

# ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA FINA DE SUSTRATOS DE POLIAMIDA 6.6 TERMOFIJADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Maillo, J.<sup>(1)</sup>, Cayuela, D.<sup>(2)</sup>, Gacén, J.<sup>(2)</sup>, Morales, C.<sup>(2)</sup> y Bretones M.<sup>(2)</sup>

Universitat Politècnica de Catalunya.

(1) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.

(2) Instituto de Investigación Textil de Terrassa.

## 1. Introducción

El termofijado de los tejidos de poliamida 6.6 mejora sus propiedades, sobre todo su estabilidad dimensional y de forma. Las principales variables de esta operación son la temperatura, el tiempo y la tensión con que se aplica. De estas variables y de sus interacciones dependen los efectos conseguidos. También dependen de ellas la temperatura efectiva de termofijado y la variación de la estructura fina.

Los parámetros globales de la estructura fina, cristalinidad y orientación, tienen gran importancia para optimizar procesos de fabricación, así como predecir y comprobar las prestaciones de las fibras y sus aplicaciones especiales. Son varias las técnicas que se utilizan para determinar estos parámetros globales. Para la cristalinidad se utilizan rayos X, espectroscopia IR, calorimetría diferencial de barrido (DSC), columna de gradiente de densidades (CGD) etc. y para la orientación rayos X, espectroscopia IR polarizada, módulo sónico y birrefringencia.

No obstante, la estructura fina de las fibras de poliamida 6.6 y su variación al someterla a tratamientos textiles térmicos puede ser estudiada aplicando ensayos físico-químicos de caracterización, sencillos y sensibles como el tiempo crítico de disolución, la solubilidad diferencial y la sorción de yodo.

En este estudio se ha prestado atención a la influencia de la temperatura de termofijado en la estructura fina de la poliamida, habiéndose aplicado este tratamiento en una planta industrial entre 150 y 200° C en intervalos de 10° C.

Las variaciones de estructura fina que se producen en la poliamida 6.6 termofijada a diferentes temperaturas se ha evaluado a través de las técnicas físico-químicas de tiempo crítico de disolución, solubilidad diferencial y sorción de yodo y se han relacionado con la cristalinidad (CGD), la orientación (módulo sónico) y con la temperatura efectiva de termofijado determinada por calorimetría diferencial de barrido.

## 2. Parte experimental

### 2.1 Materia

Tejido de calada de multifilamento de poliamida 6.6 de peso 63 g/cm<sup>2</sup> que contiene 47,5 hilos/cm y 37,5 pasadas/cm con un título de 8,67 dtex/23 filamentos y 3,77 dtex/23 filamentos respectivamente. El tejido se sometió a un descrudado industrial con un detergente no iónico, un agente humectante y en presencia de carbonato sódico a 96° C durante 1h. El tejido se secó a 100° C. Después de descrudado se sometió a un termofijado industrial en una rama de 6 campos a 150, 160, 170, 180, 190 y 200° C.

Antes de proceder a su caracterización, estos sustratos se lavaron con una solución de 1 g/l de Sandozina NIA, relación de baño 1/60, a 40° C durante 30 minutos, tras lo cual se procedió a sucesivos lavados con agua fría, templada y fría. Finalmente se escurrió la muestra y se secó a temperatura ambiente.

## **2.2 Caracterización de la estructura fina.**

### **2.2.1 Temperatura efectiva de termofijado (PEP).**

Mediante calorimetría diferencial de barrido se ha determinado la temperatura efectiva de termofijado, usando un aparato Perkin-Elmer DSC-7. Los termogramas correspondientes se obtuvieron empezando a una temperatura de 50° C y terminando a 300° C, calentando a una velocidad de 20° C/min. Como gas de purga se empleó el nitrógeno a una presión de 2 Kg/cm<sup>2</sup> (1).

### **2.2.2 Cristalinidad**

La cristalinidad se calculó a partir de la densidad, esta se midió en una columna de gradiente de densidades (Davenport) (2).

### **2.2.3 Módulo sónico**

La velocidad del sonido se determinó en un Dynamic Modulus Tester PPM-5R H.M. Morgan Co., Inc).

