

OBTENCION DE TEJIDOS DE ALGODÓN CON TRATAMIENTO IGNÍFUGO. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROMETRÍA INFRARROJA

A. Bermello*, I. Cuadra**, H. de la Torre***, M. Cabrera****, M. del Valle*****

0.1. Resumen

La resistencia al fuego es de gran utilidad en tejidos para diferentes usos.

A fin de mejorar las propiedades ignífugas de tejidos, se investigaron diferentes sistemas químicos impregnantes que contienen Furfural, urea y un agente fosforilante.

En el presente trabajo se caracterizan, mediante espectrometría infrarroja, las variaciones espectroscópicas de tejidos de algodón impregnados con diferentes sistemas químicos y se discuten las variaciones de las propiedades de los mismos.

Las propiedades ignífugas estudiadas fueron tiempo de quemado con llama, tiempo de ignición residual y superficie quemada.

Se propone un procedimiento tecnológico de impregnado y polimerización del tejido que permite obtener un material con muy buenas propiedades ignífugas apropiado para diferentes usos, particularmente en sistemas de protección contra incendios.

Palabras clave: Ignífugo, espectrometría infrarroja, tejido de algodón.

0.2. Summary. OBTAINMENT OF COTTON CLOTHS WITH A FIREPROOFING TREATMENT. CHARACTERIZATION BY INFRARED SPECTROMETRY

The fireproofing resistance is very useful in cloths for different uses.

In order to obtain a new method for manufacturing cloths with better fireproofing

properties, we have studied different impregnant systems which containing Furfural, Urea and a Phosphorilant agent.

In this paper the spectroscopic variations of cloths impregnated, are characterised by infra-red spectrometry. The variations of fireproofing properties of cloths are also studied.

The studied fireproofing properties were time afterflame, time afterglow and burned flat.

A technological procedure of impregnation and polymerisation of cloth, that allows us to obtain a material with very good fireproofing properties, kind for different uses, particularly again fire systems, is proposed.

Key words: Fireproofing, infrared spectrometry, cotton fabric.

0.3. Résumé. OBTENTION DE TISSUS EN COTON AVEC UN TRAITEMENT IGNIFUGE, CARACTÉRISATION PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

La résistance au feu est d'une grande utilité pour les tissus destinés à certains usages.

Pour améliorer les propriétés ignifuges des tissus, les recherches ont porté sur plusieurs systèmes chimiques l'imprégnation contenant du furfural, de l'urée et un agent phosphorilant.

Dans cette étude, nous avons caractérisé par spectrométrie infrarouge les variations spectroscopiques des tissus en coton imprégnés avec différents systèmes chimiques et nous avons discuté les variations de leurs propriétés ignifuges.

Les propriétés ignifuges étudiées sont: temps de combustion avec flamme, temps d'ignition résiduelle et superficie brûlée.

Pour terminer, nous proposons une procédure technologique d'imprégnation et de polymérisation du tissu qui permet d'obtenir une matière dotée de très bonnes propriétés ignifuges, pouvant servir à divers usages, notamment aux systèmes de protection contre les incendies.

Mots clé: Ignifuge, spectrométrie infra-rouge, cotton tissus.

* Addis Bermello Crespo, Lic., Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), CUBA.

** Irasema Cuadra Brown, Ing., Centro de Investigaciones Textiles (CITEX), Ciudad de la Habana (CUBA).

*** Héctor de la Torre González, Dr., Ministerio de la Industria ligera (MINIL), CUBA.

**** Marisol Cabrera Arias, Téc., ICIDCA, CUBA.

***** Maybis del Valle Almódovar, Téc., ICIDCA, CUBA.

1. INTRODUCCIÓN

Los tejidos con alta resistencia ignífuga son muy apreciados para diferentes usos, particularmente en sistemas de protección contra incendios.

Se conoce que, las sales inorgánicas de fósforo y nitrógeno poseen alta resistencia ignífuga, pero no permanecen en el tejido cuando éste se somete a tratamientos húmedos¹⁾. Si, a la formulación para el acabado del tejido, se le incorpora Formaldehído o Furfural, la permanencia de las sales en la tela mejora considerablemente²⁾. Dado que el Furfural reacciona con la Urea para formar la Furfurilidentriureida³⁾, se decidió estudiar diferentes sistemas químicos impregnantes que contienen Furfural, Urea y Ácido Fosfórico como agente fosforilante, pues está demostrado que la fosforilación mejora las propiedades ignífugas de los tejidos⁴⁾.

