

18  
29<sup>o</sup>



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

COLORANTES PARA FIBRAS SINTETICAS  
EN LA INDUSTRIA TEXTIL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ANDRES PEDRO PEREZ ARREOLA

ASESOR: I. O. I. ALFONSO GASCA FLORES

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX. 1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de tesis: Colorantes para Fibras Sintéticas en la Industria Textil.

que presenta el pasante: Andrés Pedro Pérez Arreola.  
con número de cuenta: 8205160-2 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero químico.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 3 de Mayo de 1995

PRESIDENTE I.Q.I Alvaro Leo Ramírez  
VOCAL I.Q.I. Alfonso Gasca Flores  
SECRETARIO M. en C. Ricardo P. Hernández García  
1er. SUPLENTE I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura.  
2do. SUPLENTE I. Q. Ma. Elena Quiroz Macías

**A mis padres y hermanos:**

*Ramón Pérez, Paula Arreola, Lourdes, Ramón y Roberto; como una muestra del cariño, respeto y admiración que siento por ellos. Como un símbolo del esfuerzo que realizaron y ahora verán el fruto de este.*

## INDICE DE LA TESIS

- I. Generalidades pág. 1.
- II. Origen de los colorantes y su clasificación pág. 2.
- III. Teoría del color pág. 13.
- IV. Preparación de colorantes para fibras sintéticas y su fabricación pág. 19.
- V. Características y métodos de obtención de las fibras sintéticas pág. 35.
- VI. Mecanismo propuesto de fijación de los colorantes sobre las fibras sintéticas pág. 73.
- VII. Procesos de aplicación en la industria textil pág. 83.
- VIII. Conclusiones pág. 99.

## GENERALIDADES

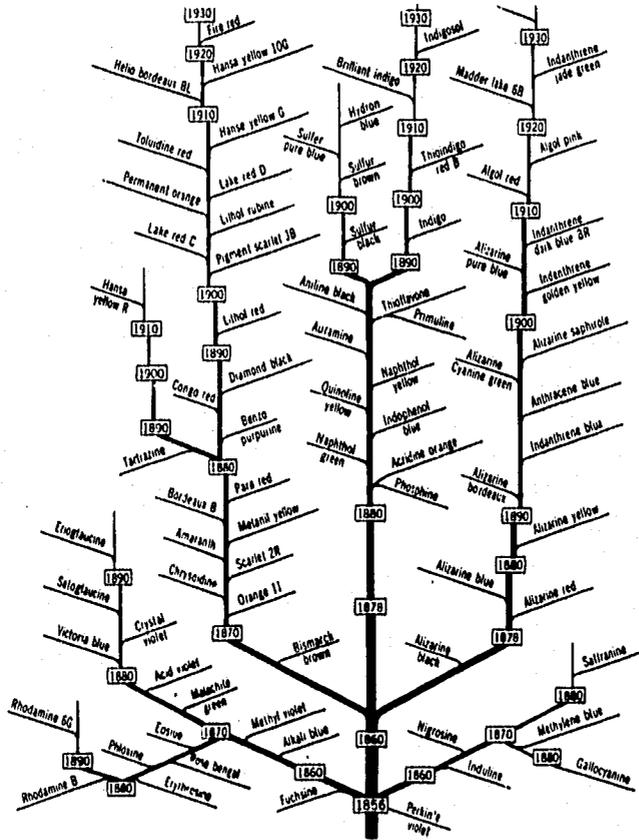
Se da una visión de la aplicación de los colorantes en una de sus ramas como lo son las fibras sintéticas. Se inicia con el origen y una explicación de como se clasifican los colorantes, de acuerdo con el color index y químicamente; se menciona como es que se percibe el color, que es lo que constituye un colorante y que es lo que le da la propiedad de dar color como lo son los grupos cromóforos y la parte que es afín a la fibra, los llamados grupos auxóchromos. Enseguida se verán los diferentes métodos de preparación de los colorantes con sus reacciones respectivas. Se hablara de las fibras sintéticas como lo son el poliéster, el poliacrilonitrilo, la poliamida, el nylon, de sus características y obtención. Con todo lo anterior se dara un mecanismo de actuación del colorante sobre la fibra, mencionandose aquí las tres etapas como lo son solubilidad del colorante en el medio acuoso, velocidad de difusión y equilibrio de tinción del colorante en la fibra y finalmente la fijación en la fibra. Como último se hablará de la aplicación a nivel de la industria textil, en donde se darán algunos procesos de teñido de fibras sintéticas.

## ORIGEN DE LOS COLORANTES

Hasta mediados del siglo pasado sólo se conocían los colorantes naturales extraídos del reino vegetal y animal, entre los que citaremos: el índigo o añil, materia azul obtenida de la planta leguminosa *Indigófera tinctoria*, que contiene en principio un colorante llamado indigotina; el palo de Campeche, cuya madera en principio produce una oxidación y ciertas sales que proporcionan diversas coloraciones; la rubia, planta de Asia en cuyas raíces se encuentra la alizarina, materia colorante roja; la cochinilla, insecto que vive sobre la higuera chumba y ciertos cactus, y cuyo cuerpo contiene en principio, el ácido carmínico, de color rojo intenso; la púrpura sustancia de este color usada desde la antigüedad y extraída de moluscos del género *Murex*, cuyo principio colorante se debe a una bromoindigotina; en fin, otros como la cúrcuma, la orchilla, la gualda, el cártamo, la sepia, etc., extraídos de diferentes organismos.

El primer gran descubrimiento químico que fue conocido por el público llegó con la proliferación de colorantes de calidad que sustituyeron a los costosos y escasos colorantes naturales que generalmente eran de baja calidad. En esos días, los productos

químicos aromáticos, bastante impuros, procedían exclusivamente del alquitrán de hulla y ni su estructura ni sus reacciones eran bien entendidas. Sir William Henry Perkin descubrió el primer colorante sintético práctico (malva) mientras trataba de sintetizar quinina a partir de anilina contaminada con toluidina. Como todos los colorantes se obtenían a partir de compuestos derivados del alquitran de hulla y casi todos requerían el uso de la anilina, los colorantes sintéticos se conocían como colorantes de alquitrán de hulla o colorantes de anilina. Sir Henry comprendió la importancia de su descubrimiento, lo patentó, y dominó la industria de colorantes sintéticos durante 17 años (1856-1873). Se volvió bastante rico durante el proceso y se retiró pronto para dedicarse a la experimentación científica. Después de su retiro, los alemanes y los suizos dominaron rápidamente la industria y en 1914 los alemanes producían ya el 87% de los colorantes del mundo. La Primera Guerra Mundial causó la suspensión del suministro de colorantes alemanes y obligó a que los Estados Unidos estableciera su propia industria. La industria de los colorantes siempre ha sido muy competitiva, por lo que recientemente Estados Unidos ha cedido un importante porcentaje de su mercado a Suiza, Alemania, Japón e Italia. Hay varias compañías estadounidenses importantes que han suspendido la producción de colorantes desde 1978. En la figura 1 se muestran los desarrollos más importantes de la química orgánica de los colorantes.



+ Figura No. 1. Desarrollos importantes de la química orgánica del color.

+ George T. Austin, Manual de procesos Químicos en la Industria. Ed. Mc. Graw Hill, México D.F.

## CLASIFICACION DE LOS COLORANTES

Fundamentalmente existen dos modelos distintos de clasificar las materias colorantes. Uno de ellos (práctico) tiene en cuenta su empleo en tintorería y que es utilizado por la U.S. International Trade Commission, y el otro (teórico) considera esencialmente su constitución química.

En el primer tipo de clasificación, se agrupan las materias colorantes según su comportamiento tintóreo frente a las fibras, independientemente de su constitución química. Ocurre por tanto que, dentro de un mismo grupo tintóreo (por ejemplo, los colorantes a la tina) aparecen colorantes estructuralmente distintos y viceversa, dentro de un grupo de colorantes del mismo tipo constitucional (por ejemplo, los colorantes antraquinoides) se reúnen productos de diversas aplicaciones en tintorería y estampado, según sea su carácter ácido o básico, solubilidad, solidez etc.

En la clasificación tintórea los colorantes se clasifican en:

Colorantes ácidos. Derivan su nombre de su solubilidad en baños ácidos. Son colorantes aniónicos, solubles en agua, que contienen en sus moléculas grupos ácidos como el sulfónico, el carboxilo o el nitro, y que por tanto pueden teñir las fibras con grupos básicos, como la lana, la seda y poliamidas, por formación de sales coloreadas. Generalmente son complejos azo, triaril metano o de antraquinona.

Colorantes básicos. Son colorantes catiónicos, solubles en ácidos y en agua, que contienen en sus moléculas grupos básicos como el amino, mostrando por ello afinidad por las fibras que contienen grupos ácidos como el poliacrilonitrilo al que tiñe directamente. Casi todos son triarilmetanos o xantenos. También pueden teñir las fibras de algodón y la lana tras mordentado previo con sustancias ácidas, como, por ejemplo, taninos; aunque uno de sus principales usos es para tintas de duplicación, papel carbón y cintas para máquinas de escribir.

Colorantes directos o sustantivos. Tiñen directamente las fibras celulósicas y en parte también las proteínicas. Su solubilidad en el baño colorante se reduce a veces con la adición de sal. Contienen radicales sulfónicos en forma de sal sódica, potásica o amónica. La

fijación del colorante en la fibra tiene lugar por las fuerzas de Van der Waals (adsorción). Por ser solubles en agua dan tintes de limitada solidez al lavado. Algunos de ellos pueden hacerse sólidos al lavado por diazotación y copulación posterior sobre la fibra, lo cual hace aumentar su tamaño molecular y consecuentemente disminuir su solubilidad.

Colorantes dispersos. Son sustancias poco solubles en agua (azinas, aminoazoderivados, aminoantraquinonas, etc.), pero solubles en disolventes orgánicos, que sirven para teñir fibras sintéticas (acetato de celulosa, poliacrilonitrilo, poliéster, etc.) a partir de suspensiones acuosas finamente divididas. La fibra extrae el colorante de la dispersión acuosa, formando una disolución sólida. Se pueden utilizar colorantes azoicos solubles, sencillos, pero los mejores y más comunes son los insolubles de antraquinona, ambos penetran en la fibra. El grupo etanolamiltona- $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  se encuentra con frecuencia en este grupo y ayuda tanto en la dispersión como en la absorción.

Colorantes de complejo metálico. Estos colorantes tienen la propiedad de formar con disoluciones de sales metálicas complejos insolubles. La formación del quelato puede también tener lugar en la fibra misma, como en los colorantes al cromo, que son sustancias que al ser tratadas con disolución de cromato potásico forman complejos con la sal crómica producida por reducción.

Colorantes a la tina. Tienen estructuras químicas muy complejas y casi todos son derivados de antraquinona o indantreno. Al reducirlos en solución se vuelven solubles en álcalis e incoloros, y se conocen como leucotinas. Los compuestos incoloros se utilizan para impregnar fibras de algodón, las que después se tratan con un oxidante o se exponen al aire para desarrollar el color. Los colorantes de tina son costosos, pero se emplean para telas de servicio pesado con lavados frecuentes, como las camisas de hombre. Algunas tinas se suministran como pastas para impresión. La pasta contiene hiposulfito de sodio y un agente reductor aldehídico. Se pueden imprimir en tela, y después se desarrollan pasando por un baño oxidante que contiene dicromato de sodio o perborato.

El colorante más conocido de esta clase es el índigo. Originalmente se obtenía del gualdo europeo o del índigo hindú (y durante algún tiempo se cultivó en Estados Unidos y produjo altas ganancias). Ahora se obtiene de forma sintética y es uno de los colorantes más populares. Cuando se emplea para teñir lana se obtienen matices oscuros (marinos) con excelentes propiedades de fijez. Algunos índigos modificados, como el tíoíndigo, dan matices muy brillantes con buena permanencia cuando se utilizan sobre rayón.

Colorantes mordentes (lacas). Algunos colorantes se combinan con sales metálicas (mordente significa amargo) para formar materiales

coloreados muy insolubles llamados lacas. Estos materiales se emplean generalmente como pigmentos. Si una tela hecha de algodón, lana u otra fibra proteínica se impregna con una sal de aluminio, cromo o hierro y luego se pone en contacto con un colorante formador de lacas, se crea un precipitado metálico en la fibra, y el color se vuelve más resistente a la luz y al lavado. Grupos sustituyentes como -OH y -COOH agregados a núcleos azoicos o antraquinónicos son capaces de reaccionar con metales para formar colorantes mordentes.

**Colorantes reactivos con fibras.** Estos colorantes reaccionan para formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra celulósica que se acostumbra teñir con ellos. Esto produce prendas de gran resistencia al lavado. Se tiñen así algodón, rayón y algunos nylons y es el tipo más nuevo de colorantes que se ha inventado (1956).

**Colorantes disolventes.** Algunos colorantes simples son solubles en alcoholes, disolventes de hidrocarburos clorinados, o amoniaco líquido y parece que hay considerable posibilidad de teñir los sintéticos difíciles de colorear, poliésteres, poliacrílatos y triacetatos con dichas disoluciones. El percloroetileno ha sido el disolvente preferido hasta la fecha. Dicha tecnología podría reducir enormemente el problema de eliminar colorantes no

absorbidos de las aguas residuales, lo cual puede ser muy molesto para quienes tiñen, y este sistema ha tenido buen éxito en Europa. Debido a que las nuevas máquinas se tienen que desarrollar para manejar los disolventes volátiles que se emplean, y como además los diseños para contener los vapores representa un cambio considerable en las máquinas actuales, los tintoreros de Estados Unidos no han mostrado mucho interés. Los colorantes disolventes, llamados a veces solubles en alcohol, son generalmente azoicos, bases triarilmetano o antraquinonas. Se utilizan para colorear aceites, ceras, barnices, ceras para calzado, lápices labiales y gasolinas.

Colorantes para alimentos, fármacos y cosméticos. En la actualidad sólo son 52 colorantes, que constituyen un grupo de materiales cuidadosamente controlados y regulados por la U. S. Food and Drug Administration. La pureza y la seguridad son monitoreados rígidamente; algunos colorantes están listados y otros son certificados. Los listados cumplen con estándares; los certificados tienen cada lote idéntico a un estándar original aprobado. Un desarrollo interesante es el enlace de ciertos colorantes a cadenas poliméricas, causando así que pasen por el canal digestivo sin cambios. Varios de estos colorantes se están probando para determinar sus efectos crónicos. Los colorantes aprobados incluyen antraquinonas, azoicos e indigoides.

**Agentes abrillantadores fluorescentes.** Todos conocemos lo que significa blanco, pero su descripción y definición exacta es bastante elusiva. El azuleo se ha empleado durante mucho tiempo para hacer que al ropa amarillenta aparezca más blanca y se puede obtener mayor brillantez en jabones, textiles, plásticos, papel y detergentes al añadirles abrillantadores ópticos. Estos absorben la luz ultravioleta y emiten azules brillantes, lo que proporciona una blancura muy mejorada. Los abrillantadores son estilbencenos con algunos oxazoles y triazoles.

Los pigmentos reflejantes como el dióxido de titanio se añaden muchas veces para mejorar la blancura del papel; los abrillantadores son útiles para mejorar del papel reciclado.

**Colorantes al azufre.** Son un gran grupo de colorantes de bajo costo que producen matices opacos en algodón. Tienen buena resistencia a la luz, al lavado y a los ácidos, pero son muy sensibles al cloro o al hipoclorito. El cromóforo es complejo y no bien definido; se obtiene reaccionando sulfuros o polisulfuros con aromáticos clorinados. Los colorantes al azufre son generalmente incoloros cuando están en la forma reducida en baños de sulfito de sodio, pero adquieren color al oxidarse. Se han empleado desde hace mucho tiempo.