El módulo sónico se calcula a partir de la velocidad del sonido:

$$E = c^2 \times 99,7$$

donde el módulo sónico E, se expresa en cN/tex y la velocidad del sonido, c, en Km/s.

El módulo sónico está relacionado con la orientación de las macromoléculas a lo largo del eje de los filamentos. Cuanto mayor es el módulo sónico, mayor es la orientación. (3).

### **2.2.4 Tiempo crítico de disolución (TCD)**

Este parámetro de la estructura fina constituye una medida global de la cohesión intermolecular en las fibras de poliamida. Los tratamientos térmicos aumentan el TCD y tanto más cuanto mayor es su intensidad. Paralelamente, cuanto mayor es la cristalinidad de las fibras mayor es el TCD. Gacén y Canal (4) han descrito esta técnica en publicaciones anteriores. Los ensayos se han realizado a diferentes temperaturas, en función de la historia térmica del sustrato, utilizando una mezcla fenol/2 propanol (65/35 % v/v).

### **2.2.5 Solubilidad diferencial**

La solubilidad diferencial se define como el porcentaje de fibra disuelto después de permanecer 30 minutos en contacto con una mezcla disolvente/no disolvente. (5). En el presente estudio se utilizó una mezcla 60/40 fenol/2 propanol. Los ensayos se han realizado también a diferentes temperaturas en función de la historia térmica del sustrato. Los tratamientos térmicos disminuyen la solubilidad y tanto más cuanto mayor es su intensidad. Cuanto mayor es la cristalinidad de una fibra menor es también su solubilidad diferencial.

### **2.2.6 Sorción de yodo**

La sorción de yodo corresponde a los miligramos de yodo sorbidos por gramo de fibra, después de permanecer en contacto con una disolución 0,015 M de yodo que contiene 10 ml/l de ácido acético glacial. En trabajos previos se ha comprobado que debido a la hidrofiliidad de las poliamidas no es necesario añadir un agente hinchante a la disolución de sorción (6). La sorción de yodo se realizó a diversas temperaturas e intervalos que dependen del historial

térmico del sustrato. Los tratamientos térmicos disminuyen la sorción de yodo. Del mismo modo cuanto mayor es la cristalinidad de una fibra menor es la sorción de yodo.

### 3. Resultado y discusión

La Tabla 1 contiene valores de la temperatura efectiva de tratamiento térmico, la cristalinidad (CGD) y el módulo sónico de los sustratos original, descrudado y termofijados. A la vista de estos resultados se observa que, como era de esperar, a medida que aumenta la temperatura de termofijado aumenta la cristalinidad.

**Tabla 1. Parámetros de los sustratos original, descrudado y termofijados**

Temperatura de termofijado (°C)	PEP (°C)	Cristalinidad (°C)	Módulo sónico (g/den)
Crudo	-	30,1	35,3
Descrudado	150,7	31,7	29,4
150	160,7	32,3	38,6
160	167,6	32,5	34,8
170	179,3	33,2	38,3
180	185,1	33,4	36,6
190	194,9	35,6	35,8
200	200,8	36,7	45,4

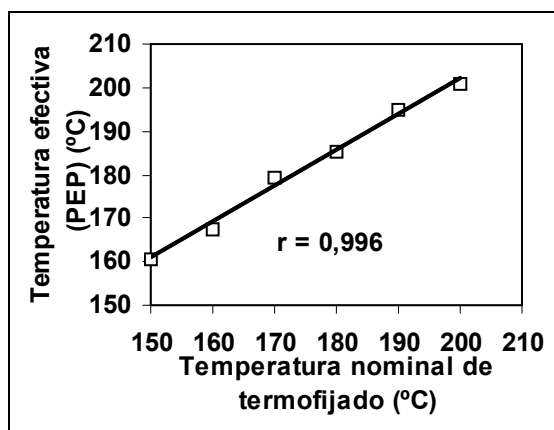


Fig. 1 Relación entre temperatura nominal de termofijado y temperatura efectiva.

