

Estudio comparativo de los métodos de valoración de grupos ácidos en fibras acrílicas*

por **J. Cegarra, P. Puente y J. Valldeperas**
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. - TARRASA

RESUMEN

Se ha realizado un estudio comparativo sobre la determinación de los grupos ácidos de las fibras acrílicas Dralón, Courtelle y Euroacril, por los métodos potenciométrico y tintóreo, habiéndose encontrado valores diferentes tanto en grupos totales como en grupos débiles y fuertes. Cuando se tiñe a pH 1,6 los miliequivalentes de colorante fijados en la fibra superan a los miliequivalentes de grupos ácidos fuertes determinados por potenciometría, interpretando que este exceso se fija a la fibra por disolución.

RESUME

On a réalisé une étude comparative sur la détermination des groupes acides des fibres acryliques Dralon, Courtelle et Euroacryl par les méthodes potentiométrique et tinctoriale; on a trouvé des valeurs différentes en groupes totaux aussi bien qu'en groupes faibles et forts. Lorsqu'on teint a pH 1,6, les milliéquivalents de colorant fixés sur la fibre dépassent les milliéquivalents de groupes acides forts déterminés par potentiométrie; on interprète que cet excès se fixe à la fibre par dissolution.

SUMMARY

A comparative study on determining the acid groups of the acrylic fibres Dralon, Courtelle and Euroacryl by the potentiometric and the tinctorial methods has been carried out. Different values have been found in total groups as well as in weak and strong groups. When dyeing at pH 1.6 the milliequivalents of dye set on the fibre are higher than the milliequivalents of strong acid groups determined by potentiometry; it has been interpreted that this excess is set on the fibre by dissolution.

1. INTRODUCCION

La determinación de los grupos ácidos existentes en las fibras acrílicas ha merecido la atención de varios investigadores. Balmforth y colaboradores (1) emplearon un método de valoración conductimétrica, disolviendo los polímeros acrílicos en dimetilformamida y valorando con hidróxido de tetra-n-butilamonio en metanol; la comparación de este método, para polímeros conteniendo solamente

* Autorizada la publicación de este trabajo que originalmente fue realizada en Textile Research Journal, junio 1974, vol. 44, n.º 6.

grupos sulfónicos o sulfoésteres, con la saturación del polímero con un colorante básico, permitía obtener resultados concordantes. La introducción de comonomeros de carácter ácido débil en las fibras acrílicas, para mejorar sus características tintóreas, motivó que Kirby (2) desarrollase una técnica de valoración potenciométrica mejorada, con la cual se puede determinar el contenido de grupos ácidos fuertes y débiles existentes en las fibras acrílicas comerciales. Por otro lado, Zahn y Hilden (3) han efectuado la valoración de los grupos ácidos fuertes y débiles de las fibras acrílicas, empleando una técnica de tinción al equilibrio con un colorante básico a pH 1,6 y 6,5. En estudios efectuados en nuestros laboratorios sobre mecanismos de tinción de fibras acrílicas con colorantes básicos, hemos tenido la oportunidad de comparar los resultados obtenidos con el método de Kirby, ligeramente modificado por nosotros, con los hallados con el método de Zahn y Hilden. Las diferencias encontradas en las fibras de Dralón, Euroacril y Courtele, así como el intento de conocer si el colorante catiónico en su etapa de combinación con los grupos ácidos en la fibra lo hace primero con los grupos ácidos fuertes y después con los débiles o bien dicha combinación se efectúa simultáneamente, constituyen el objeto fundamental de este trabajo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Fibras acrílicas

Los ensayos se realizaron sobre tres fibras acrílicas comerciales tales como Dralón, Euroacril y Courtele, las cuales están caracterizadas por poseer distinta proporción de grupos ácidos fuertes (G.F.) y débiles (G.D.) las dos primeras y tener la tercera sólo grupos débiles de dos tipos (G.D.)_I y (G.D.)_{II}.

Dichas fibras fueron previamente purificadas de impurezas lavándolas con 1 g/l de SANDOZINA NIA a 60°C durante 20 minutos y se secaron a temperatura ambiente.

La determinación por métodos potenciométricos de las cantidades de grupos ácidos, fuertes y débiles de las fibras indicadas se realizó según la técnica descrita por Kirby (2) en la cual se introdujeron las siguientes variantes indicadas por el citado autor en una comunicación privada:

a) Empleo de resina de lecho mixto Amberlite MB-3 en sustitución de las dos capas superiores de Amberlite IR-120 e IRA-410.

b) Supresión de la prepolarización del electrodo indicador de Pt para evitar la deriva de potencial en el tiempo.

