

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE SUSTRATOS DE POLIÉSTER Y POLIAMIDA 6 TRATADOS TÉRMICA E HIDROTÉRMICAMENTE^{*)}

D. Cayuela* y J. Gacén**

0.1. Resumen

Sustratos de poliéster y poliamida 6 han sido tratados térmicamente e hidrotérmicamente simulando tratamientos térmicos con calor seco (termofijado) y en medio húmedo (tintura) tal y como son sometidos en su procesado textil. La diferencia en las características de la estructura de estos sustratos según se someta primero a un tratamiento térmico y a continuación a uno hidrotérmico, o viceversa, se estudia mediante calorimetría diferencial de barrido.

Palabras clave: fibra de poliéster, fibra de poliamida, tratamientos térmicos, tratamientos hidrotérmicos, calorimetría diferencial de barrido.

0.2. Summary: POLYESTER AND POLYAMIDE 6 FIBRES THERMALLY AND HYDROTHERMALLY TREATED. CHARACTERIZATION THROUGH DSC

Polyester and polyamide 6 fibres substrates have been thermally and hydrothermally treated simulating industrial thermal treatments with dry heat (heatsetting) and in a wet thermal treatment (dyeing). Differential scanning calorimetry has been used to characterize the fine structure of these substrates subjected to dry or wet heat treatments and also to the sequence dry heat/wet heat or wet heat/dry heat treatments.

Key words: polyester fibre, polyamide fibre, dry thermal treatments, hydrothermal treatments, differential scanning calorimetry.

0.3. Résumé: CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE DE BALAYAGE DES SUBSTRATS DE POLYESTER ET DE POLYAMIDE 6 TRAITÉS THERMIQUEMENT ET HYDROTHERMIQUEMENT

Des substrats de polyester et de polyamide 6 ont été traités thermiquement et hydrothermiquement en simulant des traitements thermiques de chaleur sèche (thermofixation) et en milieu humide (teinture), comme dans un traitement textile. La différence dans les caractéristiques de la structure de ces substrats selon qu'ils sont soumis à un traitement thermique d'abord, puis à un traitement hydrothermique, ou vice versa, est étudiée à l'aide d'une calorimétrie différentielle de balayage

Mots clé: fibre de polyester, fibre de polyamide, traitements thermiques, traitements hydrothermiques, calorimétrie différentielle de balayage.

1. INTRODUCCIÓN

Los productos textiles pasan, antes de llegar al consumidor, por un largo proceso de fabricación en el que son sometidos, entre otros, a tratamientos térmicos e hidrotérmicos intensos, siendo los más importantes el termofijado y la tintura, respectivamente.

La estructura fina de la fibra sufre diversos cambios inducidos por los procesos aplicados¹⁾. Por ejemplo, después de la extrusión, a la salida de la hilera, la estructura molecular de los filamentos es desordenada y las macromoléculas se disponen al azar. En este estado, las propiedades mecánicas de las fibras no son satisfactorias. Mediante el estirado, las regiones cristalinas y las regiones amorfas se orientan en cierto grado en la dirección del eje de la fibra. De esta manera se aumenta la compacidad y la cristalinidad, porque se favorecen las interacciones moleculares y la posibilidad de que se establezcan con la máxima intensidad. Todo ello se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas de la fibra.

Para liberar al material textil de las tensiones generadas durante el estirado y procesado de la fibra y del sustrato correspondiente, el material textil se termofija y se le conduce, por relajación de las tensiones internas,

* Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín. Investigadora de la Universidad Politécnica de Cataluña. Jefa del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

** Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad jubilado.

^{*)} Publicado en la revista *Tekstil*, número 7, pág. 343-347, julio 2004.

a un estado de equilibrio que lo protegerá de toda deformación posterior, en la medida en que no se sobrepasen las condiciones en que ha sido previamente fijado.