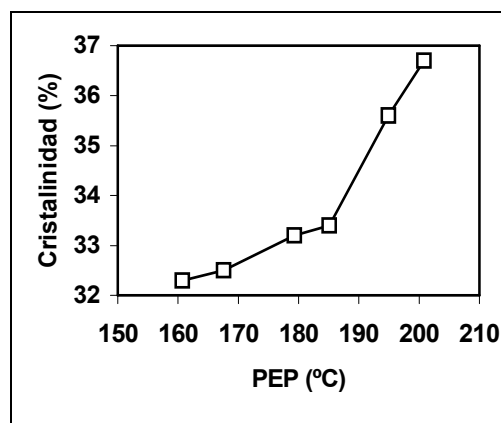


Fig. 2 Relación entre cristalinidad y temperatura efectiva de termofijado

En la Fig. 1 está representada la relación entre la temperatura efectiva de termofijado y la temperatura nominal, se aprecia una excelente linealidad entre los correspondientes valores. Como quiera que los valores del PEP son más representativos del tratamiento térmico, a ellos se referirán las gráficas.

La Fig. 2 muestra la variación de la cristalinidad en función de la temperatura efectiva de termofijado, apreciándose que la cristalinidad aumenta ligeramente cuando se termofija a las temperaturas nominales de 150, 160, 170 y 180 °C y a partir de esta temperatura se produce un cambio brusco de pendiente con valores de cristalinidad mucho más elevados. Estos valores parecen indicar un cambio de micromorfología al sobrepasar la temperatura efectiva de 185° C, lo que produciría cambios importantes en las propiedades mecánicas y tintóreas.

Sin embargo termofijar a las temperaturas efectivas entre 160 y 185° C produce cambios muy pequeños de estructura fina.

El descrudado produce una disminución del módulo sónico, que después vuelve a aumentar en los sustratos termofijados. Cuando se termofija entre 150 y 190° C el módulo sónico no varía, lo que indica que no hay cambios importantes en la orientación, sin embargo sí que se produce un aumento considerable cuando se termofija a 200° C.

Los cambios de cristalinidad y de orientación producidos durante el termofijado parecen indicar que sobrepasar la temperatura de termofijado de 190° C, produce cambios de microestructura muy superior a cuando se termofija por debajo de esta temperatura.

### Tiempo crítico de disolución

Los ensayos de TCD se han realizado utilizando una mezcla 65/35 Ph/2POH a temperaturas entre 15 y 47,5°C, lo que ha permitido obtener tiempos razonables para cualquiera que haya sido la temperatura de termofijado. Los resultados se han recogido en la Tabla 2.

**Tabla 2. Tiempo crítico de disolución (s) para los sustratos crudo, descrudado y termofijado.**

	Temperatura del ensayo (°C)								
	15	20	25	30	35	40	42,5	45	47,5
<i>Crudo</i>						151,5	58,9	27,0	16,2
<i>Descrudado</i>	69,3	39,2	26,3	16,8	12,9				
150°C	72,3	44,0	27,2	17,3	10,3				
160°C	82,1	47,9	30,2	18,5	12,4				
170°C	130,7	59,8	36,0	21,5	13,4				
180°C	232,8	83,5	45,1	28,0	19,3	12,6			
190°C		147,6	58,2	35,6	24,5	15,5			
200°C			147,7	70,1	36,9	22,4			

El tratamiento de descrudado produce un cambio importante en la microestructura de la fibra, tal como indican los valores del TCD, ya que en el crudo son muy elevados y hay que determinarlos a temperaturas de ensayo mas altas.

Al aumentar la temperatura de termofijado se produce un aumento importante del TCD, resultando esta técnica muy sensible a estas variaciones. Se ha apreciado que la energía de activación del proceso de desmoronamiento de la fibra de poliamida 6.6 es mucho mayor para el tejido crudo que para cualquiera de los tratados térmicamente.

En la Fig. 3 se ha representado el TCD a 25, 30 y 35° C en función del PEP, en las gráficas correspondientes se observa un tramo prácticamente lineal para los sustratos termofijados nominalmente a 150, 160, 170, 180 y 190° C. Los sustratos termofijados a 200° C presentan unos valores mucho mas elevados y la variación es tanto más pronunciada cuanto menor es la temperatura a la que se ha realizado el ensayo del TCD.