El equipo utilizado consta de Titrógrafo automático; Titrató 11, pH meter 26 y Autobureta ABU 12, de la casa Radiometer.

La determinación de los grupos ácidos se efectuó sobre fibra limpia sin tratar y sobre fibra limpia sometida a un tratamiento en baño blanco de tinción, en las mismas condiciones que las tinturas efectuadas a pH 1,6.

2.2. Colorante

Las tinturas se han realizado con el colorante comercial Azul Sandocril B-2GLE purificado por disolución en alcohol isopropílico, en caliente, cristalización por enfriamiento, filtración y secado; dichas etapas se repitieron seis veces hasta que en dos cristalizaciones sucesivas se obtuvo el mismo coeficiente de extin-

ción molar, considerándose entonces que la pureza del producto era aceptable. Su peso molecular fue determinado potenciométricamente, en anhídrido acético, con ácido perclórico 0,1 N. aprox. en dioxano, empleando electrodos de vidrio y Ag. - ClAg, con alcohol absoluto saturado de ClLi. El resultado obtenido fue de 465 gr/eq.

2.3. Tinturas

La materia previamente limpiada en la forma indicada, se tiñó en un erlenmeyer con condensador de reflujo, a 100°C durante 72 horas y relación de baño 1:100. Se efectuaron dos tipos de tinturas: a pH 6,5 con agua bidestilada y a pH 1,6 obtenido con ácido sulfúrico. El control del colorante combinado con la fibra se efectuó tanto en baño residual de tintura como sobre la fibra teñida al estado de equilibrio; como disolvente se empleó la N.N. Dimetil-Formamida, las determinaciones colorimétricas se evaluaron con dos curvas de calibración para los baños residuales, obtenidas a pH 6,5 y 1,6 y con una curva de calibración para el colorante sobre fibra. Ensayos previos mostraron la buena reproducibilidad de los resultados.

Para cubrir los objetivos planteados en el presente estudio se programaron las siguientes tinturas:

Dralón-Euroacril

A) Tinturas a pH 6,5 y con una cantidad de colorante, en meq. iguales a los necesarios para saturar todos los grupos ácidos fuertes determinados por potencimetría.

B) La tintura obtenida según A) se dividió en dos partes, y se volvió a teñir según se indica:

B₁ Tintura a pH 1,6, añadiendo al baño de tintura los meq. de colorante correspondientes para saturar los grupos ácidos débiles determinados por potencimetría.

B₂ Igual a lo indicado en B₁ pero a pH 6,5.

C) La tintura obtenida en B₂ cambiando el pH del baño a 1,6 sin adicionar colorante.

Courtelle

Dado el tipo de grupos ácidos encontrados en esta fibra el esquema de tintura fue como sigue:

A) Tintura a pH 1,6 con la totalidad del colorante, meq. necesario para saturar todos los grupos ácidos existentes en la fibra.

B) Análogamente a A) a pH 6,5.

C) La tintura obtenida en B) cambiando el pH del baño a 1,6 sin adicionar colorante.

Después de las tinturas se comprobó, en todos los casos, mediante cortes transversales que la uniformidad de distribución del colorante era perfecta.

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos aparecen en las tablas I y II.

TABLA I

Meq. de grupos ácidos deetrminados potenciométricamente

	<i>G.F.</i>		<i>Fibra sin tratar</i> <i>G.D.</i>		<i>G.T.</i>
Dralón	43 meq/kg	+	33 meq/kg	=	76 meq/kg
Euroacril	34 meq/kg	+	58 meq/kg	=	92 meq/kg
	$(G.D.)_I$		$(G.D.)_{II}$		$(G.D.)_T$
Courtelle	91 meq/kg	+	56,8 meq/kg	=	147,8 meq/kg
<i>Fibras tratadas en baño blanco tintóreo</i>					
Dralón	43 meq/kg	+	96 meq/kg	=	134 meq/kg
Euroacril	34 meq/kg	+	109 meq/kg	=	142 meq/kg

TABLA II

Meq. grupos ácidos/kg de fibra seca hallados en las tinturas con el Azul Sandocril B-2GLE

<i>Fibras</i>	<i>Tinturas</i>			
	<i>A</i>	<i>B₁</i>	<i>B₂</i>	<i>C</i>
Dralón	40	52	61	52
Euroacril	34	55	69	58
	<i>A</i>	<i>B</i>		<i>C</i>
Courtelle	19	135		18

4. DISCUSION

De los resultados indicados en la tabla II se pueden deducir fácilmente los meq/kg de fibra seca que corresponden a los grupos fuertes (G.F.), débiles (G.D.) y totales; reuniendo en una misma tabla los valores determinados y los indicados en la tabla I, tenemos la tabla III que puede servirnos para la discusión de este trabajo.

