

Identificación y diferenciación de fibras acrílicas por espectroscopia infrarroja

por el Dr. **Carlos Mas Gibert**, Dr. **Jaime Ros Mestres**
y D. **Santiago Izquierdo Aymerich**

Cátedra de Análisis Químico Textil - Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales.-Tarrasa

1. INTRODUCCION

Dentro del campo de las fibras sintéticas, podemos establecer tres grandes grupos, formados por las fibras más comunmente usadas en el mercado español. Estos grupos son:

- fibras poliamídicas
- fibras de poliéster
- fibras acrílicas

Las diferenciaciones entre cada uno de estos grupos, puede llevarse a cabo fácilmente por métodos clásicos. La diferenciación dentro de cada uno de los grupos, se realizará por medio de métodos específicos que dependerán del tipo de fibras de que se trate.

Nosotros vamos a estudiar la diferenciación entre sí, de las fibras acrílicas, mediante el método de espectroscopia infrarroja.

Dentro de las fibras formadas por el monómero acrilonitrilo, podemos diferenciar dos grupos distintos: fibras acrílicas, que son las formadas por una proporción en peso de acrilonitrilo, superior al 85 %, y fibras modacrílicas, que tienen solamente una proporción del 35 al 85 % del monómero acrilonitrilo.

En nuestro estudio, examinaremos indistintamente las fibras acrílicas y las modacrílicas, puesto que ambas son solubles en dimetilformamida, que será el disolvente que vamos a emplear para desarrollar nuestras experiencias.

El poliacrilonitrilo puro, no puede ser empleado como fibra textil, por carecer de las cualidades indispensables de solubilidad y por no reunir las debidas propiedades tintóreas. Por ello, se ha hecho precisa la introducción en su molécula, de diversos comonómeros que, en proporciones que pueden oscilar de 0,75 a 5 %, dan a la fibra afinidad para ciertos tipos de colorantes, al mismo tiempo que mejoran la solubilidad.

Ejemplos de comonómeros que proporcionan a la fibra, afinidad por los colorantes ácidos, son aquellos que contienen en su molécula un nitrógeno terciario o cuaternario. Uno de los más comunes de este tipo, es la vinilpiridina y la metilvinilpiridina.

Para dar a la fibra afinidad para los colorantes básicos, pueden ser introducidos en el polímero, moléculas de ácidos sulfónicos o carboxílicos. Varios ácidos han sido propuestos para cumplir esta misión, entre ellos el ácido alilsulfónico y el ácido itacónico (Bruson y D'Alelio, U. S. Patent) (1).

En un campo paralelo, Milisher (U. S. Patent), usa vinil benzosulfonato potásico, como «dye-assistant», en concentración de 0,5 %.

La validez de los efectos conseguidos con estas mejoras, se incrementa con el empleo de un segundo comonomero, de carácter neutro, cuya misión es la de mejorar la difusión de los colorantes a través de la fibra. Monómeros de este tipo, son el acrilato y metacrilato de metilo, acetato de vinilo, y en general otros monómeros vinílicos, que tengan una constitución molecular similar al acrilonitrilo, sustituyendo el grupo lateral $-\text{C}\equiv\text{N}$, por otro que podrá ser de características muy diferentes.

Milisher, continuando con el empleo de «dye-assistent», afirma que con el empleo de un tercer monómero, se obtiene una mayor penetración de la tintura con colorantes dispersos, los cuales no acusan ninguna ventaja, al emplear el vinil benzosulfonato potásico.

Damos a continuación una lista parcial de los comonomeros más usuales, para la copolimerización con el acrilonitrilo.

<i>Hidrocarburos</i>	<i>Ácidos (o sus sales)</i>	<i>Esteres vinílicos</i>
estireno	ácido acrílico	Vinil acetato
α -metilestireno	ácido metacrílico	Vinil cloroacetato
isobutileno	ácido vinilbenzosulfónico	
<i>Alcoholes</i>	<i>Eteres</i>	
alcohol alílico	éter metil vinílico	
alcohol metalílico	éteres alílicos de amino alcoholes	
α -hidroximetilacrilonitrilo	éteres vinílicos de amino alcoholes	
aliloxietanol	éter alil glicídico	
<i>Amidas</i>	<i>Aminas</i>	<i>Varios</i>
acrilamida	2-vinilpiridina	cloruro de alilpiridina
N,N-dimetilacrilamida	2-metil 5-vinilpiridina	N-vinil-N,O-dietilisourea
N-dimetilaminopropilacrilamida	alildimetil amina	cianuro de vinilideno
N-(2-hidroxietyl) acrilamida	2-vinilquinoleina	
<i>Haluros</i>	<i>Esteres acrílicos</i>	
cloruro de vinilo	metil acrilato	
cloruro de vinilideno	metil metacrilato	
 	N-dimetilaminoetilacrilato	
<i>Cetonas</i>	metil α -acetaminoacrilato	
metil vinil cetonas	metoxietil acrilato	
α -acetoxiestireno	metil α -cloroacrilato	

En otro aspecto, se han añadido también al polímero, otros monómeros para conferirles ciertas propiedades antiestáticas, o lubricantes, así como para comunicar mayor estabilidad a la luz o al calor.

Las fibras semi-mates, contienen de 0,25 a 0,75 % de dióxido de titanio, como agente mateador.

Todos estos comonomeros con fines marginales, están siempre en pequeñas proporciones, no alcanzando generalmente, más del 4-5 % de la composición total.

En el presente estudio, vamos a tratar de diferenciar entre sí, mediante el método de la espectroscopía infrarroja, diversas fibras acrílicas, basándonos para ello en el reconocimiento de algunos de los comonomeros indicados.

2. ESTUDIO TEORICO

Hemos tomado para desarrollar nuestro estudio, muestras de 16 fibras acrílicas, de las más comunes en el mercado español. Para comprobar que las diferencias observadas, se repetían invariablemente, se han tomado muestras de diversas procedencias.

Dado que nuestro interés estriba, no sólo en dar una forma de distinguir la fibras acrílicas, sino en establecer una relación entre la composición química y su espectro infrarrojo, vamos a clasificarlas según los comonómeros principales que entran a formar parte en la composición de las mismas. Para ello tomaremos como base la clasificación dada por G. Pratti (2).