En el presente trabajo se caracterizan mediante espectrometría infrarroja (IR), las variaciones espectroscópicas de tejidos de algodón impregnados y se discuten las variaciones correspondientes de las propiedades ignífugas de los mismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los tejidos utilizados fueron de algodón 100%. Los mismos fueron descolados, descudados, blanqueados y mercerizados.

Las formulaciones de los baños de impregnación utilizados son las siguientes:

P1: Solución de urea (400-500 g/l).

P2: Solución de Urea y Ácido fosfórico (relación molar 8:2). El catalizador utilizado en las muestras M6, M8 y M9 fue Nafatenato de Cobalto en concentración de 0,2 a 0,4 %.

3. MÉTODOS

3.1. Tratamiento del tejido

Las muestras de tejido se sometieron al siguiente tratamiento de impregnado y polimerización:

1. Se trata el tejido de algodón con la solución impregnante, según el proceso de impregnación requerido.

2. Se seca el tejido en una rama de secado a 130 °C durante 1 min.

3. Se polimeriza el tejido en una rama de polimerización en el rango 150-180 °C durante 2 min.

4. Se lava inmediatamente el tejido con abundante solución Na₂CO₃ al 1,2% a 60 °C, se enjuaga a reboso y se seca en una rama de secado a 130 °C durante 1 min.

El tratamiento con Furfural, de las muestras M5 a M9, se efectúa a continuación del punto 2 y consiste en sumergir el tejido en Furfural.

3.2. Espectrometría IR

Todos los espectros IR se midieron en el espectrómetro 75-IR (Carl-Zeiss-Jena). Las intensidades de las absorciones características se midieron en el espectrómetro M-80 (Carl-Zeiss-jena). Los espectros diferencia se realizaron también en el espectrómetro M-80.

Las muestras sólidas se midieron en pastillas de KBr y las muestras líquidas en película capilar entre ventanas de KBr.

Se realizaron los espectros IR de las siguientes muestras:

Tejido de algodón (A) 100% (Celulosa)

Furfural grado analítico (F)

Urea grado analítico (U)

M1: Tejido de algodón impregnado en solución P1 de Urea.

M2: Tejido de algodón impregnado en solución P2 de Urea y Ácido Fosfórico

M3: Tejido de algodón impregnado en Furfural puro.

M4: Tejido de algodón impregnado en solución P1 de Urea y tratamiento con Furfural después del secado.

M5: Tejido de algodón impregnado en solución impregnante P2 de Urea y Ácido Fosfórico y tratamiento con Furfural después del secado.

P5: Producto de reacción de la Urea, el Ácido Fosfórico y el Furfural, en las mismas proporciones y tratamiento térmico que en la muestra M5 pero sin la presencia del tejido de algodón.

M6: Tejido de algodón impregnado en solución impregnante P2 de Urea y Ácido Fosfórico con catalizador y tratamiento con Furfural después del secado.

M7: Muestra M5 sin lavar.

M8: Muestra M6 sin lavar.

M9: Muestra M6 a mayor escala.

3.3. Resistencia ignífuga

Se realizaron los ensayos de tiempo de quemado con llama AF (afterflame), tiempo de quemado sin llama AG (afterglow) o ignición residual y superficie quemada SQ, según la norma ISO 6490⁵⁾, en todos los tejidos estudiados. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1
 Comportamiento a la combustión

MUESTRA	COLOR	AF	AG	SQ	OBSERVACIONES
Algodón	Blanco	20	45	-	Se quema toda la muestra, desprende humo.
M1	Blanco	45	75	-	Se quema toda la muestra formando residuos, carbonosos, desprende humo.
M2	Amarillo	0	0	20,0551	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos
M3	Beige	13	0	-	Se quema toda la muestra, desprende humo.
M4	Beige	23	0	-	Se quema toda la muestra, sólo se forman residuos carbonosos
M5	Pardo oscuro	0	0	16,5571	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos.
M6	Pardo oscuro	0	0	16,0907	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos
M7	Pardo oscuro con película blanquecina	0	0	12,3595	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos
M8	Pardo oscuro con película blanquecina	0	0	8,6750	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos
M9	Pardo oscuro	0	0	7,3600	La muestra se contrae, sólo se forman residuos carbonosos

Claves:

AF: Tiempo de quemado con llama "afterflame" (seg)

AG: Tiempo de quemado sin llama "afterglow" (seg)

SQ: Superficie quemada (cm²)

3.4. Determinación de fósforo y nitrógeno

La determinación de Fósforo se realizó mediante el método colorimétrico con molibdato de vanadio para tejidos⁶.

