

CAPÍTULO II

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LYOCELL MEDIANTE FT-IR Y ANÁLISIS TÉRMICO

CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA FIBRA DE LYOCELL MEDIANTE FT-IR Y ANÁLISIS TÉRMICO

II.1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La mayor parte de los estudios realizados sobre la estructura de la fibra lyocell, se han llevado a cabo por medio de la utilización de técnicas de difracción de rayos X y se han discutido en el apartado I.3. El presente capítulo se ha centrado en la caracterización estructural de estas fibras, mediante las técnicas instrumentales de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis térmico por calorimetría diferencial (DSC) y termogravimetría (TG). En estos estudios se ha realizado el análisis comparativo con muestras de fibras de celulosa regenerada obtenidas por el proceso del xantato de celulosa (viscosa y modal), para analizar los aspectos diferenciales más significativos que confiere el proceso NMMO a las fibras de lyocell.

II.1.1. Espectroscopía FT-IR

Aplicación de la técnica al estudio de polímeros celulósicos

Diversos estudios han constatado la aplicabilidad de la técnica FTIR para la caracterización de la estructura de polímeros de base celulósica.

Inicialmente se realizaron numerosos estudios cualitativos sobre polímeros de celulosa. Forziati and Rowen¹ observaron que la conversión de celulosa I a celulosa II o a celulosa amorfa reducía la definición de algunas zonas del espectro, al mismo tiempo que se producían cambios en las intensidades de ciertas longitudes de onda. Mann y Marrinan^{2,3} compararon los espectros de polímeros de celulosa cristalizada modificada. Durante el mismo período, Liang y Marchessault^{4,5,6} describieron con detalle el espectro IR de la celulosa cristalizada I y II, discutiendo las asignaciones de banda en las regiones de 3000-3600 cm^{-1} y 640-1700 cm^{-1} .

O'Connor^{7,8} comparó los espectros de tres tipos diferentes de celdas cristalinas de la celulosa: celulosa I, celulosa II, celulosa III, junto con el de celulosa amorfa, en la región de 850-1500 cm^{-1} . Se encontraron interesantes analogías en las bandas de 1420, 893-897 y 1111 cm^{-1} , al comparar los espectros de la celulosa amorfa con la celulosa II. Éstas se utilizaron para estudiar los cambios de cristalinidad y el tipo de celda cristalina, ya que el espectro de la celulosa I difiere notablemente en estos puntos del obtenido para la celulosa II y amorfa. En algunas ocasiones, la semejanza entre las bandas del espectro obtenidas para la celulosa II y amorfa dificulta la identificación de muestras que contienen mezclas de estos entramados cristalinos (polímeros de celulosa regenerada o algodón mercerizado).

O'Connor y colaboradores⁸ definieron un “índice de cristalinidad”, mediante la relación de intensidades a las frecuencias de 1420/893 cm^{-1} , ya que se observó que durante la descristalización mecánica del polímero de algodón, la banda a 1429 cm^{-1} disminuye o desaparece, mientras que la de 893 cm^{-1} aumenta su intensidad. Por otra parte, indicaron las limitaciones de este índice para la determinación de la cristalinidad de muestras de algodón mercerizadas en las que se producía la transformación de celulosa I a celulosa II.

Hurtubise and Krässig⁹ utilizaron las absorbancias a 333, 1163 y 900 cm^{-1} , para seguir las transformaciones de la celulosa I a celulosa II, en diversos materiales. Observaron que el índice de cristalinidad propuesto por O'Connor era función de la cristalinidad de la muestra así como del grado de mercerización. Por lo tanto, sugirieron una designación más apropiada para este índice que fue la de “índice de orden lateral”.

En otra publicación, O'Connor y colaboradores¹⁰ propusieron un índice de cristalinidad total, relacionando las absorbancias obtenidas a 1372 y 2900 cm^{-1} , para la medida de la cristalinidad de materiales celulósicos. La ventaja de esta relación, sobre otras que habían sido estudiadas, es que es aplicable para celulosa I y II, así como para mezclas de ambas, pudiéndose correlacionarse con la propiedad de adsorción de humedad. Esta correlación indica que estas dos medidas determinan el grado de orden a un mismo nivel de organización de la estructura fina.

De los trabajos de O'Connor¹⁰ se deduce que las bandas de celulosa II y amorfa a 1420 y 1156 cm^{-1} son similares en intensidad. Además la de 1111 cm^{-1} es discreta sino ausente en ambos casos y presentan una elevada absorbancia a 893-897 cm^{-1} (más afilada e intensa en la celulosa II). Las bandas correspondientes a 1375, 1335, 1315, 1277 y 1225 cm^{-1} están bien definidas en el caso de la celulosa II, pero en la celulosa amorfa la de 1375 cm^{-1} es muy débil, mientras que las de 1335 y 1315 cm^{-1} aparecen fusionadas y difuminadas sobre la de 1310 cm^{-1} . También en la celulosa amorfa las bandas 1277 y 1255 son débiles y difusas.

Otros estudios confirman la aplicabilidad de la técnica para el análisis de los cambios estructurales de polímeros celulósicos. Ferrús y colaboradores¹¹ demostraron la existencia de una relación lineal entre los índices de cristalinidad

propuestos por O'Connor y la imbibición en agua para diferentes muestras de algodón mercerizadas. Hulleman y colaboradores¹² estudiaron la determinación de la cristalinidad de la celulosa I en muestras de celulosa pura. Fengel¹³ ha estudiado las variaciones estructurales producidas por la influencia de la humedad y de diversos tratamientos mecánicos y térmicos diferentes sobre muestras de celulosa en la región de 3000 a 2500 cm^{-1} .

II.1.2. Análisis térmico

Los métodos de análisis térmico pueden definirse como un conjunto de técnicas dinámicas de detección de cambios físicos o químicos de una sustancia, en función de la temperatura o el tiempo, cuando se calienta o se enfría a una velocidad programada de forma ideal. Este programa puede ser dinámico, cuando se produce un incremento o decrecimiento lineal de la temperatura, o isotérmico cuando la temperatura se mantiene constante. Entre los cambios apreciables podemos diferenciar aquellos que comportan variaciones de energía (transformaciones de fase de primer orden y la mayoría de reacciones químicas) y los que comportan variaciones de peso de la sustancia si se encuentra en un recipiente abierto (reacciones químicas de descomposición).

El análisis térmico de polímeros de celulosa ha sido aplicado en numerosos estudios, en los que generalmente se estudian las propiedades estructurales de los mismos. Entre otros múltiples trabajos, Ansari I.A. y colaboradores¹⁴ utilizan las técnicas de DSC y TG para la caracterización de diversos polímeros de celulosa natural, mientras que Tasuko H. y colaboradores¹⁵ utilizan la técnica de DSC para el estudio de las propiedades funcionales de diversos polisacáridos.

El análisis calorimétrico diferencial (DSC) es una técnica basada en la determinación del flujo calorífico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una referencia inerte a la misma temperatura, cuando la primera experimenta un cambio de estado físico o reacciona químicamente absorbiendo o liberando calor en estos procesos. Estos análisis pueden realizarse isotérmicamente o bien dinámicamente, programando la temperatura para que se mantenga constante a lo largo del tiempo o aumente o disminuya linealmente en un intervalo determinado de tiempo y a una velocidad preestablecida. El termograma obtenido, por medio de un DSC, representa el calor diferencial aportado a una muestra (respecto del aportado a la referencia), expresado como flujo de calor (dQ/dt), en mJ/s o $mcal/s$, en función generalmente de la temperatura. Dado que el punto de fusión de los polímeros celulósicos es superior a su temperatura de degradación, el estudio calorimétrico, aplicado en los capítulos posteriores de esta Tesis, se ha centrado en el análisis de las temperaturas de inicio de la degradación y las condiciones correspondientes al pico exotérmico máximo.

