

## DETECCIÓN DE SILICONAS EN TEJIDOS DEFECTUOSOS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE FTIR

M.C. Gutiérrez-Bouzán<sup>I</sup> R. Rodríguez-Urioz<sup>II</sup>

### 0.1. Resumen

*El análisis de siliconas tiene una especial dificultad, debido a la elevada estabilidad de estos compuestos, a su viscosidad y a su baja solubilidad en disolventes convencionales.*

*En este trabajo se emplea la espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) para el análisis de siliconas. Se aplica dicha técnica para la identificación de polidimetilsiloxanos.*

*Se estudia la identificación de estos polímeros y la cantidad de materia extraíble sobre una prenda con defectos en la uniformidad de la tintura y otra con defectos en la regularidad de las costuras, habiéndose determinado la mayor presencia de las siliconas en las zonas defectuosas.*

*Se comprueba que la espectrometría de infrarrojo es una técnica que permite identificar las siliconas de forma sencilla y rápida en los extractos acuosos u orgánicos de los artículos textiles. Si bien esta técnica tiene poca aplicación en el análisis cuantitativo, a partir del porcentaje de materia extraíble y de la intensidad relativa de las bandas características de las siliconas en el espectro de IR, se puede tener una idea de la cantidad de siliconas presentes en las muestras.*

**Palabras clave:** identificación, polidimetilsiloxano, silicona, siloxano, espectrofotometría, infrarrojo, textil, FTIR

### 0.2. Summary: DETECTION OF SILICONES IN DEFECTIVE FABRICS THROUGH FTIR SPECTROPHOTOMETRY

*Silicones analysis is particularly difficult, because of the high stability and viscosity of these compounds and their low solubility in conventional solvents.*

*In this paper, FTIR spectrophotometry is used for the analysis of silicones. This technique is applied to identify polydimethylsiloxanes.*

*The identification of these polymers and the amount of extractable matter on a garment with uniformity dyeing defects and on another one with irregularity seam defects are studied. Higher amounts of silicones were found in the defective areas.*

*It was verified that infrared spectrometry is a useful technique for the simple and fast identification of silicones in aqueous or organic extracts of textile articles. Although this technique has scarce application to the quantitative analysis, the percentage of extractable matter and of the relative intensity of the characteristic silicone bands in the IR spectrum can provide an idea of the silicone content in the samples.*

**Key words:** identification, polydimethylsiloxanes, silicone, siloxane, spectrophotometry, FTIR, textile

### 0.3. Résumé: DÉTECTION DE SILICONES SUR DES TISSUS DÉFECTUEUX PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE FTIR

*L'analyse de silicones est particulièrement difficile, à cause de la grande stabilité de ces composés, leur viscosité et leur faible solubilité dans les solvants classiques.*

*Dans cet article, la spectrophotométrie d'infrarouge est utilisée pour l'analyse de silicones. Cette technique est appliquée à l'identification des polydimethylsiloxanes.*

*On étudie l'identification de ces polymères et la quantité de matières extractibles sur un vêtement avec des défauts d'uniformité causés par la teinture, et sur un autre vêtement avec des défauts à la régularité des coutures. Une*

I M<sup>a</sup> Carmen Gutiérrez Bouzán. Dra. en Ciencias Químicas, Directora de investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya, en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental, INTEXTER (U.P.C.)

II Raquel Rodríguez Urioz. Máster en Ingeniería Ambiental. Investigadora en Formación de la Universitat Politècnica de Catalunya, en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental, INTEXTER (U.P.C.)