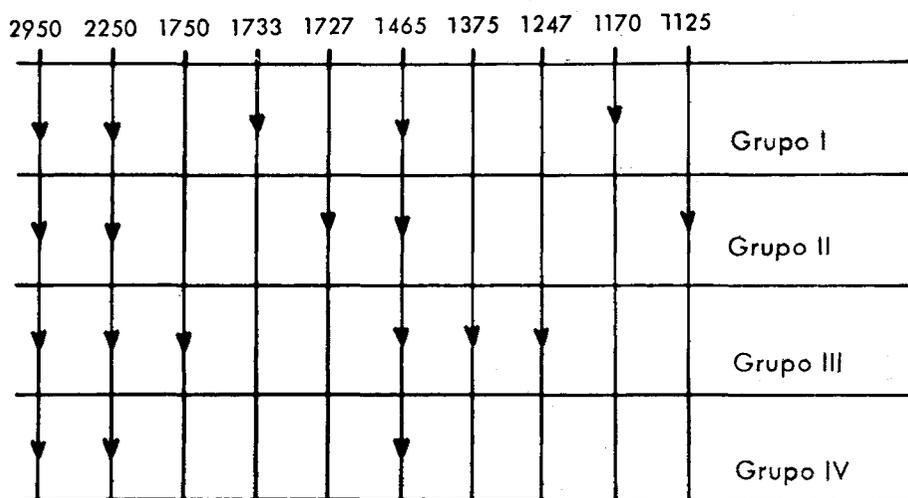
Estos comonómeros principales, son en la mayor parte, los de carácter neutro de que se ha hablado al principio, por ser los que se encuentran en mayor proporción. No excluye que, juntamente con ellos, existan otros comonómeros que son los que verdaderamente proporcionan a la fibra sus características tintóreas especiales.

GRUPO I. Fibras conteniendo acrilato de metilo

GRUPO II. Fibras conteniendo metacrilato de metilo

GRUPO III. Fibras conteniendo acetato de vinilo

GRUPO IV. Fibras conteniendo copolímeros sin grupos, $= C = O$



Carácter común a todos ellos, es la aparición de las bandas de absorción correspondientes al acrinolitrilo puro. El grupo característico de éste, el grupo nitrilo $-C \equiv N$, aparece en todas las fibras con gran claridad, a una frecuencia de 2.250 cm.^{-1} . Igualmente son muy perceptibles, las bandas de 2.950 y 1.465 cm.^{-1} , correspondientes al CH_2 .

Las otras bandas citadas por Krim (3), aparecen también en todos los espectros obtenidos, si bien en algunas ocasiones, son enmascaradas, de forma característica en cada grupo, por las bandas correspondientes al copolímero.

Común a los tres grupos citados, y característica su falta en el cuarto, es la banda que aparece a la frecuencia entre 1.727 y 1.750 cm.^{-1} y que corresponde al

grupo = C = O del éster de los copolímeros. Dos bandas asociadas a éste, se constatan débilmente a 1.725 y 1.735, como confirman también otros autores (4).

Así, la principal zona de diferenciación entre estos grupos, se encuentra entre 1.000 y 1.300 cm^{-1} , zona a la que algunos autores denominan de la «huella dactilar».

Damos a continuación un cuadro esquemático de las principales diferencias que aparecen entre estos grupos.

GRUPO I

Las fibras pertenecientes a este grupo se caracterizan por la existencia de una banda de absorción a 1.170 cm^{-1} , que se puede atribuir al acrilato de metilo (5). En la zona de 1.250 a 1.170 cm^{-1} , se pueden distinguir tres bandas más, de pequeña intensidad, a 1.210, 1.230 y 1.250 cm^{-1} (2), cuyas intensidades relativas nos darán una norma para la distinción entre sí de algunas de las fibras de este grupo. La banda correspondiente al grupo = C = O, aparece en este caso a una frecuencia de 1.733 cm^{-1} .

Este es el grupo más numeroso de fibras y de las examinadas, encontramos las siguientes: DRALON, EUROACRIL, COURTELLE, EXLAN L, CASHIMILON y DOLAN.

De todas ellas, podemos hacer una subdivisión, teniendo en cuenta la intensidad de absorción de las bandas en la zona de 1.170 a 1.250 cm^{-1} .

Subgrupo a)

La mayor intensidad de la zona, se obtiene en la banda a 1.170. Pertenecen a este subgrupo las fibras siguientes: EXLAN L, EUROACRIL y CASHIMILON. En las dos primeras, la diferencia de intensidades es muy marcada, mientras que en la CASHIMILON, es más ligera.

Al mismo tiempo, las dos primeras, se diferencian entre sí, por la existencia en la EUROACRIL de una banda muy ligera a 1.040 cm^{-1} , la cual no aparece en la EXLAN L.