La termogravimetría (TG) es un método de análisis que estudia los cambios de masa que experimenta una muestra en función de la temperatura, y puede realizarse a temperatura constante (régimen isotérmico) o a variaciones de temperatura (régimen dinámico). Las aplicaciones de este método de análisis van dirigidas al estudio de las transformaciones que implican absorción y desorción de gases, reacciones químicas, etc. Durante la termogravimetría (TG) se determina continuamente la masa (m) y la temperatura (T) de una muestra, aumentando su temperatura a una velocidad constante si el régimen es dinámico. También se puede medir el cambio de masa que experimenta una muestra a temperatura constante respecto del tiempo. El termograma obtenido permite evaluar los cambios de masa que se producen a diferentes temperaturas, indicando las transformaciones que tienen lugar en cada momento. El criterio

básico que se ha utilizado para la determinación de la estabilidad térmica de las muestras es el de calcular la temperatura de inicio de la transformación. Esta temperatura es la correspondiente al punto de intersección, entre la tangente trazada desde el punto que tiene más pendiente al inicio del pico y la interpolación de la línea de base. También, se ha realizado el análisis porcentual del contenido de agua, cenizas y volátiles formados durante la degradación térmica.

II.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.2.1. Materiales

Para el desarrollo de la parte experimental, se utilizarán fibras de lyocell, de denominación comercial Tencel[®], suministradas por Tencel Ltd (grupo Acordis) con una densidad lineal media de 1,7 dtex (0,17g/1000m). Se dispondrá también de muestras de fibras de viscosa y modal, obtenidas por el proceso tradicional del xantato de celulosa, suministradas por Lenzing A.G., con una densidad lineal de 1,7 dtex (0,17g/1000m).

Para evitar la influencia incontrolada de posibles sustancias añadidas se procedió, como tratamiento previo, a purificar las fibras mediante un lavado en una disolución conteniendo un detergente no iónico, con objeto de no variar las características de las mismas. El lavado se realizó con 1 g/L de Sandozina NIA (Clariant), a 60 °C durante 60 minutos, con una relación de baño 1/12. Se efectuaron varios aclarados y finalmente se secaron las muestras a temperatura ambiente.

II.2.2. Tratamientos

Para el estudio del constituyente cristalino de las fibras se realizó un tratamiento previo de hidrólisis ácida, eliminando así el contenido de fracción amorfa. Para ello, las muestras preparadas fueron sometidas a la acción de una disolución de ácido sulfúrico 1,7 N durante 2 horas a reflujo y con una relación de baño w(kg)/v(L) de 1/100. Posteriormente, las muestras fueron filtradas bajo vacío, neutralizadas con una disolución al 2% de carbonato sódico y lavadas con agua destilada hasta pH = 7.

II.2.3. Técnicas de caracterización

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El equipo empleado para obtener los espectros IR ha sido el Nicolet AVATAR 320, con óptica de CsI. El sistema óptico es totalmente cerrado y utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo, espejo móvil y pivote flexible. Para el registro y tratamiento de los espectros, el espectrofotómetro utiliza un software denominado “Nicolet EZ OMNIC”.

El método utilizado para la preparación de las muestras, generalmente utilizado para el análisis de muestras sólidas, es el de matriz de KBr, donde las muestras sólidas se han dispersado y consolidado en una pastilla de matriz de KBr. Para la preparación de la pastilla se ha dispersado la fibra, previamente cortada con microtomo (1 mg), en una matriz de KBr (100 mg), mediante mezcla y trituración hasta la homogeneización de la mezcla dentro de un mortero de

ágata. Seguidamente, la mezcla se introduce dentro de un molde y se comprime, por aplicación de una fuerza de 10.000 kg con una prensa automática, hasta conseguir la pastilla. Posteriormente, la pastilla se dispone en una estufa a 40 °C durante 24 h para eliminar la humedad y finalmente se introduce en un desecador hasta la realización del análisis IR.

Las condiciones de registro de los espectros se han especificado en la Tabla II. 1.

Tabla II. 1. *Condiciones de registro de los espectros FT-IR.*

Condiciones de procesado de la muestra	
Número de barridos	50
Resolución	4 cm ⁻¹
Formato final	Absorbancia
Detector	DTGS KBr
Rango espectral	4000 – 400 cm ⁻¹

El análisis de los espectros se ha realizado dentro del intervalo de número de onda correspondiente a 400 cm⁻¹ (25 μm) y 4000 cm⁻¹ (2,5 μm), definido por la radiación electromagnética de infrarrojo. El análisis se realizó por triplicado para cada una de las muestras ensayadas. Seguidamente se analizaron las variaciones en las bandas de absorción. El estudio de los cambios de cristalinidad se ha

centrado en los intervalos del espectro correspondientes a 800-1650 cm^{-1} y 2800-3500 cm^{-1} .

Calorimetría diferencial (DSC)

Se ha utilizado el calorímetro DSC 30 Mettler de flujo de calor, con doble horno, acoplado a un termoanalizador TA 4000, para la realización de los ensayos dinámicos. El instrumento fue previamente calibrado usando como patrones indio, plomo y zinc.

Como consecuencia de la naturaleza de las muestras de polímero celulósico, no puede determinarse ni una temperatura ni una entalpía de fusión ya que las muestras se descomponen antes de que pueda producirse la fusión. Por lo tanto, de los termogramas obtenidos se han analizado las siguientes características:

- Temperatura de inicio de la degradación (T_{dDSC}): esta temperatura corresponde al punto de intersección, entre la tangente dibujada desde el punto de máxima pendiente de la primera parte del pico exotérmico y la interpolación de la línea de base, correspondiente a la parte de la curva DSC, en la que el flujo de calor dQ/dt es aproximadamente cero.
- Temperatura correspondiente al flujo máximo de calor ($T_{\text{dmáx}}$) y flujo de calor máximo por unidad de masa ($Q_{\text{dmáx}}$), correspondientes a las condiciones del punto máximo de la curva calorimétrica obtenida.

Las muestras se calentaron desde 303 K hasta 673 K, a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de aire sintético, con un caudal de 20 ml/min .

Termogravimetría (TG)

La termogravimetría se ha realizado con el equipo TGA/851e (Mettler). Éste se compone básicamente de una balanza de alta precisión, un horno de calentamiento por radiación y un termopar, que presentan las siguientes características técnicas:

Tabla II. 2. Características del termogravímetro

Características técnicas del termogravímetro		
Balanza	Horno	Termopar
Peso máximo: 1 g	T _{máxima} : 1600 °C	T _{máxima} : 1760 °C
Resolución: 1 µg	Precisión: ± 0,25 °C	T=a + bV + cV ²
Ruido: < 1 µg	Refractario: alúmina	V:volumen a: 2,04827, b:167954,
Deriva: < 7 µg/hora	Refrigeración: agua	c: -3,2223.10 ⁷

Las muestras fueron calentadas siguiendo una rampa de temperatura de 10 °C/min, en atmósfera de aire sintético con un caudal de 20 ml/min. Se determinó el termograma correspondiente, calculándose la temperatura de inicio de la degradación (T_{dTG}) y la composición másica porcentual de los productos de la degradación.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.1. Caracterización estructural FT-IR

Análisis y asignación de bandas

En la Figura II. 1, se han designado las bandas de absorción características del espectro FT-IR de la fibra de lyocell.