La determinación de Nitrógeno se realizó mediante el método volumétrico de Kjeldahl para tejidos⁷.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

En la Tabla 2 se expone la asignación de las frecuencias de grupo características⁸⁻¹¹ más importantes de los espectros infrarrojo en las muestras estudiadas. La posición se presenta en cm⁻¹.

A continuación se explican las absorciones características más significativas de los espectros IR y las pruebas de resistencia ignífuga para cada muestra.

A continuación se explican las absorciones características más significativas de los espectros IR y las pruebas de resistencia ignífuga para cada muestra.

4.1. Tejido de algodón 100% (A) o celulosa

Se observan, en el espectro IR (Fig. 1), las absorciones características de la Celulosa (Tabla 2).

-vibración de valencia de los enlaces O-H (banda Nr. 2).

-deformación del enlace axial C-H del anillo piranósico en las β-D-glucopiranosas. Se le denomina de tipo 2b (banda nr. 27)

-las vibraciones de valencia y doblaje de los grupos CH₂ (bandas nrs. 6 y 17) de los anillos piranósico y furanósico.

-vibraciones de valencia del enlace C-O de los anillo furanósico y piranósico (bandas Nrs. 19, 21, 23 y 24). Estas bandas mantienen su posición y fuerte densidad en todas las muestras estudiadas.

En los 1635 cm⁻¹ (banda Nr. 12) aparece una absorción de intensidad media debida al agua de cristalización absorbida en la Celulosa¹¹.

TABLA 2: Asignación de los espectros infrarrojo

Nr	POSICIÓN	ASIGNACIÓN	MUESTRAS									
			A	F	U	M1	M2	M3	M4	M5	M6	
01	3435	νNH_2 (antisim)			X							
02	~3420	νOH	X			X	X	X	X	X	X	X
03	3300	νNH_2 (sim.)			X							
04	3134	$\nu\text{C-H}$ (anillo fur.)		X								
05	3063	$\nu\text{P-NH}$					X(D2)					
06	~2928	$\nu\text{C-H}$ (CH_2)	X			X	X	X	X	X	X	X
07	2848-2814	$\nu\text{C-H}$ (aldehído)		X								
08	1684-1676	Amida I			X							
09	~1676	$\nu\text{C=O}$ (aldehído)		X								
10	1669	$\nu\text{C=O}$								X(D5)	X	
11	1636-1624	Amida II			X							
12	1635	δOH (H_2O)	X			X	X	X	X	X	X	X
13	1600	$\nu\text{C=O}$								X(D5)	X	
14	1569	$\nu\text{C=C}$ (anillo fur.)		X								
15	1474	$\nu\text{C=C}$ anillo fur.)		X								
16	~1451	$\nu\text{C-N}$			X							
17	1432	$\delta\text{C-H}$ (CH_2)	X			X	X	X	X	X	X	X
18	1394	$\nu\text{C=C}$ anillo fur.)		X								
19	1162	$\nu\text{C-O}$ (celulosa)	X			X	X	X	X	X	X	X
20	1156	δNH_2			X							
21	1113	$\nu\text{C-O}$ (celulosa)	X			X	X	X	X	X	X	X
22	1081	$\delta\text{C-H}$ (anillo fur.)		X								
23	1060	$\nu\text{C-O}$ (celulosa)	X			X	X	X	X	X	X	X
24	1029	$\nu\text{C-O}$ (celulosa)	X			X	X	X	X	X	X	X
25	1022	νN (anillo fur.)		X								
26	~930	$\gamma\text{C-H}$ (anillo fur.)		X								
27	~898	$\gamma\text{C-H}$ (banda 2b)	X			X	X	X	X	X	X	X
28	884	$\gamma\text{C-H}$ (fur. 2-sust.)		X								
29	712	$\nu\text{P-N-C}$ (sim.)					X(D2)					

Claves:

ν : Vibración de valencia del enlace

δ : Vibración de doblaje en el plano del grupo funcional

γ : Vibración de doblaje fuera del plano del grupo funcional

anillo fur.: anillo furánico

4.2. Furfural (F)

Se observan las siguientes absorciones características (Tabla 2)

-vibraciones de valencia del enlace C-H y C=C (bandas Nrs. 4, 14, 15, 18 y 25) del anillo furánico.

-vibraciones de valencia del grupo C-H aldehídico (banda Nr. 7), que aparece como un doblete (Resonancia de Fermi en aldehídos), y del

grupo C=O (banda Nr. 9).