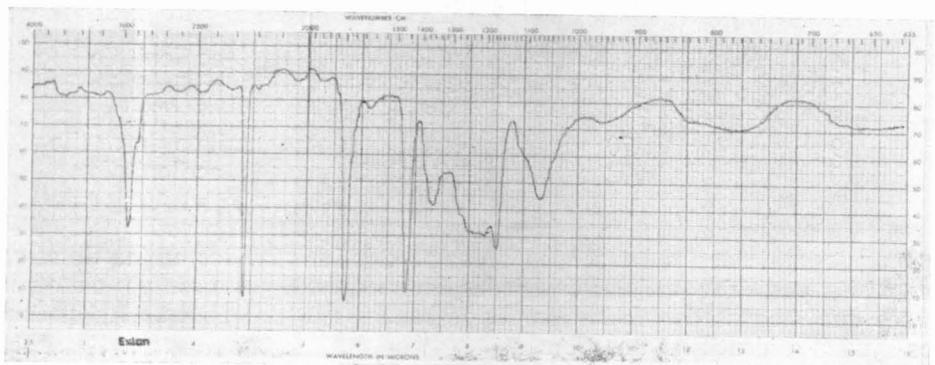
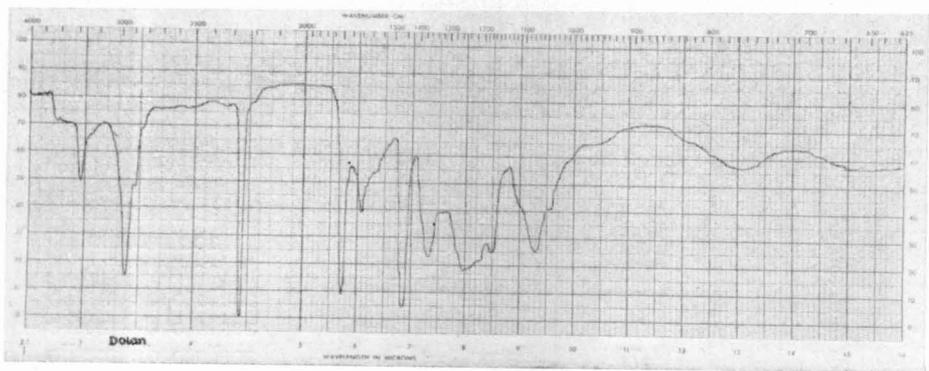
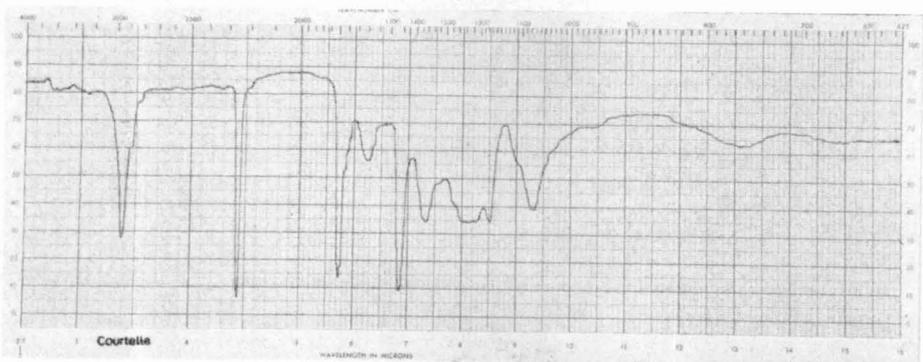
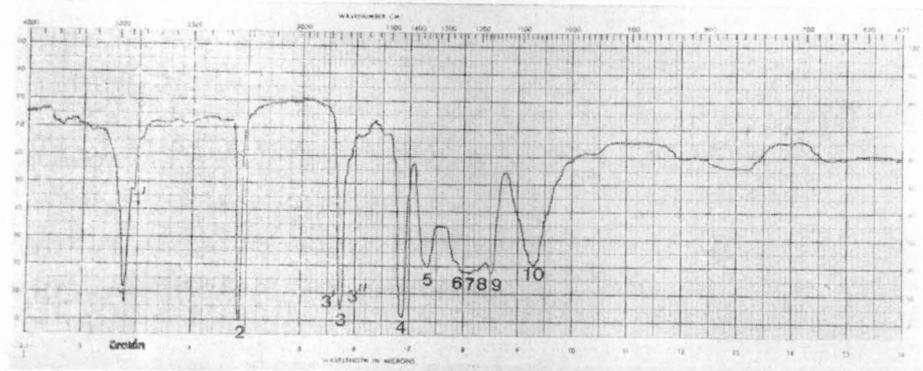
Subgrupo b)

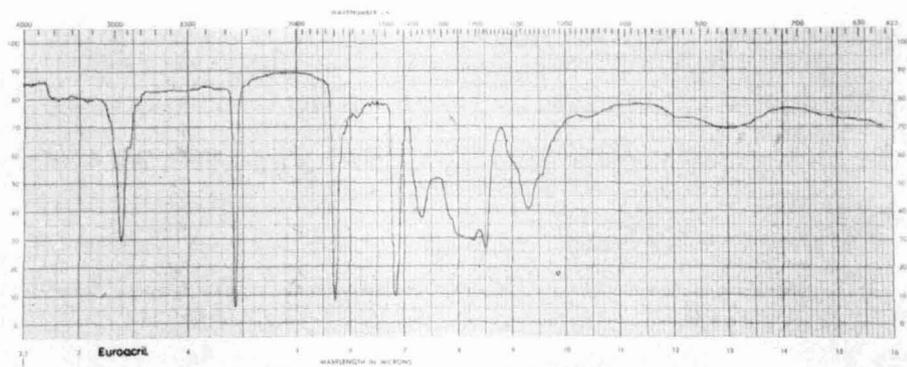
La banda a 1.170 cm^{-1} , tiene igual o menor intensidad que las restantes bandas de la zona. Pertenecen a este subgrupo: DRALON, COURTELLE y DOLAN.

El espectro de la fibra DOLAN, es característico, por aparecer una banda de absorción muy clara a 3.400 cm^{-1} , junto con otra más débil a 1.640 cm^{-1} .

COURTELLE, por su parte, tiene una absorción característica a 1.600 cm^{-1} , lo que la distingue de las del resto del grupo.

Damos a continuación los espectros de estas fibras, con la interpretación química de cada una de las bandas, y un esquema resumen de las diferencias de este grupo.



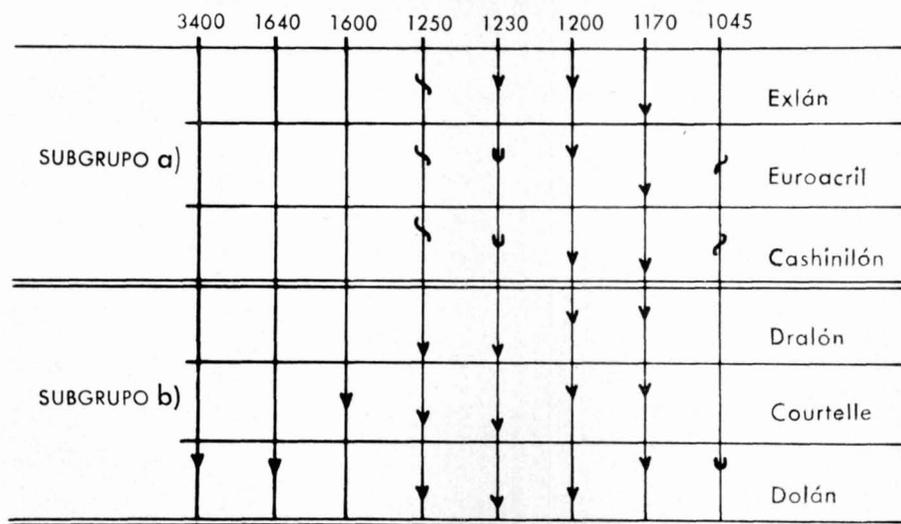


INTERPRETACION DE LAS BANDAS DEL GRUPO I

<i>N.º ref.</i>	<i>Frec. cm.⁻¹</i>	<i>Grupo</i>	<i>Compuesto</i>
1	2.950	CH ₂	acrilonitrilo
1'	2.870	CH ₂	acrilonitrilo
2	2.250	—C≡N	acrilonitrilo
3	1.733	=C=O	acrilato de metilo
3'	1.750	asoc. =C=O	acrilato de metilo
3''	1.725	asoc. =C=O	acrilato de metilo
4	1.465	CH ₂	acrilonitrilo
5	1.360	CH ₂	acrilonitrilo
6	1.250	CH	acrilonitrilo
7	1.230	CH ₂ + —C≡N	acrilonitrilo
8	1.210	?	?
9	1.170		acrilato de metilo
10	1.072	tens. ≡C—C≡N	acrilonitrilo