En la Fig. 4 se ha representado el TCD a 35° C en función de la cristalinidad, se observa una buena relación lineal entre ambos parámetros, de manera que al aumentar la cristalinidad aumenta la compacidad de los sustratos y el TCD aumenta.

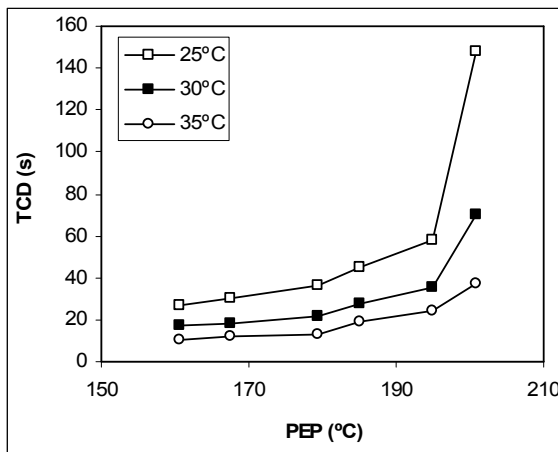


Fig. 3. Evolución del TCD (s) de los sustratos termofijados a distintas temperaturas en función del PEP.

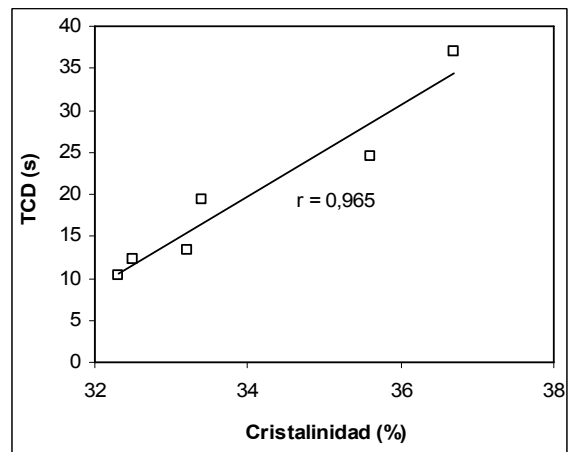


Fig. 4. TCD a 35° C en función de la cristalinidad

### Solubilidad diferencial

La Fig. 5 muestra la evolución de la solubilidad diferencial de los sustratos crudo y descruado. De estos valores se comprueba que el sustrato descruado, presenta a todas las temperaturas estudiadas mayor solubilidad diferencial que el sustrato crudo. Teniendo en cuenta que el descruado es un tratamiento hidrotérmico, que produce un ligero aumento de la cristalinidad, los valores de solubilidad tendrían que disminuir. Este fenómeno se podría explicar como resultado de la formación de microgrietas o de un aumento de la cantidad y/o tamaño de los poros de la fibra durante el tratamiento de descruado.

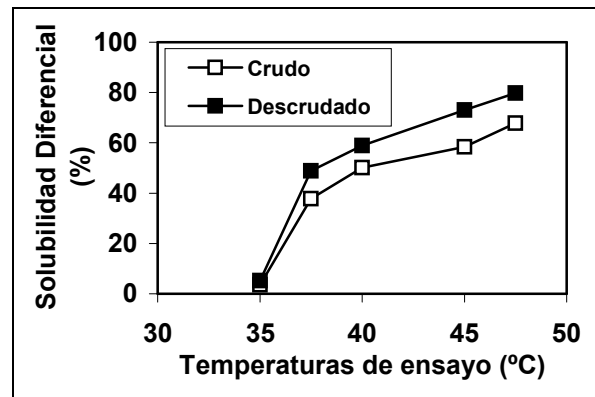


Fig. 5. Solubilidad diferencial en mezclas (Ph/2OH) 60/40 en función de la temperatura del ensayo para los sustratos crudo y descruado.

Este fenómeno ha sido estudiado, para fibras de poliamida 6.6 texturadas por falsa torsión a diferentes temperaturas, mediante análisis termogravimétrico. (7). Los resultados de la evolución de la solubilidad diferencial a diferentes temperaturas, para los hilos termofijados a diferentes temperaturas, están representados en la Fig. 6.