El COLOUR INDEX clasifica los colorantes de acuerdo con un sistema doble. El número asignado define la clase química y un nombre genérico identifica el uso o aplicación. Algunos fabricantes añaden un nombre comercial o trivial. Por ejemplo Chrome blue black U (un nombre comercial, CI 15705 ( los números 11 000 al 19 999 están reservados para colorantes monoazoicos ), Mordan black 17 (un colorante azoico que se aplica como mordente, No. 17 en la lista de este tipo.). El Colour Index reconoce 26 tipos de colorantes por clasificación química: (1) nitro, (3) mono, dis , tris y poli-azo, (4) azoico, (5) estilbene, (6) carotenioide, (7) difenilmetano (cetona imina), (8) triaril-metano, (9) xanteno, (10) acridina, (11) quinolina, (12) metina y polimetina, (13) tiazol, (14) indamina e indafenol, (15) azina, (16) oxazina, (17) tiagina, (18) azufre, (19) aminocetona, (20) hidroxicetona, (21) antraquinona, (22) indigoide, (23) ftalocianina, (24) materiales colorantes naturales orgánicos, (25) bases de oxidación y (26) materiales colorantes inorgánicos.

## TEORIA DEL COLOR

Una sustancia se dice que tiene "color" o que es coloreada cuando absorbe selectivamente radiaciones luminosas de longitud de onda correspondiente a las zonas visibles de el espectro (400-700m $\mu$ ).

Si la sustancia en cuestión absorbe solamente radiaciones correspondientes a las regiones ultravioleta o infrarroja del espectro electromagnético, aparece a nuestra vista como incolora . Si el cuerpo absorbe todas las radiaciones luminosas aparece como negro y si, por el contrario, las refleja todas, aparece a nuestra vista como blanco.

El color que presenta un cuerpo, es decir, la impresión fisiológica subjetiva de color que percibimos, es el correspondiente a las radiaciones visibles que refleja, y constituye el color complementario a blanco de aquellas radiaciones del espectro visible que absorbe (W. Ostwald). La tabla 1 indica los colores espectrales absorbidos de la región visible y los complementarios reflejados por los cuerpos coloreados.

Absorción y reflexión en la zona visible.

$\lambda$ ( $m\mu$ )	Absorción en	Color de la sustancia
400-435	violeta	verde amarillento
435-480	azul	amarillo
480-490	azul verdoso	anaranjado
490-500	verde azulado	rojo
500-560	verde	púrpura
560-580	verde amarillento	violeta
580-595	amarillo	azul
595-605	anaranjado	azul verdoso
605- 650	rojo	verde azulado
650-750	púrpura	verde

\*Tabla 1

\*George T. Austin, Manual de procesos Químicos en la industria.  
Ed. Mc. Graw Hill, México D.F. 1990.

La absorción selectiva de la luz por una determinada sustancia va siempre unida a un estado no saturado de su molécula. Así los compuestos alifáticos saturados (incoloros) presentan solo bandas de absorción por debajo de  $200\mu$ , o sea en el ultravioleta, pero si en sus moléculas se introducen grupos insaturados, se observa la aparición de bandas de absorción cercanas a la zona visible o dentro de ella (color).

Las agrupaciones atómicas no saturadas, responsables de que se produzca absorción de la luz de la zona visible y, por tanto, de que aparezca color, se llaman grupos cromóforos propuesta de N. O. Witt (1876), y las sustancias que contienen en sus moléculas tales grupos cromóforos reciben el nombre de cromógenas. Importantes cromóforos son:

1. El grupo nitroso:  $-\text{NO}$  ( $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ )
2. El grupo nitro:  $-\text{NO}_2$  ( $\text{C}=\text{NOOH}$ )
3. El grupo azoico:  $-\text{N}=\text{N}-$
4. El grupo etilénico:  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$
5. El grupo carbonilo:  $=\text{C}=\text{O}$
6. Los grupos carbono-nitrógeno:  $=\text{C}=\text{NH}$  y  $-\text{CH}=\text{N}-$
7. Los grupos carbono-azufre:  $=\text{C}=\text{S}-$  y  $=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}=\text{C}$

Según la moderna teoría atómico-cuántica, el fenómeno de la aparición de color en una sustancia está relacionado con la existencia de electrones  $\pi$  en los grupos cromóforos insaturados, fácilmente excitables por los cuantos de luz, pasando a un estado más rico en energía por absorción de radiación de longitudes de onda correspondientes a sus posibilidades cuantizadas de excitación. En general, un sólo grupo cromóforo en la molécula no basta para provocar color, sino que es necesaria la presencia de varios de ellos en posición conjugada; cuanto mayor número de enlaces múltiples resonantes puede presentar la sustancia cromógena, tanto más se intensifica su color.

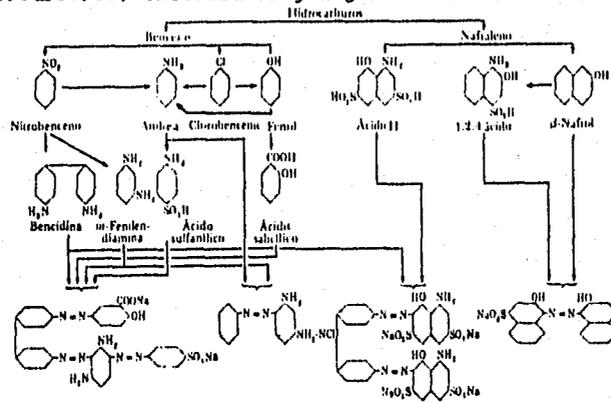
Para que una sustancia coloreada sea además colorante, es decir, posea la capacidad de teñir fibras, no basta con que sus moléculas contengan grupos cromóforos, sino que se requiere la presencia, en determinadas posiciones de la molécula, de grupos adicionales, llamados auxócromos, que dan a la sustancia afinidad con las fibras. Los grupos auxócromos convierten, pues, la sustancia coloreada en colorante. Los principales grupos auxócromos son:

1. El hidroxílico y derivados:  $-OH$ ,  $-OR$
2. El amino y derivados:  $-NH_2$ ,  $-HR$ ,  $-NR_2$
3. El sulfónico:  $HSO_3^-$
4. El carboxílico:  $-COOH$
5. El sulfuro:  $-SR$

Si por la existencia de grupos  $-COOH$ ,  $HSO_3^-$ ,  $-OH$  la sustancia colorante tiene carácter ácido, se dice que es un colorante ácido, y si la naturaleza básica predomina, se habla de colorante básico.

El tono de una sustancia coloreada o de un colorante puede modificarse por ciertos sustituyentes. Los sustituyentes que desplazan la absorción de la luz del compuesto orgánico longitudes de onda mayores (violeta-verde-rojo), es decir, que producen un cambio de color de la sustancia hacia el rojo, azul y verde, reciben el nombre de batacromos, los sustituyentes que, al contrario, desplazan la absorción del rojo al violeta, y la reflexión (la coloración) del azul hacia el amarillo, se llaman hipsocromos. Como sustituyentes batacromos actúan los radicales alquilo y los halógenos y como hipsocromos los grupos amino y acetilo.

Las figuras 2, 3 y 4 ayudan a comprender la relación que existe entre precursores, intermedios y algunos colorantes sencillos.



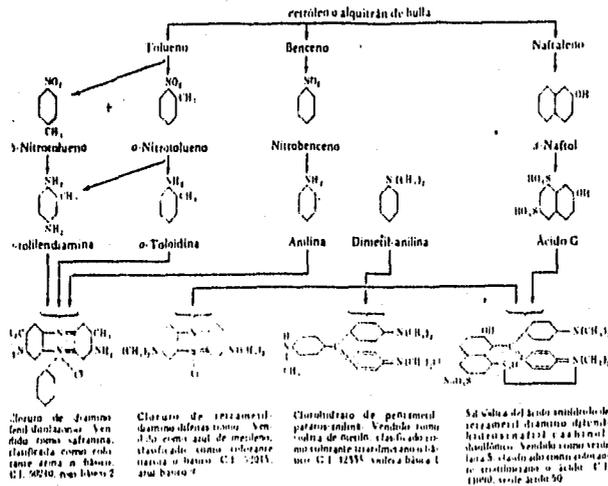
Sal sódico del ácido  $\beta$ -naltobreneno  $\alpha$ -m-fenileno  $\alpha$ -sulfónico. Vendido como sal directa  $\beta$  GO. Clasificado como colorante azul o directo. C.I. 30043. ref. directa 1

Clorobenzidina de bromo  $\alpha$ -m-fenilendiamina. Vendido como resaca de 3. Clasificado como colorante azul o básico. C.I. 11970. resaca de bromo 2

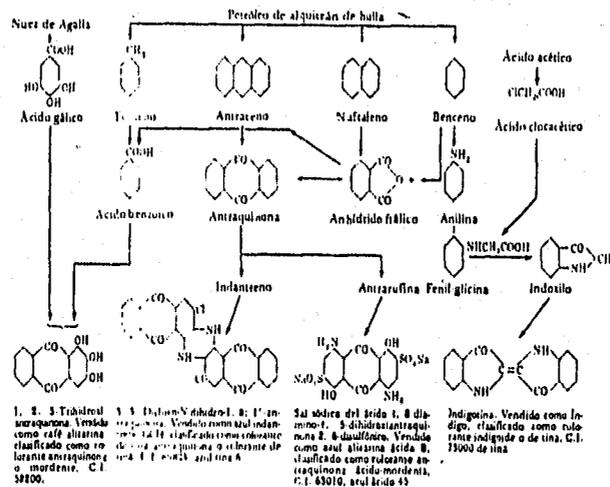
Sal sódico del ácido difenil-diamino- $\beta$ -sulfónico-1-nafol-3,6-diquilístico. Vendido como azul directo  $\beta$  B. Clasificado como colorante azul o directo. C.I. 32410. azul directo  $\beta$

Sal sódico del 1-sulfo-2-hidroxinaftaleno-1-azo-1-nafol. Vendido como azul negro etano U. Clasificado como colorante azul o moderado y cromo. C.I. 15708. negro moderado 17

Figura No. 2 Relación entre hidrocarburos, intermedios y algunos colorantes azoicos.



**\*Figura No. 3 Relación entre hidrocarburos, intermedios y algunos colorantes azina, tiazina y triarilmetano.**



**\*Figura No. 4. Relación entre hidrocarburos, intermedios, indigo y algunos colorantes antraquinona.**

**#George T. Austin. Manual de procesos Químicos en la Industria. Ed. Mc. Graw Hill, México D.F.**

## PREPARACION DE COLORANTES PARA FIBRAS SINTETICAS

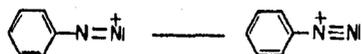
### COLORANTES AZOICOS

Son los más importantes, ya que aproximadamente la mitad de los colorantes sintéticos utilizados en tintorería pertenecen a este grupo. Contienen en su molécula uno o varios grupos azo  $-N=N-$ . Se obtienen por copulación de sales de diazonio con aminas aromáticas, fenoles, naftoles o enoles alifáticos. La copulación tiene lugar en general en posición para con respecto al grupo amino o hidroxilo, o en posición orto si está ocupada.

Las sales de diazonio se obtiene por acción del nitrito sódico sobre una disolución enfriada de amina aromática primaria en un ácido mineral, preferiblemente HCl (diazotación):

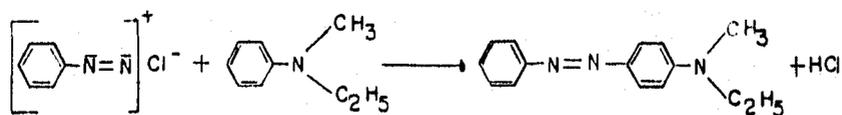


La sal de diazonio puede formularse por las estructuras mesómeras:

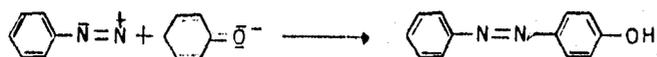


Con los reactivos nucleófilos (aminas, fenoles, naftoles, etc.) reaccionan según la primera forma estructural, por su carácter electrofílico debido a N con un sexteto electrónico.

La copulación con aminas se efectúa en general en medio neutro o ligeramente ácido:



La copulación de fenoles o naftoles tiene lugar en medio alcalino:



Según el número de grupos azo en las moléculas se llaman mono, bis, tetraquis y poliazoicos. La tonalidad del color depende del número de grupos azo y del tipo del resto arilo. Cuantos más grupos azo hay en la molécula y más condensados son los restos arilos, es decir, cuanto más extenso es el sistema de electrones  $\pi$ , tanto más desplazado está el color hacia el violeta.

### Colorantes Monoazoicos.

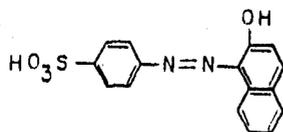
En esta clase hay representantes de los distintos grupos tintóreos (ácido, básico, de complejo metálico, reactivos etc).

Los más importantes son los ácidos (aniónicos), que en general son de color amarillo, anaranjado o rojo. Se obtienen por copulación de sales de diazonio con naftoles o ácidos naftolsulfónicos. Tienen afinidad con las fibras de lana, de proteína y de poliamida. La formación de la sal colorante puede formularse así:

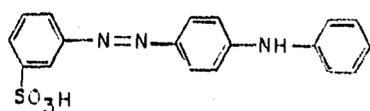


Ejemplos de colorantes monoazoicos ácidos son:

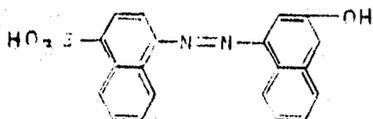
**Anaranjado II.** Se obtiene copulando el diazonio del ácido sulfanílico con  $\beta$ -naftol; es uno de los más usados:



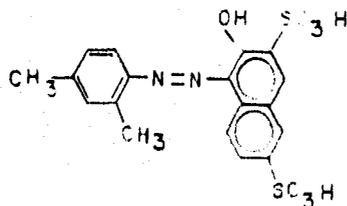
**Amarillo metanílico.** Se obtiene del ácido metanílico y difenilamina; tiene gran solidez a la luz:



**Rojo sólido A.** Resulta de copular el diazonio del ácido naftiónico con  $\beta$ -naftol; es el colorante ácido rojo más económico:

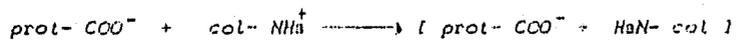


**Rojo Ponceau 2R.** Se obtiene copulando el diazonio de la *m*-xilidina con el ácido R:



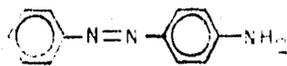
Los colorantes monoazoicos básicos (catiónicos) resultan de la copulación de sales de diazonio con aminas aromáticas.