TABLA III

	<i>Valoración potenciométrica</i>			<i>Valoración por tintura</i>		
	<i>G.F.</i>	<i>G.D.</i>	<i>G.T.</i>	<i>G.F.</i>	<i>G.D.</i>	<i>G.T.</i>
Dralón	43	33	76	52	9	61
Euroacril	34	58	92	55	14	69
	<i>(GD)_I</i>	<i>(GD)_{II}</i>	<i>(GD)_T</i>	<i>(GD)_I</i>	<i>(GD)_{II}</i>	<i>(GD)_T</i>
Courtelle	91	57	148	—	—	135

Los aspectos más importantes a discutir son los siguientes:

Grupos ácidos totales

Tal como puede apreciarse en la tabla III, los grupos ácidos totales encontrados por ambos métodos son diferentes, siendo menores los determinados por el método tintóreo. Dos causas creemos que pueden producir dicha diferencia. Según Balmforth y colaboradores (1), el número de meq de colorante absorbido por gramo de fibra en el estado de equilibrio aumenta en las fibras acrílicas para pH superiores a 6,5 debido, tal vez, a que la ionización de determinados grupos de débil acidez se efectúa a pH más elevados; ello incluiría el que en la valoración por tintura a pH 6,5 estos grupos no se combinasen con el colorante por no estar ionizados y por lo tanto los valores hallados por potencimetría fuesen más elevados. Además, la valoración potenciométrica, al efectuarse con la fibra en disolución, permite una mayor accesibilidad del reactivo que la valoración con colorante, que se efectúa con la fibra en estado normal, encontrándose un número superior de meq/kg de fibra seca.

Grupos ácidos fuertes y débiles

Los valores de la tabla III indican que los grupos ácidos fuertes encontrados en la valoración por tintura son más elevados que los hallados en la valoración potenciométrica, ocurriendo lo contrario en el caso de los grupos débiles, en las fibras de Dralón y Euroacril. Además, se puede apreciar en la tabla II que el Courtelle, fibra que sólo contiene grupos ácidos débiles, absorbe 19 meq de colorante/kg de fibra seca al efectuar la tintura a pH 1,6.

Según nuestro criterio, esta discrepancia de resultados obtenida por los dos métodos de valoración, podemos intentar explicarla de la forma siguiente:

La absorción de colorante a pH 1,6 en cantidades superiores a las que estequiométricamente le corresponde, de acuerdo con la valoración potenciométrica, puede obedecer a dos causas: posible ionización de algunos de los denominados «grupos ácidos débiles» o bien fijación del colorante por un mecanismo diferente al electrovalente. Aunque no es posible efectuar un cálculo adecuado de la ionización de los polímeros poliácidos (4), sí que podemos indicar que si tomamos la constante de ionización del ácido acrílico ($K_A = 5,55 \times 10^{-5}$ p $K_A = 4,26$ a 25°C) (5) supuesto componente de los grupos ácidos débiles en el polímero y calculamos la cantidad de éstos que estarían ionizados a pH 1,6 en la fibra de Dralón sin tratar, resulta

el valor de 0,072 meq de ácido acrílico/kg de fibra seca y en el Dralón tratado en blanco 0,325 meq/kg en el caso más favorable de que todos ellos fuesen accesibles al medio acuoso en donde se efectúa la tintura, lo cual por otra parte, hemos indicado que no se cumple, por cuanto que los grupos totales hallados en la valoración por tintura son inferiores a los determinados por potenciometría. Este valor, no justificaría la diferencia encontrada de 9 meq/kg de fibra entre ambos procedimientos (tabla III); análogamente se podría indicar para las otras dos fibras, en las cuales las diferencias son más notorias, 21 y 18 meq/kg de fibra seca para el Euroacril y el Courtelte respectivamente. Ello permite la razonable suposición de que a pH 1,6 la ionización de los grupos ácidos débiles sea despreciable y por consiguiente se puede argumentar que la mayor cantidad de grupos ácidos fuertes encontrados por el método de valoración por tintura tiene que ser debido a que la fibra absorbe colorante por un mecanismo independiente del enlace electrovalente y que se puede clasificar de «absorción por disolución» del colorante en el polímero a dicho pH.

De acuerdo con esto, los meq de colorante absorbido por kg de fibra seca a pH 1,6, corresponden a los combinados con los grupos ácidos fuertes y a los absorbidos por disolución. El cálculo de los valores correspondientes a cada uno, no es posible efectuarlo exactamente dado que se desconoce la proporción de grupos ácidos fuertes a los que tiene accesibilidad el colorante y, por ello sólo se puede indicar que para el Dralón sería como mínimo de 52-43: 9 meq de colorante por kg de fibra seca, el colorante absorbido por «disolución», en el caso que todos los grupos ácidos fuertes fuesen accesibles; análogamente se podría indicar para el Euroacril 21 meq. En el Courtelte sí se puede decir que son 18 meq de colorante fijado por «disolución» por kg de fibra seca, ya que esta fibra no posee grupos ácidos fuertes.