Como el termofijado se efectúa manteniendo el tejido al ancho y sin pliegues, una deformación temporal posterior en la tintura, los lavados y durante el uso, tenderá a recuperar la forma y las dimensiones en las cuales había sido fijado. Así se impide la formación de arrugas permanentes y "fracturas". Las condiciones de termofijado habituales son entre 170 y 200°C durante 30-120 segundos para del poliéster y entre 180 y 190°C durante 30-60 segundos cuando se trata de la poliamida 6.

Los procesos que tienen lugar en medio acuoso a más o menos elevadas temperaturas suelen ser el vaporizado, el descrudado y la tintura.

Los problemas de la industria textil en la tintura o en la confección, se pueden centrar, entre otros, en problemas en el termofijado (diferencias de temperatura entre centro y orillo, hilos con diferente microestructura que responden de manera diferente al termofijado y a la tintura, termofijado demasiado o muy poco tensionado, etc.). Esto puede provocar conflictos entre los distintos agentes y/o procesadores de la cadena textil, a veces de considerable importancia económica y no siempre de fácil solución. El origen de algunos de estos problemas se puede estudiar mediante calorimetría diferencial de barrido, ya que esta técnica permite determinar la temperatura efectiva del tratamiento térmico aplicado (PEP) y ayuda a detectar las diferencias que pueden haber causado las correspondientes anomalías.

Cuando los tratamientos térmicos e hidrotérmicos son suficientemente intensos en temperatura y/o tiempo, producen una cristalización secundaria en la cadena macromolecular que puede ser estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión puede presentarse, en los termogramas obtenidos mediante DSC, una endoterma (PEP: premelting endothermic peak) que corresponde a la temperatura efectiva de algún tratamiento térmico. Su posición da cuenta de la historia térmica de la muestra a la que ha sido sometida antes del análisis. 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 sustrato es sometido a un tratamiento térmico suficientemente intenso en temperatura y/o tiempo.

A menudo se encuentran diferencias en la forma de estos picos previos al de fusión que dependen de la historia térmica de la fibra (temperatura de estabilización, temperatura de termofijado, tintura, etc.). Estas diferencias en la forma del PEP han llevado a los autores a estudiar algunas combinaciones de tratamientos térmicos e hidrotérmicos en sustratos de poliéster y poliamida

6, para poder determinar cómo se reflejan en los termogramas las diferentes secuencias de estos tratamientos. Las combinaciones estudiadas reproducen o al menos simulan la práctica industrial según sea el orden o secuencia con que se apliquen las operaciones de termofijado y de tintura.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIA

Hilo continuo estirado y no estirado de poliéster (PES) y de poliamida 6 (PA 6). Las características de estos sustratos se han recogido en la Tabla 1.

TABLA 1

Viscosidad intrínseca y parámetros de tracción de los diferentes sustratos.

Propiedad	Poliéster		Poliamida 6	
	No estirado	Estirado	No estirada	Estirada
Viscosidad intrínseca (dl/g)	0,678	0,673	0,338	0,338
Fuerza de rotura (cN)	463	589	262	310
Tenacidad (cN/tex)	31	39	34	40
Elongación (%)	694	30	784	42

2.2. Tratamientos

Se han aplicado los siguientes tratamientos térmicos e hidrotérmicos:

Tratamiento A:

Simulación del termofijado en un Continuous Crimp Tester R-2080 Rosthschild durante 30 segundos a 200°C para el PES y a 185°C para la PA 6 (Sustratos A).

Tratamiento B:

Agua destilada a ebullición durante 1 hora (Sustratos B).

Tratamiento C:

Simulación de un termofijado (A) seguido de ebullición en agua (B) (Sustratos C).

Tratamiento D:
Agua a ebullición (B) seguida de termofijado (A) (Sustratos D).

El uso del Continuous Crimp Tester R-2080 Rosthschild permite controlar la temperatura, tiempo y tensión del tratamiento térmico con objeto de simular las condiciones habituales en una planta industrial.

El tratamiento con agua a ebullición se ha llevado a cabo en un baño durante 60 minutos simulando los tratamientos de tintura y acabados.