Muestran afinidad con las fibras proteínicas y acrílicas. La formación de la sal colorante puede formularse:

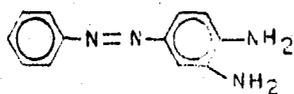


Ejemplos de este tipo de colorantes son:

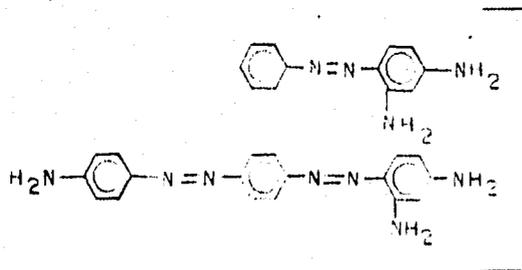
**Amarillo de anilina.** Ya no usado porque sus tintes son muy sensibles a los ácidos; sirve de materia prima para otros colorantes:



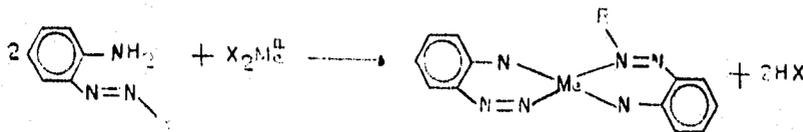
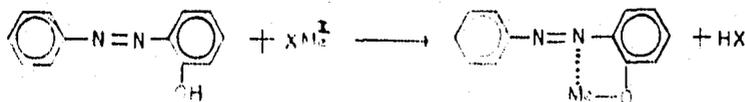
**Crisoidina.** De color naranja, procede del diazoico de la anilina y la m-fenilendiamina:



**Pardo de Bismarck (Vesuvina).** Se forma por reacción del ácido nítrico con m-fenilendiamina. Se usa para teñir cuero y sintetizar colorantes poliazoicos. Es una mezcla de mono y biazos:

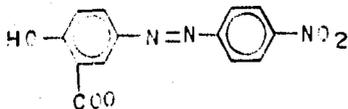


Los colorantes monoazoicos de complejo metálico se forman por la complejación con sales metálicas (colorantes sobre mordiente, al cromo y al cobre). El átomo metálico se une coordinadamente con el sustrato colorante dando un complejo interno (quelato). Para ello son apropiados los azocompuestos que contienen en sus moléculas una agrupación o-hidroxiazo u o-aminoazo:

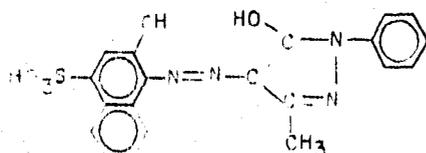


Ejemplos de tales colorantes son:

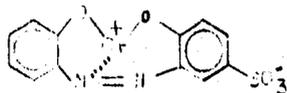
Amarillo de alizarina R. Tinte en amarillo sobre mordiente:



Rojo de eriocromo R. Para cromado. Es a la vez un ejemplo de colorante de pirazolona, o sea un colorante azoico en el que el grupo azo está unido a un núcleo pirazolónico:

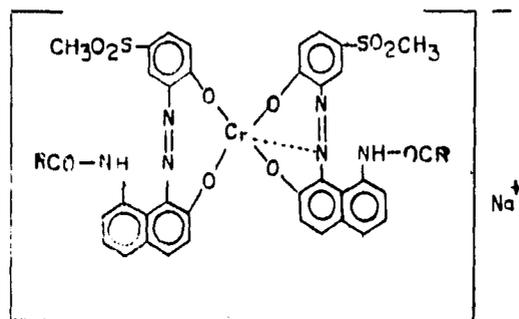


En el mercado existen sales complejas de cromo y cobre de esta clase de colorantes, con la designación de colorantes neolan, y colorantes sólidos palatinado, fácilmente solubles en agua, y con estructura de ión híbrido:



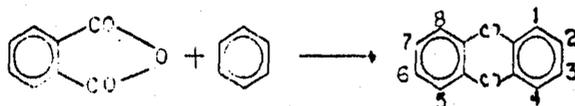
En ellos, el átomo metálico no saturado puede formar directamente enlace con un grupo amino de la fibra.

En época reciente se han obtenido colorantes de complejo metálico que no contienen grupos sulfónicos, sino otros grupos hidrófilos derivados, como el metilsulfónico,  $-SO_2CH_3$ . Contrariamente a los antiguos colorantes de complejo metálico que tiñen en baño fuertemente ácido, formando complejos 1:1 (1 molécula de colorante con 1 átomo de metal), estos nuevos colorantes tiñen la lana y la poliamida en baño neutro o débilmente ácido, formando complejos 2:1 (colorantes Irgalan, Cibalan, Isolán, etc.). Un ejemplo de ellos es el gris de Irgalan BL:



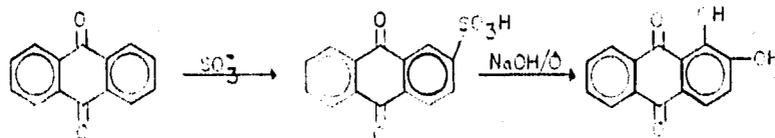
COLORANTES ANTRAQUINOIDES

La antraquinona se obtiene industrialmente por oxidación del antraceno con Acido crómico o por síntesis de Friedel-Crafts a partir de anhídrido ftálico y benceno:

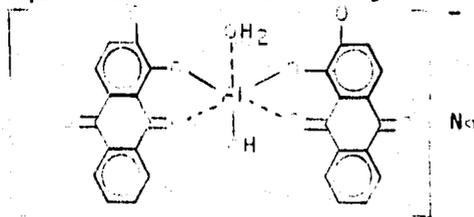


Es un compuesto muy estable que es atacado con dificultad por oxidantes, reductores y ácidos fuertes. De la antraquinona se derivan una serie de colorantes de los diversos grupos tinteos, siendo los más importantes los colorantes a la tina. Los colorantes antraquinoides contienen en general dos grupos auxócromos en posición 1,2-, 1,4- o 1,5-.

Los colorantes antraquinóicos sobre mordiente son hidroxiderivados de la antraquinona. El principal de ellos es la alizarina, materia colorante roja natural de la rubia tinctorum. En la industria se obtiene por fusión alcalina oxidante (NaOH y NaNO<sub>3</sub> o KClO<sub>3</sub>) del ácido antraquino-2-sulfónico, el cual procede de tratar antraquinona con ácido sulfúrico fumante (óleum).

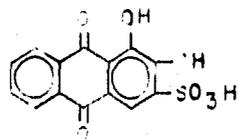


El colorante actúa sobre fibras mordentadas con sales metálicas, generalmente de calcio o de aluminio, formando según Kiel complejos 2:1 que contienen moléculas de agua:

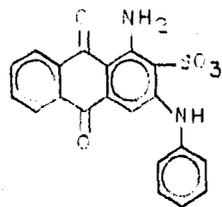


Los colorantes antraquinoides ácidos (aniónicos) son los derivados sulfónicos, y se usan principalmente para la tinción de las fibras proteínicas y poliamídicas. Si en la molécula existen también grupos o-hidroxilos, pueden hacerse los tintes sólidos al lavado por cromado. Ejemplos son:

**Rojo de alizarina S.** Es la sal sódica del ácido 1,2-dihidroxiantraquinon-2-sulfónico:

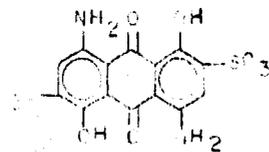


**Azul directo de alizarina A.** Sal sódica del ácido 1-amino-4-anilinoantraquinon-2-sulfónico:



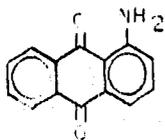
Alazarinsafiroil B. Sal sódica del ácido

1,5-dehidroxi-4,8-diamino-2,6-disulfónico:

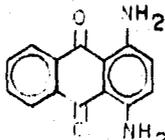


Los aminoderivados son colorantes de dispersión. Finamente divididos con dispersantes en el molino de bolas, dan suspensiones acuosas que sirven para la tinción de fibras hidrófobas, como el acetato o el poliéster.

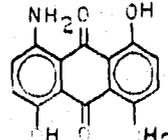
Ejemplos son la 1-aminoantraquinona (1), que tinte de amarillo; la 1,4-diaminoantraquinona (2), de color violeta; la 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinona (3), de color azul:



(1)



(2)



(3)

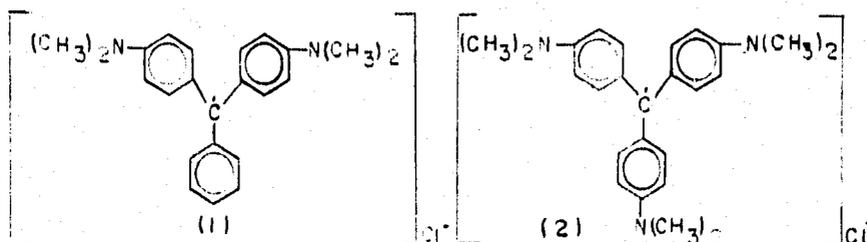
#### COLORANTES DE TRIFENILMETANO

Estos colorantes son de interés por su economía y porque dan tintes muy vivos y claros, aunque tienen el inconveniente de su

poca solidez a la luz. Son importantes para la fabricación de colorantes pigmentantes y tintas. Se usan también en el teñido de fibras, papel y cuero.

Entre los colorantes de trifenilmetano hay representantes de los grupos tintóreos sustantivos, ácidos, básicos, para cromado y sobre mordiente. Ejemplos son:

Verde de malaquita 1. Es un colorante básico (catiónico) que se obtiene por condensación de una molécula de benzaldehído con dos moléculas de dimetilaniлина, y oxidación en solución ácida de la leucobase formada. Otro colorante básico es el violeta de cristal 2, que resulta de condensar una molécula de dimetilaniлина con la cetona de Michler. Estos colorantes catiónicos son poco estables a las bases, decolorándose en ellas y regenerándose al acidificar.



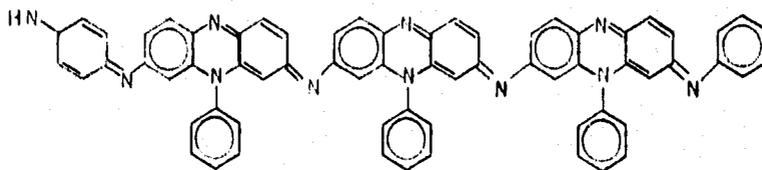
Colorantes trifenilmetánicos son también las ftaleínas (fluoresceínas, eosinas y eritrinas), que constituyen colorantes ácidos (aniónicos), y las rodaminas que son colorantes básicos que tñen en tonos vivos la poliamida, lana, seda y el algodón mordentado con tanino.

### OTRAS MATERIAS COLORANTES

De importancia secundaria en la industria textil son otros productos colorantes de diversa constitución química.

Las ftalocianinas se forman al actuar metales como Cu, Ni, Co y Mg, sobre ftalodinitrilo.

Las azinas, oxazinas y tiazinas son colorantes quinonimínicos pertenecientes a los grupos tintóreos sustantivo, ácido, básico y sobre mordiente (safranina, nigrosina, galocianina, azul de metileno, negro de anilina, tioflavina, etc.). Importante es el negro de anilina:



Es un colorante de oxidación, es decir, se forma sobre la fibra por oxidación del componente incoloro, constituido por la anilina en medio clorhídrico.

Los colorantes tiazólicos comprenden solamente unos pocos colorantes sustantivos, ácidos y básicos.

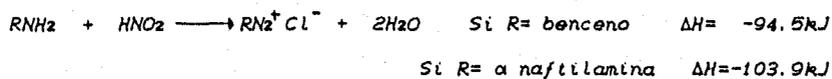
Los colorantes polimetánicos o cianínicos asimétricos se usan principalmente para tinción de las fibras acrílicas y de acetato, y los simétricos como sensibilizadores en fotografía.

Los colorantes acridínicos (amarillo y anaranjado de acridina, crisalina, benzoflavina, etc.) son colorantes catiónicos para el tinte del algodón y el cuero.

Otros colorantes como el nitro (ácido píctico), nitroso (verde de resorcina), difenilmetánicos (auramina), quinolínicos (amarillo de quinolina), etc., son de escasa importancia tinte en la actualidad.

## FABRICACION DE COLORANTES

Como la química es relativamente sencilla y muchas de las reacciones tienen poco efecto térmico y se pueden llevar a cabo en simples recipientes abiertos, hace tiempo que muchos colorantes se sintetizaban en tinas de madera. La reacción entre nitrito de sodio y una amina, realizada a la temperatura del hielo, produce sal tiazada diazoica altamente reactiva que puede reaccionar (acoplarse) rápidamente con otra molécula para formar un cuerpo, por lo general coloreado, con rendimiento casi cuantitativo. Las reacciones típicas son:



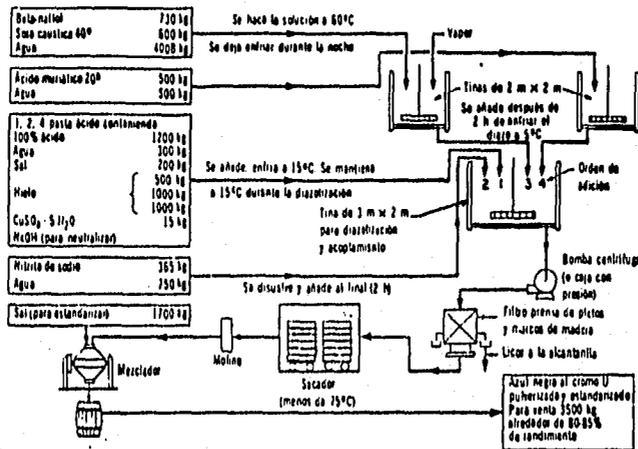
### REACCIONES DE ACOPLAMIENTO.



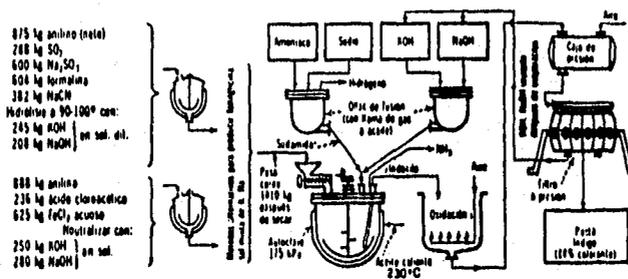
El acoplamiento sigue reglas determinadas por la configuración electrónica, y esto permite que se exploten las diferentes estructuras isoméricas. Las sustancias que se acoplan usualmente son fenoles, naftoles y las correspondientes aminas. Los productos intermedios polifuncionales pueden tener grupos nitro reducidos después del acoplamiento y ser acoplado otra vez. El pH del baño puede también determinar el punto de acoplamiento.

La tina de madera ha sido reemplazada por el acero inoxidable, acero porcelanizado, plástico y unidades forradas de hule o bloques de carbono, debido a la facilidad de limpieza que hace innecesario tener reservada una tina para cada color que se procesa.

En las siguientes figuras se ven algunos de los procesos comunes de fabricación de colorantes.



\*Diagrama de flujo para el azul negro al cromo U, CI 15705, negro mordiente 17. Un colorante moriente: lute = 5 kg-mul.



Para producir 1 t de 100% Indigo o 5 t pasta al 20%, se requieren los siguientes materiales (en kilogramos). Nota: Rendimientos de 80-82% sobre anilina: KOH, NaOH. Ni recuperado y acutado.

Fenilglirina (K,Na)	1550	Sodio	430
KOH (recuperado)	1525	Amoníaco	515
NaOH (recuperado)	1200		

\*Diagrama de flujo delineando la producción de Indigo.

\*George T. Austin. Manual de procesos Químicos en la Industria.  
Ed. Mc. Graw Hill, México D.F.

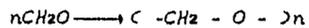
## CARACTERISTICAS Y OBTENCION DE LAS FIBRAS SINTETICAS

Se designan como fibras sintéticas aquellas que se obtienen por procesos químicos de polimerización a partir de sustancias de bajo peso molecular por vía puramente sintética, es decir, in vitro, sin intervención de la Naturaleza. Estas fibras junto con las llamadas fibras artificiales, que se obtienen por transformación química de productos naturales fibrosos, se engloban bajo la designación general de fibras químicas.

Las fibras sintéticas pertenecen al grupo de las materias termoplásticas, cuyo desarrollo ha adquirido también gran importancia económica en otras ramas industriales, como en la fabricación de láminas, plantas, tubos, aglutinantes, pinturas, adhesivos, masas de moldeo, aprestos, etc. .