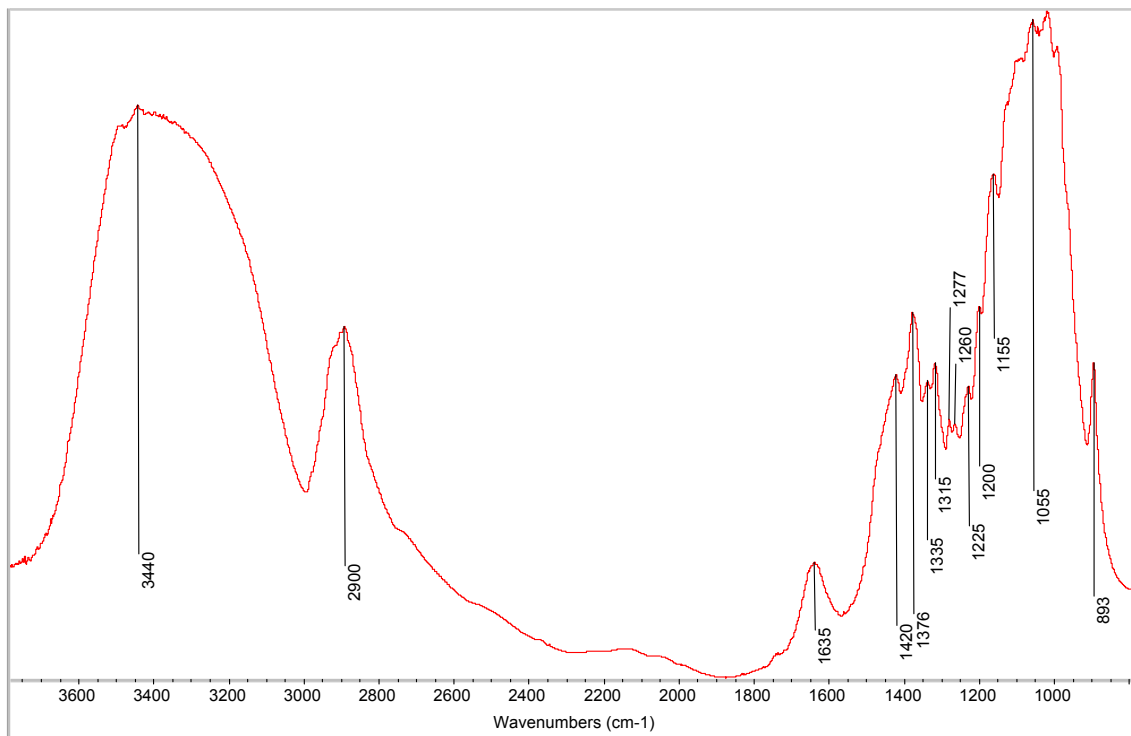


Figura II. 1. Espectro FT-IR de la fibra de lyocell.

En la Figura II. 2 se ha ampliado la zona definida por el intervalo de frecuencias de 1700 - 870 cm^{-1} . Esta región, característica de las fibras celulósicas, está íntimamente relacionada con la estructura de la fibra, permitiendo la identificación de la mayor parte de los cambios estructurales.

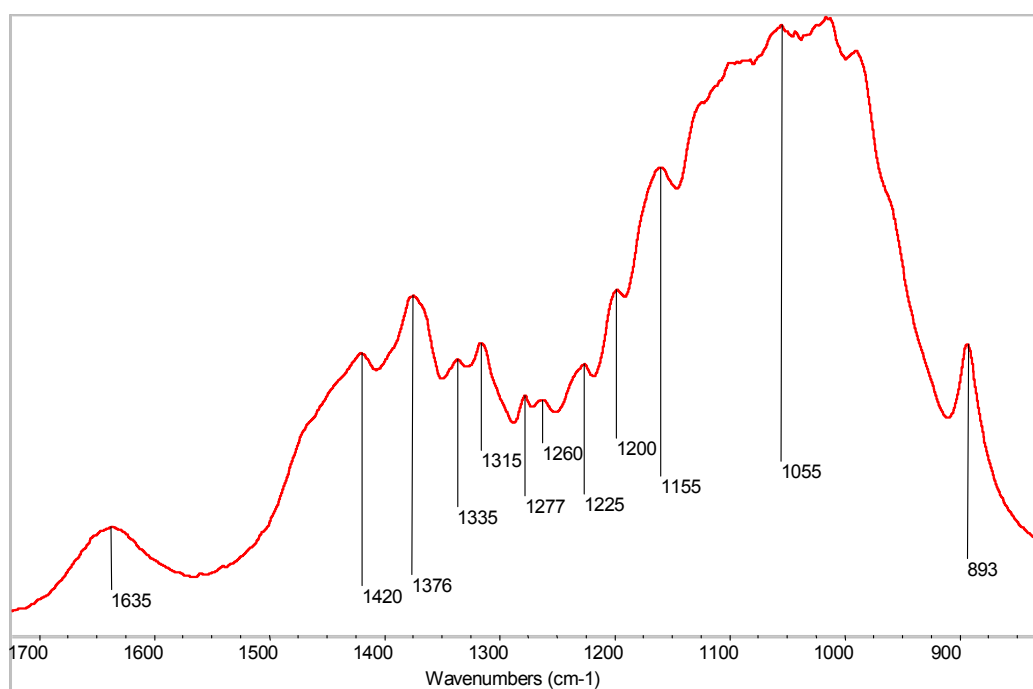


Figura II. 2. Zona espectral FT-IR, 1700 – 850 cm^{-1} , de la fibra de lyocell.

En la Tabla II. 3 se han tabulado las bandas características de la celulosa cristalizada I y II, definidas por los estudios precedentes de Marchessault-Liang^{4,5, 6} y Nelson-O'Connor^{8,10}. Comparando los espectros obtenidos para la fibra de lyocell, celulosa cristalizada II (obtenida por hidrólisis con H_2SO_4 1,7 N) y celulosa nativa (celulosa cristalizada I, 99% de pureza) de la Figura II. 3 y Figura II. 4, se observa que la fibra de lyocell está constituida básicamente por celulosa cristalizada II y celulosa amorfa, con un contenido prácticamente despreciable de celulosa cristalizada I.

Tabla II. 3. Tabla de frecuencias características del espectro de infrarrojo de polisacáridos cristalinos según Marchessault R.H⁶ y O'Connor R.T⁸.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación	Componente
3488	Tensión –OH puentes de hidrógeno intramoleculares	Celulosa II
3440	Tensión –OH puentes de hidrógeno intramoleculares	Celulosa II
3405	Tensión –OH puentes de hidrógeno intermolecular	Celulosa I
3350	Tensión –OH puentes de hidrógeno intermolecular	Celulosa I y Cel II
3275	?	Celulosa I
3175	Tensión –OH puentes de hidrógeno intermolecular	Celulosa II
2981	?	Celulosa II
2970	Tensión CH	Celulosa I y Cel II
2945	Tensión CH	Cel I(2945) Cel II(2955)
2933	Tensión asimétrica CH ₂	Celulosa II
2900	Tensión CH	Celulosa I y Cel II
2891	Tensión CH	Cel I(2897) Cel II (2891)
2874	Tensión CH	Celulosa I Cel II
2853	Tensión asimétrica CH ₂	Celulosa I y Cel II
1635	OH del agua absorbida por la celulosa	Cel I(1430) Cel II (1420)
1455	Flexión en el plano –OH	Cel I(1455) Cel II (1470)
1420	Deformación CH ₂	Cel I y Cel II
1375	Flexión CH	Celulosa I y Cel II
1335	Flexión en el plano –OH	Cel I(1336) Cel II(1335)
1315	Aleteo CH ₂	Cel I(1317) Cel II(1315)
1278	Flexión CH	Cel I(1282) Cel II(1278)
1200	Flexión en el plano –OH?	Cel I(1205) Cel II(1200)
1155	Tensión asimétrica del puente C-O-C	Cel I(1155) Cel II(1162)
1111	Tensión asimétrica del anillo	Cel I(1111) Cel II(1007)
1055	Tensión C-O	Celulosa I y Cel II
1035	Tensión C-O	Celulosa I y Cel II
893	Frecuencia del grupo C ₁	Cel I(893) Cel II (895)