A medida que aumenta la temperatura de termofijado, disminuye la solubilidad diferencial, ya que la intensidad del tratamiento térmico, puede asociarse a un proceso de cristalización con un aumento de porcentaje de cristalinidad debido a un aumento de tamaño y la perfección de los cristales.

En la Fig. 6 se puede observar que para los sustratos termofijados a mayores temperaturas, 190 y 200°C, la solubilidad diferencial varía poco en el intervalo de temperaturas de 32,5 a 37,5° C y para los sustratos termofijados a 180 y 170° C en el intervalo de 32,5 a 35° C. Posiblemente los sustratos termofijados a 150 y 160° C presentarían esta zona plana a temperaturas del ensayo mucho mas bajas.

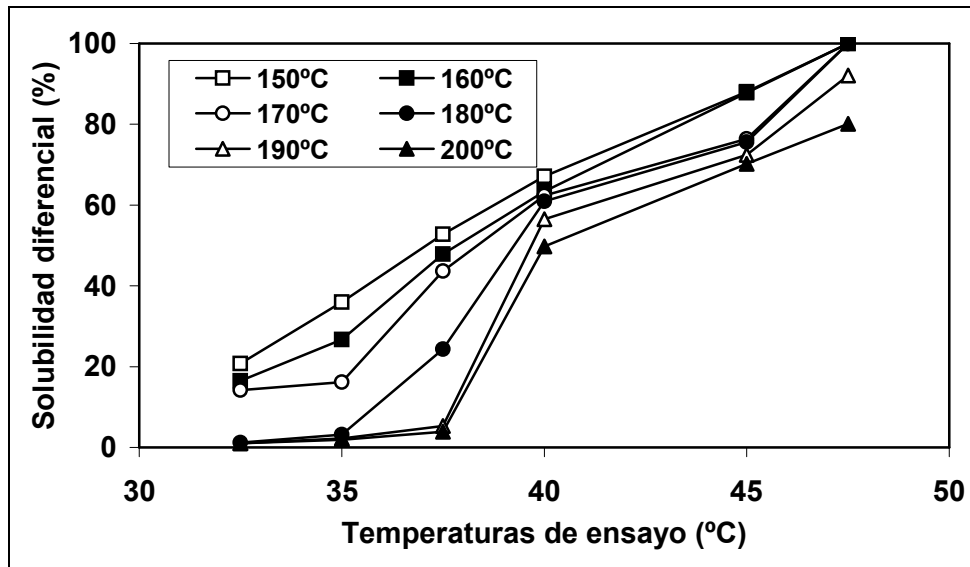


Fig. 6 Solubilidad diferencial en mezclas (Ph/2POH) 60/40 en función de la temperatura de ensayo para los sustratos termofijados a diferentes temperaturas.

Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos para fibras de poliamida 6.6 texturadas por falsa torsión a diferentes temperaturas (8) y con los resultados obtenidos en la Tesis Doctoral de M. Tzvetkova para fibras de poliamida 6 termofijadas a diferentes temperaturas (9). En esta Tesis se ha indicado que para tejidos termofijados de poliamida 6, los valores de solubilidad diferencial de las fibras termofijadas despegan a temperaturas de ensayo mayores cuanto mayor es la temperatura de termofijado y que cuanto mayor es esta menor es el intervalo de temperaturas en el que la fibra pasa de una solubilidad baja a una solubilidad total o casi total.

La Fig.6 permite observar que es difícil encontrar una temperatura que pueda ser utilizada como referencia para evaluar la respuesta de este ensayo a las diferencias de estructura fina en sustratos termofijados a diferentes temperaturas. Esta limitación puede evitarse recurriendo a la temperatura de media solubilidad ( $T_{s/2}$ ) entendiéndose por tal aquella a la que teóricamente se disolvería el 50% del sustrato ensayado.

Esta temperatura puede ser útil, como parámetro global del proceso de disolución, los valores de esta temperatura están en la Tabla 3.

