

12

74 (04)

“ O R L O N 4 2 ”
(Poliacrilnitril)

TESIS PROFESIONAL

Javier Avila Cos

1157



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.

54(04)

FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS
(U. I. A.)
INCORPORADA A LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

"O R L O N 4 2 (Poliacrilnitril)"

T E S I S
QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE
QUIMICO
PRESENTA

Javier Avila Cos

MEXICO, D. F.
1957

A mi hermano.

Sr. Luis Avila Cos.

A mi querida viejita.

Srita. Pilar Cos y Velasco.

Con respeto a mi maestro

Dn. Luis M. Vereá.

*A cuyo saber y dirección
debo el término de mi carrera.*

Respetuosamente a los señores

Franz Grüniger

Teodoro Markmann.

*quienes tan indulgentemente y amistosos
se mostraron conmigo para la realización
de este trabajo.*

Al laboratorio de

Sandoz de México S. A.

A mis maestros.

A mis tíos.

A mis compañeros y amigos.

A la Sra. Clara Cos de Avila

*A ti madre mia, dedico todos
mis esfuerzos, porque todos
son debidos a los tuyos.*

Tu Hijo.

Sumario:

- CAPITULO I Introducción.
- CAPITULO II Constitución.
- CAPITULO III Fabricación.
- CAPITULO IV Métodos de Teñido.
- CAPITULO V Ensayos del Laboratorio.
- CAPITULO VI Conclusiones.
- CAPITULO VII Bibliografía.

INTRODUCCION

Durante los últimos años, las telas hechas a base de fibras químicas, han sido el dolor de cabeza de las industrias algodoneras y laneras. Afortunadamente la tecnología avanzada dada por los productores de fibras, fábricas de telas, escuelas; han facilitado a los investigadores, a aproximarse más y más, para el intento de mezclar varias fibras químicas, resultando de todo ésto, telas que serán más ventajosas sobre las que están hechas a base de fibras naturales o artificiales, ya sea en sus propiedades o en su precio.

La tintura de las fibras sintéticas, requiere un tiempo mayor que el empleado para la tintura de otras fibras textiles, ya que esto es debido en gran parte a su escaso poder de hinchamiento en contacto con soluciones acuosas.

Veamos pues que para la tintura de fibras sintéticas, el método de alta temperatura presenta un especial interés, ya que se pueden llegar a resultados únicos, por ello no es de extrañar que este procedimiento halla alcanzado su mayor importancia.

Entre el número de fibras aparecidas en los últimos años, hay algunas que por su importancia y sus propiedades excepcionales han adquirido un verdadero interés industrial. Nos referimos a las fibras Poliamídicas tales como: el Nylon y el Perlon; a las Poliésteres como: el Dacron y las Poliacrionitrílicas como: el Orlón, el Acrilan y el Dynel.

CONSTITUCION

El "Orlón" es un filamento continuo, inicialmente no se podía teñir por los métodos ortodoxos, pues solo se obtenían tonos claros, pero la demanda de la fibra, obligó hacer nuevas pruebas, para la obtención de todos los tonos que se exigían.

Sin lugar a dudas el "Orlón" es la fibra acrílica más resistente a los efectos de la degradación de la luz solar, a los cambios atmosféricos, posee un alto poder de secado y tensión al estado húmedo; así como a la resistencia ha ser alargado y muy durable a los dobles. Es muy estable a los cambios dimensionales que pudieran presentarse cuando la fibra se encuentra húmeda, pues como se mencionó se seca rápidamente. La resistencia a los agentes blanqueadores es perfecta, como los hipocloritos. La fibra no es afectada por los insectos, ni las bacterias; tiene gran resistencia a los ácidos minerales, a las bases débiles y no es atacado por los solventes comunes.

En la actualidad hay diversas clases de "Orlón", las principales son: Tipo 81 (fibra continua), Tipo 41 (fibra corta), Tipo 42 (fibra corta). El tipo 81 es una fibra que presenta mayor resistencia al teñido; que los tipos 41 y 42; entre estos últimos, la que presenta mayor afinidad hacia casi todos los colorantes, es el tipo 42, que es el que se va ha estudiar.

Las ventajas que presenta el tipo 42, en comparación al tipo 41 son:

1° Tiene poca variación en las coloraciones a altas temperaturas, pero resultando mejor su igualación.

2° Mayor poder de teñido a bajas temperaturas, con colorantes ácidos.

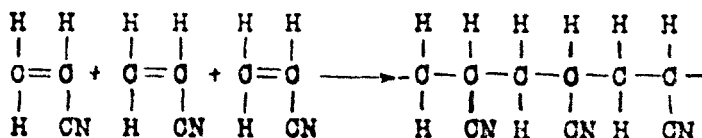
3° Mayores solideces a la luz con colorantes ácidos.

4° Tonos más vivos con colorantes ácidos, sin tener la necesidad de usar catalizadores en el baño.

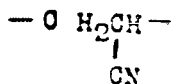
5° Una mejor coloración en el teñido a alta temperatura, ya sean en matices claros u oscuros.

Estructura química.

La fibra es un polímero de acrilonitrilo, que se obtiene como se indicará más adelante. Debe advertirse que otro nombre del acrolonitrilo es el cianuro de vinilo. Del mismo modo como la fórmula del cloruro de vinilo (el principal constituyente del Vinyon) es $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, así la del acrilonitrilo o cianuro de vinilo es $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Cuando esta substancia se polimeriza, tiene lugar la siguiente reacción:



A medida que prosigue la reacción, aumenta la longitud de la cadena, y resulta, por último, un polímero de larga cadena lineal, cada uno de cuyos eslabones tiene la composición que se indica:



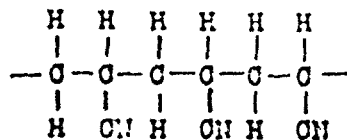
Es probable que el valor de la n en el polímero, para obtener buenas fibras, sea del orden de 200, con lo que da un peso molecular de más o menos 10,000. La reacción por la que se obtiene es una polimerización por adición.

Fórmula del "Orlón 42".