Para la obtención de fibras sintéticas son apropiados solamente los altos polímeros lineales o poco ramificados, ya que las macromoléculas tridimensionales son duras y rígidas y por ello inadecuadas para fines textiles por la dificultad de su hilatura. Pero tampoco cualquier polímero lineal es apto para su elaboración en fibras, ya que éstas deben de poseer ciertas características

tecnológicas como elasticidad, alargamiento, fácil pigmentación o teñido estabilidad a los agentes químicos, atmosféricos y biológicos y resistencia suficiente a la tracción, al pliegue y al roce, que no poseen todos los productos macromoleculares lineales. Por ejemplo, la primera fibra sintética fue obtenida en 1927 por Staudinger estirando en forma de hilos polioximetileno reblandecido por el calor; este producto resulta de la polimerización del formaldehído:



y esta formado por cadenas macromoleculares lineales agrupadas paralelamente al eje de la fibra ; sin embargo, no tiene las características apropiadas para su uso en la industria textil.

El grado de polimerización de las materias termoplásticas base debe quedar, para cada tipo de fibra sintética, dentro de ciertos límites que no pueden ser sobrepasados sin perder sus cualidades textiles. Efectivamente, por debajo de un cierto valor del grado de polimerización, distinto para cada producto termoplástico, las fibras resultantes son poco resistentes e inelásticas, y por encima de un valor límite de aquél las fibras son muy difíciles o imposibles de elaborar. Por ejemplo el grado de polimerización del cloruro de polivinilo usado para la fabricación de fibras vinílicas

debe de estar comprendido entre 800 y 2500, el del poliacrilonitrilo para obtener fibras acrílicas entre 1000 y 2000, el de la poliacrolactama para el perlon entre 90 y 200, etc.

El límite inferior del peso molecular para la formación de fibras viene determinado no por la longitud absoluta de las moléculas, sino por el número e intensidad de los enlaces de valencia secundarios (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, etc.). Estos enlaces son relativamente débiles, pues mientras los enlaces de valencia principales tienen una energía de 60-100 kcal/mol, las fuerzas de polaridad son de el orden de 0.4-1 kcal/mol y las de puente de hidrógeno de 5-7 kcal/mol. Así, en el polietileno, en el que la cohesión entre las macromoléculas es debida exclusivamente a fuerzas de Van der Waals, el peso molecular mínimo para poder formar zonas cristalinas es de 20000, mientras que en las poliamidas del tipo nylon, en que la agrupación molecular se debe a enlaces por puentes de hidrógeno, más fuertes, el peso molecular mínimo para dar fibras es de 10000 aproximadamente.

Las fibras sintéticas a consecuencia del estirado y tensión a que son sometidas durante su fabricación, presentan zonas amorfas y zonas cristalinas formadas por agrupación paralela de las macromoléculas lineales, orientadas por las fuerzas directrices. Estas zonas cristalizadas, de alto grado de ordenación, son las que dan consistencia a la fibra.

Cuanto mayor es el número de puntos de contacto de los segmentos macromoleculares paralelos, tanto mayor es su cohesión por fuerzas de valencia secundarias y, consecuentemente, más alta será la resistencia de la fibra a la tracción y la rotura. En polímeros poco cristalizados, o de cadena corta, hay que separar pocos puntos de cohesión intermoleculares en la rotura de la fibra; sin en cambio, para romper una fibra de alto grado de cristalinidad, o de cadenas largas, han de escindirse un gran número de puntos de contacto, como lo muestra la figura:



Sin embargo, aunque en general es deseable una alta ordenación, el número de zonas cristalinas no debe de ser excesivo, ya que entonces la fibra se vuelve rígida y quebradiza. La relación entre las zonas amorfas y cristalinas ha de tener un valor óptimo, a determinar experimentalmente para cada tipo de fibra.

Para la fabricación de las fibras sintéticas se usan diversos métodos; con los polímeros solubles en agua o en disolventes orgánicos, como el alcohol polivinílico, el cloruro de polivinilo posclorado, el poliacrilonitrilo y los copolímeros de PVC, pueden efectuarse un hilado en seco o en húmedo, como en el caso de las

fibras regeneradas, y en los polímeros insolubles las fibras se elaboran por hilado en fusión, es decir, por extrusión de la masa fundida a través de finos orificios.

Para eliminar tensiones internas de las fibras, producidas durante la fabricación o moldeo, y que quedando latentes tienden con el tiempo a encogerlas, modificando la forma de los materiales confeccionados, se efectúa una termofijación, que consiste en someter los hilos en seco o en húmedo, de uno a tres minutos, a la acción de el calor, con esto se escinden los enlaces intermoleculares en tensión, adquiriendo las moléculas por deslizamiento una posición normal, relajada, adaptada a la nueva forma.

A causa de la polimolecularidad de estos productos, las fibras sintéticas no presentan un punto de fusión definido, sino una zona de fusión más o menos amplia, que depende de mayor o menor uniformidad de los polímeros homólogos constituyentes.

Aparte de esta zona de difusión, en la que se produce un cambio brusco de las propiedades térmicas del polímero fibrilar, como calor específico, entalpía, coeficiente de dilatación y densidad, y que podríamos designar como zona de transición de primera especie, existe una zona de transición de segunda especie, situada por debajo de aquella, en la que tiene lugar un nuevo cambio brusco del calor específico y del coeficiente de dilatación, variando en

cambio poco la entalpía y la densidad del polímero. Ambas temperaturas se caracterizan por un cambio de posibilidades de movimiento de las macromoléculas. Estas pueden efectuar movimientos de traslación y rotación de toda la cadena (movimiento macrobrowniano) y movimientos de las unidades monómeras o de segmentos moleculares (movimiento microbrowniano). Por encima de la temperatura de fusión hay libertad para ambos tipos de movimiento, pero por debajo de ella desaparece el movimiento macrobrowniano, quedando sólo el microbrowniano de los monómeros o segmentos moleculares, el cual cesa a su vez por debajo de la temperatura de transición de segunda especie. El intervalo térmico entre ambos puntos de transición viene caracterizado por un estado semifluido metaestable de la sustancia, similar a la estructura de un líquido subenfriado. En las cercanías del punto de transición de segunda especie, la fibra puede ser estirada de nuevo, produciéndose una orientación adicional de sus macromoléculas que llevan consigo un aumento extraordinario de su consistencia. Este estiraje en frío se hace, por ejemplo, con las fibras de poliamida y poliéster.



Los polímeros fibrilares sintéticos se pueden obtener por tres distintos tipos de polimerización: polimerización, policondensación y

poliadición. Por polimerización se obtienen las fibras acrílicas, olefinicas, del tetrafluoretileno, las de los derivados vinílicos y copolímeros. Por policondensación se obtienen las fibras de poliéster y de poliamida, y por poliadición las fibras de polioximetileno, polioxietileno y poliuretano. De todas estas fibras, las de mayor importancia técnico-textil son las acrílicas, poliamídicas y de poliéster.

Las materias primas para la obtención de las fibras sintéticas son el carbón, el petróleo y los gases naturales. De ellos se obtienen por procesos fisicoquímicos (destilación, extracción, craqueo, etc.) las sustancias orgánicas monómeras que sirven de punto de partida para obtener, por los distintos tipos de polireacción, las fibras sintéticas. Así, la brea de uilla se obtiene el estireno, la caprolactama y el ácido tereftálico; del coque, através de acetileno, se obtiene etileno, cloruro de vinilo, estireno acrilnitrilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etc.

#### POLIMERIZACION.

En la polimerización tiene lugar el encadenamiento de las unidades monómeras no saturadas por apertura de sus dobles enlaces,

obteniéndose un polímero con la misma composición centesimal:



La polimerización puede efectuarse según un mecanismo iónico o según otro radical, de acuerdo con los dos tipos de estructuras límites, homolítica y heterolítica, que pueden dar los enlaces dobles C=C. Estos están formados por un enlace  $\pi$ , más débil. El par electrónico  $\pi$  está menos fuertemente unido a los átomos de carbono que el par de electrones  $\sigma$ , ya que su carga negativa está más apantallada del efecto atractivo del núcleo que los electrones  $\sigma$ . Como consecuencia de ello, los electrones  $\pi$  son más deformables que los  $\sigma$ . Por acciones energéticas externas, el par electrónico compartido  $\pi$  puede ser desplazado hasta tal punto que acabe perteneciendo a uno sólo de los dos átomos de C, dando lugar dicha escisión heterolítica a la formación de estructuras polares límites:



La activación del doble enlace puede producirse también por escisión homolítica del par electrónico  $\pi$ , con formación de una estructura límite birradial:

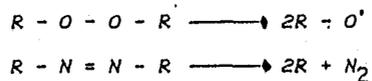


Tales distribuciones anómalas de los electrones facilitan la reaccionabilidad de estos compuestos para dar reacciones de adición y de polimerización.

En todo proceso de polimerización hay tres etapas características: la reacción de iniciación, la de crecimiento o propagación en la cadena y la de ruptura o terminación. La reacción de iniciación es la que produce la activación del doble enlace, proceso previo necesario para el encadenamiento de los monómeros en las reacciones de crecimiento. La reacción de ruptura es la que interrumpe el crecimiento ilimitado de la cadena polimera.

La activación del doble enlace en la reacción de iniciación puede tener lugar de varios modos. Si se activa por catalizadores ácidos o básicos, la polimerización procede según el mecanismo iónico (catiónico o aniónico), mientras que si la activación del doble enlace del monómero la producen formadores de radicales, la polimerización transcurre según el mecanismo radical.

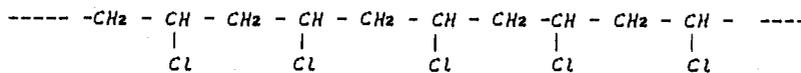
Los formadores radicales usados en la polimerización radical, son sustancias que por el calor se descomponen fácilmente en radicales, como los compuestos peroxo y azo:



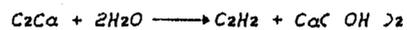
La polimerización catiónica es activada por ácidos como  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ , etc., o por catalizadores de Friedel-Crafts, como  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , etc., en presencia un cocatalizador como agua, ácidos o alcoholes. La polimerización aniónica es inducida por bases como hidróxidos alcalinos  $OH^-$ , metilato sódico  $CH_3ONa$ , sodamida  $NH_2Na$ , compuestos organometálicos como  $RNa$ ,  $R_3Al$ , etc. El que un monómero polimerice catiónica o aniónicamente depende de la naturaleza de los sustituyentes en el doble enlace. Monómeros con sustituyentes nucleófilos, como los grupos alquilo  $-R$ , fenilo  $-C_6H_5$  y alcoxilo  $-OR$ , que actúan repeliendo los enlaces  $\pi$  del doble enlace, polimerizan según el mecanismo catiónico; en cambio, si los sustituyentes del doble enlace son electrófilos, como los grupos vinilo  $-CH=CH-$ , nitrilo  $-C\equiv N$ , nitro  $-NO_2$  y carboxialquilo  $-COOR$ , que actúan atrayendo al par de electrones  $\pi$ , la polimerización tiene lugar preferentemente por el mecanismo aniónico.

#### FIBRAS VINILICAS

Las fibras vinilicas fueron las primeras fibras sintéticas utilizadas en la industria textil. La sustancia base, el cloruro de polivinilo (PVC), tiene la siguiente constitución:



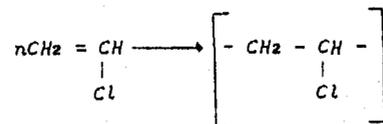
El cloruro de vinilo monómero se obtiene tratando una mezcla de coque y cal en el horno eléctrico, con lo que se forma carburo de calcio, el cual reaccionando con agua da acetileno que por adición de ácido clorhídrico en hornos de contacto se transforma en cloruro de vinilo:



También se puede partir de etileno, que con cloro da 1,2-dicloroetano, el cual a unos 400 °C en presencia de carbón activo separa ácido clorhídrico, formándose cloruro de vinilo:



La polimerización del cloruro de vinilo tiene lugar, siguiendo el mecanismo radical, por acción de catalizadores peróxidos:



En la técnica, el proceso se lleva a cabo en aparatos a presión, generalmente según el procedimiento de polimerización en emulsión. La longitud de las cadenas polímeras viene determinada principalmente por la temperatura de reacción. Para la fabricación de fibras son apropiados los cloruros de polivinilo de grado de polimerización medio comprendido entre 800 y 2500.

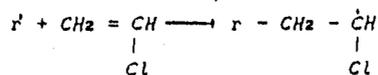
El mecanismo de la polimerización es el siguiente: los radicales formados por descomposición del catalizador peróxido en la reacción de iniciación se adicionan al doble enlace del monómero dando un nuevo radical, el cual reacciona con otro monómero formando un nuevo radical mayor, que a su vez adiciona otro monómero, y así sucesivamente.

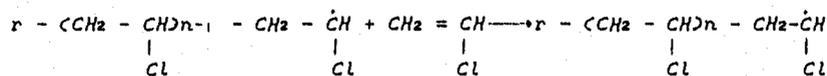
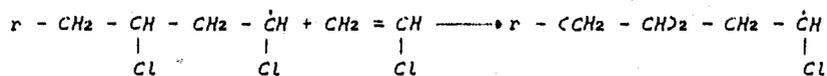
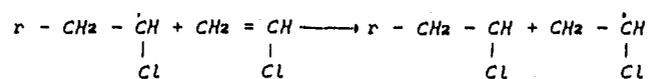
El crecimiento de la cadena polímera termina con las reacciones de ruptura, en las que se desactivan los macroradicales por recombinación o dismutación. Si designamos por  $r$  los radicales formados en la descomposición peróxido, el esquema de la polimerización puede formularse como sigue:

INICIACION:

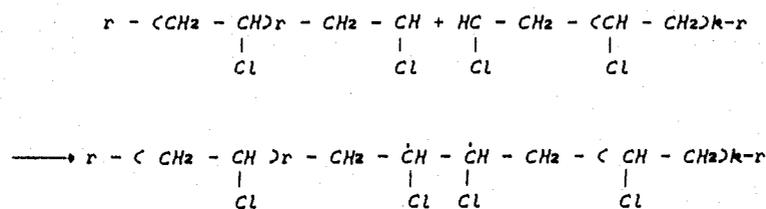


CRECIMIENTO:

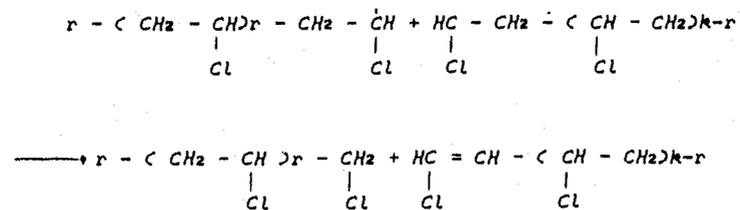




RUPTURA POR COMBINACION:



RUPTURA POR DISMUTACION:



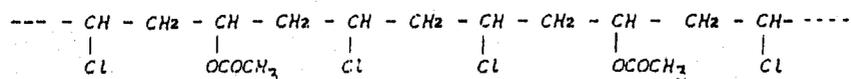
El peróxido no es, pues, un catalizador en el sentido estricto, sino que queda incorporado en los extremos de las cadenas polímeras, consumiéndose durante el proceso.

Se obtiene así un PVC con un contenido de cloro de 53-56 por 100 que puede ser hilado termoplásticamente por extrusión. Sin embargo, para la fabricación de fibras se prefiere el procedimiento clásico de la hilatura seca o húmeda, y como para esto muestra poca solubilidad, se le somete a un clorado adicional haciendo burbujear Cl<sub>2</sub> por una suspensión del PVC en CCl<sub>4</sub>; el PVC posclorado resultante es ya soluble en disolventes orgánicos y contiene de un 64 a un 66% de cloro, lo que corresponde a una distribución estadística de tres átomos de Cl por cada dos moléculas de monómero. El PVC posclorado se disuelve en acetona y se efectúa una hilatura seca.