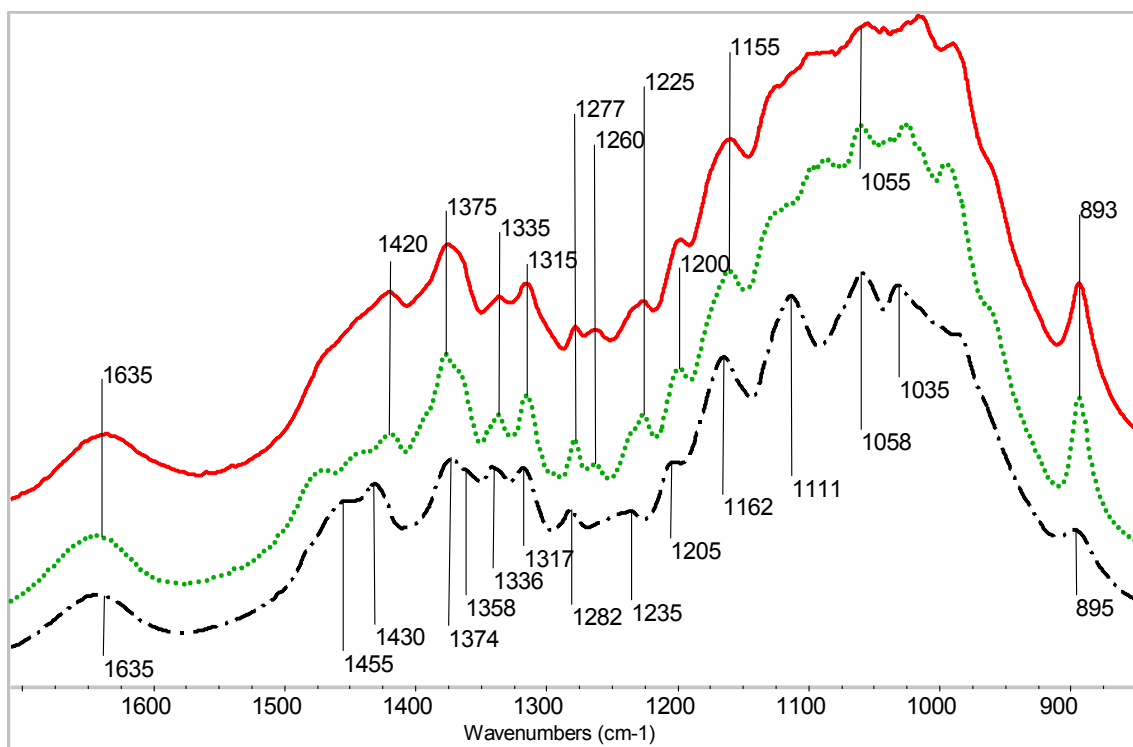


Figura II. 3. Comparación de la zona espectral FT-IR, 1700 – 850 cm⁻¹, de la fibra de lyocell (—), celulosa cristalizada II (.....) y celulosa nativa (cristalizada I, - - -).

Los estudios de O'Connor⁶ y colaboradores demuestran que las bandas que definen mayores diferencias entre la celulosa cristalizada II y la celulosa amorfa, son las de 1375, 1335, 1315 y 1277 cm⁻¹, correspondientes al intervalo de frecuencias 1700-850 cm⁻¹. Estas bandas están bien definidas en la celulosa cristalizada II, pero en la celulosa amorfa la de 1375 cm⁻¹ es muy débil, mientras que las de 1335 y 1315 cm⁻¹ aparecen fusionadas y difuminadas sobre la de 1310 cm⁻¹. También en la celulosa amorfa la banda de 1277 es muy débil y difusa. Tal y como se observa en la Figura II. 2 y Figura II. 3, las frecuencias de 1335, 1315 y 1278 cm⁻¹ muestran picos de cierta intensidad, lo que indica la presencia predominante de celulosa cristalizada II.

Se ha comparado el espectro FT-IR de la fibra lyocell con el correspondiente al de la fibra de lyocell hidrolizada con H_2SO_4 1,7 N, tratamiento que disuelve el contenido de celulosa amorfa manteniendo el tipo de celulosa cristalizada. Se puede observar como el espectro obtenido en el segundo caso, realza y mantiene todas las bandas de absorción propias de la celulosa cristalizada II y no aparece ninguna de las frecuencias características a 1430, 1162, 1111 cm^{-1} , que indicarían la presencia de celulosa cristalizada I, y que se mantendrían incluso en el caso de mezclas de celulosa cristalizada I y II⁴. La banda que se observa a 1420 cm^{-1} es característica de la celulosa II y de la celulosa amorfa. Si la fibra de celulosa presentase un contenido importante de celulosa cristalizada I la banda de 1420 cm^{-1} se desplazaría hacia 1430 cm^{-1} , con un ancho de banda considerable a medida que aumentase el contenido de celulosa I y disminuyese el de celulosa II, hecho que no se observa en este caso. Además, la presencia de una banda de absorción destacable a 895 cm^{-1} , corrobora nuevamente la prácticamente ausencia de celulosa cristalizada I.

En los espectros de la región comprendida entre 2800-3600 cm^{-1} , Figura II. 4, también se observan diferencias significativas a 3488 y 3447 cm^{-1} . Estas bandas de absorción son particulares de la tensión de los grupos $-\text{OH}$, de los puentes de hidrógeno intramoleculares presentes en la celulosa cristalizada II, y no se observan en el espectro de la celulosa cristalizada I.

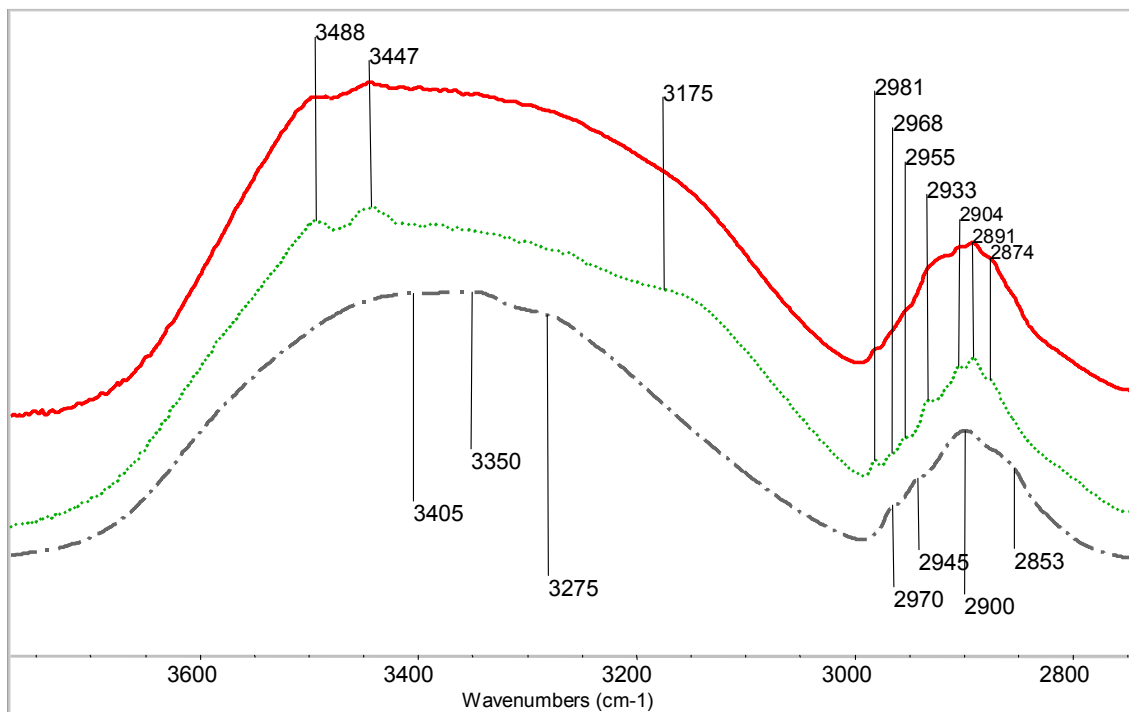


Figura II. 4. Comparación de la zona espectral FT-IR, $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, de la fibra de lyocell (—), celulosa cristalizada II (.....) y celulosa nativa (cristalizada I, —·—·).