**Tabla 3. Temperatura de media solubilidad para los sustratos termofijados.**

<i>Temperatura de termofijado</i> (°C)	<i>Temperatura de media solubilidad</i> $T_{s/2}$ (°C)
150	36,9
160	37,7
170	38,3
180	39,0
190	39,5
200	40,0

En la Fig. 7 se observa una excelente correlación lineal entre la temperatura efectiva de termofijado y la temperatura de media solubilidad. A medida que

aumenta la temperatura efectiva a la cual ha sido tratada el sustrato, mayor es la temperatura a la cual se disolvería el 50% de la muestra.

En la Fig. 8 se ha representado la temperatura de media solubilidad en función de la cristalinidad. Se observa en este caso dos tramos de pendiente muy diferente. El primer tramo de pendiente más acusada corresponde a los sustratos termofijados nominalmente a 150, 160, 170 y 180° C. El segundo tramo mucho más plano corresponde a los sustratos texturados a 190 y 200° C, posiblemente estas dos temperaturas son demasiado elevadas y producen cambios diferentes en la estructura del polímero.

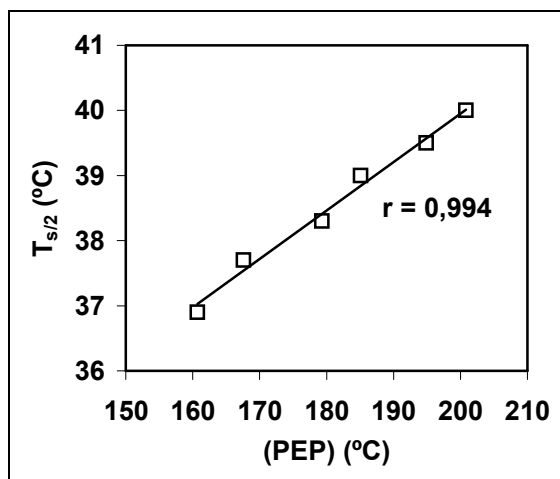


Fig. 7 Temperatura de media solubilidad en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP).

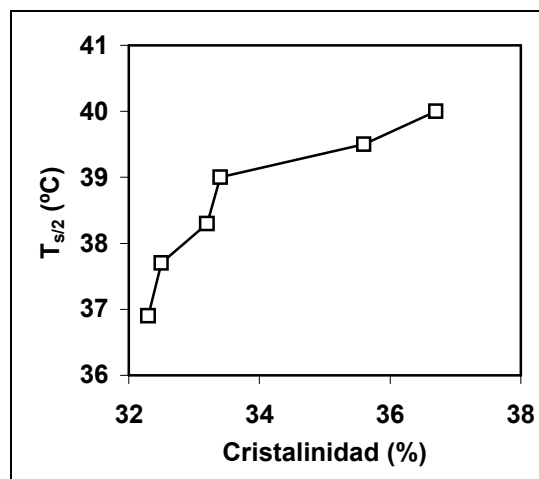


Fig. 8 Temperatura de media solubilidad en función de la cristalinidad

### Sorción de yodo

La sorción de yodo para el hilo crudo y el descruado se ha determinado en un intervalo de temperaturas de 30 a 50° C. Los resultados están representados en la Fig. 9. Ambos sustratos presentan sorciones de yodo muy semejantes para las temperaturas de ensayo estudiadas excepto en el máximo, que se presenta a 45° C con valores de 191,9 mg I<sub>2</sub>/g para el crudo y 176,1 mg I<sub>2</sub>/g para el descruado.

Los resultados de la sorción de yodo a diferentes temperaturas de ensayo, realizadas sobre los hilos termofijados a diferentes temperaturas, están representados en la Fig. 10.

Como puede observarse todos los termofijados presentan sorciones de yodo inferiores a las de las muestras cruda y descruada. Esto debe atribuirse a que las muestras termofijadas han sufrido un tratamiento térmico que produce un mayor ordenamiento o compactación de su estructura, de manera que disminuye la sorción de yodo.

De estos valores se puede deducir que las muestras termofijadas a 190 y 200° C son las que menos yodo absorben y sus valores son muy semejantes a todas las temperaturas estudiadas. En el intervalo de 30 a 35° C las muestras termofijadas a 150, 170 y 180° C presentan unas sorciones prácticamente iguales mientras que la muestra de 160° C presenta a 35° C un valor más alto.