*concentration plus haute de silicones sur les zones défectueuses a été déterminée.*

*La spectrométrie d'infrarouge est une technique qui permet d'identifier les silicones simplement et rapidement dans les extraits aqueux ou organiques d'articles textiles. Bien que l'application de cette technique soit faible pour l'analyse quantitative, à partir du pourcentage de matières extractibles et de l'intensité relative des bandes caractéristiques des silicones dans le spectre IR, on peut avoir une idée de la quantité de silicones que les échantillons contiennent.*

**Mots clés:** *identification, polydiméthylsiloxane, silicone, siloxane, spectrophotométrie, infrarouge, textile, FTIR*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales a base de silicio, en sus diversas formas, constituyen más del 90% de la masa de la tierra. Las tecnologías basadas en el empleo de materiales constituidos por silicio se han ido desarrollando a lo largo de toda la historia, sin embargo, la ciencia relativa a estos materiales está aun relativamente en sus inicios. Los primeros polímeros útiles organosilícicos, los polisiloxanos, se desarrollaron a finales de los años 30 y fue en la década de los 40 cuando se inició una nueva industria basada en dichos polímeros. Esta industria creció rápidamente hasta adquirir la enorme importancia comercial que tiene actualmente. A pesar de ello, la comunidad científica piensa que el conocimiento actual de las siliconas no es más que la punta del iceberg, ya que la mayor parte de la industria de las siliconas está basada en un único sistema polimérico, el poli(dimetilsiloxano) con fórmula general  $-\text{SiR}_2-(\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O})_n-$ , y en una amplia gama de materiales obtenidos a partir de pequeñas modificaciones introducidas en la cadena de dicho polímero.

El rápido crecimiento de la industria de los siloxanos se debe principalmente a la estabilidad y propiedades aislantes de estos polímeros<sup>1)</sup>.

Dentro de la industria textil, las siliconas son polímeros ampliamente utilizados, ya que los tejidos tratados con silicona presentan una alta hidrofobicidad, un tacto suave y un aspecto superficial liso. Estas propiedades son debidas a que la cadena principal del polímero es flexible y con enlaces estables, siendo las fuerzas intermoleculares débiles, lo cual da lugar a un fenómeno de orientación en la superficie de la fibra proporcional a su capacidad para producir interacciones específicas entre la interfase fibra-silicona. Por esta razón, las siliconas se han convertido en importantes auxiliares textiles, ya que presentan propiedades que difícilmente pueden ofrecer otros compuestos<sup>2,3)</sup>.

Sin embargo, debido a su gran estabilidad y poca reactividad, las siliconas son prácticamente insolubles en agua y difícilmente solubles en los disolventes orgánicos más habituales, lo que hace

que en ocasiones produzcan manchas sobre los hilos y tejidos a causa de su irregular distribución o bien por haberse quedado retenidas en las máquinas procedentes de operaciones anteriores. Así mismo, su capacidad para disminuir la fricción provoca un comportamiento poco uniforme en determinados procesos, si no se aplican uniformemente, como por ejemplo en la confección. Por ello, resulta útil disponer de un método para su identificación sobre artículos textiles que presenten manchas o irregularidades, con el fin de determinar si estos compuestos son los responsables de dichos defectos.

En el presente trabajo se utiliza la espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) para la identificación de siliconas en los extractos acuosos y con disolventes orgánicos de las zonas normales y defectuosas de dos artículos textiles defectuosos. Así mismo, se discuten los resultados obtenidos en estos dos casos prácticos.

## 2. PROPIEDADES DE LAS SILICONAS

Tal como se ha indicado, las siliconas confieren a los artículos textiles suavidad, elasticidad, brillo, efectos antiestáticos, efectos antiabrasivos e hidrofobicidad o hidrorrepelencia. Asimismo, las siliconas presentan ciertas propiedades favorables para su aplicación en artículos textiles, tales como: estabilidad térmica, resistencia química, elasticidad y flexibilidad duradera, excelente aislante eléctrico, resistencia a la tracción, antiespumantes, resistencia microbiana, resistencia a rayos UV y además son extremadamente inertes, lo cual implica que son no tóxicas. Esta última propiedad es posiblemente una de las más deseadas actualmente, ya que aporta a los artículos textiles propiedades físicas excelentes pero a su vez no provoca efectos tóxicos sobre el medio ambiente ni en el consumidor final.

Pero por otro lado, las siliconas no sólo aportan ventajas, sino que también presentan ciertas propiedades que pueden reducir la calidad del artículo textil, como por ejemplo su baja solubilidad en agua que puede dar lugar a manchas sobre el artículo textil, únicamente detectables una vez efectuada la tintura.