La reproducibilidad de los resultados puede apreciarse en la tabla II en donde se obtienen las mismas cantidades de meq de colorante en el método de absorción, B₁ para el Dralón y el Euroacril y A para el Courtelte, que por el método de desorción C, para todas las fibras.

Los grupos débiles encontrados por tintura son por el contrario, muy inferiores a los hallados por potenciometría, tabla III, lo cual es lógico, dado la forma de determinación empleada en el primer caso y todo cuanto hemos indicado anteriormente. Por otra parte y según se indica en la tabla I, al someterse la fibra a un tratamiento en un baño blanco de tintura en condiciones similares a las empleadas para la coloración tintórea a pH 1,6, se observa un aumento de grupos débiles, permaneciendo invariables los grupos fuertes; este comportamiento ya había sido detectado en otros estudios (6). Es difícil el encontrar una explicación a este valor bajo encontrado de los grupos ácidos débiles, máxime cuando éstos aumentan por el efecto del tratamiento tintóreo, salvo que por la configuración del polímero y las condiciones experimentales, su accesibilidad a los colorantes sea limitada. Los valores hallados en la tabla III para los grupos débiles por valoración con colorante, corresponden a los combinables con el colorante entre el intervalo de pH 1,6 a 6,5, ya que el valor del pH no afecta al colorante fijado por «disolución».

Secuencia en la combinación del colorante

Tal como hemos indicado, uno de los objetivos de este estudio era el conocer la secuencia en la combinación del colorante. Para ello se planificaron las experiencias de forma que si los meq/kg de fibra fijados en A eran iguales a los meq/kg de fibra fijados en B₁ ello indicaba que todo el colorante en la experiencia A, se había combinado con los grupos fuertes solamente, o sea a pH 4,5 el colorante se

combinaba primero con los grupos de naturaleza más fuertemente ácida. Por otra parte, si los meq/kg de fibra fijados en A eran diferentes e inferiores a los meq/kg de fibra fijados en B₁, ello era indicio de que la combinación del colorante con ambos grupos ácidos se efectuaba simultáneamente. Dicho planteamiento era verdadero, si durante la experiencia no hubiese aparecido una determinada cantidad de colorante fijado por «disolución», la cual al estar presente nos invalida al supuesto establecido y no nos permite el inferir conclusiones válidas que sirvan para conocer este aspecto del fenómeno tintóreo.

CONCLUSIONES

Como conclusiones más importantes de este estudio se pueden indicar las siguientes:

La determinación de los grupos ácidos de las fibras acrílicas por los métodos potenciométrico y tintóreo de valores completamente diferentes, tanto en grupos totales como en grupos ácidos débiles y fuertes.

La valoración por el método tintóreo produce alteración en el contenido de grupos débiles de las fibras ensayadas. Sus resultados deben de considerarse más bien como indicación de la combinabilidad de las fibras de poliacrilonitrilo con los colorantes catiónicos que como expresión del carácter ácido de la fibra.

En el procedimiento tintóreo aparece una determinada cantidad de colorante cuya fijación no puede explicarse por un mecanismo electrovalente y cuyo mecanismo de fijación interpretamos como el de una «disolución» del colorante en la fibra.

La secuencia de combinación del colorante con los grupos ácidos de la fibra no ha podido establecerse a consecuencia del colorante fijado por «disolución».

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Sandoz A.G. (Basilea) y a Sandoz, S.A.E. (Barcelona), la ayuda económica para financiar una parte de este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Balmforth, D., Bowers, A. C. y Guion, T. H.: Acrylic-polymer Composition and its Relation to Basic-dye Substantivity. *J.S.D.C.* **80**, 577-583 (1964).
- (2) Kirby, J. R. y Baldwin, A. J.: Potentiometric Determination of Acid Groups in Acrylic Polymers and Fibers. *Anal. Chem.* **40**, 689-695 (1968).
- (3) Zahn, H. y Hilden, J.: Chemische Untersuchungen von Polyacryl-nitrilfasern. *Textil Praxis.* **26**, 41-44 (1971).
- (4) G. M. Fleck: Equilibrios en disolución. 1.^a Edic. Alhambra, S. A. (Madrid 1967).
- (5) Handbook of Chemistry and Physics 49th. Edic. The Chemical Rubber Co. (1968-69).
- (6) J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas. Sin publicar.