Otras bandas que aparecen en los espectros, y que no han podido ser químicamente identificadas, corresponden a compuestos introducidos en las fibras con una misión particular (mejorar cualidades tintóreas, etc.), y que son por tanto poco menos que secretos de fabricación. Estas bandas son generalmente las que más nos ayudan a identificar una fibra.

El siguiente cuadro, pretende dar, de una forma esquemática, una visión de conjunto de las diferencias enumeradas en este grupo.



GRUPO II

La característica principal de las fibras pertenecientes a este grupo, es la aparición de una banda de absorción a 1.125 cm^{-1} , que se atribuye en varios escritos al metacrilato de metilo. Así, este tipo de fibras serán las que hemos incluido en el grupo de fibras formadas por copolímeros de metacrilato de metilo.

Junto a esta frecuencia característica, aparecen otros dos, a 1.075 y 1.040 cm^{-1} , que corresponden a la vibración del enlace $\equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ del acrilonitrilo. La banda correspondiente al grupo $= \text{C} = \text{O}$, aparece en este caso a una frecuencia de 1.727 , es decir, desplazada en relación a las fibras del grupo I, hacia una zona de mayor longitud de onda. La banda que aparece a 3.000 cm^{-1} , corresponde al grupo $-\text{CH}_3$, del metacrilato de metilo (3).

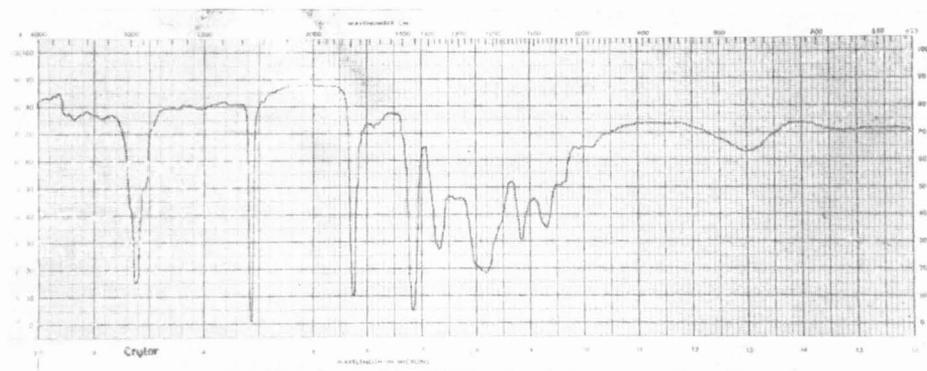
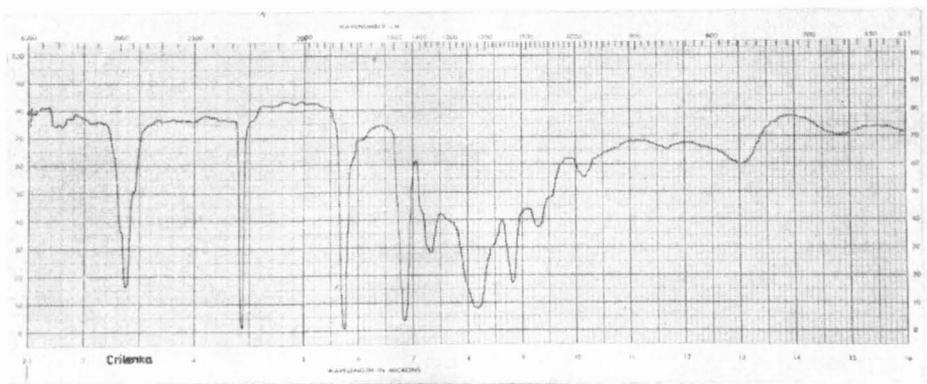
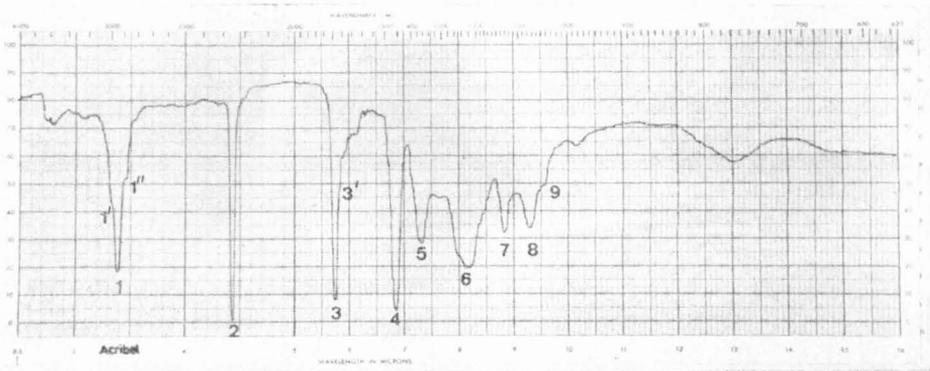
Para distinguir las fibras pertenecientes a este grupo, nos basaremos en las intensidades relativas de los dos picos que aparecen a 1.075 y a 1.040 cm^{-1} , cuya diferencia es debida a la diferente concentración de comonómero, que actúa por tanto de forma distinta, sobre las bandas propias del acrilonitrilo.

De todas las fibras examinadas, sólo tres pertenecen a este grupo: CRILENKA, CRYLOR y ACRIBEL.

En el espectro de la fibra CRILENKA, las bandas que aparecen a las frecuencias de 1.125 , 1.075 y 1.040 cm^{-1} , tienen intensidades decrecientes en el orden citado.