## 3. ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Las técnicas espectrofotométricas permiten obtener información de una muestra mediante mediciones de las interacciones de la radiación con la propia muestra. La radiación aplicada puede ser en forma de calor, de electricidad, de luz, de partículas o sometiéndola a alguna reacción química.

La espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (FTIR) es una de las técnicas fundamentales en el análisis cualitativo, permitiendo identificar o descartar la presencia de

grupos funcionales, la naturaleza de los compuestos y la estructura de las moléculas mediante la absorción de IR.

Todas las moléculas orgánicas e inorgánicas absorben la radiación IR, excepto las moléculas diatómicas mononucleares, como O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Las moléculas presentan una energía de vibración relacionada con el número de sus enlaces y, por tanto, con el número de átomos que la componen. Las moléculas, al absorber la radiación IR pueden experimentar cambios energéticos vibracionales y rotacionales (estos últimos sólo en los gases).

En las moléculas se pueden presentar dos tipos de vibraciones:

- Vibraciones por tensión: cambios en la distancia de los enlaces.
- Vibraciones por flexión: cambios en los ángulos de los enlaces.

Actualmente, los espectrofotómetros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) constituyen una herramienta potente en el análisis cualitativo. En cambio, el análisis cuantitativo mediante esta técnica presenta ciertas limitaciones<sup>4</sup>. Estas limitaciones son:

- Bajas absorptividades molares en el IR.
- Alta absorción del disolvente y del fondo.
- Bandas de absorción IR más estrechas.
- Dificultad en la preparación de las muestras.

#### 4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SILICONAS MEDIANTE FTIR

El análisis de siliconas tiene una especial dificultad debido a la alta estabilidad de estos compuestos y a su baja solubilidad en disolventes convencionales. En efecto, la química de los compuestos organosilícicos se sitúa en un punto intermedio entre la química orgánica y la inorgánica y abarca ambos campos. En consecuencia, los métodos convencionales pueden requerir modificaciones<sup>2,3,5</sup>.

Debido a la baja reactividad de las siliconas, la espectrofotometría FTIR es una técnica eficaz, específica y simple para el análisis cualitativo de los compuestos organosilícicos frente a los métodos tradicionales. El análisis cuantitativo por FTIR es más complejo ya que tanto el disolvente como el material de las cubetas presentan absorción, lo cual dificulta la cuantificación<sup>6,7,8</sup>.

Los espectros IR de los polisiloxanos son muy característicos y fáciles de identificar (Figura 1). Las bandas más características se recogen en la tabla 1.

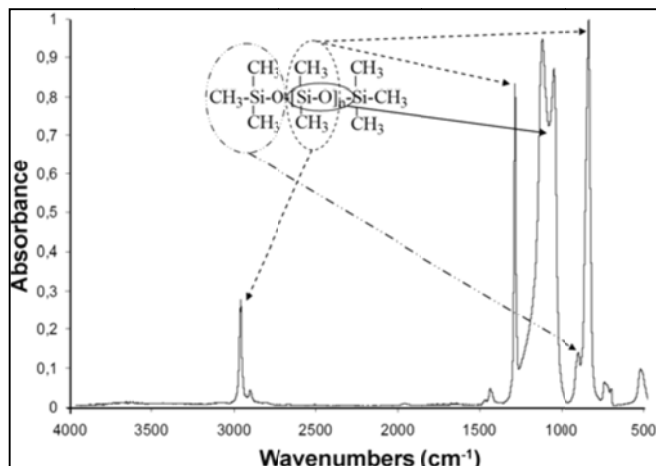


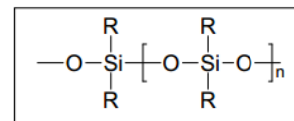
FIGURA 1: Espectro FTIR del polidimetilsiloxano con sus bandas características. Fuente: . Gutiérrez et al., FIPO,10, 437 (2009)<sup>3</sup>

En la región de 1260 cm<sup>-1</sup> aparecen las deformaciones simétricas del metilo: una amplia banda correspondiente al dimetilo y una banda pequeña correspondiente al trimetilo. A 1000-1100 cm<sup>-1</sup>, se observa una doble banda correspondiente a cambios en la distancia del enlace Si-O-Si ("stretching") y cerca de 800 cm<sup>-1</sup>, se observan las bandas correspondientes a modificaciones en el ángulo del enlace CH<sub>3</sub> ("rock") y a los cambios en la distancia del enlace Si-C ("stretching")<sup>3,9</sup>.