2.3. Caracterización

2.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los diferentes sustratos se han analizado mediante un calorímetro diferencial de barrido DSC-2 de Perkin Elmer. Los termogramas se han realizado en las siguientes condiciones:

Peso de la muestra: 4 – 4,5 mg
Temperatura inicial: 50°C
Temperatura final: 300°C
Velocidad de calentamiento: 20 °C/min
Gas de purga: Helio (2 kg/cm²)

De los termogramas se ha determinado la temperatura del PEP, correspondiente a la fusión

de los cristalitos formados en la cristalización secundaria que tiene lugar en los tratamientos térmicos y/o hidrotérmicos aplicados y su valor corresponde a la temperatura efectiva del tratamiento aplicado.

2.3.2. Densidad

La densidad se midió en una columna de gradiente de densidades (DGC) (Davenport). La fracción cristalina se ha calculado mediante la ecuación de Daubeny, Bunn y Brown⁴⁾ para el poliéster:

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

y a partir de la ecuación⁵⁾:

$$\alpha = \frac{1.230 (\rho - 1.084)}{0.146 \rho}$$

para la poliamida 6, donde α corresponde a la fracción cristalina del sustrato y ρ a su densidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 2 y en las Fig. 1-5.

TABLA 2

Temperatura del PEP, densidad y cristalinidad de los sustratos estudiados

		Original	A	B	C	D
Poliéster estirado	PEP (°C)	-	200	133	129 y 200	200
	Densidad (g/cm ³)	1,378	1,396	1,381	1,396	1,398
	Cristalinidad (%)	37,9	53,1	40,0	53,3	54,2
Poliamida 6 no estirada	PEP (°C)	-	189	174	176 y 187	191
	Densidad (g/cm ³)	1,139	1,150	1,155	1,152	1,151
	Cristalinidad (%)	41,0	48,4	51,8	49,6	49,3
Poliamida 6 estirada	PEP (°C)	-	186	170	170 y 186	186
	Densidad (g/cm ³)	1,145	1,153	1,155	1,156	1,155
	Cristalinidad (%)	45,1	50,1	52,3	52,5	52,1

La Fig. 1 presenta los termogramas de la fibra de poliéster no estirada y de la misma estirada. En el primero, aparecen diferenciadas las tres zonas típicas de un polietilentereftalato amorfo no estirado: la temperatura de transición vítrea (Tg), que se asocia a la zona amorfa en un modelo trifásico de la fibra, un pico exotérmico correspondiente a la cristalización fría, que se

asocia a la mesofase en el mismo modelo anteriormente citado, y la endoterma de fusión del poliéster, correspondiente a la zona cristalina de la fibra. En este último caso, durante la fusión del poliéster funden tanto los cristalitos que formaban parte de la estructura original de la fibra como los que se han formado en la cristalización fría. El termograma correspondiente al poliéster estirado

de la misma Fig. 1, ya no presenta la Tg ni la cristalización fría correspondientes a la zona amorfa y a la mesofase, respectivamente. Esto es debido a que cuando un filamento de poliéster es estirado tiene lugar una orientación de las macromoléculas a lo largo del eje de la fibra que induce la cristalización. Por esta razón, la cristalinidad de la fibra pasa de ser muy baja (amorfa) a una cristalinidad del 37,9% para la fibra estirada.

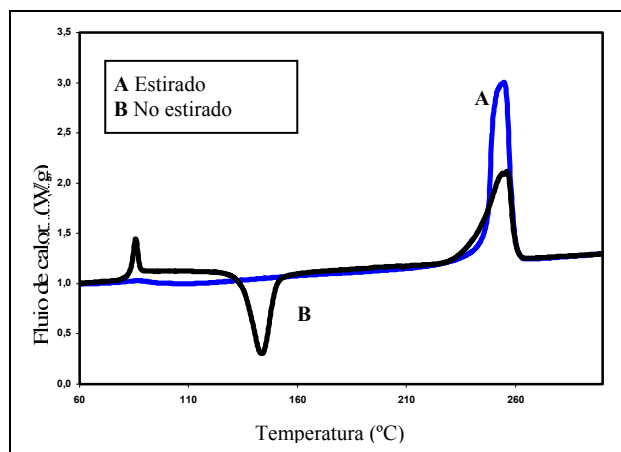


FIGURA 1: Termogramas de las fibras de poliéster no estirado y estirado.