Las fibras vinílicas son muy resistentes a los ácidos, bases y otros agentes químicos, no arde ni se inflama, ni absorben humedad y tienen buen poder aislante, pero son poco estables al calor, encogiéndose a 78 °C. Por sus características, se utilizan principalmente en el sector técnico para la fabricación de telas filtrantes, cordones, redes, vestimenta antifuego y antiácido; su capacidad de encogimiento se aprovecha para elaborar tejidos densos (gamusa). Nombres comerciales de estas fibras son Cleovyl, Mouil, Rhovyl, Thermovyl, Veldron, etc.

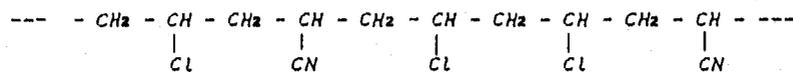
También la copolimerización del cloruro de vinilo con otros monómeros da materiales sintéticos apropiados para fabricar fibras

textiles. Copolimerizando con 10-12% de acetato de vinilo se obtiene una fibra (Vinyon) de la siguiente composición:



La fibra se elabora por hilado en seco del copolímero disuelto en acetona.

Por copolimerización de cloruro de vinilo con acrílnitrilo en la relación 3:2, se obtiene una fibra (Dynel) más estable frente al calor y disolventes que la anterior:

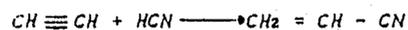


Otra fibra copolímera se obtiene con cloruro de vinilideno (Saran). Todas ellas se caracterizan por su gran resistencia química buena resistencia mecánica y escasa estabilidad térmica.

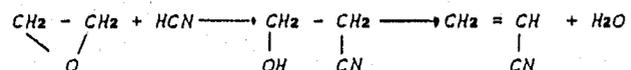
## FIBRAS ACRILICAS

Estas fibras son muy importantes en la industria textil. El monómero acrilnitrilo o cianuro de vinilo, se obtiene en la industria por dos procedimientos:

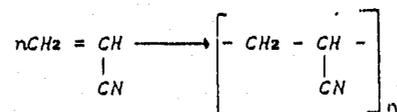
- a) Por adición de ácido cianhídrico a acetileno en medio clorhídrico en presencia de sales cuprosas y amónicas:



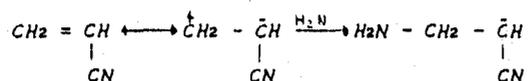
- b) Por adición de ácido cianhídrico a óxido de etileno y separación de agua de la etilenocianhidrina formada a temperatura alta con catalizador de estaño:



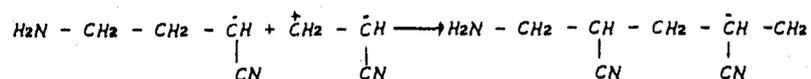
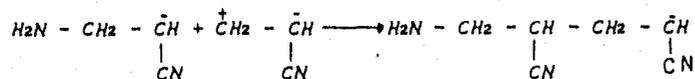
La polimerización del acrilnitrilo tiene lugar según el mecanismo radical con iniciadores peróxidos o según el mecanismo aniónico con catalizador de sodamida:

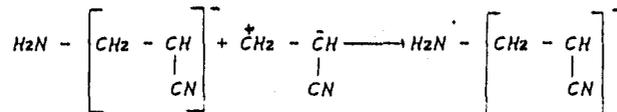


Vamos a considerar el mecanismo de la polimerización aniónica del acrilnitrilo con sodamida  $\text{NaNH}_2$  en amoniaco líquido. El nitrógeno de la sodamida tiene un par de electrones libres que, junto con el grupo electrón-atrayente  $-\text{CN}$  del acrilnitrilo, actúa polarizando el doble enlace del monómero por desplazamiento de los electrones  $\pi$  al átomo de carbono que soporta dicho grupo  $-\text{CN}$ . La reacción de iniciación tiene lugar por adición del anión amida  $\text{NH}^-$  al metileno cargado positivamente de la molécula monómera polarizada, con lo que queda una carga negativa en el C que soporta el grupo nitrilo:

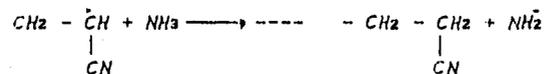


El anión así formado se adiciona al doble enlace polarizado de otra molécula monómera, y este nuevo anión adiciona otra molécula de monómero, y así sucesivamente, encontrándose siempre la carga negativa portadora de la reacción en el extremo creciente de la cadena polimera:





La reacción de ruptura se produce por transferencia de un protón del amoníaco a la última unidad monomérica del macrotón, regenerándose el catalizador:



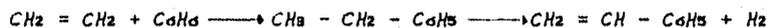
Para la fabricación de fibras son apropiados los poliacrilonitrilos de grado de polimerización medio de 1000 a 2000.

Por hilatura en seco de una disolución del polímero al 20% en dimetilformamida y estirado de los hilos, a 160-180 °C, a diez o doce veces su longitud, se obtienen fibras de buena resistencia mecánica y química, y excelente estabilidad climática, térmica y a la luz. Las fibras acrílicas se caracterizan además por su ligereza, suavidad, elasticidad y abrigo, siendo por estas propiedades las fibras sintéticas más parecidas a la lana. No absorben apenas agua o humedad, secándose rápidamente. Nombres comerciales de las fibras acrílicas son: Crilénka, Redon, Dralon, Orlon, Exlan, Crylor, Zefran, Dolan, etc.

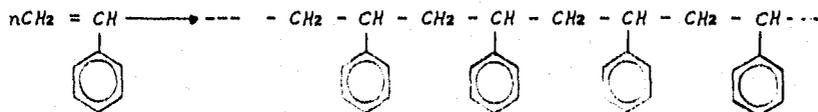
Por copolimerización de acrilnitrilo con 15% de acetato de vinilo se consigue mejorar la solubilidad del material sintético en la disolución de hilar y su tejido; tales copolímeros son los componentes de las fibras Acrilan, Leacril, Courtelle, etc. El acrilnitrilo forma también copolímeros fibrilares en el cloruro de vinilo (Dynel).

### FIBRAS DE POLIESTIRENO

El estireno monómero, o vinilbenceno, es un líquido que se obtiene en la industria por adición de benceno a etileno en presencia de  $AlCl_3$ , según una reacción de Friedel-Crafts; se forma etilbenceno, que deshidrogenado a  $600^\circ C$  en presencia de  $ZnO$  catalizador se convierte en estireno:



Aunque el poliestireno puede polimerizar tanto por el mecanismo radical como por el iónico, en la práctica se efectúa principalmente por el mecanismo radical, con 0.1-0.5% de peróxido de dibenzoilo como catalizador:



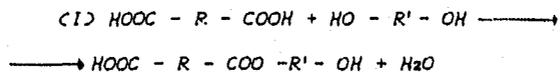
Se obtiene una masa dura, transparente e incolora de poliestireno, con un peso molecular de 50000 a 160000. Por estirado de la fibra pierde su fragilidad, convirtiéndose en elástica y resistente. De las propiedades de las fibras de poliestireno cabe destacar su impermeabilidad al agua y su alto poder aislante eléctrico. Nombres comerciales son Polyfibre, Algil, Styroflex, etc.

## FIBRAS DE POLIESTER

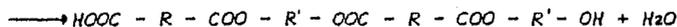
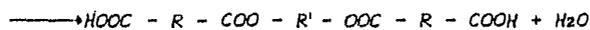
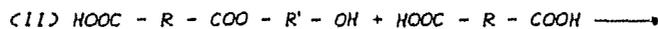
Estas fibras, junto con las acrílicas y las de poliamida, constituyen las fibras sintéticas más importantes de la industria textil.

El material base, los poliésteres, son químicamente policondensados termoplásticos lineales formados a partir de un ácido dicarboxílico y un diálcohol. En estos productos, los grupos éster están incorporados como puentes de enlace en las cadenas macromoleculares; en cambio, los ésteres de la celulosa no se consideran como poliésteres, ya que en ellos los grupos éster se encuentran en las cadenas laterales.

El mecanismo del proceso de formación de un poliéster lineal consiste en la condensación reiterativa de los monómeros bifuncionales. La etapa primera de la esterificación puede formularse así:

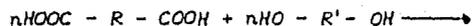


El éster formado en esta primera etapa contiene todavía grupos hidroxilos terminales libres, que pueden reaccionar con nuevas moléculas de diácido y diálcohol, respectivamente:



El éster formado en la etapa (III) sigue conteniendo grupos carboxilos e hidroxilos esterificables. El proceso de condensación puede, pues, proseguir hasta que se consuma totalmente el monómero presente en menor cantidad.

El proceso global puede formularse:

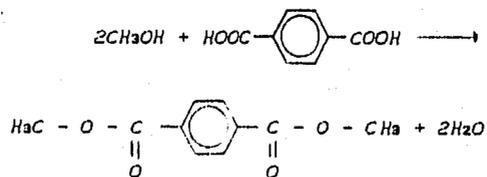


La cantidad de agua separada (determinable por análisis) es una medida de la cuantía de la polireacción; por ejemplo, cuando el grado de policondensación alcance el valor de  $n=500$ , el número de moles de agua formada por mol de poliéster será de 999. Estas reacciones de esterificación son reacciones en equilibrio, de modo que para conseguir altos grados de condensación es necesario

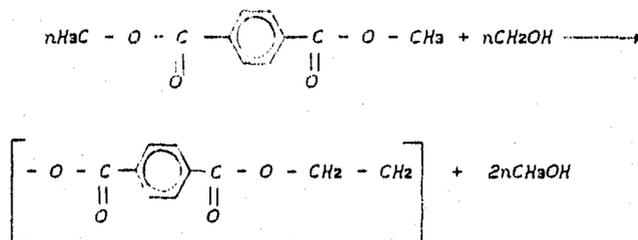
eliminar del sistema reaccionante el agua que acompaña a la formación del poliéster, a fin de que el equilibrio se desplace hacia el lado de los condensados macromoleculares.

Los poliésteres lineales fueron obtenidos por primera vez por CAROTHERS en 1932 a partir de ácido dicarboxílicos alifáticos y dioles, resultando productos de escasa aplicación técnica, pues por su bajo punto de fusión e hidrofila eran fácilmente saponificables. WHINFIELD y DICKSON (1941-1946) encontraron que las propiedades técnicas de estos poliésteres lineales mejoraban grandemente por incorporación en las cadenas moleculares de anillos bencénicos; resultaban así productos con alto punto de fusión e hidrofobia, y que presentaban la suficiente cristalinidad para poder ser usados para la fabricación de fibras textiles.

Los principales poliésteres lineales para fines textiles son los politereftalatos, que se obtienen por transesterificación y condensación del dimetiléster del ácido tereftálico con dietilenglicol. No se parte directamente del ácido tereftálico, pues por su insolubilidad resulta difícil la esterificación con glicol. Se obtiene primero el dimetiléster tereftálico:



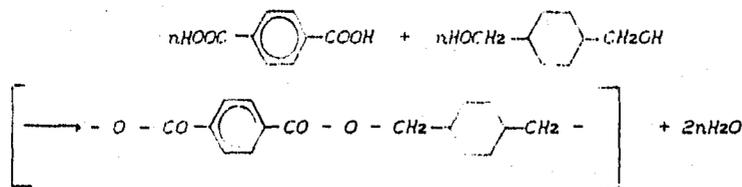
y luego se efectúa la transesterificación con exceso de glicol, a 190-200°C, en presencia de catalizadores como óxido de plomo o de magnesio:



Se separa el metanol formado por destilación y con el poliéster fundido se efectúa una hilatura por extrusión. Los hilos son sometidos a un estirado en frío a seis-diez veces su longitud para aumentar su solidez y luego a una termofijación con objeto de eliminar las tensiones producidas en la hilatura y estiraje y evitar así la contracción posterior de la fibra.

Estas fibras de polietilentereftalato son del tipo Terylene, al cual pertenecen también las diversas fibras textiles conocidas bajo las designaciones comerciales de Diolen, Trevira, Dacron, Fortel, Teteron, Terital, Wistel, Tergal, Terlenka, Enkalene, Teriber y otras más.

Las nuevas fibras germano-americanas del tipo Vestan o Kodel tienen una constitución distinta. Están formadas por policondensación de ácido tereftálico y ciclohexanodimetilol:



Muy semejantes a estas fibras de polidimetilenciclohexanotereftalato son los tipos especiales Diolen DL y Trevira WA.

La distinta constitución química lleva consigo el que ambos tipos de fibras de poliéster tengan propiedades y comportamiento distintos.

Con los métodos corrientes de caracterización de fibras es difícil poder diferenciar las fibras del grupo Terylene de las del grupo Vestan. Esto se logra, sin embargo, con una mezcla hirviente de butanol e hidracina (9:1), en la que se disuelven las fibras del tipo Terylene y no las de Vestan-Kodel; éstas son solubles en una mezcla de fenol y tetracloroetano (3:2) a 100°C.

Las fibras de poliéster son elásticas y muy resistentes a la tracción y el roce, acercándose a los valores mecánicos de las fibras de poliamida. Son muy estables a la luz, a los ácidos, oxidantes y disolventes, pero no demasiado frente a las bases, las

cuales, concentradas y en caliente, actúan saponificando el poliéster. Absorben menos humedad que las fibras acrílicas y poliamídicas, pero algo más que las vinílicas y oleifinicas. Son, además, fáciles de lavar y secan rápidamente.

Las fibras de poliéster se pueden emplear solas para confección de tejidos y géneros de punto, y también en mezclas con 35% a 45% de lana para vestidos, trajes, pantalones, abrigos, etc., o con 25% a 50% de algodón para tejidos ligeros como camisas, blusas, ropa interior, camisones, gabardinas, etc.,.

## FIBRAS DE POLIAMIDAS

Las poliamidas, como los poliésteres, fueron descubiertas por CAROTHERS, a quien se debe en general las investigaciones fundamentales sobre las reacciones de policondensación.

Las poliamidas son de gran importancia en la industria textil. Se pueden obtener por dos procedimientos diferentes, que conducen a dos tipos distintos de poliamidas. Uno de ellos consiste en la policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos que contengan ambos, por lo menos, cuatro grupos metileno en sus moléculas; el otro método de obtención, desarrollado por P. SCHLACK, se basa en la autopolicondensación de  $\alpha$ -aminoácidos (o sus lactamas) de por lo menos cinco metilenos. Si el número de grupos metileno es menor, no se produce condensación suficiente para dar productos de importancia textil.

Las posibilidades de variación en la constitución de las poliamidas son muy grandes, utilizando en su síntesis diferentes aminas, diácidos,  $\alpha$ -aminoácidos o sus mezclas. Para distinguir la diversas poliamidas se suele indicar sus constituyentes con cifras que corresponden a sus números de átomos de carbono. Las poliamidas que proceden de la condensación de diaminas con diácidos, y que designaremos en general como poliamidas X, Y, llevan dos números,

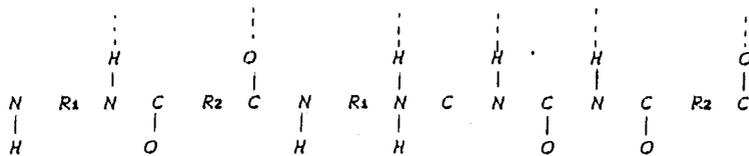
indicando el primero, X, los átomos de C de la diamina, y el segundo, Y, el número de átomos del diácido; las poliamidas que proceden de la autocondensación de  $\alpha$ -aminoácido, y que llamaremos poliamidas Z, llevan sólo un número que corresponde a los átomos de carbono que contiene el monómero. Así, por ejemplo, la poliamida 6,6 procede de hexametilendiamina (6 C) y ácido adípico (6 C); la poliamida 9 procede de la autocondensación del ácido aminopelargónico, etc.