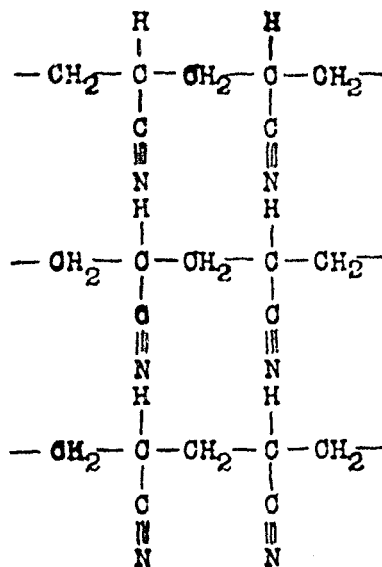
Folianirilcianida = Poliacrilonitrílica = Orlón.



Desarrollada:



Red cristalina del "Orlón". (Resonancia)

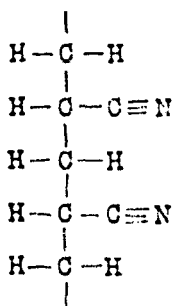


Colorantes Aniónicos (ácidos) y la fibra Poliacrilonitrílica.
Técnica especial con la ayuda del método del ión cuproso.

1ª Teoría.

Los iones cuprosos pueden producir con los grupos nitrilos de

la fibra, unos complejos bastantes estables; el cobre ya con su valor eléctrico libre, puede tomar los colorantes ácidos y fijarlos en la fibra.

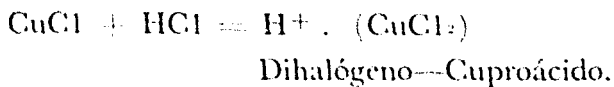


2ª Teoría. (Happe y Hensel)

Según Happe y Hensel, el método de los iones cuprosos, tiene su base en la producción de sales entre los grupos nitrilos de la fibra, del cloruro cuproso y del ácido del color $(\text{C}-\text{SO}_2)^{\text{H}}$. Las sales de nitrilo se pueden obtener como sigue:

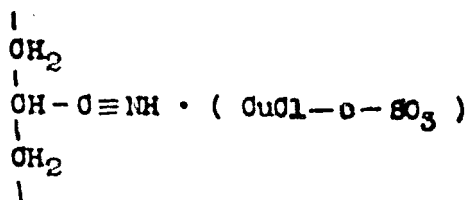


Estas sales, no son estables en combinación con ácidos corrientes, pero muy estables en combinación con ácidos complejos, como los halógenos.



La corrección a esta teoría es:





La —c— indica colorante ácido.

Métodos de identificación del "Orlon 42".

a) Microscopio.—El "Orlón" tipo 42 es una fibra corta, que puede ser identificada fácilmente; pues al ser cortada en forma transversal, presenta la forma de una hoja de trébol, o de forma arriñonada.

b) Físico.—Se funde y arde con llama amarilla fuliginosa, dejando un residuo similar al del acetato de celulosa. Su olor es dulzón, semejante al de los hidrocarburos.

c) Químico.—No es atacado por la acetona, ni por el ácido fórmico (88%). Se puede disolver con agentes orgánicos especiales y con el ácido nítrico concentrado.

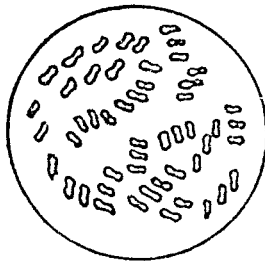
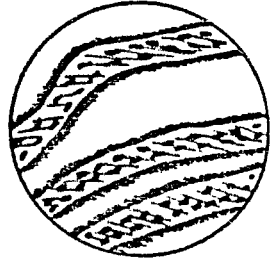
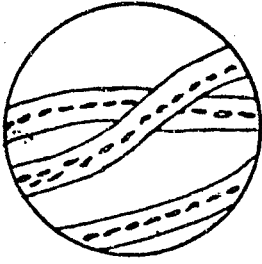
La solubilidad del "Orlón 42" es posible con el Sesolvan NK, pues a la ebullición es claramente soluble.

La prueba que se hizo, fue checar el HCN, que se desprende del acrilonitrilo.

Esta prueba se realizó siguiendo el método de Feigen; que consiste en obtener una coloración azul con el acetato de cobre-acetato de bencidina.

Sobre un papel filtro, se gotea 2 c.c. de acetato de cobre (solución saturada en frío y doblemente diluida), y un c.c. de acetato de bencidina (solución saturada en frío y doblemente diluida).

Al calentar la fibra en un tubo de ensayo, y en la parte superior de éste se encuentra el papel filtro ya preparado; se obtiene el ácido cianídrico que se libera de la fibra, el cual al ponerse en contacto con el papel filtro, produce una coloración azul, que es el azul de bencidina.



Hay otras fibras sintéticas como el PeCe, Nylon, Perlón, Terileno; que aunque son parecidas al "Orlón 42", no dan esta reacción. Hay que efectuar esta reacción en ausencia absoluta de oxidantes y reductores.

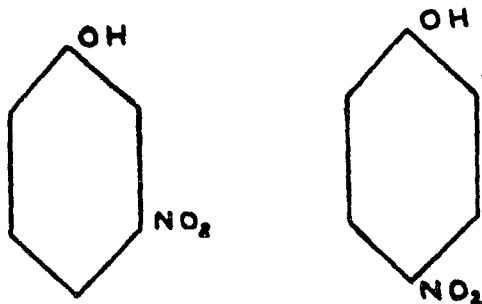
La resistencia que presenta el "Orlón" es:

Su resistencia es buena pero no tanto como el Nylon; presenta bastante buena resistencia a los ácidos, pero escasa a los álcalis.

Su resistencia a la abrasión es inferior a la del Nylon, también este último conserva más resistencia que el Orlón cuando se calienta.

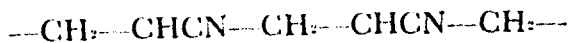
FABRICACION

No se han hecho públicos los detalles de la fabricación del "Orlón". Se supone, que la fabricación depende del descubrimiento de los diversos disolventes de esta fibra, para poder hilar el polímero. Entre los satisfactorios se encuentran: La dimetilformamida $H-CON(CH_3)_2$; el meta y para nitrofenol:



Es posible que el primer paso consista, en calentar el acrilonitrilo en presencia de un catalizador, luego se disuelven en un solvente adecuado, se hila su solución y se estira en frío para orientar las moléculas y proporcionar la resistencia adecuada.