La Fig. 2 representa los termogramas de las fibras de poliamida 6 estirada y no estirada. Se puede observar que no hay grandes diferencias entre ellas en contraposición con lo que ocurre con las fibras de poliéster. Ello es debido a que la poliamida 6 ya presenta una cristalinidad importante antes del estirado (41,0%) debido a la existencia de puentes de hidrógeno en su estructura. Tras el estirado esta cristalinidad aumenta hasta el 45,1%. Consecuentemente, la única diferencia entre los dos termogramas es la presencia en el termograma de la poliamida 6 no estirada de una pequeña exoterma, previa a la endoterma de fusión, como resultado de la cristalización de los segmentos de la cadena que tiene lugar durante el calentamiento de la muestra en el ensayo de DSC.

También debe señalarse que los termogramas de las fibras de poliamida 6 presentan una importante endoterma al inicio del termograma, producida por la evaporación de la humedad que contiene la fibra.

El tratamiento de termofijado no ha podido aplicarse sobre el PES no estirado debido a que, por su condición casi totalmente amorfa, se reblandecía rompiéndose en el termofijado.

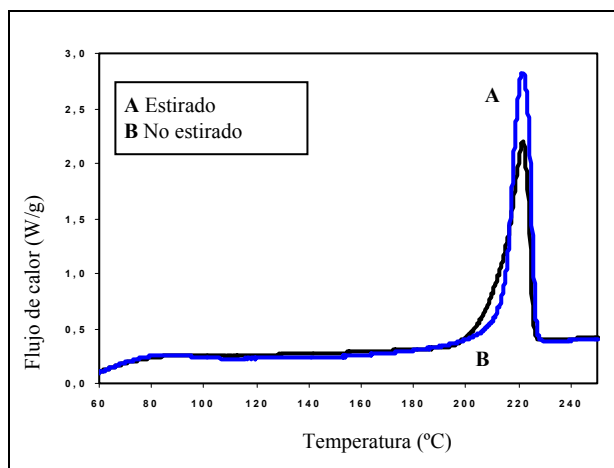


FIGURA 2: Termogramas de las fibras de poliamida 6 no estirada y estirada

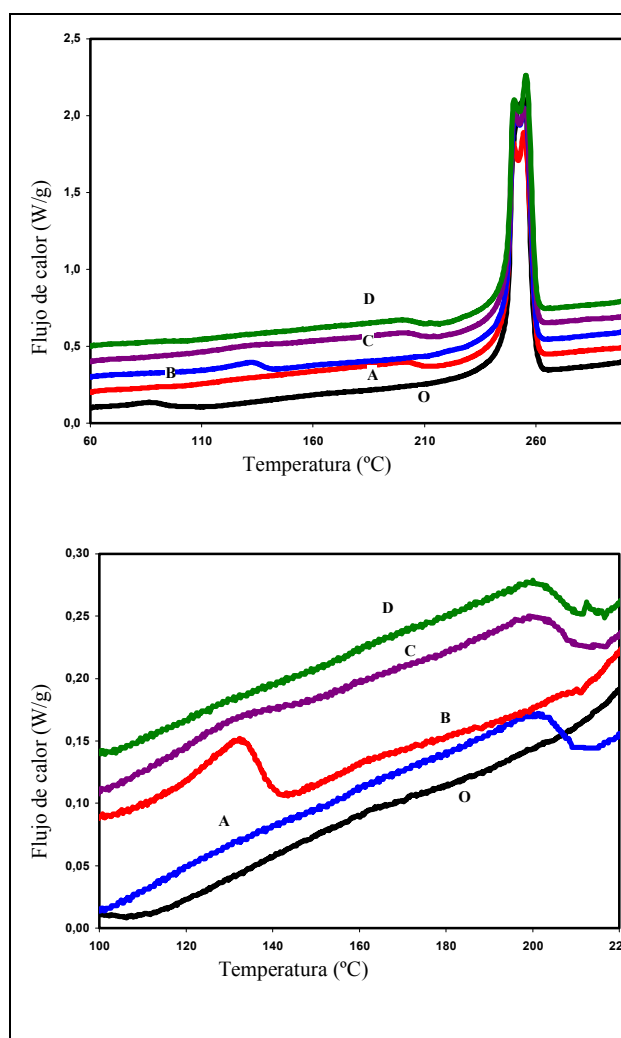


FIGURA 3: Termogramas de las fibras de poliéster estiradas sometidas a diferentes combinaciones de tratamientos térmicos e hidrotérmicos (A: térmico; B: hidrotérmico; C: térmico + hidrotérmico; D: hidrotérmico + térmico).

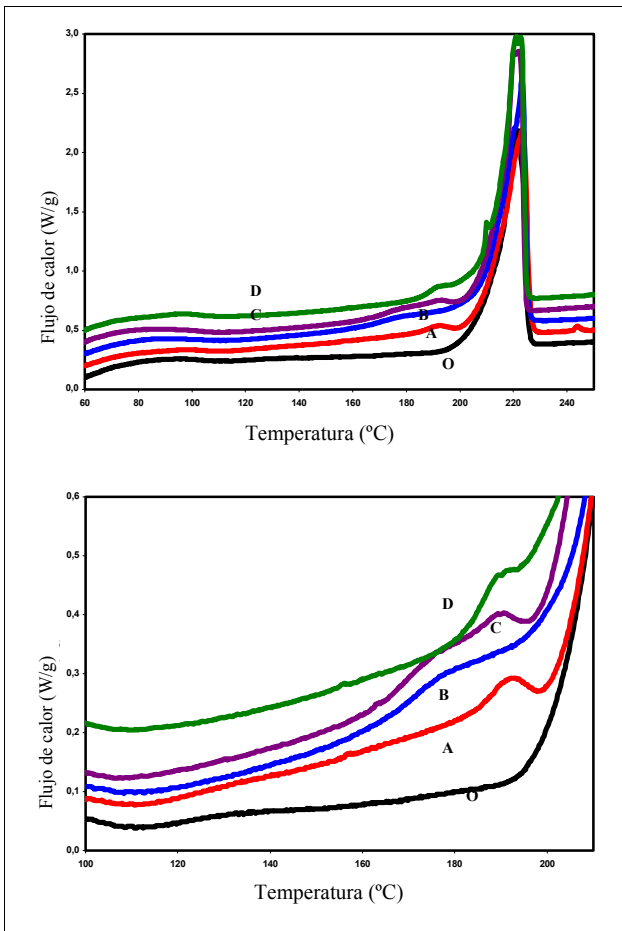


FIGURA 4: Termogramas de las fibras de poliamida 6 no estiradas sometidas a diferentes combinaciones de tratamientos térmicos e hidrotérmicos (A: térmico; B: hidrotérmico; C: térmico + hidrotérmico; D: hidrotérmico + térmico).