La síntesis de las poliamidas X, Y a partir de diaminas y diácidos se efectúa disolviendo ambos monómeros en cantidades equimolares en un disolvente inerte (xileno, cresol o fenol) y calentando. Se forma primeramente la sal amónica correspondiente, que al calentar a temperaturas superiores 200 °C empieza a separar agua y a condensarse sucesivamente a poliamidas lineales. Esta policondensación debe llevarse a cabo en ausencia de aire o en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), ya que las poliamidas a temperaturas altas son muy sensibles al oxígeno del aire.

También se puede proceder obteniendo primero por separado la sal amónica sólida y calentando luego ésta directamente sin disolver.

La síntesis de las poliamidas Z por autocondensación de los  $\alpha$ -aminoácidos se efectúa análogamente, calentando en disolventes inertes o directamente; si se parte de sus lactamas (anhidro interno), es necesario calentar en presencia de agua:





La formación de tales puentes de hidrógeno se pueden dificultar o impedir, si se desea, modificando la regularidad estructural de la poliamida, lo que se consigue utilizando para su síntesis diaminas o diácidos sustituidos, o mezclas de dos o más diaminas o diácidos. Como ello aumenta la solubilidad de la poliamida y disminuye su punto de fusión.

A diferencia de otras fibras termoplásticas, las poliamidas no tienen una zona de reblandecimiento, sino un punto de fusión bastante definido, pasando del estado sólido al líquido en un intervalo térmico de 1 a 2°C.

Además, el punto de fusión, sorprendentemente, no depende apenas del grado de policondensación, variando sólo apreciablemente con la naturaleza de los componentes. En general, el punto de fusión aumenta al disminuir el tamaño de los monómeros componentes, lo cual es lógico, pues entonces el número de enlaces por puente de hidrógeno, por unidad de longitud, entre las cadenas poliméricas lineales ordenadas paralelamente es mayor y por tanto es mayor su cohesión. Así, por ejemplo, la poliamida 11, tiene un punto de fusión de 185°C; la poliamida 9 de 195°C, y la poliamida 6 de 220°C; en las poliamidas X, Y, la 6,10 tiene un punto de fusión de 209°C, la 4,10 de 239°C, la 6,6 de 248°C y la 4,6 de 278°C.

El peso molecular de las poliamidas para fines textiles es de 10000 a 20000, lo que corresponde a un grado de policondensación de 90 a 200 aproximadamente.

Las poliamidas muestran, en comparación con otras fibras, propiedades mecánicas notables. Son las fibras de mayor resistencia a la tracción, al desgarre, a la abrasión y a la flexión. Al igual que las fibras de poliéster, tienen la característica de poder estirar en frío a varias veces su longitud inicial, adquiriendo entonces gran solidez y elasticidad. Así, en la poliamida 6 (perlon), la resistencia al desgarre aumenta de 550 a 3000 kg/cm, y en la poliamida 6,6 (nylon) pasa de 750 a 3500 kg/cm. La termofijación se realiza por tratamiento de las fibras con aire recalentado durante unos segundos, dentro del intervalo de plasticidad correspondiente, que en las poliamidas del tipo perlon queda entre 170 y 195°C, y en las del tipo nylon entre 210° y 240° C; al bajar la temperatura, se sobrepasa el llamado punto de acomodación, en el cual los nuevos enlaces intermoleculares por puente de hidrógeno formados en la termofijación adquieren su posición normal, estabilizándose; en el perlon el punto de acomodación es de 65°C y en el nylon de 82°C.

Característico de las poliamidas es también su capacidad de absorción de agua o humedad. En condiciones climáticas normales absorben 2-4% de humedad, y en atmósfera muy húmeda o sumergida

unas horas en agua llegan a tomar del 10 al 20%. En general, la absorción de agua aumenta con el número de grupos peptídicos de la cadena poliamídica y disminuye con el grado de cristalinidad. La absorción de humedad es muy importante, ya que de ella dependen las características mecánicas de las poliamidas. En atmósfera muy seca se endurecen y vuelven quebradizas; pero estos procesos de absorción y desorción de agua son reversibles, de modo que al humedecer las fibras de poliamida vuelven a adquirir su elasticidad original.

Los disolventes orgánicos corrientes no disuelven las poliamidas; sólo los fenoles y cresoles tienen poder disolvente.

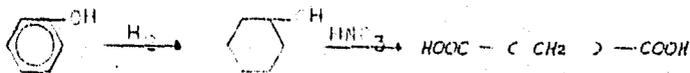
Son atacadas por los ácidos y oxidantes, pero son estables frente a los álcalis. Como las fibras de poliamida, sólo tienen grupos amino y carboxilos terminales, pero no laterales, no muestran un carácter anfótero tan marcado como las fibras proteínicas y por esta razón la sorción de ácidos y bases es bastante menor.

La fabricación de las fibras de poliamida tiene lugar por hilados en fusión y solidificación al aire de los finos hilos formados; luego se efectúa un tensado en frío a cuatro-seis veces su longitud, y una termofijación.

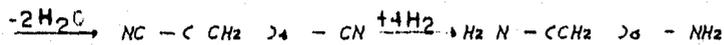
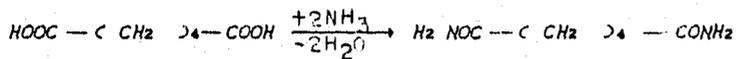
Las poliamidas más importantes en la industria textil son la poliamida 6,6, la poliamida 6 y la poliamida 11

La poliamida 6,6 (tipo nylon) se obtiene por policondensación de hexametildiamina con ácido adipico. Ambos monómeros se obtienen a

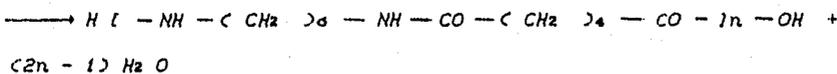
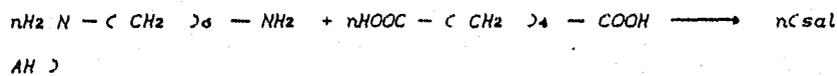
partir de fenol, componente de la brea de hulla. El ácido adipico de la hidrogenación catalítica resulta de la hidrogenación catalítica del fenol y subsiguiente oxidación con ácido nítrico del ciclohexanol formado:



La hexametilendiamina se puede obtener del ácido adipico a través de su diamina y dinitrilo, y la hidrogenación catalítica de éste:

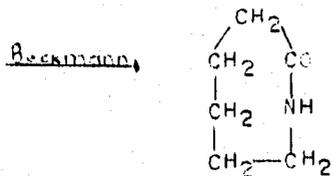
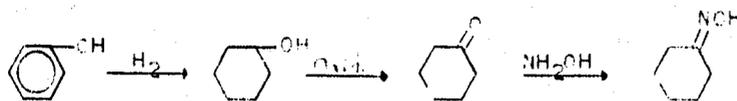


Cantidades equimoleculares de estos monómeros forman primero la correspondiente sal amínica (sal AH o sal de nylon) que al calentar a 240-280 C en autoclave se condensa sucesivamente para dar la poliamida lineal:

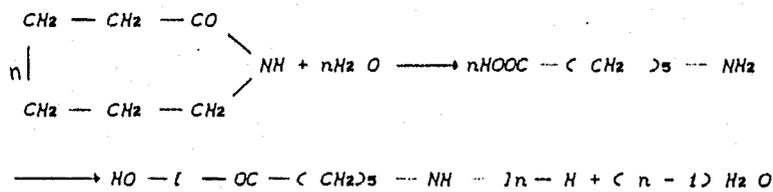


Nombres comerciales de fibras de poliamida 6,6 son: Nylon, Astron, Quiana, Chemstrand, CTA, Fabelnyl, Nomex, Nylfrance, Promilan, Nylcolor, Wellon, Fortlon y otros.

La poliamida 6 (tipo perlon) resulta de la autopolicondensación de  $\epsilon$ -caprolactama. Este monómero se obtiene también del fenol, hidrogenándolo y oxidando el ciclohexanol formado a ciclohexanona; se trata ésta con hidroxilamina y la oxima resultante se pasa a  $\epsilon$  aminocaprolactama mediante una transposición de Beckmann:

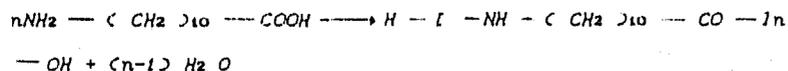


Calentando la  $\epsilon$ -caprolactama en presencia de agua se polimeriza en largas cadenas a través del ácido aminocaprónico como producto intermedio:



Nombres de fibras de poliamida 6 son: Perlon, Amilan, Celon, Lilion, Velton, Frilon, Tecron, Carbyl, Trinyl, nurel, Caprolan, Enkalon, Dederon, Doruvian, Toray, Dayan, Nythair, etc.

La poliamida 11 (Rilsan) se sintetiza por policondensación del ácido amonoundecilico obtenido del aceite de ricino:



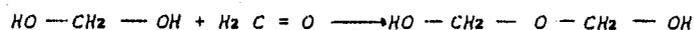
Esta poliamida se diferencia de las del tipo nylon y perlon en que es menos densa, y en que sus moléculas tienen más carácter parafínico por la mayor longitud de las cadenas metilénicas, lo cual lleva consigo una menor absorción de agua y humedad. Por su ligereza y poca absorción de humedad, se emplea preferentemente en la fabricación de impermeables, telas de paraguas, calcetines, medias, etc.

Nuevas fibras de poliamida de desarrollo reciente son: Poliamida 7, que se obtiene por autocondensación del ácido aminoalánlico,  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$ , y que se fabrica en la URSS bajo el nombre de Enant. La Poliamida 9, que se obtiene del ácido aminopelargónico,  $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$ , y que se fabrica en la URSS (Perlagon) y en el Japón (Azelon). La poliamida 12, que resulta de autocondensar el ácido aminoláurico,  $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$  y que se fabrica en Alemania con el nombre comercial de Vestamid.

### FIBRAS DE POLIADUCTO.

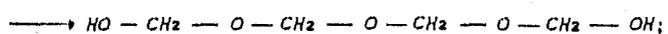
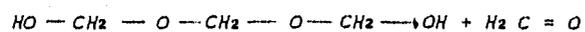
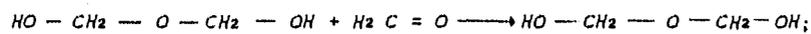
Las principales fibras de poliaducto para fines textiles son las de poliuretano, que son fibras elastoméricas que resultan de la poliadición de diisocianatos de dioles. Las primeras fibras de poliaducto fueron las de polioximetileno (STUDINGER) y polioxietileno, obtenidas a partir de formaldehído y óxido de etileno, respectivamente. La formación de estos productos se consideran poliadiciones y no polimerizaciones, ya que en cada etapa de reacción tienen lugar la migración de átomos de hidrógeno de un monómero al otro, enlazando entonces ambas moléculas las valencias que quedan libres en la transferencia protónica.

Así, la formación de polioximetileno a partir de disoluciones acuosas de aldehído fórmico en presencia de catalizadores ácidos o básicos pueden ser formulada como una poliadición en el sentido de que la forma cetónica del formol reaccione con su hidrato:



En medio ácido tendría lugar la adición de las estructuras polares  $\text{H}_2\text{C}^+-\text{O}^-$  a un ion carbenio  $\text{HO}-\text{CH}_2^+$ , y en medio alcalino a un ion alcoholato  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}^-$ .

La reacción de poliadición prosigue así:

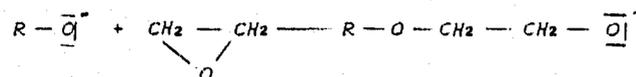


etcétera.

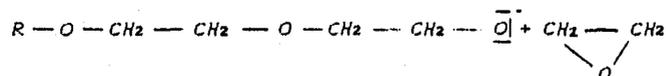
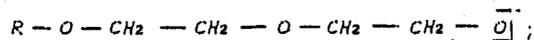
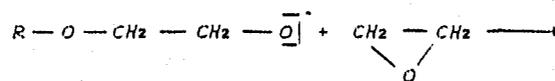
La reacción global puede formularse:



El polioxietileno se forma por poliadición del óxido de etileno en medio alcalino en presencia de un alcohol. La etapa primera de la reacción consiste en la adición del óxido de etileno al ion alcoholato:



Cuando se ha consumido todo el alcohol, el óxido de etileno se adiciona a los aniones formados:





Estos poliuretanos lineales tienen un peso molecular alrededor de 10000 y se asemejan en su estructura y en algunas propiedades a las poliamidas. Como éstas, tienen en su molécula la agrupación peptídica  $-NH-CO-$ , y presentan una estrecha zona de fusión. Por este motivo se trabajan en los procesos de transformación de manera análoga a las poliamidas. La obtención de la fibra se efectúa, como en las poliamidas, por hilado en fusión, seguido de un tensado en frío y termofijación.

La absorción de agua o humedad es en las fibras de poliuretano mucho menor que en las poliamidas. Presentan suficiente estabilidad química frente a ácidos, disolventes orgánicos y aceites minerales grasos. El alargamiento elástico alcanzan valores cercanos a los de los filamentos de caucho, pero les superan en su resistencia a la rotura y a la abrasión. Las fibras de poliuretano son estables a la luz, no envejecen y pueden soportar temperaturas de hasta 150 C.

Las fibras de poliuretano se suelen usar en combinación con otras fibras para dar elasticidad al artículo confeccionado (corsetería, bañadores, ropa interior elástica, medias, pantalones elásticos, etc.) Nombres comerciales de fibras de poliuretano son: Doriastan, Elastomer, Lycra, Sarlane, Rhodastic, Spanzelle, Unel, etc.

MECANISMO PROPUESTO DE ACTUACION DE LOS COLORANTES SOBRE  
LAS FIBRAS SINTETICAS

PROCESOS FISICOQUIMICOS EN LA TINCION.

*El comportamiento tintóreo de las materias colorantes para fibras viene determinado por una serie de factores de naturaleza fisico-química, entre los que son de destacar su solubilidad en medio acuoso, la velocidad y equilibrio de tinción y la forma de fijación sobre las fibras.*

*Los colorantes ácidos y básicos que contienen en sus moléculas un número suficiente de grupos ionógenos  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{NH}_2$  o  $\text{NHX}$ , respectivamente, son solubles en agua. Dichos grupos están disociados en medio acuoso, formando con el catión opuesto la sal colorante:*



Los colorantes que contienen en sus moléculas simultáneamente grupos ácidos y básicos son también solubles en agua, pudiéndose comportar como sustancias aniónicas, catiónicas o como iones híbridos,  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{col} - \text{SO}_3^-$ , según la cuantía relativa y el grado de disociación de sus grupos ionógenos y el pH del medio.

La solubilidad en agua de los colorantes a la tina y al azufre se debe a sus formas leuco y sulfidrilo, respectivamente:



Los colorantes sustantivos, que en general son colorantes bis- y poliazóicos con grupos sulfónicos, carboxilos y aminos en sus moléculas, son también solubles en agua, habiéndose comprobado por medidas de conductividad eléctrica que en solución diluida se comportan como los colorantes aniónicos (pues los grupos amino muestran sólo disociación apreciable en medio ácido), pero al aumentar su concentración disminuye la conductividad por asociación molecular, debida a las fuerzas dipolares, dispersivas o coordinativas (puentes de hidrógeno).