El "Orlón" es una marca registrada y fabricada por la E. I. DuPont Co., que se obtiene de un polímero adicional producido por la polimerización de un acrilonitrilo. El monomero del acrilonitrilo ($CH_2=CHCN$) polimeriza bajo la influencia de un catalizador, para producir un producto que se cree que es de la forma siguiente:



METODOS DE TEÑIDO

A) Principales métodos de teñido por el cobre en las fibras.

Poliacrilicas. El método controlado por el Redox-Potencial.

Introducción:

El método por el cobre, tiene mucha aplicación para el teñido del "Orlón" fibra acrílica. El procedimiento ha sido posible para el teñido de él, así como el sombreado; donde da su máximo valor cuando es teñido a Alta Temperatura ($100^{\circ}\text{C.} = 212^{\circ}\text{F.}$); también es aplicable a unas temperaturas más altas, esto se logra con un equipo a presión, en donde el "Orlón" puede ser teñido más rápidamente y tener excelentes propiedades y solidez.

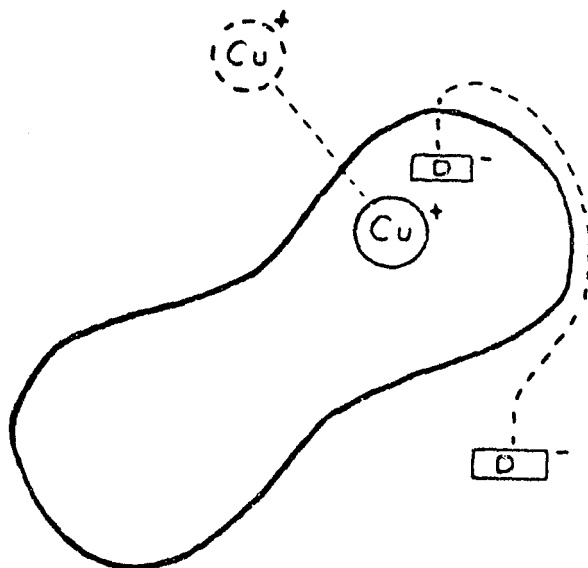
La teoría de este procedimiento es relativamente sencilla, pero la aplicación práctica de este método requiere cuidadoso control. Esto consiste, en una revisión de todos los principales procedimientos de teñido del cobre, que han brillado en miles de experiencias, y en una descripción del uso del aparato Redox-Potencial, que es medido por control; lo más semejante a este procedimiento, es añadir al baño de tintura unos agentes reductores.

Principios del método de cobre.

Este método es solo mezclado en el procedimiento de teñido, la adición de iones cuprosos creados en el mismo baño, presentan afinidad por el "Orlón", entonces ya la fibra puede ser teñida con los colorantes ácidos, estos colorantes no pueden ser los que ordinariamente se aplican; tienen que ser colorantes ácidos y directos seleccionados para poder teñir este tipo de fibra acrílica.

El método consiste en añadir al baño una cierta cantidad de sulfato de cobre y un agente reductor, el cual se fija en la fibra y toma el colorante ácido. Hay que mantener la temperatura cerca de la ebullición. El sulfato de cobre y el agente reductor reaccionan en el baño para producir iones cuprosos, que son absorbidos por el "Orlón" fibra acrílica, y crea la afinidad por el colorante ácido.

El esquema simplificado del teñido del cobre es la que presenta la figura No. 1. La figura es una variedad de un ión cu-

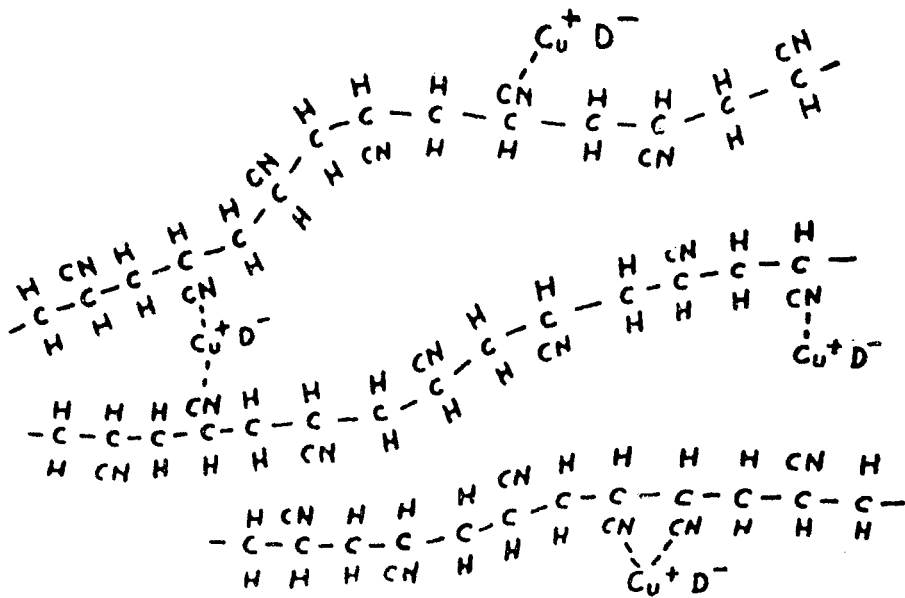


proso, y una molécula de color, en una fracción de "Orlón" en el baño. La forma de una molécula de "Orlón" en una sección transversal es arriñonada. Esta figura trata de enseñar, como la molécula de color por sí sola no tiene afinidad por el "Orlón", el ión cuproso tiene mucha afinidad.

En este proceso, el ión cuproso es rápidamente absorbido por la fibra, y mucho tiempo después entra la molécula del color en el "Orlón".