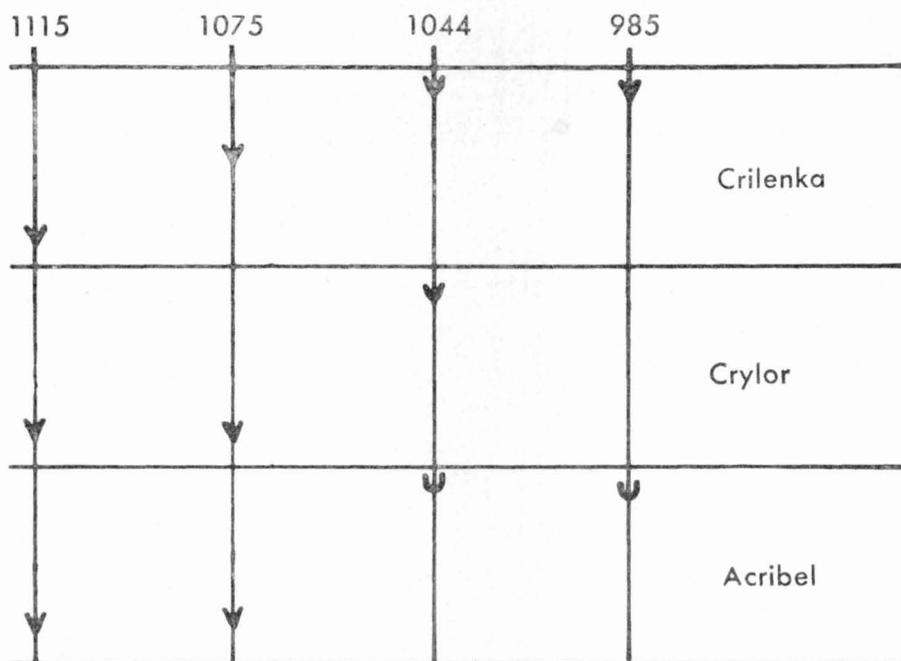
Por el contrario, las fibras CRYLOR y ACRIBEL, tienen las bandas de absorción a 1.125 y 1.075 , de intensidades similares. La diferenciación entre estas dos, puede fundarse por la no aparición en la fibra CRYLOR, de una pequeña banda de 958 cm^{-1} , que aparece por el contrario en los espectros de las fibras CRILENKA y ACRIBEL.

Exponemos a continuación los espectros de las fibras de este grupo, con la interpretación química de las principales bandas que aparecen.



INTERPRETACION DE LAS BANDAS DEL GRUPO II

<i>N.º ref.</i>	<i>Frec. cm.⁻¹</i>	<i>Grupo</i>	<i>Compuesto</i>
1	2.950	CH ₂	acrilonitrilo
1'	3.000	CH ₃	acrilonitrilo
1''	2.870	CH ₂	acrilonitrilo
2	2.250	-C≡C	acrilonitrilo
3	1.727	=C=O	metacrilato de metilo
3'	1.720	asoc. =C=O	metacrilato de metilo
4	1.465	CH ₂	acrilonitrilo
5	1.360	CH ₂	acrilonitrilo
6	1.227	CH ₂	acrilonitrilo
7	1.125	?	metacrilato de metilo
8	1.075	tens. ≡C-C≡N	acrilonitrilo
9	1.040	tens. ≡C-C≡N	acrilonitrilo



GRUPO III

Este grupo está caracterizado por la falta de absorción en la zona de 1.100 a 1.200 cm.⁻¹. La bibliografía sobre estas fibras las sitúa entre las formadas por copolímeros de acetato de vinilo. Esto viene además confirmado por la aparición de dos bandas a 1.375 y 1.240 cm.⁻¹, y por el desplazamiento de la banda correspondiente al grupo =C=O a 1.750 cm.⁻¹ (3,4).

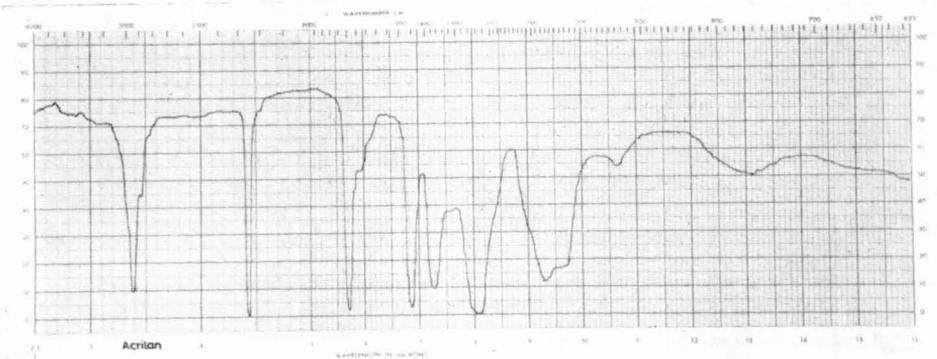
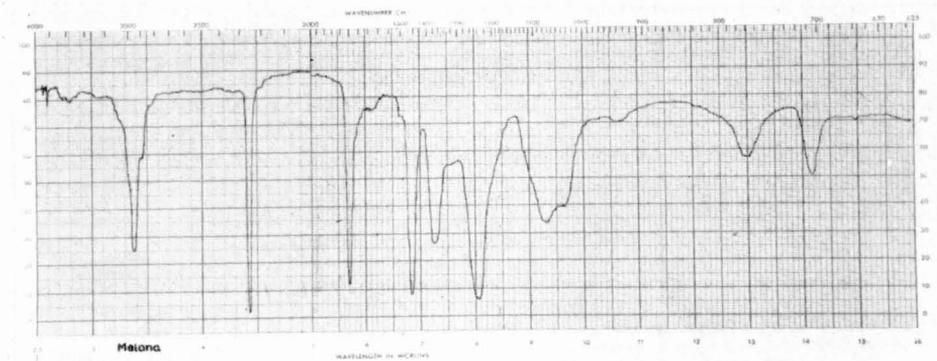
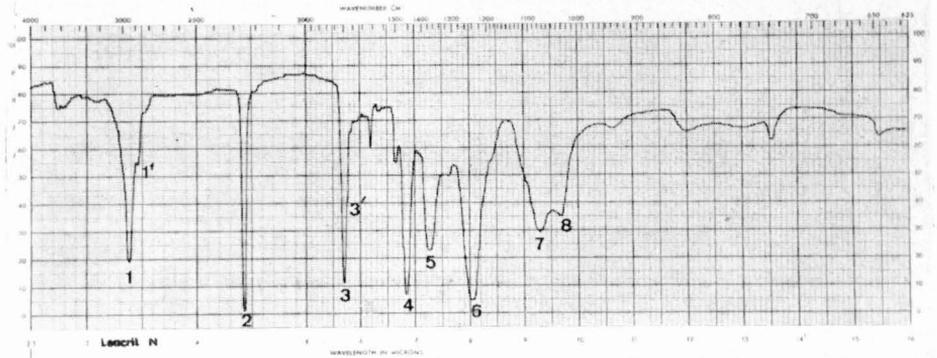
Las fibras que pertenecen a este grupo, son: LEACRIL N, LEACRIL 16, VONNEL, MELANA y ACRILAN.