La velocidad de tinción de la fibra en el baño tintóreo depende de la velocidad de difusión del colorante en la fibra, la cual a su vez es función de la movilidad iónica o molecular del colorante y de la constitución histológica (fibras naturales) o contextura (fibras químicas) del material fibroso a teñir, y viene regida aproximadamente por la ley de difusión de Fick:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad \text{Ec. 1}$$

donde  $dm$  es la cantidad de colorante que difunde durante el tiempo  $dt$  a través de la sección  $S$  de separación y  $dc/dx$  es el gradiente de concentración a ambos lados del límite de separación. La constante de proporcionalidad  $D$  recibe el nombre de coeficiente de difusión, siendo en los colorantes de tinción del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-13}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ .

La difusión del colorante en la fibra cesa cuando se ha alcanzado el equilibrio de tinción, caracterizado desde el punto de vista termodinámico por la igualdad de los potenciales químicos (energías libres molares parciales) del colorante en la disolución y en la fibra:

$$\mu_d = \mu_f \quad \text{Ec. 2}$$

Esta es una ecuación de validez totalmente general, que se cumple con independencia del tipo de colorante y de fibra considerado. Esta ecuación general se transforma en otras de aplicación más inmediata, según los casos particulares.

Si el colorante y la fibra son sustancias no iónicas, y el colorante está repartido en ambas fases (baño y fibra) de forma unimolecular, es decir, sin agregaciones moleculares, se cumple en el equilibrio de tinción la ley de distribución de Nernst:

$$\frac{[col]_d}{[col]_f} = \text{constante} \quad \text{Ec. 3}$$

donde  $[col]_d$  y  $[col]_f$  son las concentraciones del colorante en la disolución y en la fibra, respectivamente. Este caso se presenta en la tinción de fibras acrílicas, de poliéster y de acetato de celulosa con colorantes de dispersión.

Si la fibra no es iónica, pero el colorante sí, la migración de éste a la fibra lugar con su ion opuesto (pues en otro caso se producirían gradientes de potencial eléctrico), por lo cual la ley de reparto en el equilibrio de tinción adquiere la siguiente forma:

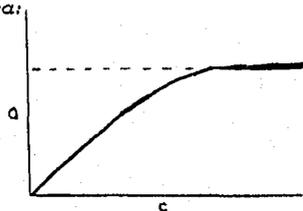
$$\frac{[col]_d^{-1/z+1} [ion]_d^{z/z+1}}{[col]_f} = \text{constante} \quad \text{Ec. 4}$$

donde  $z$  es el número de cargas del colorante. Esta ecuación indica que al aumentar  $z$  se incrementa la influencia del ion opuesto sobre el equilibrio de tinción. Este caso se presenta en el teñido de fibras celulósicas con colorantes sustantivos o la tina. La adición de sal favorece el equilibrio de tinción, ya que al aumentar la concentración de iones opuestos  $Na$  en el baño, debe aumentar según la ecuación (4) la sorción de colorante en la fibra. Para que se mantenga la electroneutralidad, la concentración de iones  $Na$  en cada fase (baño y fibra) viene regida por el equilibrio Donnan, el cual se alcanza cuando el producto iónico  $[Cl] [Na]$  es el mismo en ambas fases.

Cuando la fibra y el colorante son iónicos, como ocurre en la tintura de fibras proteínicas y poliamídicas con colorantes ácidos o básicos, el equilibrio de tinción viene dado aproximadamente por la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$l \text{ col } l_f = \frac{K l \text{ col } l_d}{K' + l \text{ col } l_d}$$

donde  $k$  y  $k'$  son constantes específicas que dependen del tipo de fibra y de colorante considerado. La cantidad  $a$  de colorante adsorbido en la fibra, por unidad de masa de ésta, aumenta con la concentración del baño tintóreo, primero de forma lineal y luego asintóticamente, hasta alcanzar un valor de saturación como se muestra en la figura:



La fijación del colorante en la fibra depende de su afinidad, la cual viene medida termodinámicamente por la diferencia de los potenciales tipo del colorante en la fibra y en la disolución,  $\mu_p - \mu_d$ , y es del orden de 3 a 6 kcal/mol. La causa de la afinidad son las fuerzas intermoleculares de diversa naturaleza entre fibra y colorante (fuerzas electrostáticas, dipolares, dispersivas, de puente de hidrógeno, etc.). En general, la fijación de colorante en

las fibras animales (proteínas) es debida primordialmente a fuerzas electrostáticas (enlace iónico); en las fibras vegetales (celulosa), a fuerzas adsortivas o de Van der Waals, y en las fibras sintéticas, a uno u otro tipo, según su diversa constitución química.

#### COEFICIENTE DE DIFUSION.

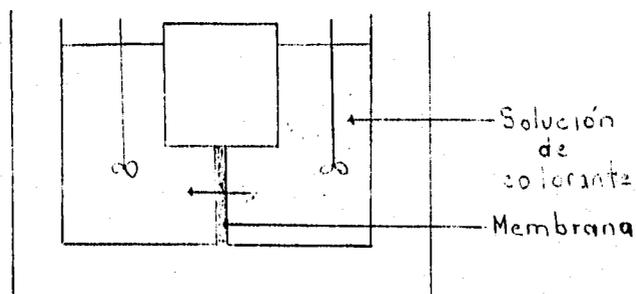
Se sabe que la velocidad de teñido depende en gran parte de la velocidad de difusión del colorante al interior de la fibra, es por tanto muy ventajoso tener datos del coeficiente de difusión de las fibras en general.

Un colorante va a tener una velocidad de difusión determinada la cual es completamente dependiente de la fibra.

Un experimento para determinar esos coeficientes de difusión se puede efectuar a base de folios de fibras determinadas (esto nada más para fibras artificiales). Estos folios se les puede dar forma facilmente enrollandolos alrededor de un bastón ó varilla de vidrio, después de un tiempo y temperatura definido se interrumpe la tinción, se desenrollan los folios y se cuentan por cuantas capas penetró ó difundió el colorante, utilizando la ecuación de

Fick (ecuación 1) se determina el coeficiente de difusión.

El siguiente aparato según Neale también sirve para la determinación del coeficiente de difusión.



Colorimétricamente se determina la cantidad de colorante que difunde a través de la membrana con una superficie de grueso definido en un tiempo y temperatura fijada.

El aumento de la temperatura produce un aumento de energía cinética, o sea las dos partes tanto colorante como fibra son acelerados hacia la difusión. El aumento de temperatura también produce un aumento del hinchamiento de la fibra o sea un aflojamiento de la estructura de ésta.

Un aumento demasiado rápido de la temperatura puede producir la fijación prematura del colorante sobre la superficie de la fibra obteniéndose así tinturas disparejas ó anilladas.

## PRODUCTOS AUXILIARES.

Los productos auxiliares en general tienen muy variadas y diferentes tareas, pueden tener efectos de retención, de aceleración, de hinchamiento, pueden aumentar o disminuir la absorción del colorante por medio de disociación ó bloqueos de grupos afines.

## FACTORES QUE INFLUYEN EN EL TENIDO

### pH

Los colorantes son estables dentro de una zona determinada de pH. Como por ejemplo las fibras de poliacrilonitrilo se tiñen dentro de un intervalo de pH de 4-4.5 , el cual no conviene rebasar durante todo el proceso de teñido.

La velocidad de agotamiento y la saturación de la fibra son afectadas muy poco por el pH. Una excepción son las fibras que contienen grupos carboxílicos en las cuales entre más alto es el pH tanto mayor es la absorción del colorante. Estas fibras han de teñirse en un baño tamponado (ácido acético/acetato sódico).

El ajuste del pH se efectúa generalmente con ácido acético, pero también puede realizarse con ácido fórmico, que ecológicamente es más conveniente.

#### **ELECTROLITOS.**

Los electrolitos como por ejemplo el sulfato sódico, la sal común o el sulfato amónico tienen un efecto retardador como favorecedor de la migración. Los efectos de migración óptimos se consiguen con aproximadamente el 10% de sulfato sódico calcinado, o con limitad de cantidad de sal común o de sulfato amónico.

En la práctica se ha visto que agregar la sal común cuando es el tiempo de teñido en partes iguales, durante los 30 o 60 minutos que dura esta etapa, se obtiene que la fibra no salga manchada. Esto se cree que la sal provoca un efecto de retardador en la difusión y fijación del colorante en la fibra.

#### **CALENTAMIENTO.**

Esta en función del tipo de fibra a teñir, así por ejemplo los colorantes catiónicos empiezan a subir sobre la fibra a la temperatura comprendida entre 70 y 85°C. Con cada aumento de la temperatura de teñido en 3-4 °C se dobla la velocidad de agotamiento.

Para obtener un teñido igualado es necesario que el aumento de la temperatura sea uniforme y no demasiado rápido (control

automatico). Aquí en la practica se ha notado que la subida ideal es de  $0.5-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **ENFRIAMIENTO.**

Teniendo en cuenta la sensibilidad a la temperatura de teñido de la mayoría de las fibras, es preciso enfriar lenta y uniformemente hasta unos  $60^{\circ}\text{C}$  ( $0.5-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ).

Al igual que los electrolitos, el calentamiento y el enfriamiento son tres de los factores responsables más importantes de que la fibra salga o no manchada.

Claro se tienen que tomar en cuenta también los errores humanos, como son los de no seguir las instrucciones que se dan en las formulaciones de teñido.

## PROCESOS DE APLICACION EN LA INDUSTRIA TEXTIL

### FIBRAS DE POLIACRILONITRILLO

El campo de aplicación de las fibras de poliacrilonitrilo y sus mezclas es el sector de prendas de vestir exteriores. También encuentran aplicación para los hilados de tricotar a mano y textiles para el hogar, como tejidos para decoración, mantas y tapicería. También deben mencionarse las alfombras, cortinas exteriores y artículos para el acondicionamiento interior en el sector del automóvil.

Las fibras de poliacrilonitrilo se emplean solas y en mezclas con lana y fibras celulósicas, aunque también con fibras sintéticas como la poliamida y el poliéster.

Según su comportamiento tintóreo estas fibras se caracterizan con índices relativos a la saturación de la fibra (S) y la velocidad de agotamiento (V).

La siguiente tabla muestra una selección de las fibras de poliacrilonitrilo que pueden encontrarse en el mercado, con sus características:

Nombre comercial	Factor S	Factor V
Acelan	1.9	6.9
Acrilan	1.4	3.5
AKSA- Acryl	1.4	3.5
Anilana	2.6	2.6
Beston	2.6	5.2
Bulana	3.1	6.0
Cashmilon	2.2	3.6
Casmilon F	2.3	4.2
Courtelle S	2.7	5.0
Creslan	1.8	2.6
Critlenka	1.7	3.0
Crumeron	2.2	3.4
Crysel	1.7	2.9
Dolan	2.2	3.5
Dralon (L)	1.4	2.7
Dralon (U)	7.3	8.0
Dunova	2.1	4.5
Euroacril FDT	1.9	4.2
Exlan DK	2.3	6.2
Finacryl	2.0	4.2
Hantlon	2.2	4.7
Kanebo-Acryl	2.4	5.5
Leacryl	1.8	3.6

Nombre comercial	Factor S	Factor V
Malon	2.2	2.6
Melana III	1.7	2.7
Nitron C	2.6	2.5
Nitron D	2.0	2.6
Orlon	2.2	1.7
Sironil	1.9	4.2
Tayrilan	2.0	3.8
Toraylon	2.7	7.0
Velicren	2.4	5.4
Vonel	1.2	3.0
Wolpryla (P65)	3.4	8.0
Yalova-Acryl	2.3	5.2
Zefran	2.4	4.8

**Indice de saturación de la fibra (S).**

El índice de saturación (factor S) indica la cantidad máxima de colorante que se puede fijar sobre una determinada fibra de poliacrilonitrilo. Este índice esta en relación directa con el número de grupos con afinidad por el colorante que posee la fibra en cuestión, y esta referido a un tiempo de tintura de 4 h. a 98°C.

#### **Velocidad de agotamiento de la fibra (V).**

La velocidad de agotamiento de la fibra (factor V) sirve para una clasificación más exacta del comportamiento tintóreo. Pueden considerarse dos grandes grupos: fibras de agotamiento normal (V $\frac{1}{2}$ ) y fibras de agotamiento rápido (V $\frac{2}{3}$ ). Cuando se trabaje con tipos que presenten un tipo de agotamiento rápido, es conveniente efectuar una cuidadosa planificación del proceso de teñido (dosificación del retardador, velocidad de calentamiento).

Los colorantes catiónicos muestran muy buena afinidad con las fibras acrílicas, debido a que los grupos CN ejercen un efecto acidificante sobre los metilenos, adquiriendo así la fibra un carácter aniónico.

La capacidad de sorción de las fibras acrílicas frente a los colorantes catiónicos es tan marcada que es necesario trabajar en presencia de retardadores catiónicos, a fin de compensar parcialmente las cargas negativas de la fibra y lograr así un teñido más homogéneo. La tinción con colorantes catiónicos es actualmente el método más importante en las fibras acrílicas, obteniéndose tintes sólidos al lavado y a la luz.

En los colorantes catiónicos tenemos un factor que expresa la combinabilidad de estos colorantes. Este factor que se determina experimentalmente según la recomendación SDC, se indica en valores

que varían entre 1 y 5 y sirve para la selección de las combinaciones adecuadas, especialmente cuando se tinte por agotamiento. Los colorantes con bajo factor agotan, aplicadas en combinación, más rápidamente que los de factor más alto. Para la selección de los elementos a combinar, se recomienda que las diferencias de factor no sean superiores a 0.5-1 unidad.

#### PROCEDIMIENTOS Y METODOS DE TRABAJO

##### Sistemas retardadores.

Los retardadores reducen la velocidad de subida de los colorantes catiónicos en el intervalo crítico de temperatura y favorecen la obtención de tinturas igualadas. Los retardadores catiónicos son productos auxiliares con afinidad por la fibra, mientras que los retardadores aniónicos tienen afinidad por el colorante.

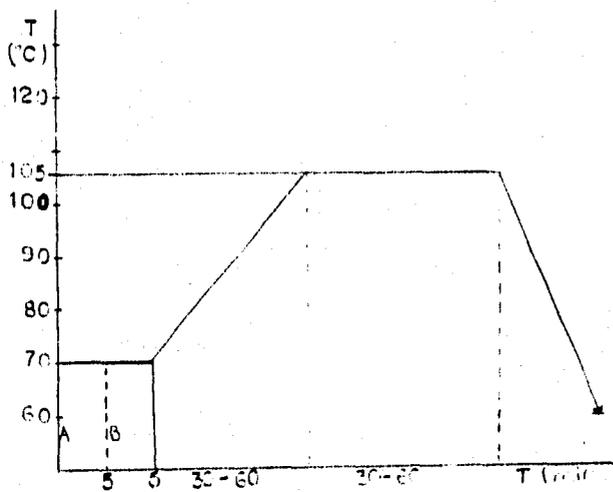
##### Retardadores catiónicos.

Los retardadores catiónicos compiten con los colorantes

cationicos en la subida sobre la fibra. Su efectividad depende de su combinabilidad y de la concentración de empleo que, para los colorantes convencionales, esta en función del tipo de fibra y de la concentración del colorante. En caso de sobresaturación, los retardadores permanentes provocan el bloqueo del colorante.

#### PROCEDIMIENTO DE TINTURA POR AGOTAMIENTO

-Con retardadores cationicos.