La fuerza de atracción entre el ión cuproso y el "Orlón", es

indudablemente la capacidad de los iones cuprosos para formar complejos con los grupos nitrilos de la fibra Poliacrilonitrilica. La exacta naturaleza del complejo no es conocida, pero una formación similar es la que se representa en la figura No. 2. El ión cu-



proso forma complejos con el grupo nitrilo de la fibra en forma sencilla. Se pueden formar combinaciones con dos grupos de dos moléculas adyacentes de las fibras Poliacrílicas, y de este modo enlazar dos moléculas del "Orlón". Posiblemente forma complejos con los grupos nitrilos cerca del final de la molécula de la fibra, y, finalmente pueden formar combinaciones con dos grupos adyacentes de nitrilos en una simple molécula. En todos estos casos, sin embargo, una vez que el ión cuproso es absorbido, tiene la capacidad de atraer la molécula del colorante hacia el interior de la fibra.

Un práctico procedimiento de teñido para el "Orlón" fibra acrílica, puede ser desarrollado por el uso de estas reacciones de

cobre en forma cuprosa, y una molécula de colorante con la fibra del "Orlón".

El desarrollo del procedimiento debe ser guiado por las siguientes partes principales:

1o.—El cobre debe estar en forma de ión cuproso para que sea efectivo en el baño de teñido de la fibra acrílica.

2o.—La cantidad de color absorbida es proporcional a la cantidad de iones cuprosos que han sido montados sobre la fibra.

3o.—La cantidad de iones cuprosos, montados y absorbidos por la fibra es proporcional, a la concentración de los iones cuprosos en el baño de tintura.

4o.—La cantidad de cobre en forma de iones cuprosos, depende del pH que tenga el baño de teñido.

5o.—El valor de cobre absorbido depende de la temperatura, y es retardada su acción si se hace a valores menores de $100^{\circ}\text{C.} = 212^{\circ}\text{F.}$

Las causas de que depende este teñido es: de la presencia correcta de cobre, y la cantidad de cobre en forma cuprosa (iones cuprosos) en el baño de teñido. En principio el cobre puede ser adicionado en forma de sal cuprosa; sin embargo en la práctica, es necesario que se produzca el ión cuproso directamente en el ba-

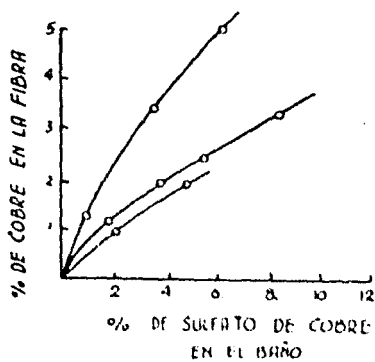


FIG - 3

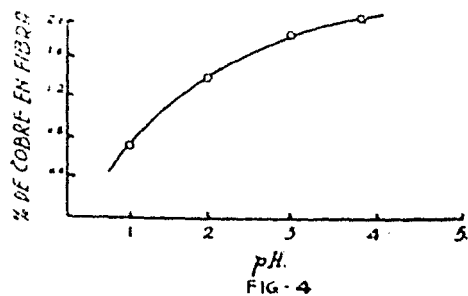


FIG - 4

ño de teñido, y que esta reacción vaya desde el principio al fin dando iones cuprosos, para que salten a la fibra, esto se logra, poniendo sulfato de cobre y un agente reductor.

La cantidad de cobre absorbido por el "Orlón" fibra acrílica depende de la concentración de los iones cuprosos en el baño de teñido, eso es, no sólo en la cantidad de cobre añadido al baño, si no también la cantidad de cobre con relación al volumen del baño de tintura. El efecto se hace notar en la figura No. 3. Que es la cantidad de cobre absorbido con relación a la cantidad de sulfato, que contiene el baño.

El pH del baño de tintura, tiene una influencia marcada en la cantidad de cobre en forma cuprosa, de esto depende la cantidad de cobre absorbido por la fibra. Este efecto es demostrado en la figura No. 4. Estos datos indican que la absorción de cobre disminuye si el pH del baño es inferior a 2.0 -- 3.0. A valores más altos de pH, más cobre es absorbido por el "Orlón", y éste tiende a volverse amarillo si el valor del pH es de 3.5 o más.

La proporción de absorción de los iones de cobre en forma cuprosa y el color, dependen sobre todo de la temperatura del baño de teñido como se demuestra en la figura No. 5. Estos datos indican que la máxima absorción de cobre y de color, es cuando la temperatura del baño de teñido es de 100°C. o más. Esto nos indica que solo parte del cobre que es agregado al baño de teñido es absorbido por la fibra. O sea que sólo cierta cantidad de cobre es efectiva para fijar el colorante. ✓

El "Orlón", fibra acrílica, no es difícil de teñir por este método, si los cinco factores antes mencionados fueron distribuidos debidamente. La producción y mantenimiento de la debida cantidad de cobre en forma cuprosa, en el baño de teñido, es la fase más delicada de este método; pero este problema es simplificado por el procedimiento siguiente:

En un principio el desarrollo de este procedimiento demostró, que en muchos casos al teñir, se debía de agregar solo la cantidad de agente reductor, requerida para reducir la sal cúprica al estado cuproso. Cualquier exceso de los agentes reductores podía suceder que los iones cuprosos se precipitaran en forma de cobre