TABLA 1

Fórmula general y bandas características del espectro IR de los polidimetilsiloxanos

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Función
1260	Si-CH <sub>3</sub>
1000-1100	Si-O-Si
800	Si-C
650	Si-O-Si



#### 5. EXPERIMENTAL

##### 5.1. Muestras analizadas

Se analizaron dos artículos textiles, uno con defectos de tintura (manchas) y el otro con defectos en las costuras (irregularidades). En cada uno de estos tejidos se compara la zona normal (N) con la zona defectuosa (D):

- Caso 1: prenda de lencería de algodón/elastano de color rosa con manchas blancas (muestra 1N: zona

normal o zona sin manchas, 1D: zona con manchas blancas).

- Caso 2: prenda de algodón (pantalón) con irregularidades en las costuras (muestra 2N: zona normal o zona sin costuras, 2D: zona con costuras). Se dispone también de una muestra del hilo de coser empleado (muestra H).

## 5.2. Extracciones

De cada muestra se realizaron extracciones acuosas en equipo Soxhlet y posteriormente, sobre las muestras ya extraídas con agua, se efectuaron nuevas extracciones con una mezcla de tetracloruro de carbono y éter etílico 75:25. En cada extracción, se emplearon 100mL de disolvente y 1g de muestra. Los ensayos se realizaron por duplicado. Los extractos acuosos u orgánicos de cada muestra se evaporaron a sequedad a 60°C. Se calculó el porcentaje de materia extraíble en cada caso.

## 5.3. Espectros IR

Se efectuó el espectro de IR de los residuos secos, mediante aplicación de una fina película de cada extracto sobre una ventana de KBr. Se registró el espectro en un equipo Nicolet 510M (Alemania). Las condiciones de registro de los espectros fueron de 10 barridos y una resolución de 1,5 cm<sup>-1</sup>.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Caso 1: Tejido con defectos causados por manchas

A partir de las extracciones efectuadas sobre las distintas zonas del tejido de algodón/elastano (caso 1), se obtuvieron los valores de materia extraíble que se indican en la tabla 2.

TABLA 2

Resultados de las extracciones efectuadas sobre las muestras del caso 1.

MUESTRA	Materia extraíble en agua (%)	Materia extraíble en disolventes (%)
1N	1,22	0,79
1D	4,51	16,47

Seguidamente, se efectuaron los espectros de infrarrojo de todos los extractos obtenidos, previamente evaporado el disolvente a 60°C. En la figura 2 se aprecia la gran similitud entre los

espectros correspondientes a los dos extractos orgánicos, el de la zona normal (1N) y el de la zona manchada (1D). Los espectros obtenidos corresponden principalmente al polidimetilsiloxano, ya que muestran bandas importantes a 1260, 1090, 1020 y 800 cm<sup>-1</sup> (figura 3). Se aprecia también la presencia de otras bandas menos importantes comprendidas en la zona 1800-1300 cm<sup>-1</sup> que pueden corresponder a restos de las fibras o de disolventes.