-vibraciones de doblaje, en el plano y fuera de plano, de los enlaces C-H (bandas Nrs. 22, 26 y 28) del anillo furánico.

4.3. Urea (U)

En la Tabla 2 se señalan las absorciones más características:

- las vibraciones de valencia antisimétrica y simétrica de los enlaces N-H (bandas Nrs. 1 y 3).
- las vibraciones de valencia del grupo amida (bandas Nrs. 8, 11 y 16).
- La vibración de doblaje de los enlaces N-H (banda Nr. 20).

4.4. Muestra M1

El espectro IR de esta muestra es idéntico al espectro del tejido de algodón (fig. 1), de lo que se puede deducir que la Urea no se incorpora al tejido.

No se observa incremento de las propiedades ignífugas del tejido (Tabla 1), sino al contrario, pues la urea por sí sola no es retardante de la combustión.

4.5. Muestra M2

El espectro IR de esta muestra aparece idéntico al espectro del tejido de algodón como se aprecia en la Fig. 1, aunque el contenido de P en la muestra es de 5,4%.

Por lo anterior, es decir, a causa de que no se aprecia la fosforilación en el espectro de la muestra M2, se realizó el espectro diferencia D2 (muestra M2 menos Celulosa) que aparece en la Fig. 2 En el espectro D2 se aprecian dos pequeñas absorciones, una en la región de 3200 a 3050 cm^{-1} (banda Nr. 5) y otra en la región de 715 a 675 cm^{-1} (banda Nr. 29). Las mismas pueden asignarse respectivamente, a la vibración de valencia simétrica del grupo P-NH, que absorbe en la región de 3200 a 2900 cm^{-1} ⁸⁾, y a la vibración de valencia simétrica del grupo P-N-C, que absorbe en la región de 770 a 680 cm^{-1} ⁸⁾, con lo que se corrobora la fosforilación de la muestra.

No se observa en el espectro, la vibración de valencia asimétrica del grupo P-N-C, que absorbe en la región de 1110 a 930 cm^{-1} ⁸⁾, a causa de la fuerte absorción de la Celulosa en esta región (bandas Nrs. 19, 21, 23 y 24).

Las propiedades ignífugas son ampliamente mejoradas al fosforilar el tejido (Tabla 1), esto puede explicarse mediante el sinergismo del nitrógeno y el fósforo en el aumento de las propiedades ignífugas en tejidos ¹²⁾ o a través de la formación de enlaces entre ambos átomos, como infiere del espectro diferencia D1. Esta última hipótesis debe ser comprobada con más experiencias.

4.6. Muestra M3

El espectro IR de esta muestra es idéntico al espectro del tejido de algodón (Fig. 1), es decir, no se detecta la presencia de Furfural en el espectro.

El Furfural libre determinado en la muestra fue de aprox. 0,3%, lo cual explica que no se aprecie en el espectro IR a causa de su baja concentración.

Esta muestra exhibe incremento de las propiedades ignífugas, respecto al tejido de algodón, como se expone en la Tabla 1.

4.7. Muestra M4

El espectro IR de esta muestra es prácticamente idéntico al espectro del tejido de algodón (Fig. 1), es decir, no se detecta la incorporación del Furfural ni de la Urea al tejido. Existe en esta muestra un pequeño incremento de las propiedades ignífugas (Tabla 1) respecto al tejido sin tratamiento, pero este incremento es inferior al de la muestra M3 que se impregnó solamente con Furfural, por lo que la presencia de la Urea en el tratamiento previo no conlleva mejoras en las propiedades ignífugas.

4.8. Muestra M5

El espectro IR de esta muestra es semejante al espectro del tejido de algodón, excepto en la zona de 1700 a 1600 cm^{-1} (Fig. 1), por lo que se realizó el espectro diferencia D5, es decir, el espectro de la muestra M5 menos el espectro del Algodón (Fig. 3). El espectro D5 muestra una ancha absorción en la región 3550 a 2900 cm^{-1} y otra absorción compleja en la zona carbonilo con máximos en 1669 y 1600 cm^{-1} (bandas Nrs. 10 y 13).