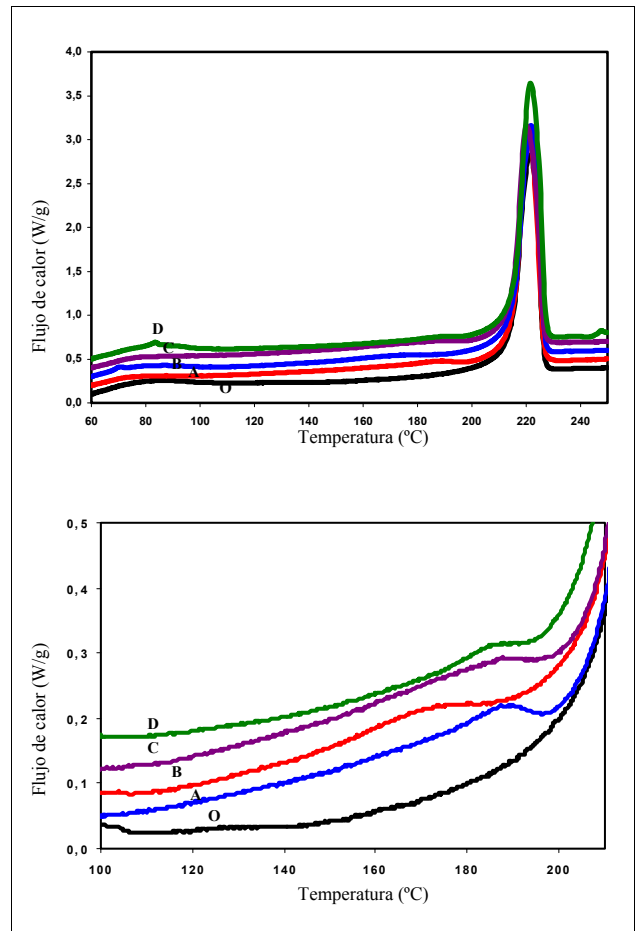


FIGURA 5: Termogramas de las fibras de poliamida 6 estiradas sometidas a diferentes combinaciones de tratamientos térmicos e hidrotérmicos (A: térmico; B: hidrotérmico; C: térmico + hidrotérmico; D: hidrotérmico + térmico).

Cuando los sustratos estudiados son sometidos a los tratamientos térmicos e hidrotérmicos indicados anteriormente, aparecen una o varias endotermas previas a la de fusión (PEP) como se puede apreciar en las Fig. 3-5. Estas endotermas dan cuenta del historial térmico de la fibra y también del diferente comportamiento de los sustratos al tratamiento térmico o hidrotérmico aplicado.

Así, se observa en la Fig. 3 que el poliéster estirado que ha sido tratado térmicamente (A) presenta un PEP a 200°C y el que lo ha sido hidrotérmicamente (B) lo presenta a 133°C. Además, el aumento de cristalinidad es del 40% para el poliéster termofijado y sólo del 5,5% para el tratado hidrotérmicamente. Esto significa que el tratamiento hidrotérmico no ha sido suficientemente intenso para causar diferencias muy importantes en la microestructura del poliéster.

Los sustratos de poliamida 6 presentan el PEP del termofijado a 189 (Fig. 4, A) y a 186°C (Fig. 5, A) para los sustratos no estirado y estirado, con aumentos de la cristalinidad del 18 y 11%, respectivamente. Por otra parte el tratamiento hidrotérmico produce la aparición de un PEP a 177 (Fig. 4, B) y a 170°C (Fig. 5, B) en los sustratos no estirado y estirado, con aumentos de la cristalinidad del 26 y 16%, respectivamente. Tanto en los tratamientos de termofijado como en los hidrotérmicos, la temperatura efectiva del tratamiento térmico deducida del PEP se presenta a mayor temperatura para la fibra no estirada que para la estirada. Además, el aumento de cristalinidad que causan estos tratamientos es mucho mayor para la fibra no estirada que para la estirada, aunque su cristalinidad final es siempre menor. Hay que señalar que los cambios que causa el tratamiento hidrotérmico, tanto en la fibra estirada como en la no estirada, son siempre mayores que los que causa el termofijado.