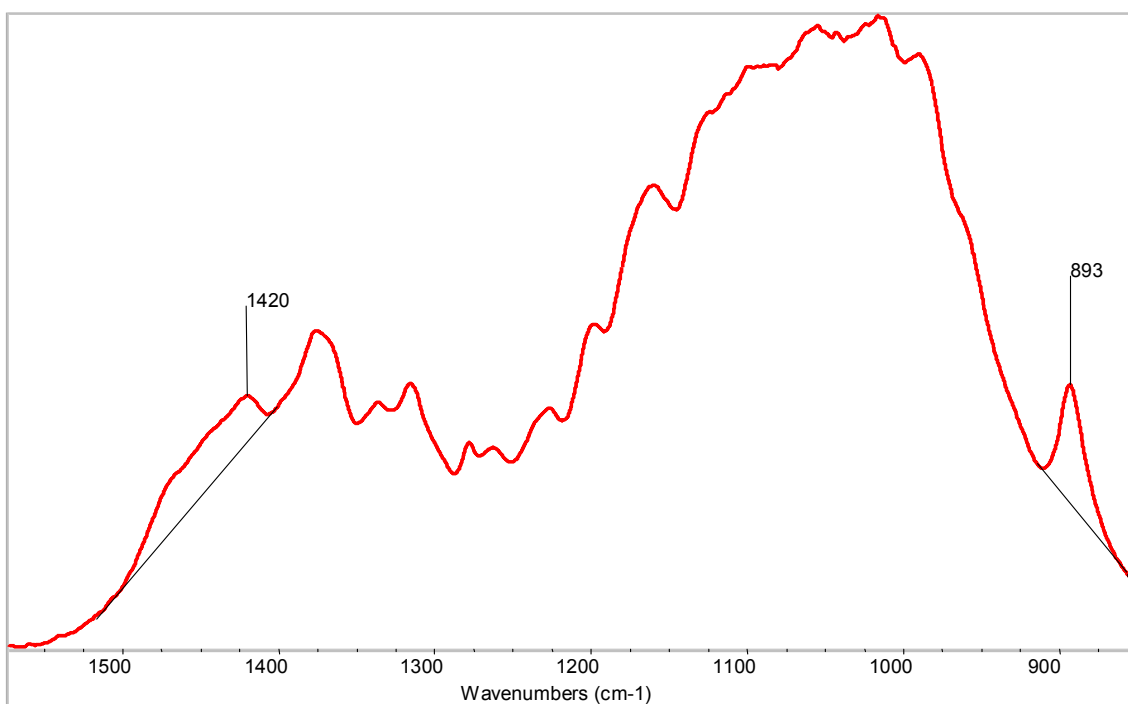
Estudio de cristalinidad mediante FT-IR

El estudio de cristalinidad mediante FT-IR se ha fundamentado en las consideraciones propuestas por Nelson y O'Connor¹⁰, aplicables para polímeros celulósicos constituidos por celulosa cristalizada I o II y mezclas de ambos constituyentes. Para ello, el estudio se ha centrado en el cálculo y análisis de las relaciones de las intensidades de banda definidas por los dobletes 1420/893 cm⁻¹ y 1375/2902 cm⁻¹.

La relación de intensidades 1420/893 cm⁻¹ que se define como “índice de cristalinidad”, coincide con el “índice de orden lateral (IOL)” propuesto por Hurtubise y Krässig⁹, y está indicado básicamente para muestras que contienen o celulosa cristalizada I o celulosa cristalizada II, ya que presenta ciertas limitaciones para mezclas de ambos constituyentes. La tendencia de este índice indica que para muestras de celulosa cristalizada I, se produce una disminución de la relación a medida que disminuye el grado de cristalinidad de la muestra, mientras que para la celulosa II la tendencia se invierte y ante una disminución de cristalinidad el valor de la relación de intensidades 1420/893 cm⁻¹ aumenta. Para determinar este índice, las líneas de base para el cálculo de la absorbancia a 1420 cm⁻¹ y 893 cm⁻¹, corresponden a sendas líneas que unen los puntos tangentes al espectro correspondientes a 1560 cm⁻¹ y 1393 cm⁻¹, en el primer caso, y 915 y 850 cm⁻¹ en el segundo (Figura II. 5).

La relación 1375/2902 cm⁻¹ (índice de cristalinidad total, ICT) puede ser utilizada para la determinación de la cristalinidad de materiales celulósicos, con la ventaja, frente a la relación anterior, que puede aplicarse para ambos tipos de celulosa cristalizada I y II, así como para mezclas de ambos constituyentes. La banda de 1375 cm⁻¹, asignada a la vibración por flexión del grupo CH, no se ve afectada por diferencias en la cantidad de agua absorbida sobre la celulosa y para

eliminar la incertidumbre de la preparación de muestra, se relaciona con la banda de 2902 cm^{-1} que prácticamente no se ve afectada por los cambios de cristalinidad. De esta forma se compensan las posibles variaciones mencionadas (absorbancia reducida). La línea de base para la banda de 2902 cm^{-1} se ha obtenido trazando una línea paralela al eje de frecuencias, desde la espalda adyacente de 2993 cm^{-1} hasta la intersección con el espectro (2825 cm^{-1}). Para 1372 cm^{-1} , se traza una línea desde el mínimo de intensidad, sobre 1286 cm^{-1} , y 1408 cm^{-1} (Figura II. 5).