Por otra parte, el espectro IR del producto de reacción P5 (Fig. 4) de la Urea, el Ácido Fosfórico y el Furfural, en las mismas proporciones y tratamiento térmico que en la muestra M5 pero sin la presencia del tejido de algodón, muestra una intensa y compleja absorción en la región de 1715 a 1600 cm^{-1} , donde se aprecian varias absorciones superpuestas con un máximo absoluto en los 1684 cm^{-1} . Lo anterior nos lleva a asignar esta absorción, principalmente, a vibraciones de valencia de grupos carbonilos, ya que existen compuestos carbonílicos en los reaccionantes; sin embargo, la complejidad de la misma no permite descartar la posibilidad de la presencia de vibraciones de otros grupos funcionales tales como vibraciones de valencia de grupos vinilos.

De lo anterior podemos deducir que la diferencia que se aprecia en el espectro IR de la muestra M5, respecto al espectro IR del tejido de algodón, se debe al producto de reacción P5 de la Urea, el Ácido Fosfórico y el Furfural que contiene, fundamentalmente, compuestos carbonílicos. Las características estructurales de este compuesto, así como su interacción química con el tejido, deben ser objeto de estudios posteriores.

El tratamiento de la muestra M5, que conlleva la fosforilación en presencia de Urea y posterior impregnación con Furfural, aumenta notablemente las propiedades ignífugas del tejido (Tabla 2), en comparación con los otros tratamientos.