A  
2% Acido acético al 80% pH 4-4.5  
5-10% Sulfato de sodio calc.  
3% Acetato de sodio

B  
0-3% Tinegal B  
X% Colorante cationico

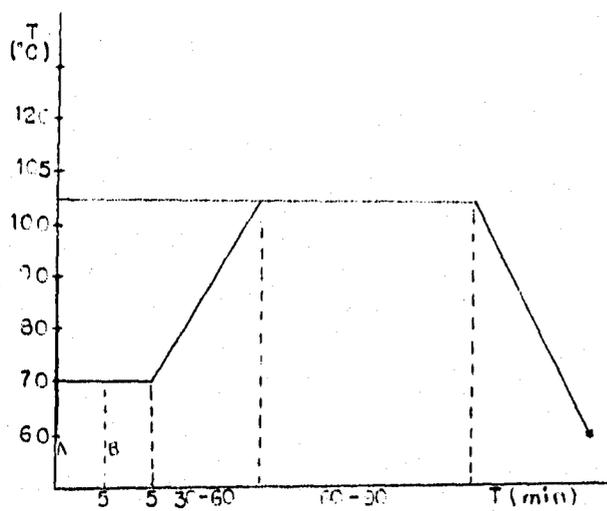
### **Retardadores aniónicos.**

La acción retardadora se debe a la formación de un compuesto de adición entre el colorante y el retardador, el cual se mantiene en estado coloidal mediante un exceso del producto auxiliar aniónico. Este compuesto se desdobla en el curso de la tintura y va liberando colorante lenta y uniformemente. Empleando retardadores aniónicos se reduce el grado de agotamiento de los colorantes al 80-90%, según el colorante. A pesar de ello, queda asegurada una buena reproducibilidad. Las sobresaturaciones están descartadas y se puede reteñir sin ningún tipo de problemas. El sistema retardador aniónico consta de:

- Un producto aniónico
- Un producto no iónico

El producto auxiliar aniónico regula la acción retardadora, y el producto no iónico sirve para un mejor agotamiento del baño de tintura.

-Con retardadores aniónicos.



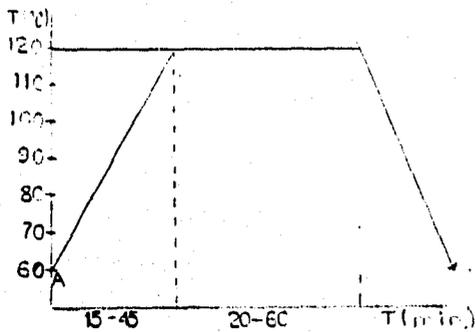
A  
2% Acido acético pH 4-4.5  
2-4% Irgasol DAM  
1-2% Tinegal W

B  
X% Colorante catiónico.

## FIBRAS DE POLIÉSTER

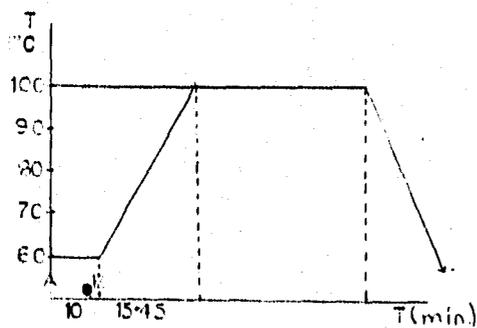
Los colorantes más apropiados para la tintura de las fibras de poliéster son los colorantes de dispersión, que son fijados como disolución sólida. Las fibras de poliéster tienen por su modo de fabricación un contexto muy compacto, siendo necesario para facilitar la difusión del colorante teñir a temperaturas altas o usar inhibidores de relajación (carrier).

### -Procedimiento a temperatura alta.



A  
2 g/l Sulfato amónico  
0.5-1.0% Irgasol DAM  
pH 4.5-5.5 con ácido  
fórmico  
X% Colorante disperso

### -Procedimiento con carrier.



A  
1-2 g/l Sulfato  
amónico  
1-2 g/l Carrier  
0.5 g/l Irgasol  
DAM

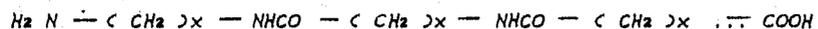
B  
X% Colorante disperso  
pH 4.5-5.5 con  
ácido fórmico.

## FIBRAS DE POLIAMIDA

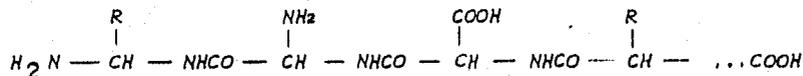
Estas fibras presentan semejanza constitucional con las fibras proteínicas, pudiendo teñirse de modo análogo.

Las fibras de poliamida tienen en común con las proteínas los grupos peptídicos  $\text{NHCO}$  de sus cadenas macromoleculares, pero se diferencian en que en las poliamidas dichos grupos están separados entre sí por varios átomos de C, mientras que en las proteínas existen cadenas laterales con grupos alquilo, amino, carboxilo o sulfurados, mientras que en las poliamidas no hay ramificaciones, existiendo sólo grupos funcionales carboxilo y amino terminales:

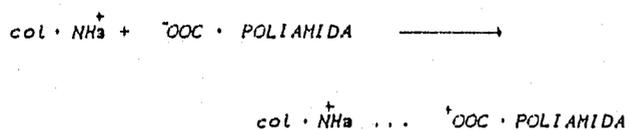
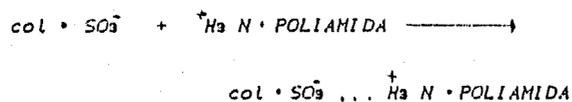
Poliamida:



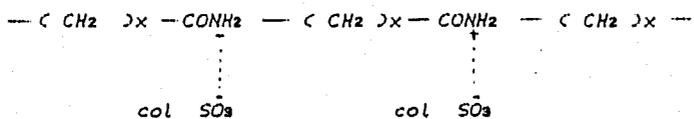
Proteína:



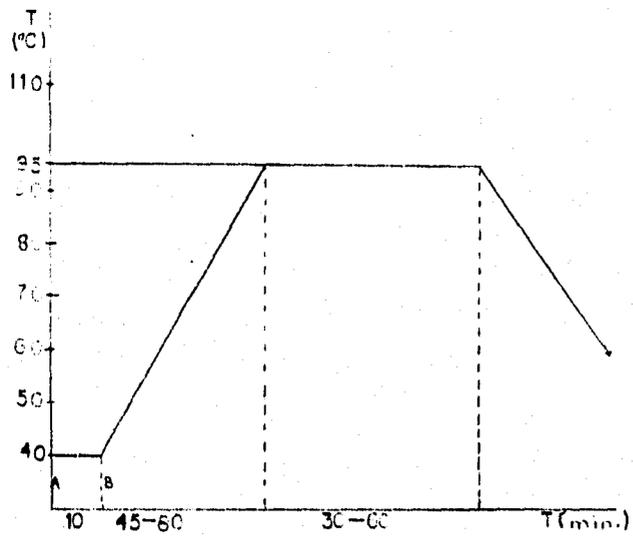
En general, la sorción de colorantes aniónicos (sustantivos y ácidos es menor que en las fibras proteínicas, debido al menor número de grupos funcionales amino y carboxilo libres. La sorción es de naturaleza iónica y depende aquí del pH del medio:



Intervienen también aquí, en mayor grado que en las proteínas, enlaces adsorptivos, a causa de la mayor linealidad de las cadenas y mayor número de grupos metilo. A pH por debajo de 2 a 3 participan también en la fijación de colorantes aniónicos de los grupos imino cargados positivamente:



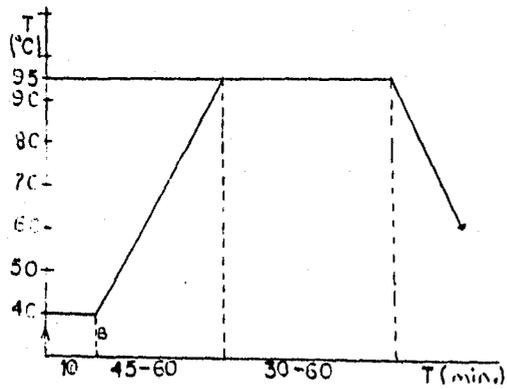
**Ejemplo de tinción de poliamida con colorantes ácidos:**



A  
2% Acido acético al 80%  
1-3% Albejal SW  
5-10% Sulfato de sodio  
1-2% Acetato de sodio  
pH 4-4.5%

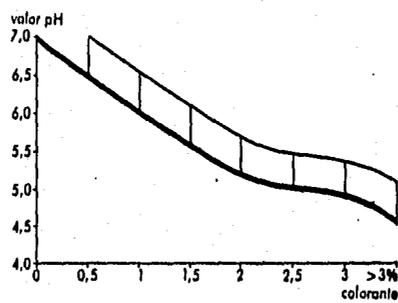
B  
X% Colorante ácido.

**Ejemplo de tinción de poliamida con colorantes sustantivos:**



- A**  
 0.3 a 0.8 g/l Albegal FFA  
 5-10% Sulfato sódico calc.  
 1-2% Albegal B.  
 0.5-4% Acido acético al 80% pH 7-4.5 (segun tabla)
- B**  
 X% Colorante sustantivo.

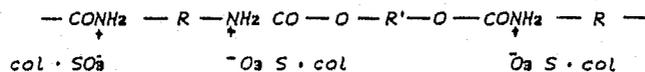
**TABLA DE pH SEGUN CANTIDAD DE COLORANTE PARA QUE AGOTE**



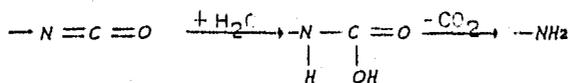
## FIBRAS DE POLIURETANO

Para la tintura de las fibras de poliuretano son especialmente apropiados los colorantes de dispersión, que son sorbidos mediante un proceso de disolución. También pueden usarse bases diazotables sobre la fibra.

Dado que en las fibras de poliuretano, a diferencia de las poliamidas y proteínas, no existen grupos amino primarios, no se pueden teñir con colorantes ácidos en condiciones normales. Sólo por debajo de pH 2 tiene lugar su fijación por los grupos imino cargados positivamente, de modo análogo a como hemos visto en las fibras poliamídicas:



Tratando previamente las fibras uretánicas con vapor de agua, aumenta la capacidad de sorción de colorantes ácidos, lo que es debido probablemente a la formación de grupos amino por adición de agua y descarboxilación del grupo isocianato terminal:



### FIBRAS VINILICAS

Las fibras de cloruro de polivinilo son de difícil tinción por su escasa afinidad química.

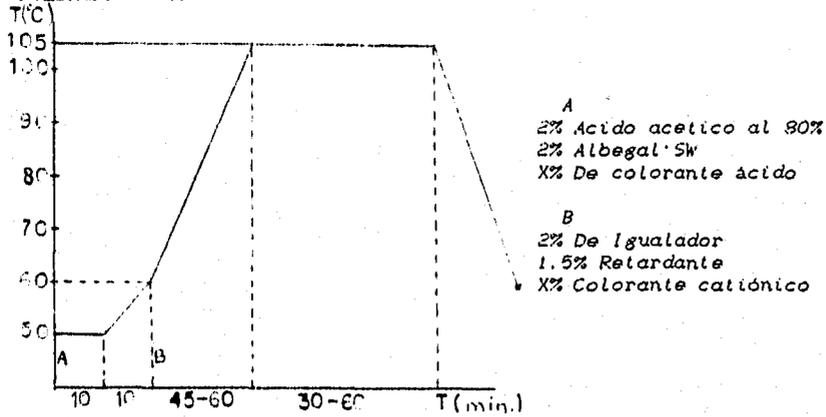
Pueden ser teñidas por colorantes de dispersión en presencia de carrier (acetona, benceno, ftalato de metilo), que facilitan la difusión del colorante en la fibra, donde queda fijado en forma de disolución sólida. Para tintes oscuros es preferible el empleo de colorantes de pigmentación junto con un aglutinante. También puede efectuarse la pigmentación directa de la masa fundida antes de la fabricación de la fibra.

### FIBRAS POLIOLEFINICAS

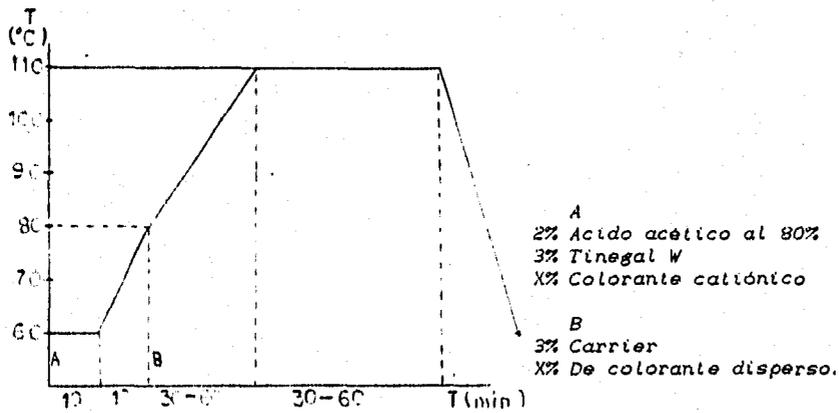
La forma mejor y más sencilla de tinción de las fibras de polietileno y polipropileno es la pigmentación directa de la masa fundida de hilar, ya que por su carácter hidrófobo son difíciles de teñir mediante baño tintóreo.

PROCESOS DE TEÑIDO DE MEZCLAS.

POLIACRILONITRILO-POLIAMIDA.



POLIACRILONITRILO-POLIESTER.



## CONCLUSIONES

Como vemos es de gran importancia en la industria textil las fibras sintéticas, dado que con ellas se confeccionan una gran cantidad de artículos de vestir como sweaters, colchas etc; así como también artículos de ornamentación tales como cortinas, alfombras etc. Por tales motivos es necesario saber todo lo relacionado con el teñido de estas fibras. Se comprendió teóricamente todo lo que se ha escrito de los colorantes, es decir se habla de los grupos cromóforos y auxocromos que son los responsables de poder llamar a una sustancia coloreada como colorante. Se dieron las tres etapas fundamentales del teñido que son: solubilidad del colorante en medio acuoso, velocidad y equilibrio de tinción y la fijación del colorante en la fibra, todos los pasos son muy importantes pero los últimos dos influyen de manera determinante en que la fibra tenga problemas de manchado y de mala solidez al lavado y por lo tanto se tendrían problemas de calidad. También es muy importante cuidar los errores humanos para que no influyan en la calidad de la fibra teñida. Se recomienda tener especial atención en el calentamiento y enfriamiento del teñido ya que son aspectos importantes en la calidad.

Todo lo anterior es muy importante porque el tejido es uno de los últimos pasos de una gran serie de procedimientos para lograr obtener alguna prenda, y sería una gran pérdida económica y de tiempo, de una compañía que se perdiera un lote de fibra por mal tejido.

#### BIBLIOGRAFIA

- P. Martínez, *Química y Física de las fibras textiles*, Ed. Alhambra, Madrid 1976
  
- P. Martínez, *Química y Física de los altos polímeros y materia plástica*, Ed. Alhambra, Madrid 1972.
  
- George T. Austin, *Manual de procesos Químicos en la industria*. Ed. Mc. Graw Hill, México D. F. 1990.
  
- Payne Henry, *Organic coating technology*, Jhon Wiley and Sons. 1975.
  
- Treybal Robert, *Mass Transfer Operation*, Mc Graw Hill, 1975.
  
- Blanco Villegas , *Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos*. Ed. Química S. A. , 1986.
  
- Billmeyer W. Fred, *Principles of color technology*, Jhon Wiley, 1978.
  
- Ira N. Levine , *Fisicoquímica*, Mc. Graw Hill, México D. F. , 1984.

-Morrison y Boyd, *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano,  
1976.

- W. Castellan G. *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano,  
1976.