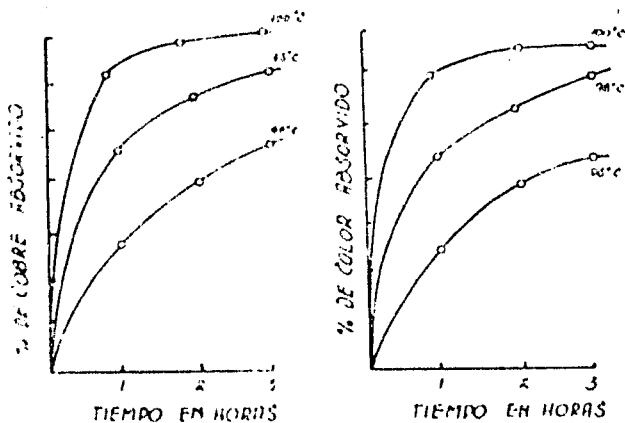


FIG - 5

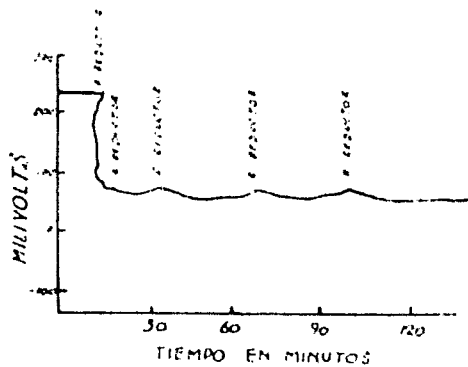


FIG - 6

metálico; y una cantidad mayor podía destruir al colorante. Este procedimiento se hizo más complicado, cuando se notó que los iones cuprosos y los agentes reductores, eran oxidados rápidamente por el aire. Por lo tanto la ventilación del baño tenía que ser poca, pues el agente reductor que se perdía, tenía que ser repuesto, para que la tintura fuera satisfactoria.

Control de reducción. Redox.

Recientemente se ha desarrollado un proceso, para controlar la reducción del sulfato de cobre, por medio de los diversos agentes usados en la práctica.

Este proceso, esta basado en simples medidas de los potenciales de reducción, esto hace posible que el teñido no salga defectuoso por las dificultades causadas, ya sean por las cantidades excesivas o insuficientes de los agentes reductores.

Se sabe que una potencia eléctrica, es propagada entre ciertos electrodos, cuando estos son sumergidos en una solución que contiene un oxidante o un reductor. Este voltaje es proporcional al potencial de reducción de la solución; puede tomarse esto como la capacidad de la solución para soportar una reacción ya sea de oxidación o reducción. El voltaje es muy pequeño, pero se puede fácilmente medir sin polarización de los electrodos, por unos instrumentos comerciales adecuados para esto.

El proceso que se ha desarrollado tiene dos partes principales:

a. El potencial de reducción del baño de teñido, es medido para ver si es o no suficiente la cantidad de agente reductor, para convertir el cobre de forma cúprica a cuprosa.

b. La cantidad de agente reductor que es agregado a' baño de teñido, debe ser suficiente para mantener el valor del potencial de reducción, el cual indica que el cobre en forma cúprica ha sido reducido.

El cambio que aparece cuando el agente reductor es añadido al baño que contiene el sulfato de cobre y el colorante, se ve cuando el potencial de reducción cambia. Si ha sido agregado demasiado agente reductor, hay el peligro de la formación de cobre metálico, y cierta cantidad de destrucción del colorante. Si no ha sido agregado suficiente agente reductor, poco o nada de cobre en forma cuprosa se habrá fijado en el "Orlón", y no se tendrá coloración alguna en la fibra.

Las medidas del potencial de reducción son hechas con un metro de pH, equipado con una escala en milivoltios.

Es necesario dos electrodos para hacer la lectura. Uno es de calomel, y el otro es de platino de alta temperatura. Para reducir el cobre en forma cúprica al estado cuproso, hay una cantidad de potencial de reducción. El electrodo de calomel es conectado a la

terminal positiva del instrumento. Con esta conexión la lectura se hace más pequeña, por aumentar la intensidad de la reducción.

Los electrodos son protegidos por una asadera de tipo industrial.

La reducción potencial de un baño de teñido, depende algo de la temperatura, del pH que tenga, y de la concentración de las sales del mismo. Esto ha hecho más difícil calcular el mejor valor de los milivoltios. El resultado se obtuvo experimentalmente.

Se encontró que si el agente reductor es el sulfato de hidroxilamina, el pH del baño debe ser de 2.5 — 3.5; con estos valores da buen resultado, siendo el valor del potencial de reducción entre 40 — 120 milivoltios. El límite del teñido será mayor, si el valor de los milivoltios es mantenido cerca del límite inferior; el grado es mucho menor, si se trabaja con valores más altos o iguales que el mayor.

El control de teñido del "Orlón" fibra acrílica por el método del cobre, tiene la ayuda en las lecturas hechas en milivoltios, según la figura No. 6. Esta figura representa el momento de reaccionar el sulfato de hidroxilamina con el "Orlón", durante el teñido, y las adiciones respectivas según se haya notado la falta de agente reductor. El color fue añadido al baño a 60°C., y el sulfato de cobre cuando tenía un valor la temperatura de 80°C., el baño fue calentado hasta 99°C., y el grabador fue conectado al medidor de pH. El baño de teñido acusó una lectura de 230 milivoltios, a esta temperatura solo el sulfato de cobre y el color se encontraban en el baño. Se dejó actuar esto, durante el tiempo necesario, para llegar a la temperatura de 99°C., añadiéndole una solución diluida de sulfato de hidroxilamina. Cada vez que el valor del medidor subía, al acabarse el agente reductor, se le añadió solución para que el valor de los milivoltios, permaneciera constante durante todo el tiempo del teñido. Este fue de dos horas, y un total de 5 adiciones del agente reductor fueron necesarias, para tener el límite deseado. El resultado fue satisfactorio.

Otros agentes reductores, que con este mismo procedimiento hubieran dado los mismos resultados son:

Bisulfato de sodio.

Formaldehido.

Sodio.

Sufato de zinc.

B) Procedimiento Sandocril para teñir las fibras Poliacrilonitrílicas.

Introducción:

En la primera etapa del proceso en el teñido de las fibras Poliacrilonitrílicas; el del ión cuproso, representa el mejor procedimiento para obtener colores oscuros, y no se decoloren; ha ganado gran importancia, desde la introducción del "Orlón" (Du Pont). El principio de este procedimiento es que los colorantes ácidos, que aunque no tienen afinidad por esta clase de fibras en medio normal, son capaces de teñir estas, en presencia de iones con colorantes ácidos especiales, en los que se pueden mencionar el ácido antraquinónico; por su gran poder de no decolorarse, y a esta clase pertenecen los colorantes Sandocril, que son una serie especialmente desarrollados para la tintura de esta clase de fibras.