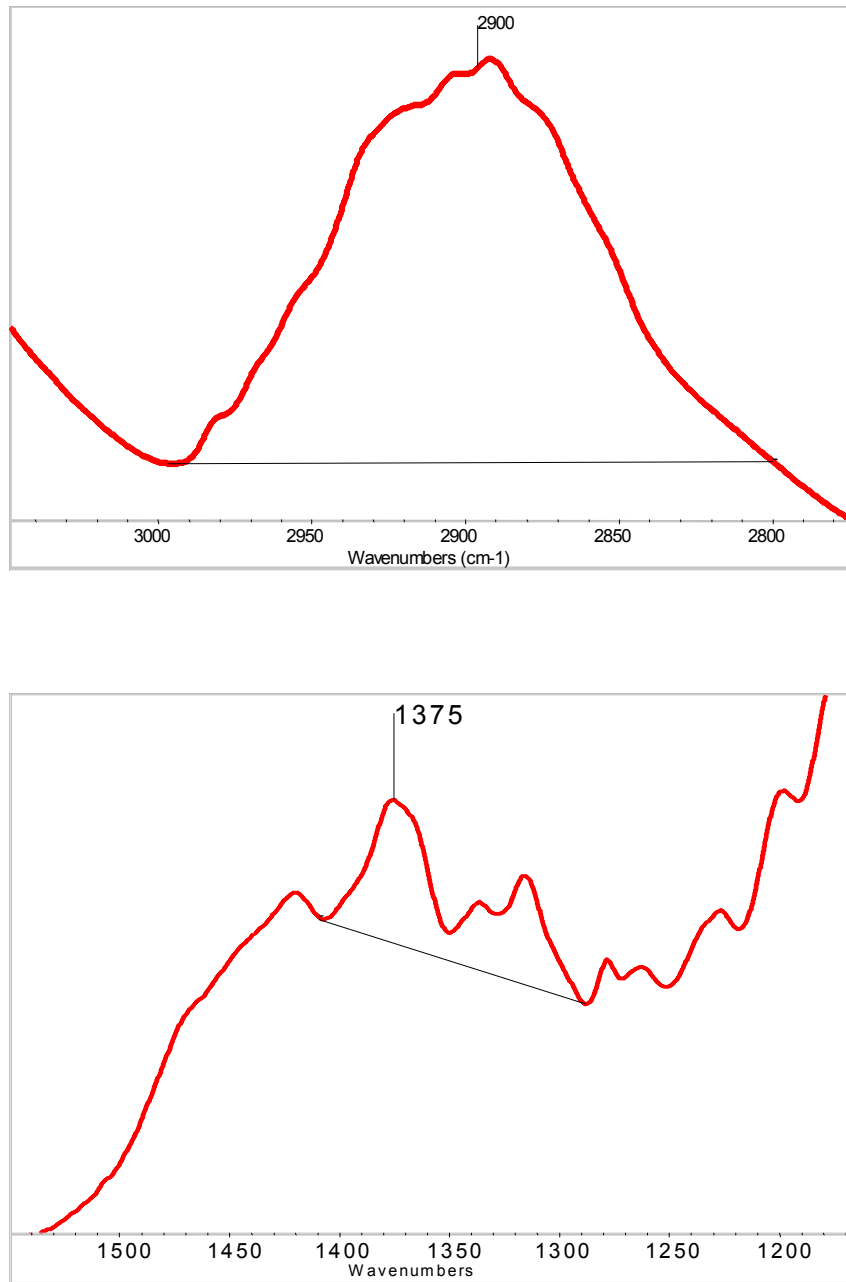


Figura II. 5. Líneas de base para la determinación de los índices de cristalinidad: IOL ($1420/893\text{cm}^{-1}$) e ICT ($1375/2900\text{ cm}^{-1}$).

En la Tabla II. 4 se muestran los valores medios correspondientes a los índices de cristalinidad calculados, a partir de los espectros FT-IR obtenidos para la fibra de lyocell. También se ha estimado el grado de cristalinidad (entre paréntesis), a partir de la correlación propuesta por O'Connor, entre los índices de cristalinidad FT-IR y el grado de cristalinidad determinado mediante difracción de rayos X, según el método de Wakelin¹⁶. Estos resultados se han comparado con los obtenidos para fibras de modal y viscosa. Los espectros de las muestras caracterizadas se muestran en la Figura II. 6 y Figura II. 7.

Tabla II. 4. Índices FT-IR de orden lateral (IOL) y cristalinidad total (ICT) y estimación del grado de cristalinidad (entre paréntesis) según la relación de O'Connor.

Sustrato	IOL (1420/893 cm ⁻¹)	ICT (1375/2900 cm ⁻¹)
Lyocell hidrolizado(Celulosa II)	0,27 ± 0,0081 (100%)	0,87 ± 0,0040 (100%)
Lyocell	0,35 ± 0,0146 (75%)	0,76 ± 0,0081 (90%)
Modal	0,52 ± 0,0279 (40%)	0,71 ± 0,0352 (75%)
Viscosa	0,49 ± 0,0077 (40%)	0,64 ± 0,0515 (65%)

Los resultados obtenidos indican que las fibras de lyocell presentan mayor cristalinidad que las fibras de celulosa regenerada obtenidas por el proceso viscosa. Aunque ambos índices de cristalinidad, al correlacionarlos con el grado de cristalinidad, en %, ofrecen valores absolutos distintos, el comportamiento que describen es similar. Además, se observan diferencias significativas entre los dos grupos de fibras analizadas. La cristalinidad media obtenida, según el índice de cristalinidad total (ICT), es del 90%, mientras que para las fibras de modal y viscosa es del 75 y 65%, respectivamente. Estos resultados corroboran los

resultados obtenidos por Lenz y colaboradores¹⁷, por difracción de rayos X, donde se concluye que la relación entre las zonas cristalinas y amorfa es de 9:1 en la fibra lyocell, mientras que para el modal y la viscosa es de 6.1.

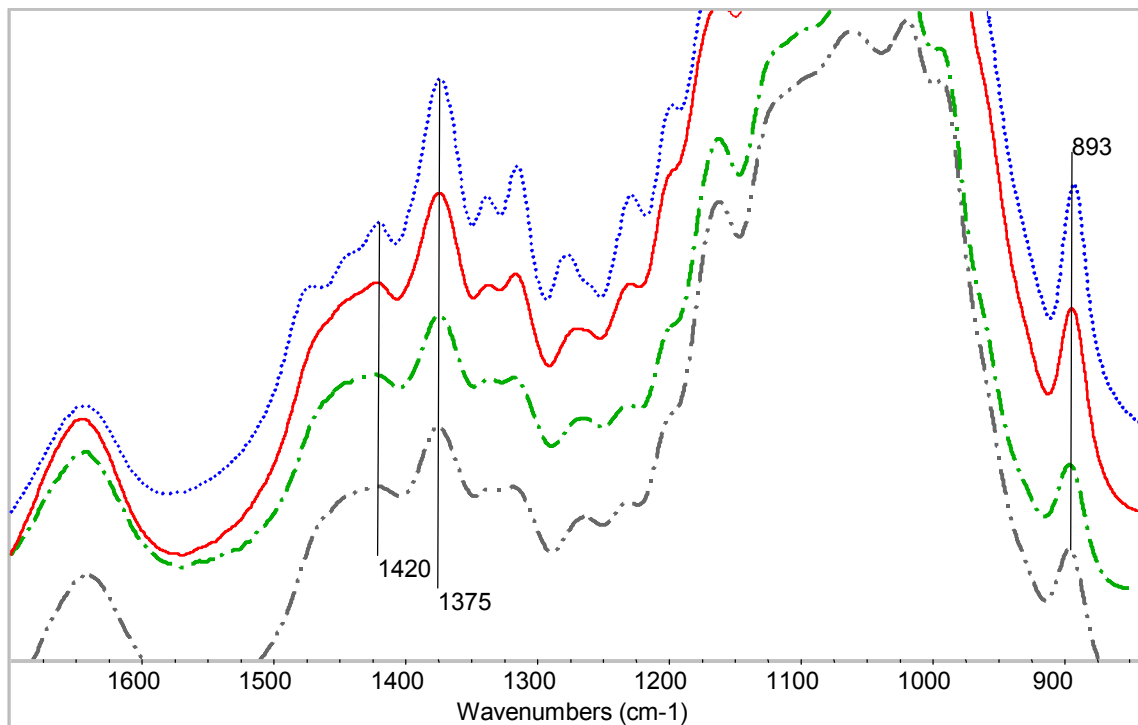


Figura II. 6. Espectros FT-IR (1600 – 850 cm^{-1}) correspondientes a la fibra de lyocell hidrolizada (.....), lyocell (—), modal (---) y viscosa (-.-.-).

