha aplicado la operación de termofijado no se han producido reacciones de postcondensación ni de intercambio éster como sugiere Mukhopadhyay que podría suceder en el termofijado a altas temperaturas<sup>3</sup>.

El polietilenteraftalato no debería teóricamente poseer grupos terminales carboxílicos, ya que por las características de la reacción de policondensación (exceso de etilenglicol) todos los grupos terminales deberían corresponder a hidroxilos. La presencia de grupos carboxílicos terminales es consecuencia de reacciones de

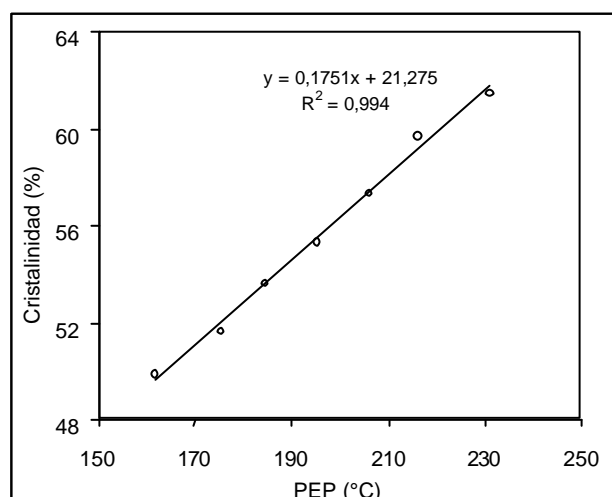
degradación térmica<sup>20</sup> y la relación -OH/-COOH desempeña un papel importante en el comportamiento térmico de los poliésteres<sup>21</sup>. La Fig. 5 muestra que la operación de termofijado aplicada dentro de los amplios márgenes de este estudio no ha modificado el contenido de grupos carboxílicos en un sentido determinado.

En cuanto al contenido de oligómeros superficiales, puede apreciarse en la Fig. 6 que su contenido aumenta hasta una temperatura efectiva de 216°C, para mantenerse constante después. Por ser de fácil extracción, la presencia de un contenido relativamente alto de oligómeros superficiales en los sustratos termofijados a altas temperaturas debería ser tenida en cuenta para evitar su redeposición y los consiguientes defectos de fabricación.

Por último, las Fig. 7 y 8 muestran que el termofijado a partir de temperaturas efectivas de 175°C produce un aumento lineal del índice de amarillo y un descenso, también con excelente linealidad, de la blancura del sustrato. La evolución de estos parámetros ópticos con la temperatura de termofijado puede ser interpretada, independientemente de su valoración visual o estética, como una señal de que el PET ha experimentado en la operación de termofijado cierta degradación térmica, tanto mayor cuanto más alta es la temperatura a la que se ha realizado esta operación. También cabe indicar que, para estos valores del grado de blanco, las diferencias evaluadas apenas son apreciables visualmente incluso entre los valores extremos.



**FIGURA 1:** Relación entre temperatura media y nominal de termofijado y PEP.



**FIGURA 2:** Relación entre cristalinidad y PEP.

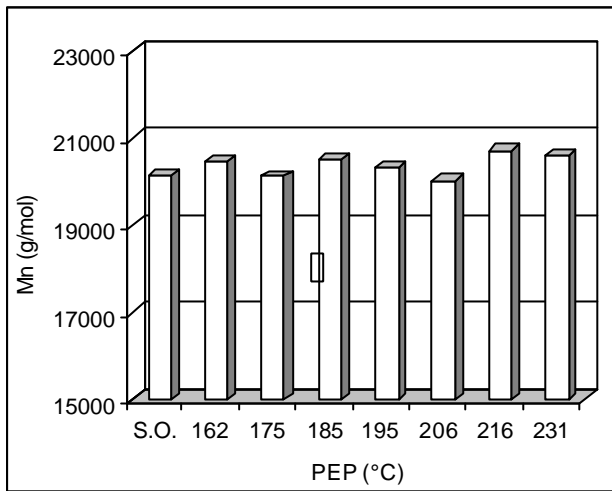


FIGURA 3: Relación entre  $\bar{M}_n$  y PEP.