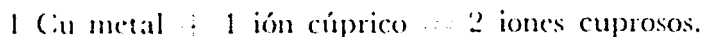
El procedimiento del ión cuproso, como se mencionó, consiste en la reducción de los iones cúpricos (sulfato de cobre), a la forma de iones cuprosos, con la ayuda del sulfato de hidroxilamina, bisulfito de sodio o glyoxal. Hay a pesar de todo, desventajas en el uso de estos agentes. Si el peso total del agente es agregado al comenzar la tintura, todo el cobre que contiene el baño es reducido a forma monovalente; y sucede que la concentración de los iones cuprosos es excesiva al principio, y al final ya no se tiene la misma concentración, entonces el proceso se hace desigual. Si el agente es añadido en porciones, se puede apreciar, el aceleramiento de la coloración, después de cada porción añadida. Otro obstáculo para los agentes que reducen, es que los colorantes son parcialmente degradados por su acción, y esto dificulta la obtención de resultados reproducibles.

Cuando el ión cúprico es reducido, puede haber una descom-

posición de iones cuprosos, resultando una precipitación de cobre, la cual dificulta el teñido de la fibra.

Proceso Sandocril:

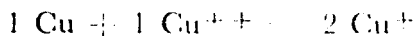
Lo más importante es la reducción del sulfato de cobre, que es hecha por cobre metálico, en vez de un agente químico. Cuando el cobre metálico es introducido al baño de teñido conteniendo iones de cobre divalentes (sulfato de cobre), se obtiene el equilibrio siguiente:



La cantidad de iones cuprosos así obtenida es muy reducida, ya que el equilibrio de la reacción es muy pequeño. Cuando está presente la fibra poliacrilonitrílica, absorbe los iones cuprosos tan rápidamente como son producidos, así el equilibrio de la reacción esta dando siempre iones cuprosos; y en pequeña cantidad para que esté el mismo equilibrio durante todo el procedimiento del teñido.

Esta clase de reducción excluye la posibilidad de precipitación de iones de cobre, o la degradación del colorante. La cantidad de iones cuprosos por unidad de tiempo, y la velocidad de absorción del color, son directamente proporcionales, al área de superficie del metal y de la concentración del sulfato de cobre. La superficie del metal es calculada en centímetros cuadrados por litro de solución del colorante, y el sulfato de cobre en proporciones sobre el peso del material; pues la velocidad de coloración depende poco de la cantidad de baño que se tenga.

El metal en láminas, se puede tener acoplado en el aparato en forma cilíndrica, o en mayas de cobre. Las hojas de lámina pueden ser dobladas para que entren convenientemente en cualquier tipo de aparato; la precaución necesaria, es ver que no estén en contacto con las piezas que entran en la máquina, ya que esto podría causar manchas negras.



Solamente parte del cobre es utilizado en el teñido. El consumo del cobre usado es calculado sobre el peso de la substancia, y

aumenta según la clase de tono que se quiera sacar; se tienen los siguientes por cientos.

0.1 a 0.2% para tonos claros.

0.3 a 0.6% para tonos medianos.

0.7 a 1.0% para tonos oscuros.

El área de superficie de la hoja del metal, permanece constante mientras que la de un alambre decrece, después de varias teñidas. El alambre presenta una pérdida de peso alrededor del 50%, y entonces la superficie que presenta es nada más de un 70% de su valor inicial. Debido a esta pérdida, la rapidez del teñido es retardada gradualmente; esto en un principio se puede evitar, agregando al baño una cierta cantidad de cobre que sea proporcional al peso perdido.

Proceso de teñido Sandocril:

Este consta de:

a) Substancias blanqueadoras:

2.0 gramos por litro de Sandozina NI, durante 20 minutos a una temperatura de 60 C.

b) El metal de cobre que está en la cuba del teñido, debe estar completamente cubierto por el líquido que circula por el interior.

La cantidad de cobre es:

50 centímetros cuadrados de metal laminado, es igual a 100 centímetros cuadrados de superficie total de área por litro de tinte.

5 gr. por litro de alambre de cobre de 0.25 mm. de diámetro.

10 gr. por litro de alambre de cobre de 0.50 mm. de diámetro.

20 gr. por litro de alambre de cobre de 1.00 mm. de diámetro.

c) Se agrega el colorante al baño, y se aumenta la temperatura hasta llegar a unos 35 C. El baño debe de tener un pH de 2.0 con ácido sulfúrico.

d) Cuando la temperatura del baño sea de 85°C, se agrega la cantidad de sulfato de cobre que sea necesario, y se eleva la temperatura hasta la ebullición en 45 minutos se debe de mantener así hasta que haya agotado el baño de teñido. Si la velocidad del teñido es lenta, aunque las condiciones de temperatura y pH sean las apropiadas, el teñido puede ser acelerado, añadiendo más sulfato de cobre al baño; esta aceleración se puede obtener también con un aumento de temperatura, que debe de ser de 103°C. Al añadir el sulfato la temperatura debe de ser bajada a 85°C.

e) Lavar posteriormente con 1—2 gramos por litro de Sandozina NI durante 20 minutos a 60°C.

f) Enjuagar muy bien y secar.

Este método es aplicable solamente para el "Orlón 42", y otras fibras que sean parecidas, o que presenten la misma afinidad. Estas pueden ser teñidas a alta temperatura y la cantidad de cobre y sulfato, son reducidas a sus dos terceras partes, de lo que se indicó. La temperatura debe ser elevada, desde 90 hasta 110°C. en una hora y media. El agregar al teñido una cierta cantidad de glucosa (3—5 gramos por litro) da unos tonos más brillantes, esto se recomienda, cuando la solución del colorante ha sido expuesta a la luz.

Sombreado.

El baño debe ser bajado a 85°C, antes de añadir el colorante que sombrea la solución; y después calentar nuevamente hasta 90°C., o a un valor mayor. No es necesario adicionar más sulfato de cobre, pues el objeto es que el color vaya subiendo poco a poco, hasta llegar al tono que se desea obtener.

Encogimiento.

Cuando estas fibras están teñidas en forma de queso, se encogen de tal manera que la penetración se hace imposible. En estos casos el pre encogimiento es recomendable.