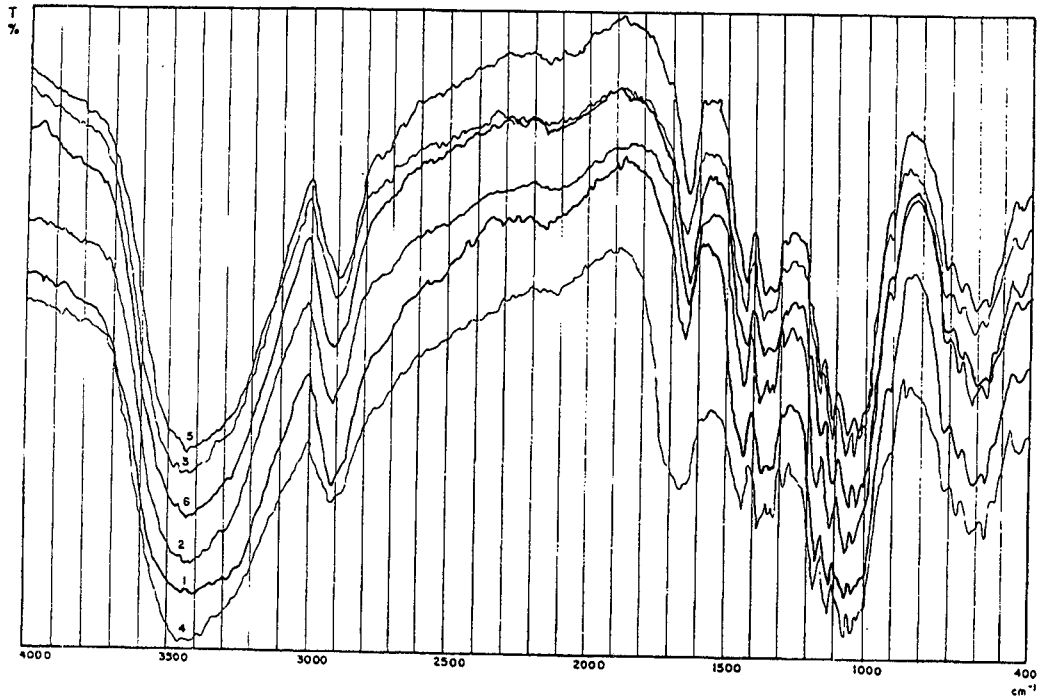


FIGURA 1: ESPECTROS IR
1- CELULOSA 2-M₁ 3-M₄ 4-M₅ 5-M₂ 6-M₃

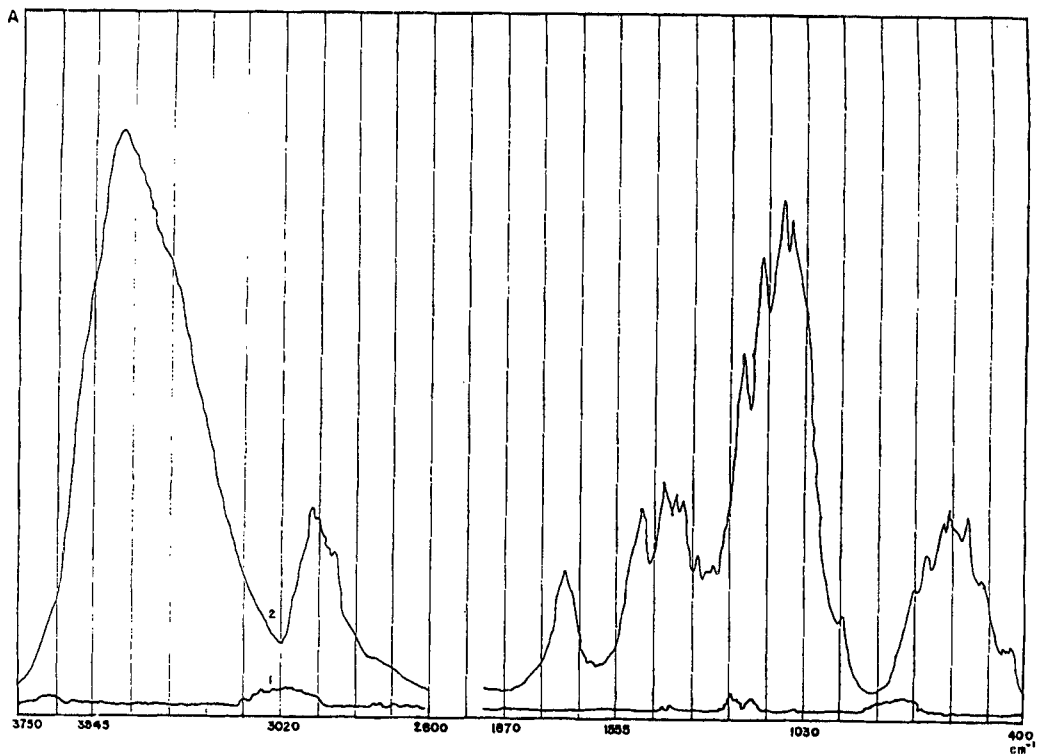


FIGURA 2: ESPECTROS IR 1-DIFERENCIA (M₂-CELULOSA) 2-CELULOSA

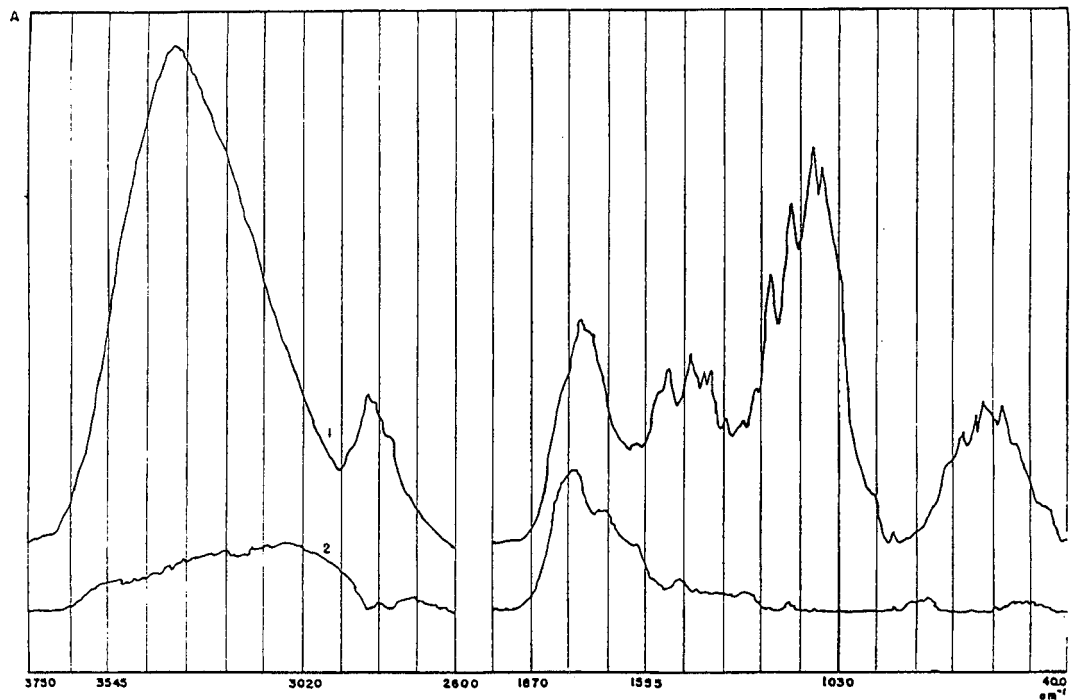


FIGURA 3: ESPECTROS IR 1-CELULOSA 2 - M₅ - CELULOSA

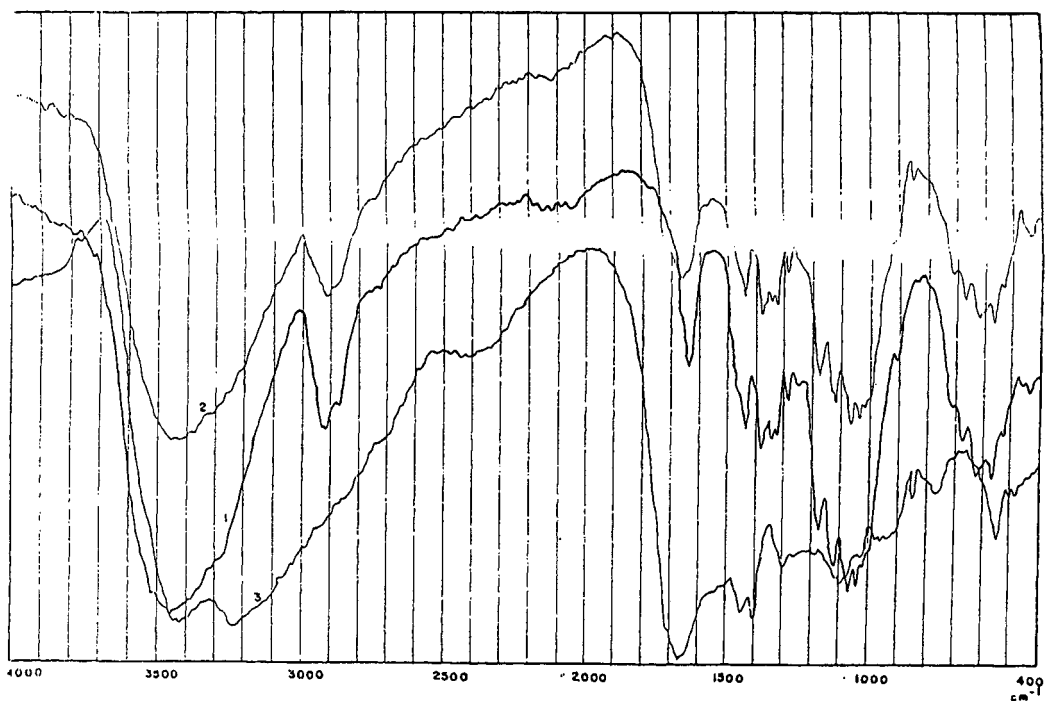


FIGURA 4: ESPECTROS IR 1-CELULOSA 2-M₅ 3-RESINA

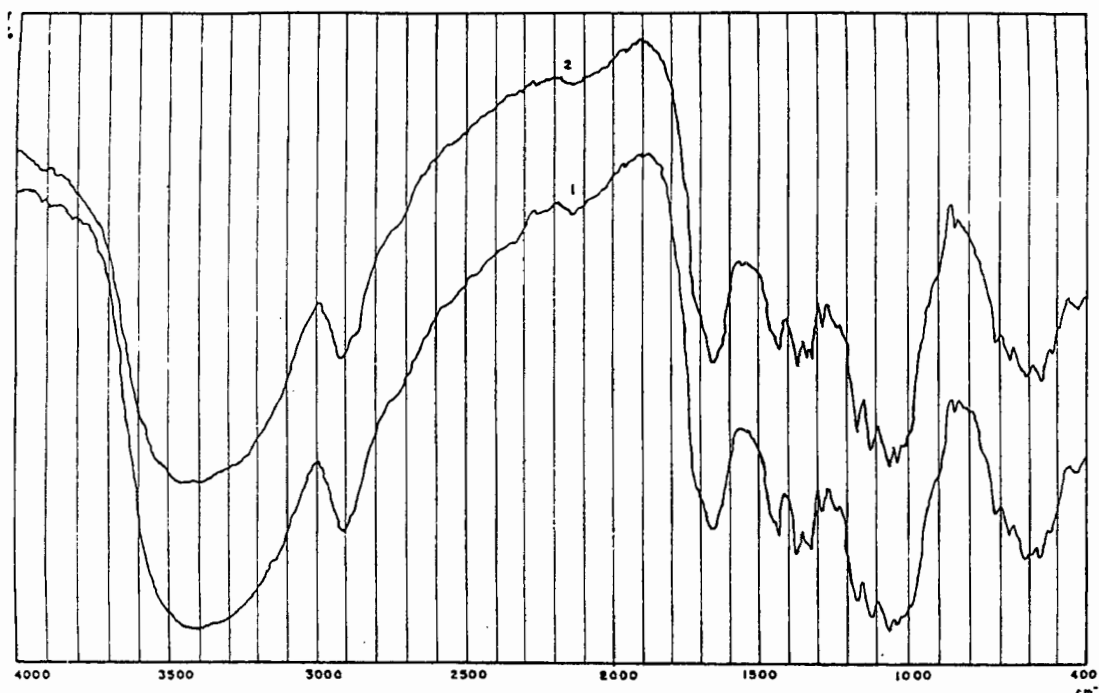


FIGURA 5: ESPECTROS IR 1-M₆ 2-M₅

4.8. Muestra M6

El espectro IR de esta muestra es muy semejante al espectro de la muestra M5 (Fig. 5).

La adición del catalizador de Naftenato de Cobalto trae como consecuencia un ligero incremento de las propiedades ignífugas respecto a la muestra M5 (Tabla 1).

4.9. Muestras M7 M8 y M9

Los espectros de estas muestras son similares a los de las muestras correspondientes sin lavar.

El aumento de las propiedades ignífugas en todos los casos se explica por la presencia de compuestos adheridos al tejido por deposición.

5. CONCLUSIONES

5.1. Se asignan las frecuencias de grupo características más importantes de los espectros infrarrojo en las muestras estudiadas.

5.2. Se corrobora, mediante el espectro diferencia D2, la fosforilación del Algodón en el tratamiento con Ácido Fosfórico, así como la posible formación de los enlaces P-NH y P-NC.