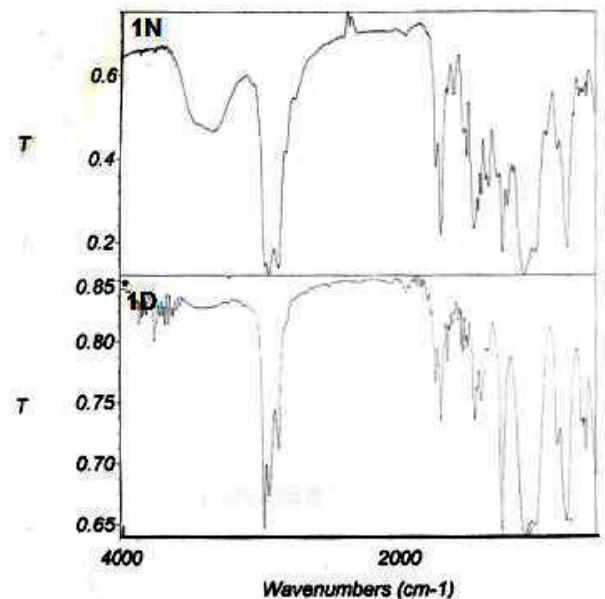


FIGURA 2: Espectro del FTIR del extracto orgánico de las muestras del caso 1. (Lencería algodón/elastano: 1N-zona normal y 1D-zona con manchas)

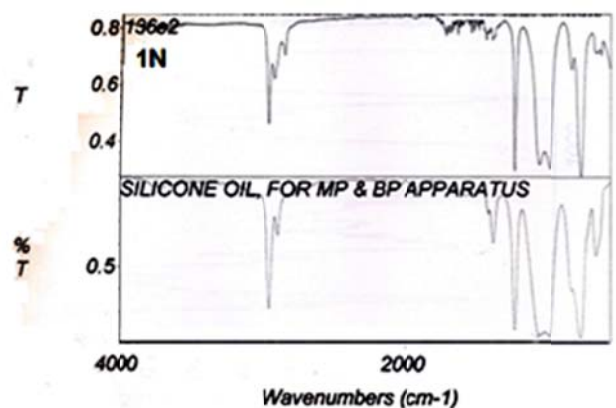
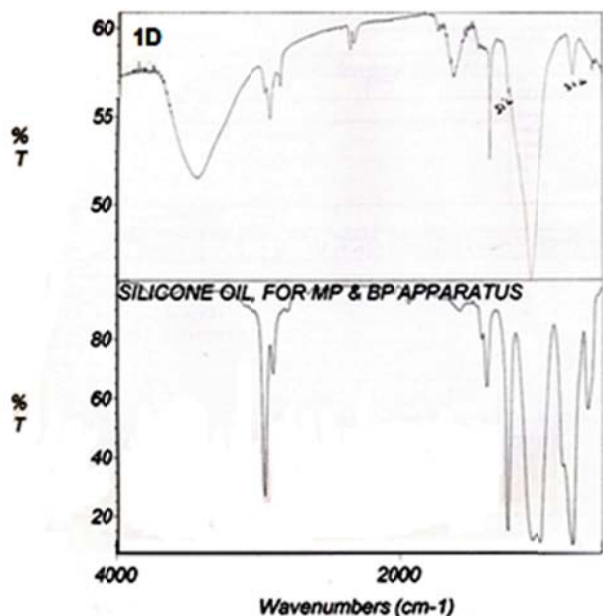


FIGURA 3: Comparación del espectro IR obtenido para el extracto orgánico de la muestra 1N (zona normal) con el correspondiente a un aceite de silicona

Con respecto a los espectros IR obtenidos a partir de los extractos acuosos de las muestras 1N y 1D (figura 4), se puede indicar que también presentan una gran similitud entre sí aunque

corresponden principalmente a un compuesto oxietilenado, probablemente usado como suavizante o producto auxiliar en el acabado final del tejido. Únicamente se detecta una pequeña proporción de silicona en el espectro correspondiente a la zona manchada (figura 4).



**FIGURA 4:** Comparación del espectro IR obtenido para el extracto acuoso de la muestra 1D (zona con manchas) con el correspondiente a un aceite de silicona

De todo ello, se deduce que los extractos orgánicos están constituidos mayoritariamente por siliconas, las cuales son sólo parcialmente extraíbles con agua. Por este motivo, la cantidad de materia extraíble (y en especial la proporción de siliconas) es mucho mayor en el extracto con disolvente que en el extracto acuoso. Además, se puede concluir claramente que en la zona manchada existe mayor cantidad de siliconas que en la zona normal.