Encogimientos satisfactorios se han obtenido en 30 minutos tratando las piezas con Sandozina NI a unos 5—8°C. más altos que la temperatura a que se van a teñir las piezas. Esta operación

también sirve para blanquear la fibra; después de haber hecho esto, debe ser secada y doblada antes de ser teñida.

Este pre-encogimiento se hace para tinturas a altas temperaturas.

C) Colorantes Dispersos (Artisil) en la tintura del "Orlón 42".

Cuando se aplican estos colorantes a la ebullición tan sólo se obtienen matices claros. Sin embargo, cuando la temperatura de tintura es elevada a 120—130° C., es posible la obtención de matices llenos con un rendimiento tintóreo muy superior. Esto es debido al mayor hinchamiento de la fibra que da lugar a una mayor facilidad de difusión del colorante por el interior. También se puede obtener una mayor coloración cuando se agregan unos agentes hinchadores, o portadores, como el metacresol, anilina, etc., sin tener que llegar a altas temperaturas, pero los resultados no son tan satisfactorios.

Con el fin de determinar comparativamente las mejoras en el grado de agotamiento a 100 y 120° C., se realizaron varios ensayos, que han llevado a la conclusión de que, en todos los casos, a 120° C., se obtienen rendimientos tintóreos muy superiores.

El método a seguir es:

1. Un lavado preliminar a 60° C., con:

1- 2 gramos por litro de Sandozina NI.

Esto se hace durante 20 minutos, después se lava, y se enjuaga con agua fría.

2. Se tiñe en un baño que contenga:

1 % de colorante.

0.5- 1.0 gramos por litro de Sandopan FL.

El colorante se empasta, y se calienta hasta 60° C., se le añade al baño de tintura, cuando este tenga una temperatura de

75°C., y se calienta nuevamente hasta llegar al valor de 130°C., se sigue tiñendo así durante una hora.

3.—Se lava con agua caliente a 80°C., durante 15 minutos.

4.—Se enjabona durante 20 minutos a 60°C., con:

1—2 gramos por litro de Sandozina NI.

5.—Se enjuaga en frío durante media hora, y se pone a secar.

Si no se tiñe a alta temperatura, se le debe de poner el agente hinchador antes de poner el colorante, para que el efecto sea mayor, y se tenga el mejor rendimiento posible.

D) Colorantes básicos en la tintura del "Orlón 42".

Los colorantes básicos poseen afinidad por el "Orlón 42"; sin embargo su empleo es poco debido a que la solidez a la luz, no es muy conveniente; si bien han aparecido nuevos colorantes que poseen mejor solidez a la luz, y tiñen perfectamente por este método.

El método a seguir es:

- 1.—Un lavado preliminar a 60°C., durante 20 minutos con: 1—2 gramos por litro de Sandozina NI.
 - 2.—La cantidad de colorante se empasta, con una misma cantidad de Ecalina F, y se disuelve perfectamente bien a una temperatura de 50°C., y así se le añade al baño de teñido. Se calienta lentamente hasta llegar a 70°C., se le añade de 1—2% de ácido acético, se calienta nuevamente hasta 80°C., y se continúa tiñendo durante una hora y media.
 - 3.—Se lava y se enjabona durante 15 minutos con Sandopan UT.
- Una teñida a 120°C., permite una penetración completa del colorante, y por lo tanto se obtienen matices más oscuros, y con un poder de igualación perfecto.

ENSAYOS DEL LABORATORIO

A).—Experimento de Machine Runs.

Las medidas potenciales del Redox, han sido usadas para dirigir el teñido del "Orlón" fibra acrílica.

Las pruebas siguientes, se hicieron según el método descrito antes.

Para 100 gramos de "Orlón" crudo Tipo 42.

El "Orlón" fue lavado durante 15 minutos con 1.0 gramos por litro de Sandopan DTC, a una temperatura de 50°C.

En el baño de tintura se tiene:

3.0% Sulfato de cobre; el baño se calentó hasta 50°C., se le añadió el colorante. La fórmula de este fue:

1.55% Anaranjado R.

0.17% Azul Xileno Sol. FF.

0.24% Amarillo Xileno Sol. RPN.

El baño se calentó a 80°C., el grabador de milivoltios a esta temperatura, indicó un valor de 330. Se le puso 1 litro de sulfato de hidroxilamina diluida (1.0 kilo en 20 litros de agua), el medidor de milivoltios marcó 100; la temperatura del baño se elevó en 20 minutos hasta 95°C., el grabador marcó un valor de 80 milivoltios, habiéndose añadido un litro más de sulfato de hidroxilamina. Esta temperatura y lectura de milivoltios, se mantuvo durante todo el tiempo del teñido, que fue de una hora. Unas cinco adiciones más fueron necesarias para mantener el mismo valor del grabador.

El "Orlón" fue lavado durante 10 minutos con 1.0% de Sandopan DTC, esto es sobre el peso del material.

Una buena coloración se obtuvo con este método, además se ahorró un 40% de sulfato de hidroxilamina.

Las medidas de potenciales de reducción, se usaron también en aparatos con presión resultando mejor la teñida y una disminución en el agente reductor.

La prueba se hizo de la manera siguiente:

Para 20 kilos de fibra en forma de hilaza; se pusieron en las máquinas 190 litros de agua, dando una relación en el baño de 1:85. La temperatura se puso a 50 C., 2% de sulfato de cobre, 0.125% de Amarillo Níleno Sol. RPN, 0.5% de nitrato de sodio en el baño de teñido; el pH del baño fue ajustado con ácido sulfúrico y con un valor de 2.8. La temperatura se aumentó hasta 94 C., y se le añadió al baño 0.5% de bisulfito de sodio. El grabador dio una lectura de 170 a esta temperatura. Se le presionó a la máquina y la temperatura aumentó a 150 C.

Después de teñir durante 20 minutos se sacó una muestra, y se obtuvo una lectura de 160 milivoltios. El teñido se continuó durante 35 minutos a esta temperatura, para ver si la fibra tomaba alguna coloración, aunque el potencial de reducción fuera muy alto, se abrió la máquina y se vió, que sólo una pequeña cantidad de colorante se había fijado en la fibra; con esto quedó demostrado, que el potencial de reducción esta ligado con la cantidad de color fijado.