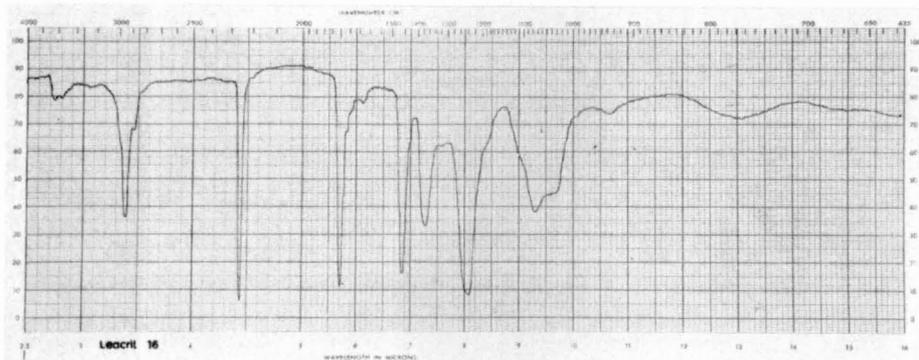
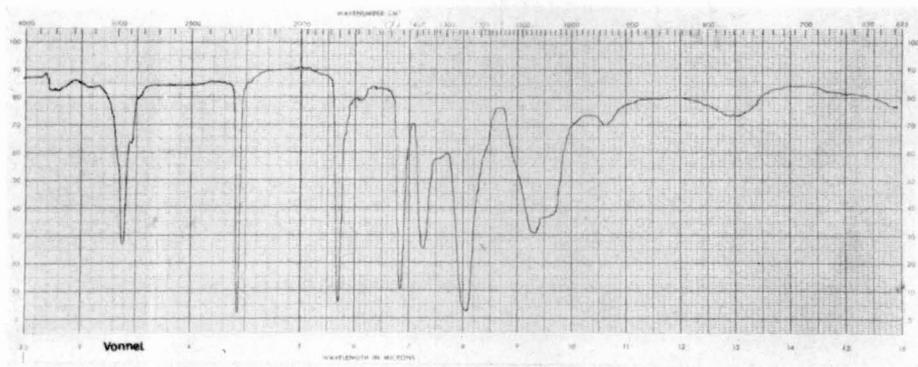
La fibra LEACRIL N, presenta tres bandas de absorción, características, a las frecuencias de 1.610, 1.500 y 740 cm.⁻¹, debidas a los grupos introducidos en la fibra, para conferirle propiedades tintóreas ácidas.

La fibra MELANA, posee dos bandas de absorción a 770 y 705 cm^{-1} , que la distingue del resto de las del grupo.

Las tres fibras restantes, LEACRIL 16, VONNEL y ACRILAN, se pueden distinguir por la distinta intensidad de la banda que aparece a 940 cm^{-1} . En LEACRIL 16, la banda es muy ligera, en la VONNEL, es algo más marcada y en ACRILAN, es claramente definida.

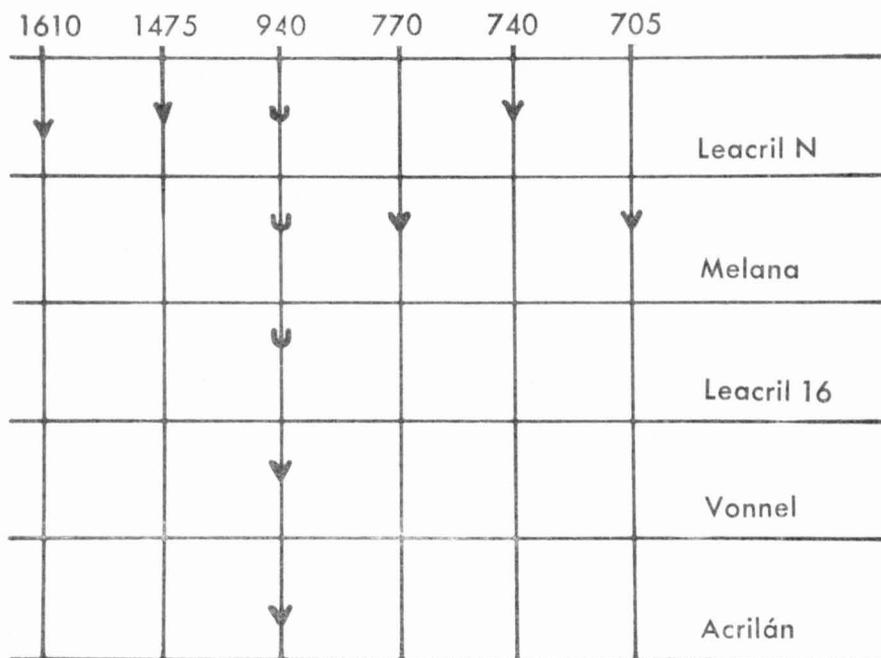
Veamos a continuación los gráficos correspondientes.