**6.2. Caso 2: Tejido con defectos en las costuras**

Los resultados de las dos extracciones sucesivas en el equipo Soxhlet, la primera con agua y la segunda con una mezcla de tetracloruro de carbono y éter etílico, efectuadas sobre dos zonas de un pantalón (caso 2), se muestran en la tabla 3. Se analizó por una parte la zona normal o sin costura (2N) y por otra parte la zona de la costura (2D) así como una muestra del hilo de coser (H).

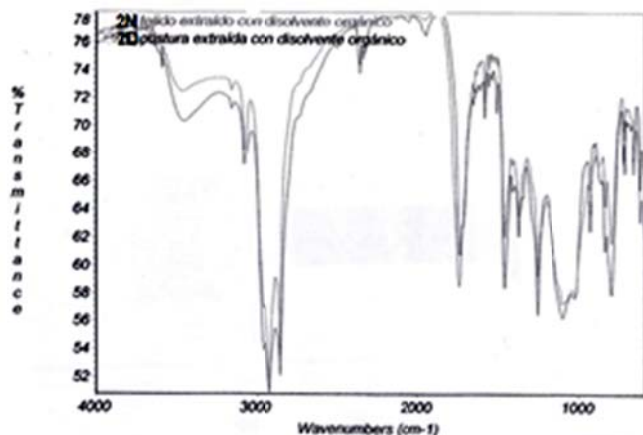
**TABLA 3**

Resultados de las extracciones efectuadas sobre las muestras del caso 2

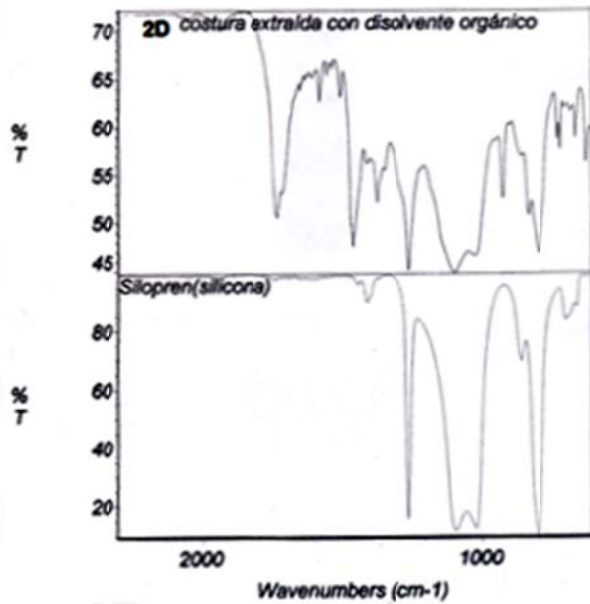
MUESTRA	Materia extraíble en agua (%)	Materia extraíble en disolventes (%)
2N	0,64	0,59
2D	0,78	0,93
H	0,61	3,08

Se observa que la cantidad de materia extraíble con agua es muy similar en todos los casos, mientras que la extraída con disolvente presenta más variación. Se obtiene el valor más elevado para el hilo de coser y el más bajo para la zona normal del pantalón, es decir, sin costura. En las dos muestras del pantalón, los espectros de IR obtenidos a partir de los extractos con disolvente son muy similares (figura 5) y ponen de manifiesto la mayor presencia de siliconas en la zona con costuras (figura 6).