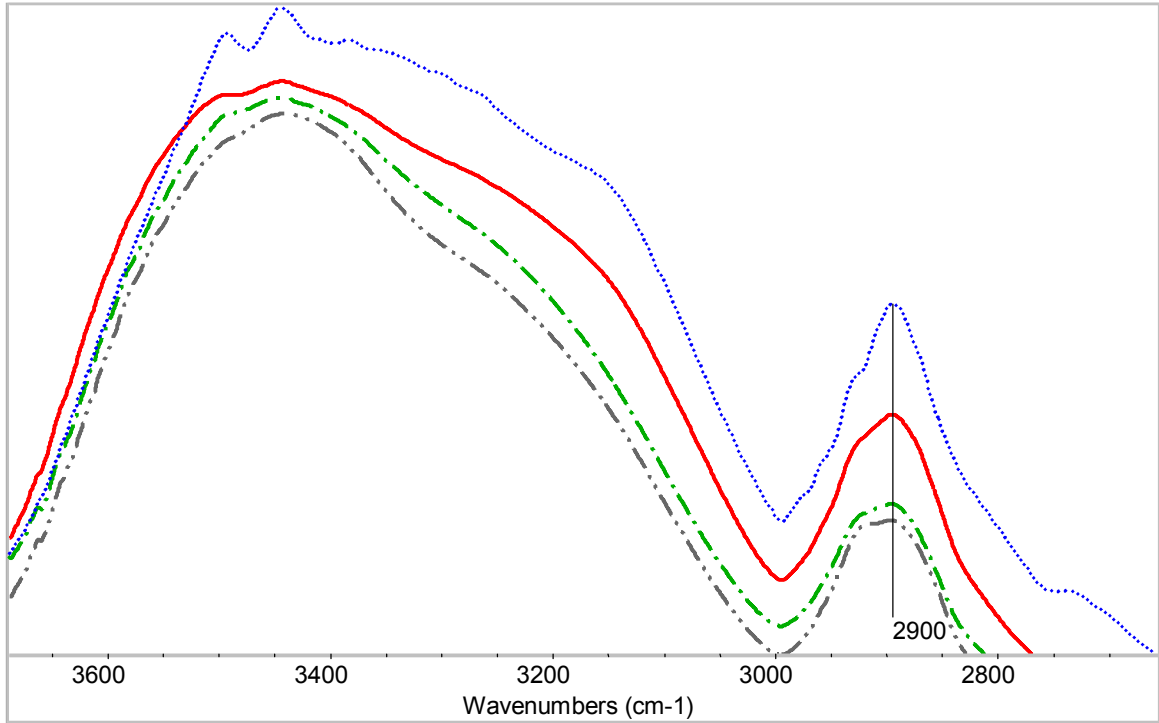


Figura II. 7. Espectros FT-IR ($3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) correspondientes a la fibra de lyocell hidrolizada (.....), lyocell (—), modal (---) y viscosa (— · —).

Tal y como se observa en las figuras anteriores, las bandas características a 1335 , 1315 y 1277 cm^{-1} presentan una mayor definición en las fibras de lyocell que en las fibras de viscosa y modal. Además el espectro de la fibra lyocell presenta mayor similitud con el correspondiente de la celulosa cristalizada II. Por lo tanto podemos concluir que en las fibras de lyocell, la fracción de celulosa cristalizada II con respecto a la celulosa amorfa, es superior que la de las fibras modal y viscosa, como lo expresan los valores del grado de cristalinidad estimados, a partir de los índices de cristalinidad FT-IR calculados.

II.3.2. Análisis térmico

Análisis Calorimétrico (DSC)

En la Figura II. 8 se muestra el termograma DSC representativo de la fibra de lyocell hasta 400 °C junto con los obtenidos para las fibras de viscosa y modal. Estos termogramas proporcionan información sobre la temperatura inicial de degradación (T_{dDSC}) de la muestra, así como de las condiciones de temperatura ($T_{dmáx}$) y flujo de calor máximo por unidad de masa ($Q_{dmáx}$), correspondientes al máximo de la curva.

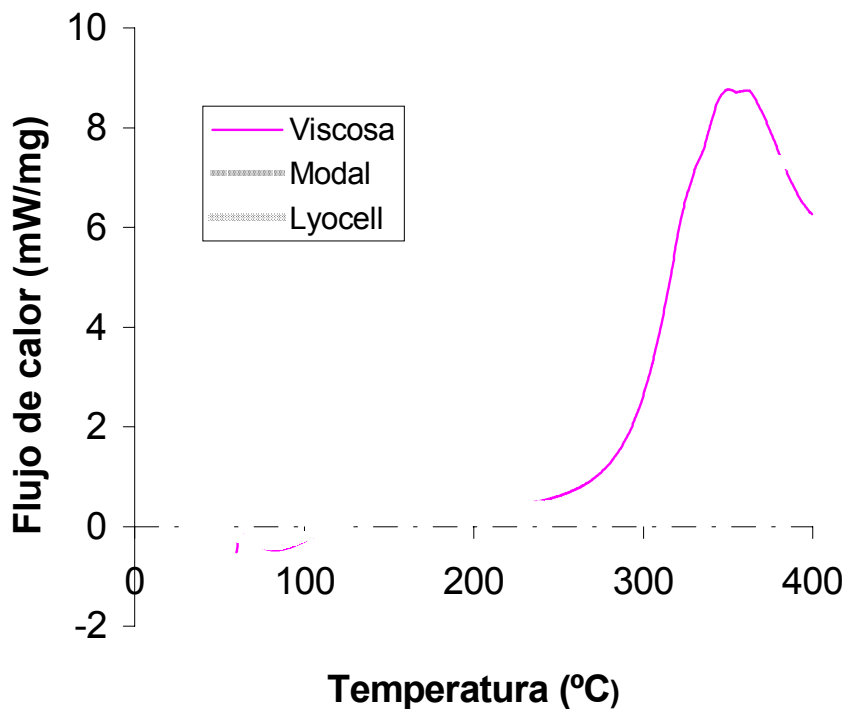


Figura II. 8. Termogramas DSC de las fibras de lyocell, modal y viscosa.

Para las tres muestras los termogramas obtenidos presentan un pico endotérmico, correspondiente a la absorción de energía del proceso de desorción de agua, debido al carácter higroscópico de los polímeros celulósicos.

En la Tabla II. 5, se comparan las temperaturas de inicio de la degradación de las muestras de polímero celulósico en función del tipo de fibra.

Tabla II. 5. *Temperaturas de inicio de degradación (DSC) de lyocell, modal y viscosa.*

Tipo de fibra	T _{dDSC} (°C)	Q _{dmáx} (mW/mg)	T _{dmáx} (°C)
Lyocell	305	7,37	375
Modal	296	7,92	351
Viscosa	282	8,76	350

Los resultados obtenidos indican que la fibra de lyocell es la que presenta una estabilidad térmica superior, con una temperatura de inicio de la degradación de 9 °C y 23 °C superior a la de la fibra de modal y viscosa, respectivamente. Este comportamiento puede relacionarse con el grado de cristalinidad y orientación de las muestras, ya que un aumento de estas propiedades incrementa la resistencia térmica de las mismas. El mayor grado de orientación molecular de las fibras de modal respecto a las de viscosa mejora el comportamiento térmico de las primeras. Los valores del flujo máximo de calor corroboran el mismo comportamiento, con un mayor desprendimiento de calor para la fibra de viscosa debido a que su estructura, menos cristalina y ordenada, facilita el proceso de degradación térmica.

Análisis Termogravimétrico (TG)

En la Figura II. 9 se muestran comparativamente los resultados obtenidos por termogravimetría para las fibras de lyocell, viscosa y modal. Los termogramas, proporcionan información sobre los cambios de masa que experimentan las muestras en función de la temperatura. A partir de ellos, se puede calcular la temperatura de inicio de la degradación (T_{dTG}) del polímero y el porcentaje de masa perdida, en función de las transformaciones que se van produciendo en la muestra durante el calentamiento por radiación.