INTERPRETACION DE LAS BANDAS EN EL GRUPO III

<i>N.º ref.</i>	<i>Frec. cm.⁻¹</i>	<i>Grupo</i>	<i>Compuesto</i>
1	2.950	CH ₂	acrilonitrilo
1'	2.870	CH ₂	acrilonitrilo
2	2.250	—C≡N	acrilonitrilo
3	1.750	=C=O	acetato de vinilo
3'	1.730	asoc. =C=O	acetato de vinilo
4	1.465	CH ₂	acrilonitrilo
5	1.375	CH ₃	acetato de vinilo acrilonitrilo
6	1.247	CH	acetato de vinilo acrilonitrilo
7	1.075	tens. ≡C—C≡N	acrilonitrilo
8	1.030	tens. ≡C—C≡N	acrilonitrilo



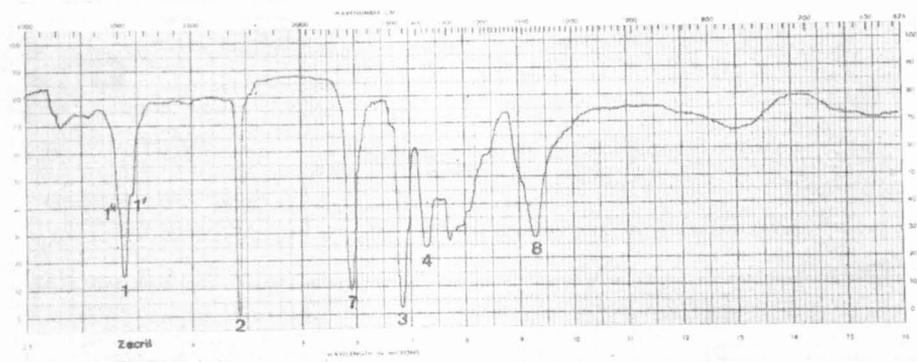
GRUPO IV

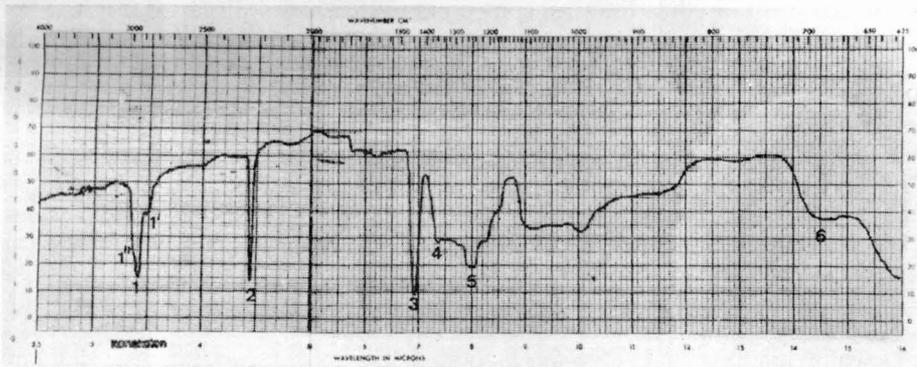
Estas fibras se caracterizan por la falta de absorción en la zona de 1.727 a 1.750 cm.^{-1} , es decir, que no contienen en su molécula grupos $= \text{C} = \text{O}$. Entre las fibras examinadas, hemos encontrado dos tipos de copolímeros distintos: por una parte la fibra modacrílica KANEKALON, formada por cloruro de polivinilo, y por otra, la ZECRIL, que tiene copolímeros con grupos pirrólicos (2).

La fibra KANEKALON, presenta una débil absorción a 690 cm.^{-1} , que corresponde a la tensión del enlace $\equiv \text{C} - \text{Cl}$.

Por el contrario, la fibra ZECRIL, presenta una marcada absorción a 1680 , atribuida a la vibración del grupo pirrólico (2). Este grupo debe formar parte de la polivinil pirrolidona, que estará en la fibra, con la misión específica de proporcionar a la misma afinidad por los colorantes ácidos.

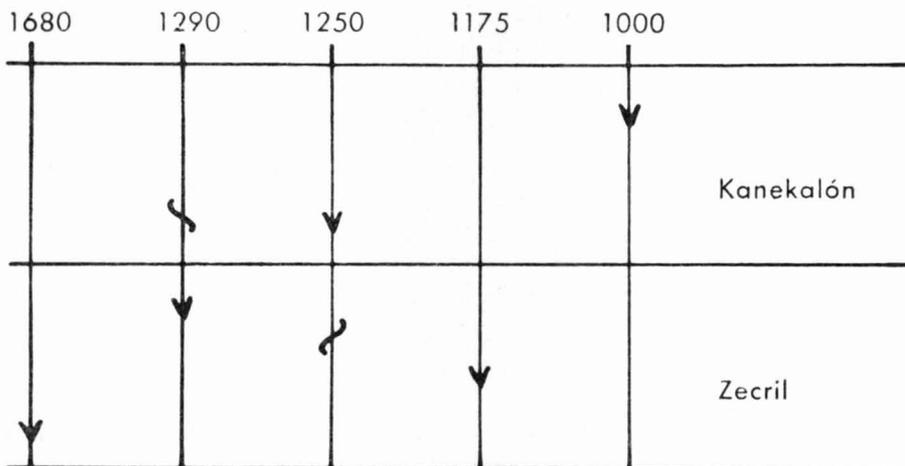
Dadas las distintas características de estas dos fibras, la identificación de las mismas no presenta ninguna dificultad, como se puede ver en los gráficos siguientes:





IDENTIFICACION DE LAS BANDAS DEL GRUPO IV

<i>N.º ref.</i>	<i>Frec. cm.⁻¹</i>	<i>Grupo</i>	<i>Compuesto</i>
1	2.950	CH ₂	acrilonitrilo
1'	2.870	CH ₂	acrilonitrilo
1''	3.000	CH ₃	
2	2.250	— C ≡ N	acrilonitrilo
3	1.445	CH ₂	acrilonitrilo
4	1.360	CH ₂	acrilonitrilo
5	1.250	CH ₂	acrilonitrilo
6	690	≡ C — Cl	cloruro de polivinilo
7	1.690		polivinil pirrolidona
8	1.075	tens. ≡ C — C ≡ N	acrilonitrilo