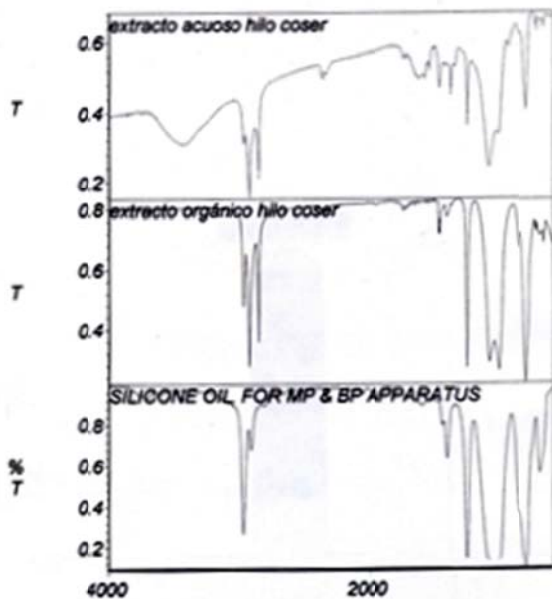
Respecto al hilo de coser, el correspondiente espectro obtenido a partir del extracto con disolvente también muestra que está constituido mayoritariamente por un aceite de silicona (figura 7). En la misma figura se puede apreciar en el espectro obtenido a partir del extracto acuoso, el cual también muestra una elevada proporción de silicona (figura 7).



**FIGURA 5:** Espectro del FTIR del extracto orgánico de las muestras del caso 2 (Pantalón: 2N-zona sin costuras y 2D-zona con costuras).



**FIGURA 6:** Comparación del espectro IR obtenido para el extracto orgánico de la muestra 2D (zona con costuras) con el correspondiente a un aceite de silicona.



**FIGURA 7:** Comparación del espectro IR obtenido para el extracto acuoso y orgánico de la muestra H (hilo de coser) con el correspondiente a un aceite de silicona.

De ello se deduce que los defectos observados en las costuras pueden estar causados por la mayor presencia de siliconas en dicha zona, probablemente procedentes del hilo de coser.

## 7. CONCLUSIONES

La espectrofotometría de infrarrojo FTIR es una técnica muy útil para el estudio cualitativo de los polímeros y en especial de los polímeros a base de siliconas, tal como el polidimetilsiloxano, usado ampliamente en la industria textil como lubricante, suavizante, agente hidrofugante, etc.

Sin embargo, la baja reactividad y solubilidad de estos compuestos no siempre constituye una ventaja, ya que son resistentes a los lavados y por lo tanto, difíciles de eliminar. Se ha detectado la presencia de aceites de siliconas en dos tejidos que presentan distintos problemas: defectos o manchas en la tintura y defectos en las costuras. En ambos casos, los extractos orgánicos obtenidos a partir del tejido muestran la presencia mayoritaria de siliconas, tanto en la zona normal como en la defectuosa. Sin embargo, la zona defectuosa presenta siempre un mayor contenido de materia extraíble con disolventes. El extracto acuoso resulta de poca utilidad para la identificación de siliconas, dada su baja solubilidad en agua. Sin embargo, cuando la cantidad de siliconas presentes en el tejido es muy elevada, también pueden detectarse a partir del extracto acuoso.

Mediante este estudio podemos concluir que, la presencia de siliconas en los artículos textiles puede provocar defectos en diferentes etapas del procesado textil tales como la tintura y la confección, debidos a su baja solubilidad y a sus propiedades hidrofugantes.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. J.M. Ziegler, F.W.G. Fearon, Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource. (1990)
2. P. Haberer, Mellind International, 8,143-1146, (2002)
3. M.C. Gutiérrez, M. López-Mesas, M.T. Lacorte, J. Cegarra, Fibers and Polymers, 10, 437-441, (2009).
4. Skoog, Douglas. A., West, Donald M., Holler, F. J, Crouch, Stanley. R. Química analítica. 7ª ed. Madrid, McGraw-Hill, 631-634, (2000).
5. M.C.Gutiérrez, J.Cegarra, 19th IFATCC Congress, CH-19, Paris (France), (2002)
6. E.D. Lipp, Applied Spectroscopy, 40, 1009 (1986)
7. R.S.S. Murthy, D.E. Leyden and R.P. D'Alonzo, Applied Spectroscopy, 39, 856 (1985)
8. H.M. Klimisch, G.S. Kohl and J.M. Sabourin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 38, 247 (1987)
9. William J. Analytical Methods for a Textile Laboratory. 3ª ed. USA: American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC), 266-292, (1984).