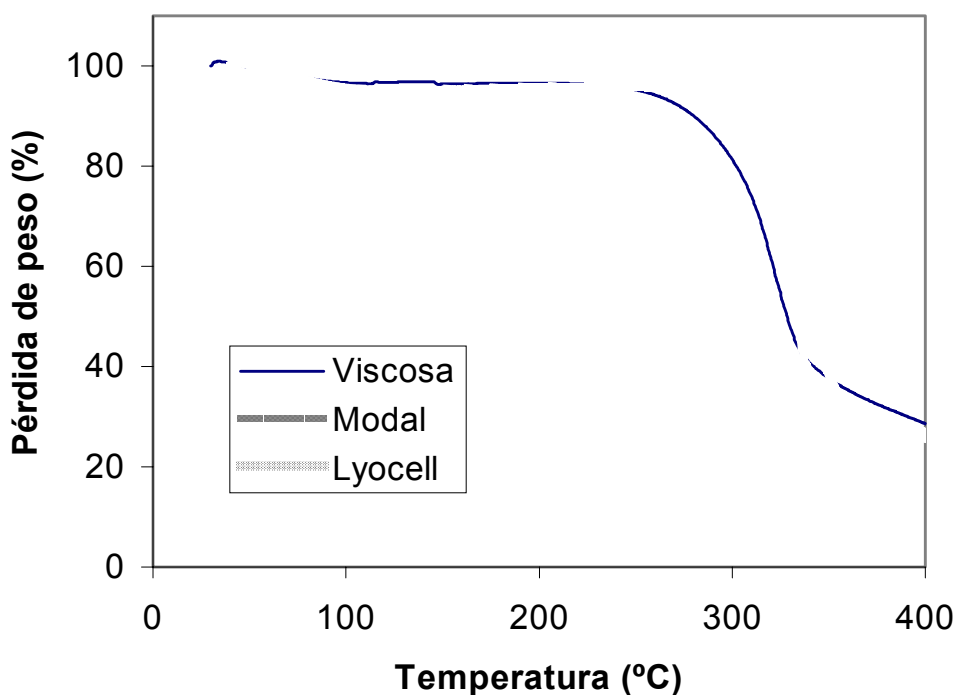


Figura II. 9. Termogramas TG de las fibras de lyocell, modal y viscosa.

Entre 50-100 °C se observa una pérdida de masa inicial producida por el contenido de humedad de las muestras. Posteriormente, la masa se mantiene prácticamente constante hasta aproximadamente 250 °C, temperatura a partir de la cual se inicia la degradación (T_{dTG}). En el intervalo de temperaturas 250-350 °C se produce la pérdida de masa principal (superior al 50%) como consecuencia del proceso de combustión de la celulosa y que coincide con la zona de flujo máximo de calor observada por calorimetría diferencial (DSC). Finalmente, a partir de 350 °C la pérdida de masa continúa pero con un gradiente inferior. En líneas generales el comportamiento durante la degradación es similar en los tres casos, ya que el constituyente químico básico de las tres muestras es celulosa.

En la Tabla II. 6 se comparan las temperaturas de inicio de la degradación de las muestras en función del tipo de fibra, así como la composición másica de las fracciones de productos resultantes durante el proceso de degradación.

Tabla II. 6. *Temperaturas de inicio de la degradación y porcentaje de pérdida de masa de las fibras de lyocell, modal y viscosa.*

Tipo de fibra	T_{dTG} (°C)	% H₂O	% gases	% cenizas
Lyocell	315	5	72	23
Modal	297	-	70	29
Viscosa	297	7	62	31

Los resultados indican que la fibra de lyocell es la que presenta una estabilidad térmica superior, con una temperatura de inicio de la degradación superior en 18 °C a las de las fibras modal y viscosa. Al igual que se obtuvo por calorimetría diferencial (DSC) este comportamiento corrobora la estructura más compacta y orientada de las fibras de lyocell.

Por otra parte, aunque las diferencias porcentuales de los productos de descomposición obtenidos son poco significativas, se aprecia un menor contenido de cenizas residuales y una mayor proporción de gases de combustión (CO₂ y H₂O principalmente) para la fibra de lyocell. Este hecho puede explicarse, teniendo en cuenta que el contenido de impurezas inorgánicas en las fibras lyocell debe ser menor que el de las fibras obtenidas por el proceso del xantato de celulosa, en el que se intervienen un mayor número de etapas y más compuestos químicos inorgánicos hasta la regeneración de la celulosa (NaOH, CS₂, H₂SO₄, Na₂SO₄, ZnSO₄,...).

II.4. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Forziati, F.H., Rowen J.W., Journal Research Natl. Bur. Std, 46, 38 (1951).
- ² Mann J., Marrinan H.J., Journal Polymer Science, 27, 595, 1958.
- ³ Mann J., Marrinan H.J., Journal Polymer Science, 32, 357, 1958.
- ⁴ Liang C.Y., Marchessault R.H., *Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. I. Hydrogen bonds in Native Cellulose*, Journal of Polymer Science, Vol XXXVII, 385-395, 1959.
- ⁵ Liang C.Y., Marchessault R.H., *Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. II. Native Celluloses in the Region from 640 to 1700 cm⁻¹*, Journal of Polymer Science, Vol XXXIX, 269-278, 1959.
- ⁶ Marchessault R.H., Liang C.Y., *Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. III. Mercerized Cellulose*, Journal of Polymer Science, Vol XLIII, 71-84, 1960.
- ⁷ O'Connor R.T., DuPré E.F., Mitcham Donald, *Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons. Part I. Physical and Crystalline Modifications and Oxidations*, Textile Research Journal, 28, 382-392, 1958.
- ⁸ Nelson M.L, O'Connor R.T., *Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra Lattice Types I, II, III and Amorphous Cellulose*, Journal of Applied Polymer Science, 8, 1311-1324, 1964.
- ⁹ Hurtubise, F.G., Krässig, Analytical Chemistry, 32, 177, 1960.

¹⁰ Nelson M.L., O'Connor R.T., *Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Cellulose I and II*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.8, 1325-1341, 1964.

¹¹ Ferrús R., Pagés P., *Water Retention Value and Degree of Crystallinity by Infrared Absorption Spectroscopy in Caustic Soda Treated Cotton*, Cellulose, Chemistry and Technology, 11, 633-637, 1977.

¹² Hulleman S.H.D., Hazendonk J.M., Dam J.E.G., *Cellulose I Crystallinity as Determined with Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry and Wide angle X-Ray Scattering- Cellulose and Cellulose Derivates: Physico-Chemical Aspects and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, 1995.

¹³ Fengel D., *Structural Changes of Cellulose and their Effects on the OH/CH₂ Valency Vibration range in FT-IR Spectra - Cellulose and Cellulose derivatives: Physico-Chemical Aspects and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, 1995.

¹⁴ Ansari I.A., East G.C., Johnson D.J., *Structure-Property Relationships in Natural Cellulosic Fibres. Part I: Characterisation*, Journal Textile Institute, 90, n° 4, 469-480, 1999.

¹⁵ Tatsuko H., Nakamura k., Hatakeyama H., *Thermal Analysis of Bound Water in Polysaccharides, Cellulose Sources and Exploitation*, Editors: Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.A., Ellis Horwood Limited, 13-19, 1990.

¹⁶ Wakelin J.H., Virgin H.S., Crystal E., *Journal Applied Physics*, 30, 1654 (1959).

¹⁷ Lenz J., Shurz J., Wrentschur E., *Comparative Characterization of Solvent Spun Cellulose and High Wet Modulus Viscose Fibres by their Long Periods*, Acta Polymer, 43, 307-312, 1992.