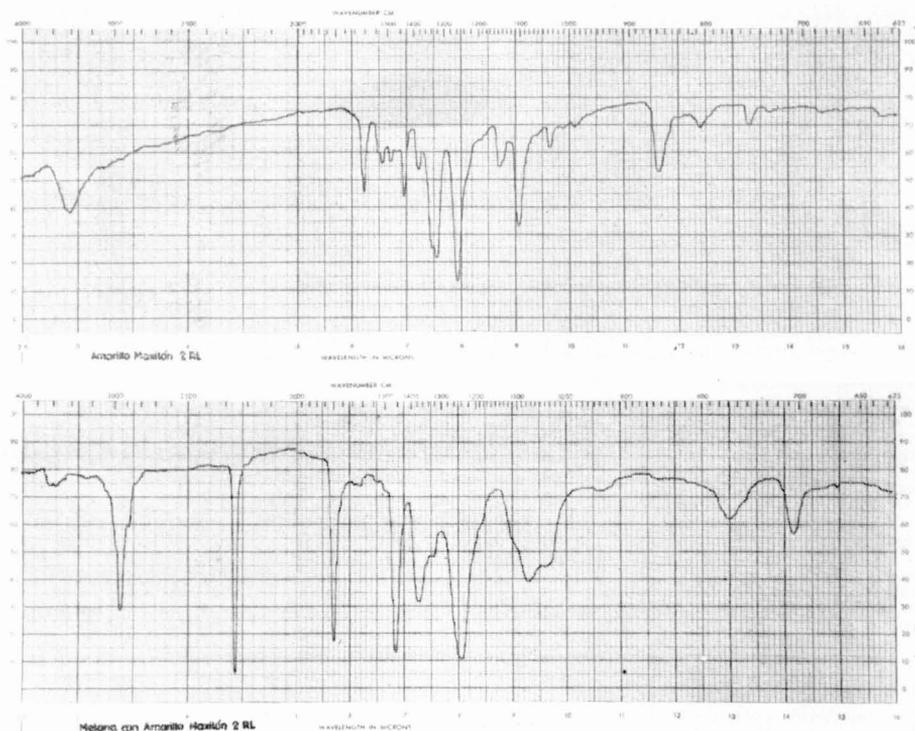
3. FIBRAS TEÑIDAS Influencia del colorante

Estudiado ya el procedimiento para la identificación, y dado que en los laboratorios especializados, se presenta a menudo el caso de tener que identificar fibras teñidas, hemos investigado la influencia del colorante en la fibra en cuanto a su espectro infrarrojo.

Se han realizado diez tinturas, con colorantes básicos y dispersos, sobre diez fibras distintas. Primeramente, hemos obtenido el espectro del colorante puro, mediante el sistema de pastilla de BrK, y a continuación el espectro de la fibra teñida. Observamos, que ninguna de las bandas correspondientes al colorante aparecen en el espectro de la fibra teñida, siendo éste exactamente igual al de la fibra sin teñir. Solamente en un caso, en que se empleó una concentración de colorante del 3,5 %, se ha observado una banda, que puede identificarse fácilmente, como correspondiente al colorante. Por otra parte, se han examinado varias fibras teñidas existentes en el mercado, en colores claros e intensos, sin haber observado en ningún caso, aparición de bandas de absorción extrañas a la fibra, ni perturbaciones de las mismas, debidas al colorante.

Exponemos como aclaración de todo ello, los espectros de un colorante básico, el Amarillo Maxilón 2RL, y el de la fibra MELANA teñida con este colorante.

Comparando el espectro de la fibra teñida con el de la fibra en crudo, anteriormente expuesto, no podemos apreciar ninguna diferencia fundamental.



4. METODO EXPERIMENTAL

Hemos utilizado para nuestros ensayos el espectrógrafo infrarrojo Beckman IR-8, que permite el trabajo en un campo de longitudes de onda de 2,5 a 16 micrones, o lo que es lo mismo, en un campo de frecuencias de 4.000 a 625 cm^{-1} .

Se pueden emplear varios sistemas para obtener el espectro infrarrojo de fibras sintéticas en general. Varios de ellos, como los sistemas de pastilla de BrK, o de pastas, con aceite de Nujol, presentan el inconveniente de que la fibra, en la mayoría de los casos, es difícilmente triturable.

Para nuestro estudio hemos empleado el sistema de transformar la fibra en una película delgada, que permita el paso de los rayos infrarrojos.

Antes de elaborar el film, procedemos a un lavado de la fibra con un detergente no iónico, para eliminar algún tipo de aceite de ensimage que pudiera llevar la fibra, y que podría perturbar la fidelidad del espectro.

Disolvemos la fibra con dimetilformamida a 70-80°C, hasta saturación, y extendemos aproximadamente 1 c.c. de la solución, sobre un vidrio de 2,5 x 7,5 cm., con lo cual obtendremos un film de grosor suficiente para que nos dé un espectro claro. Se evapora el disolvente mediante calor, y se procede a un lavado en agua a ebullición, durante 30-45 minutos, para eliminar las trazas de dimetilformamida. De no efectuar este lavado, nos aparecería una banda muy marcada a una frecuencia de 1.670, que se identifica sin lugar a dudas, como dimetilformamida.

Para eliminar la humedad que absorbe el film durante el lavado, se hace necesario un buen secado en estufa a 100°C, durante un tiempo aproximado de 2 a 3 horas. La banda debida a la humedad del film, aparecería a una frecuencia de 3.500 cm.^{-1} (8).

5. FINALIDAD

Partiendo de las diferentes investigaciones que al respecto se han llevado a cabo, hemos pretendido en el presente desarrollo avanzar un poco más en lo que se refiere a la diferenciación de fibras acrílicas entre sí.

Siguiendo las normas dadas en este trabajo, se pueden identificar con relativa facilidad, cualquiera de las fibras acrílicas más comunes en el mercado español.

6. AGRADECIMIENTO

Desde estas páginas, queremos hacerlo patente a las firmas: S. A. Torredemer, ACSA Española, Iberenka, S.A.F.A. y Acondicionamiento Tarrasense, que nos han suministrado las fibras necesarias para llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Encyclopedia of the Polymers Science. VI. Acrylic Fibers.
- (2) G. Pratti, «Ricerca e documentazione Tessile». 1-8-12, 1965.
- (3) C. Y. Liang y S. Krim, «Jour. of the Polym Sci.». V. 31-33 (1958) n.º 123 p. 513
- (4) Gentillhome et Coll, «Bull. Soc. Chim.». 1960, 5, 901-6.
- (5) P. Bouriot, «Bull. Inst. Tex. de Fr.». N.º 112, mayo-junio, 1964.
- (6) «Text. Man.». 87 (Apr. 1961), 131-135.
- (7) Haslam and Willis, «Identification and analysis of plastics». Iliffe books Ltd. London.
- (8) Williams y Flemin, «Métodos espectroscópicos en química orgánica». Ed. Urmo.