Según las variaciones de sorción de yodo de los sustratos estudiados se puede observar que las máximas diferencias se presentan a la temperatura de análisis de 40° C. Los máximos de sorción se presentan en todos los sustratos termofijados entre 45 y 50° C, ya que la diferencia entre ambos valores es muy pequeña.

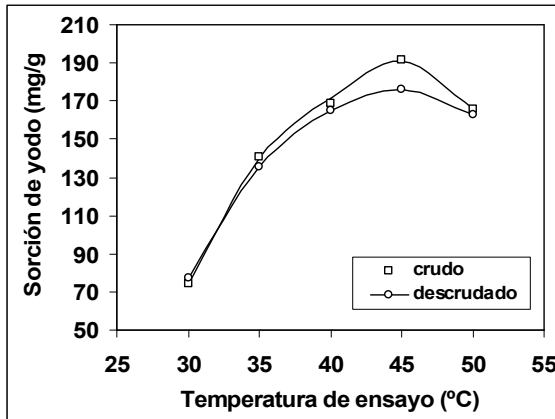


Fig. 9 Sorción de yodo para los sustratos crudo y descrudado.

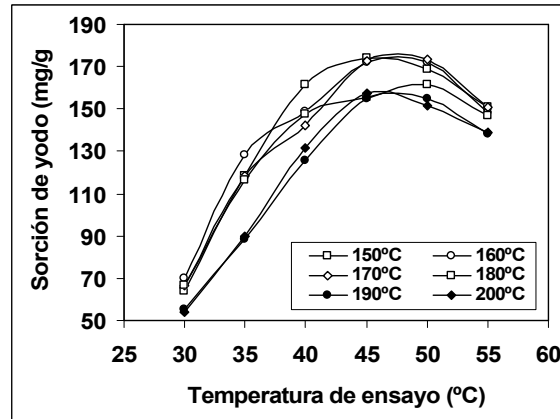


Fig. 10 Sorción de yodo para los sustratos termofijados a diferentes temperaturas

De los resultados es posible deducir que termofijar a 190 o 200° C produce en este tipo de hilos un cambio más brusco de microestructura, lo que se traduciría en cambios en las propiedades mecánicas y tintóreas. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en las técnicas indicadas anteriormente.

En la Fig. 11 está representada la sorción de yodo a 40° C en función de la temperatura efectiva de tratamiento. Se observa una buena relación lineal, al aumentar la temperatura efectiva del tratamiento de termofijado, disminuye la sorción de yodo del sustrato.

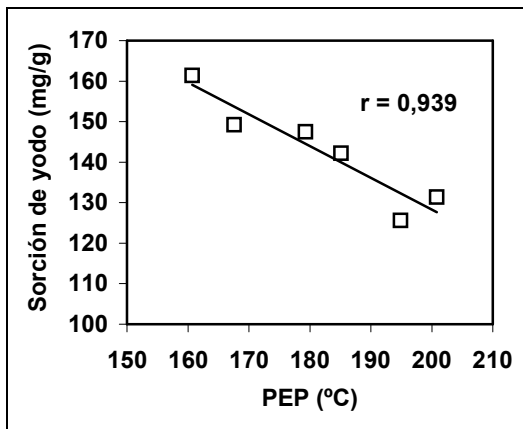


Fig. 11 Sorción de yodo a 40° C en función de la temperatura efectiva de termofijado (PEP).