Por otra parte, el tratamiento hidrotérmico causa unos cambios mucho más importante en la poliamida 6 que en el poliéster. Para el mismo tratamiento, la temperatura efectiva es 40°C mayor en la fibra de poliamida 6 que en la de poliéster. La cristalinidad aumenta el 26,3% para la poliamida 6 no estirada, el 16,0% para la estirada y sólo el 5,5% para el poliéster. Esto debe ser atribuido a que el agua es un agente plastificante de la poliamida y no lo es del poliéster. Es por ello que la poliamida se puede teñir en agua a temperaturas inferiores a 100°C y para teñir el poliéster a 100°C es necesaria la presencia de transportadores que actúan como plastificantes.

En cuanto a la secuencia en la aplicación de los dos tratamientos se aprecia en todos los casos que los termogramas de los sustratos que han sido termofijados y después sometidos a un proceso hidrotérmico (Sustratos C), presentan dos endotermas previas a la fusión claramente diferenciadas. Una de ellas del mismo valor que la del sustrato sólo tratado hidrotérmicamente (B) y la otra del mismo valor que el del sustrato sólo termofijado (A). En otras palabras, el tratamiento hidrotérmico produce una cristalización "terciaria" cuyo pico de fusión en el termograma DSC aparece superpuesto al pico correspondiente a la temperatura efectiva del tratamiento térmico.

Los termogramas de los sustratos que han sido termofijados después de la tinte (D) presentan un solo pico previo a la fusión y que es equivalente al PEP del sustrato sólo termofijado. En este caso, la cristalización secundaria debida al tratamiento hidrotérmico desaparece y se integra en la cristalización "terciaria" debida al tratamiento de termofijado.

En cuanto a la cristalinidad, se aprecia un importante aumento para el poliéster tratado hidrotérmicamente y posteriormente termofijado. En el caso de los otros tratamientos y sustratos, la aplicación de un segundo tratamiento no modifica la cristalinidad.

4. CONCLUSIONES

En las condiciones propias de este estudio, se han llegado a las siguientes conclusiones:

4.1. La ausencia de la Tg y de la exoterma de cristalización en el termograma del poliéster estirado es debida a la orientación del polímero en la dirección del eje de la fibra

producida durante el estirado y la cristalinidad inducida por este proceso.

4.2. La poliamida 6 no estirada presenta un alto grado de cristalinidad. El estirado no produce cambios importantes en el aspecto de los termogramas, aunque aumenta su cristalinidad.

4.3. Los procesos de termofijado e hidrotérmicos causan la aparición de una pequeña endoterma previa a la de fusión principal (PEP), que depende de la temperatura y del sustrato sobre el que se aplican.

4.4. El proceso hidrotérmico causa cambios mucho más importantes en la fibra de poliamida 6, debido al efecto plastificante del agua en este polímero.

4.5. En los termogramas de las fibras termofijadas y después tratadas hidrotérmicamente se aprecia la aparición de un PEP superpuesto al originado en el termofijado. Ambos aparecen a las mismas temperaturas que en los tratamientos individuales.

4.6. En los termogramas de las fibras termofijadas y después tratadas hidrotérmicamente aparece únicamente un PEP del mismo valor que el PEP del sustrato termofijado, aunque su cristalinidad es mayor.

4.7. Las observaciones anteriores están relacionadas con los procesos industriales según la secuencia termofijado/tinte o tinte/termofijado.

5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue parte del Programa BRITE BREU – CT 90-0267. Los autores agradecen a la Sra. M. García su ayuda en la parte experimental del trabajo y al Prof. A. Naik, jefe del Laboratorio de Parametría Textil-Física del Intexter, por las facilidades en la utilización del equipo Continuous Crimp Tester R-2080 Rosthschild.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Okunekis S., Rayonne et fibres synthétiques, N° 5, p. 291 (1966).
2. J. Gacén and F. Bernal, Revista de la Industria Textil, N° 254, p.74, January (1988).
3. J. Gacén and D. Cayuela, Melliand Textilberichte, p. 654, September (1990).
4. R. P. Daubeny, C. W. Bunn and C. J. Brown, Proc. Roy. Soc. A226, (1954).
5. J. Gacén, "Fibras de Poliamida", Universitat Politècnica de Catalunya, Ed., p.70, (1986).