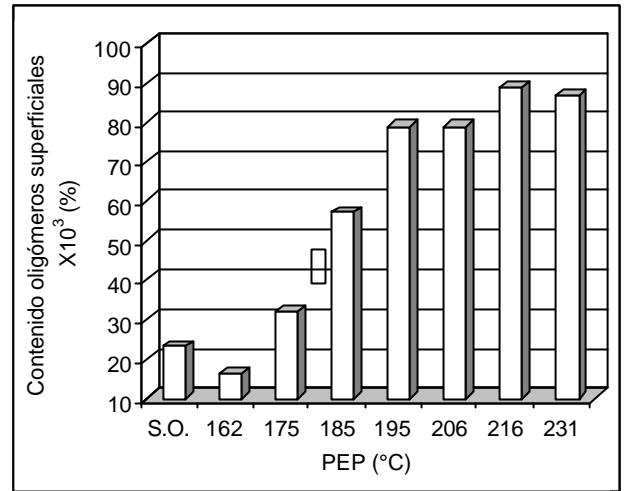


FIGURA 6: Relación entre contenido de oligómeros y PEP.

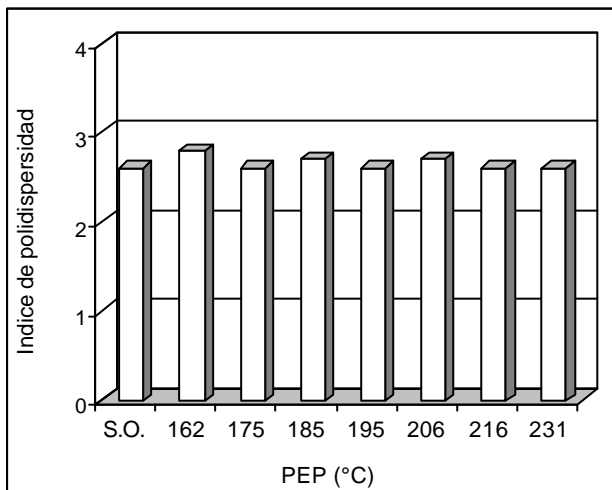


FIGURA 4: Relación entre Índice de polidispersidad y PEP.

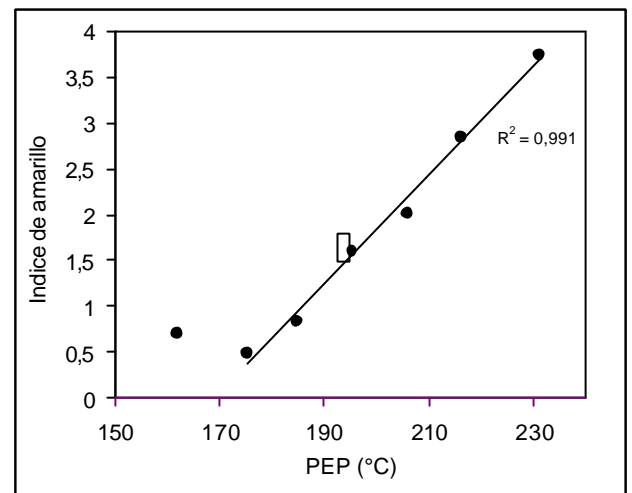


FIGURA 7: Relación entre índice de amarillo y PEP.

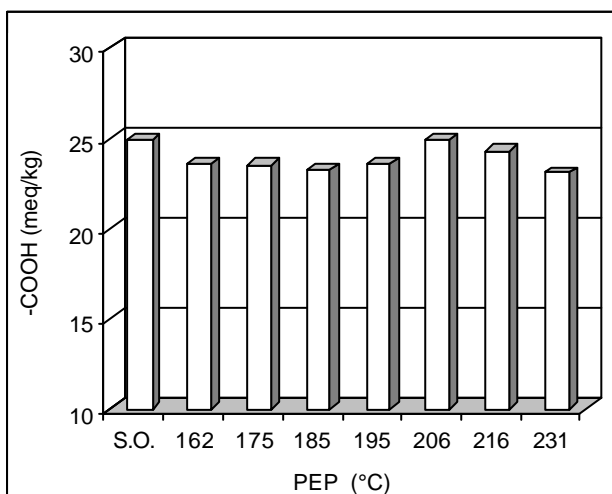


FIGURA 5: Relación entre contenido de oligómeros y PEP.