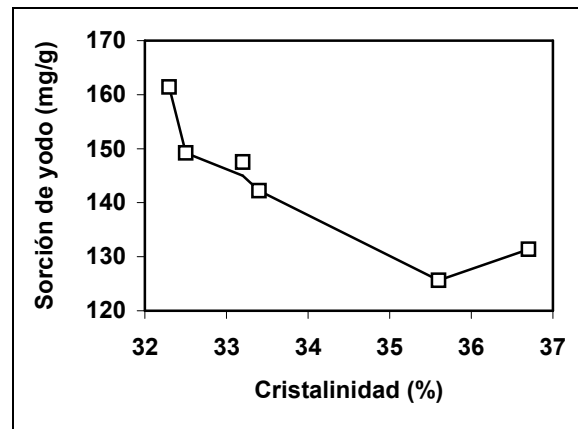


Fig. 12 Sorción de yodo a 40° C en función de la cristalinidad

Los valores de la sorción de yodo a 40° C en función de cristalinidad están contenidos en la Fig. 12. Se observa una relación casi lineal entre ambos parámetros para los sustratos termofijados a la temperatura nominal de 150 a 190° C, mientras que para el sustrato termofijado a 200° C hay un cambio brusco de pendiente, como se ha comentado anteriormente esta temperatura es demasiado elevada. En el primer tramo de la gráfica se puede indicar que al aumentar la temperatura de termofijado aumenta la cristalinidad y disminuye la sorción de yodo.

#### 4. Conclusiones

En las condiciones experimentales de este estudio se puede concluir que:



- La temperatura nominal de termofijado presenta una excelente correlación lineal con la temperatura efectiva de termofijado.
- La cristalinidad aumenta al aumentar la temperatura de termofijado linealmente en dos tramos de diferente pendiente.
- El TCD es muy sensible a las diferencias de estructura fina que se producen durante el termofijado.
- El TCD de los hilos de poliamida 6.6 termofijados a diferentes temperaturas es tanto mayor cuanto mas elevada es la temperatura de termofijado. Las diferencias son mayores cuando se termofija por encima de 190° C.
- Existe una buena correlación lineal entre el TCD a una temperatura determinada y la cristalinidad.
- La solubilidad diferencial disminuye al aumentar la temperatura de termofijado.
- Existe una excelente correlación lineal entre temperatura efectiva de termofijado y temperatura de media solubilidad.
- La cristalinidad presenta dos tramos de diferente pendiente, cuando se correlaciona con la temperatura de media solubilidad.
- La sorción de yodo de los sustratos estudiados en función de la temperatura de ensayo aumenta hasta alcanzar un máximo entre 45 y 50° C.
- La sorción de yodo disminuye a medida que aumenta la temperatura de termofijado sobre todo para los sustratos termofijados a 190 y 200° C.
- Existe una buena correlación lineal entre la sorción de yodo a una temperatura determinada y la temperatura efectiva del tratamiento de termofijado.
- Para los sustratos estudiados, la temperatura de termofijado no debería ser superior a 180° C, ya que, temperaturas superiores, producen cambios mas bruscos en la microestructura, según se pone de manifiesto con todas las técnicas de caracterización aplicadas.

### **Agradecimientos**

Este trabajo forma parte del Proyecto MAT 2004 - 04981 - C03 financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia en el Programa de Materiales. Los autores agradecen también, la colaboración en el desarrollo del trabajo experimental al Sr. Francisco Jimbel.

### **Bibliografía**

- (1) Cayuela, D., Gacén, J., Journal of Thermal Analysis, 41, N° 6, pp 1599-1605, Junio 1994
- (2) Illera, K.H., Haberkon, H., Makromolekulare Chemie, N° 146, p 267, 1971
- (3) Gacén, J., Cayuela, D., Tzvetkova, M., Revista de Química Textil, N° 173, pp 36-45, Julio 2005.
- (4) Gacén, J., Canal, J. M<sup>a</sup>, Bull. Scient. ITF Vol 5, N° 17, p.17, Febrero 1976
- (5) Gacén, J., Maillo, J., Baixauli, J.J., Melliand Textilberichte, p. 187, Febrero 1980
- (6) Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J., Fernandez, O., Mercado, L., Tekstil, Vol 55, N° 4, pp 189-196, Abril 2006

- (7) Cayuela, D., Manich, A., Maillo, J., Morales, C., Gacén, J., Actas de la XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Toledo, p. 185, Septiembre 2007
- (8) Maillo, J., Cayuela, D., Gacén, J., Mercado, L., Revista de Química Textil, N° 180 p. 55, Octubre-Diciembre 2006
- (9) Tesis Doctoral M. Tzvetkova, Terrassa 2006