5.3. Las propiedades ignífugas son ampliamente mejoradas al añadirles el Ácido Fosfórico a la solución impregnante.

5.4. No se evidencia en los espectros IR que el furfural se incorpore al tejido.

5.5. No se aprecia en los espectros IR, la impregnación de productos de reacción del Furfural y la Urea al tejido, en ausencia de Ácido Fosfórico.

5.6. Se evidencia que el producto de reacción P5 de la Urea, el Ácido Fosfórico y el Furfural, obtenido según el procedimiento descrito en la muestra M5, se incorpora al tejido, aumentando notablemente las propiedades ignífugas del mismo.

5.7. El procedimiento tecnológico que consiste en la fosforilación en presencia de Urea y posterior impregnación con Furfural del tejido de algodón, permite obtener un tejido con muy buenas propiedades ignífugas, apropiado para diferentes usos, particularmente en sistemas de protección contra incendios.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Cuadra, I., J.M. Beltrán: Obtención de tejidos con acabado retardante de la combustión. Informe de Investigación CITEX, Ciudad de la Habana, Cuba. (1989).
2. Cuadra I.: Tratamiento ignífugo para tejidos de algodón. Tesis de Doctorado, Instituto Superior Politécnico "José A. Echevarría" (ISPJAE), Ciudad de la Habana, Cuba (1995).
3. Dunlop A.P., F.N. Peters: The Furans. A.C.S. Monograph. Series, New York (1953).