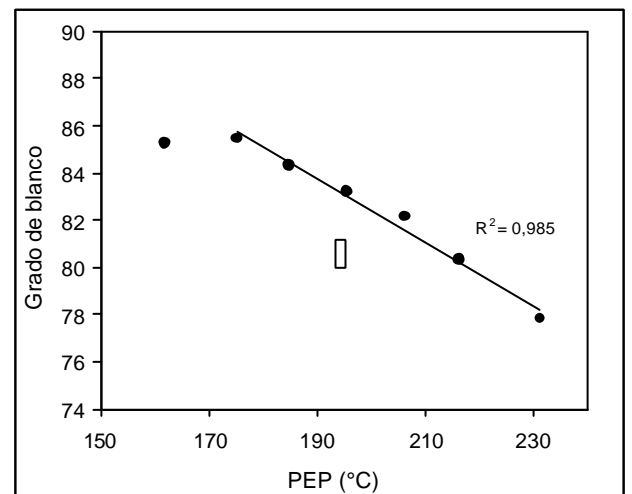


FIGURA 8: Relación entre grado de blanco y PEP.

## 5. CONCLUSIONES

En las condiciones experimentales propias de este estudio puede concluirse que:

**5.1.** Existe una excelente correlación lineal entre las cristalinidad y la temperatura efectiva de termofijado.

**5.2.** La operación de termofijado no parece producir modificaciones en el peso molecular del PET ni en su distribución. Tampoco modifica el contenido de grupos carboxílicos terminales.

**5.3.** El contenido de oligómeros superficiales de los sustratos termofijados aumenta entre las temperaturas efectivas de 162 y 216°C, para mantenerse constantes después.

**5.4.** La operación de termofijado disminuye gradualmente el índice de blanco y aumenta el índice de amarillo, lo que puede ser considerado como indicio de un ataque térmico del PET que ha provocado una mayor o menor decoloración, si bien apenas apreciable por el ojo humano incluso entre los valores extremos.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto MAT-97 1186 financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) dentro del Programa de Materiales.

Los autores expresan su agradecimiento a la Prof. A. Riva por sus comentarios sobre los parámetros ópticos, a las Sras. Escamilla (M<sup>a</sup> Carmen) y García (Montse) por su ayuda en el trabajo experimental. También agradecen a la empresa Tints i Aprestos Valls y a su administrador Conrad Valls i Palou su generosa ayuda aportando sus instalaciones y su valiosa cooperación en la planificación de este estudio.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Maynard; American Dyestuff Reporter; Septiembre. p. 34 (1980).
2. Hogred; Cariron y Maeron; J. Applied Polym. Sci. 26, p. 1257 (1981).

3. Mukhopadhyay, en "Advances in Fibre Science".
4. Heideman y Bernt; Chemiefasern/Textilindustrie, 24/76, p. 50.
5. Cayuela y Gacén, J. Thermal Analysis, Vol. 41, p. 1599 (1994).
6. Daubeny, Bunn y Brown, Proc. Royal Soc. London, Ser A226, p. 531 (1954).
7. Ludwig; "Polyester Fibres"; p. 126, Wiley, London (1971).
8. Griebel y Neue, Faserforschung und Textiltechnik, 5, p. 423, (1954).
9. Gacén, Revista de la Industria Textil, No 316, p. 64 (1994).
10. Wortman, Altenhofen y Zahn; Textilveredlung, 15, Abril, p. 120 (1980).
11. Gacén, Maillo, Altenhofen y Knott, Boletín Intexter, No 87, pp. 51-60 (1985).
12. Sang, Jin y Jiang, J. Liquid Chromatography, 5, p 1665 (1982).
13. Gemmal, Chemical Fibers International, 45, p. 104 (1995).
14. ICI Fibres, Standard Test Method 1168B, "The determination of carboxil and groups in Terylene polymer", Enero (1978).
15. Puente, Boletín Intexter, No 16-17, p. 15 (1963-1964).
16. Derminot; Boletín Intexter, No 75, p. 9 (1979).
17. Método Intexter-02-30.
18. Norma UNE 40-399-88. Evaluación del grado de blanco. Enero (1988).
19. Norma DIN 6167. Descripción de índice de amarillo de los materiales casi blancos o escasamente coloreados.
20. Mock, Tremblay y Chen, Man Made Fiber Year Book, p. 48 (1995).

Trabajo presentado en: 1999.12.19;  
Aceptado en: 1999.12.20.