4. Bajaj P., S. Chakrapani: Flame retarding, durable press finishes for cotton and polyester/cellulosic blends. *Text. Res. J.*, Nr. 9, pp. 619-63 (1984).
5. ISO 694: 184 (E) Textile Fabrics. Burning behaviours. Determination of ease ignition of vertically oriented specimens.
6. Basch A., T. Wasserman: The determination of Phosphorus in cellulosic fabrics. *Text. Res. J.*, Nr. 7, p. 676 (1970).
7. Gusev V.P., K.F. Krikunova: Análisis Técnico del acabado de tejidos planos y de punto. Editorial Pueblo y Educación, la Habana (1982).
8. Colthup N.B., L.H. Daly, S.E. Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1975).
9. Socrates G.: Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley and Sons, New York (1980).
10. Senechal M, P. Saumagne: Etude comparé des spectres Infrarouges et Taman d'une serie de dérivés substitués du Furanne en position 2, entre 200 et 3400 cm^{-1} . *J. Chim =, Phys*, (Paris), Vol. 69, p. 1246-1252 (1972).
11. Barker, S.A., E.J. Burne, D.H. Whiffen: Use of Infrared Analysis in the Determination of Carbohydrate Structures. En *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. III, pp. 213-245 (1956).
12. Detrell J.: Posibilidades de obtención de tejidos ignífugos. *Galaxia*, Vol. 115, p. 3-19 (1987).

Trabajo presentado en: 1998.06.01.

Aceptado en: 1998.06.02.