Se hizo una segunda prueba con los mismos por cientos, pero en lugar de poner bisulfito de sodio, se le puso una cantidad diluida de bisulfato de sodio, hasta llegar el grabador a 70 milivoltios; a la máquina se le dio presión y el resultado del teñido fue satisfactorio.

B).—Experimentos según el método Sandocril.

1) 10 gramos por litro de cobre para tonos claros y 20 tonos oscuros.

2) pH = 2 (con sulfúrico).

3) una parte de sulfato de cobre por una parte de color.

4) añadir el "Orlón".

5) calentar en 20 minutos a 80—85° C.

6) A 85° C., agregar la solución que contiene el colorante y calentar lentamente a 90° C. (entre los dos valores de las temperaturas debe de haber una diferencia de una hora).

7) teñir durante 35 minutos a 95° C., para agotar todo el baño de teñido. En el caso de que no suceda esto se sube la temperatura hasta 100° C.

Observaciones:

1.—Al teñir el Rojo Sandocril 5BLCI al 1.0% se nota que al añadir el color, este poco a poco, va subiendo en la fibra; después de 30 minutos de teñido, se ve que el color del baño de teñido, empieza a tomar un tono anaranjado, esto indica que el colorante ya empieza a fijarse sobre los grupos nitrilos de la fibra, habiendo contenido está ya el cobre en forma de complejo. Se dejó otra media hora ya a 95° C., y el baño agotó completamente.

El resultado de la prueba salió muy bien y uniforme.

2.—Teñendo el Rojo Sandocril 5BLCI al 5.%, el baño empezó a agotar cuando se tenía la temperatura de 83° C., después de media hora de teñido se subió la temperatura a 94° C., a este

valor empezó a hervir el baño y el color agotó cuando se alcanzó un cuarto de hora de trabajar.

3.—En esta prueba, se hizo la variación de poner ácido sulfúrico después de media hora de estar tiñendo, y la temperatura era de 85° C.

Empezó a agotar el baño después de tener 20 minutos 95° C., al llegar a la temperatura de 97° C., el baño agota por completo.

La teñida salió manchada, esto demuestra que el pH del baño, influye en el tono y en que la teñida resulte homogénea.

C).—Pruebas realizadas siguiendo el método para los colorantes Dispersos. (Artisil).

El color se empasta con Sandopan FL (5%) se eleva la temperatura a 70° C., y es cuando se le pone al baño de teñido, el colorante.

1.—El baño de teñido en la primera prueba contenía:

1.0 gramo por litro de Sandopan FL.

2.0 gramos por litro de Dilatin DB.

1.0% Amarillo Directo Artisil 2GN.

Se dejó trabajar hora y media a 94° C., y no agotó el baño. Esto puede deberse, a que: el Dilatin que se puso, era insuficiente para hinchar la fibra; por falta de temperatura; o a la falta de pH apropiado.

2.—Estudio sobre el Escarlata Directo Artisil GFP, (1.0%).

a).—1.0 gramos por litro de Sandopan FL.

10.0 gramos por litro de Dilatin DB.

El pH del baño de 2.0 con ácido clorhídrico después de haber trabajado antes en pH neutro durante de 10 minutos. El ácido clorhídrico, destruyó parte del colorante y sobre la pieza quedaron tonos rosa fuerte y anaranjado.

b).—1.0 gramos por litro de Sandopan FL.

5.0 gramos por litro de Clorhidrato de Anilina.

La teñida salió tenue por lo que indicó que este agente no servía para esta clase de fibras. El tono salió muy tenue y no uniforme.

c).—1.0 gramos por litro de Sandopan FL.

5.0 gramos por litro de Anilina.

Se hizo la prueba con un pH de 2.0 con ácido clorhídrico. El tono fue más homogéneo que en las otras pruebas pero salió muy tenue la teñida.

d).—Se hizo otra prueba igual que la del inciso c). La diferencia es que el pH era de 1.5 y fue hecho con ácido sulfúrico. La teñida todavía salió más tenue.

e).—Se hizo otra prueba pero el pH del baño era neutro, la pieza salió más oscura y uniforme.

d).—La mejor teñida que salió fue cuando el pH del baño de teñido era de 8.5, para esto se usó amoníaco industrial. El baño empezó a agotar a los 15 minutos, y la temperatura de todo el tiempo del teñido, fué de 92°C.

La teñida salió perfectamente bien y homogénea.

CONCLUSIONES

1.—A alta temperatura es mejor la tintura, aumentan las solideces y sus propiedades en general.

2.—Si la cantidad de reductor es adecuada, el procedimiento de los iones cuprosos da resultados satisfactorios.

3.—El reductor más adecuado para este procedimiento, es el sulfato de hidroxilamina.

4.—El método del Redox-Potencial, nos da la cantidad exacta de reductor, que debe contener el baño de tintura.

5.—En el método Redox-Potencial, el potencial de reducción esta ligado con la cantidad de color fijado.

6.—El método Sandocril (Sandoz), puede aplicarse a la industria aunque presente el inconveniente de usar cobre metálico.

7.—En el método Sandocril el pH del baño, influye de una manera notable en el tono, y en la homogeneidad del teñido.

8.—El método de teñido con colorantes Dispersos (Artisil), dió resultados satisfactorios, usando pH neutro y regulando las cantidades de agentes dispersantes e hinchadores.

9.—El agente hinchador que dió mejor resultado fué la anilina.

10.—El método de teñido con colorantes básicos, usando el procedimiento mencionado, no da resultados positivos por sus bajas solideces.

BIBLIOGRAFIA

- 1).—Von Bergen and Clutz, *Textile Research*, 20, 580 (1950).
- 2).—Silk and Rayon, 23, 662 (1949).
- 3).—Blaker, R.H. and Lauchus, J.F. "The Copper Method for Dyeing Orlón Acrylic Fiber". *Am. Dyestuff Repr.* 41 (1952).
- 4).—R.I. Thomas and P. L. Meunier, *American Dyestuff Reporter*, 58, P295 (Dic. 12, 1949).
- 5).—Fiel, T.A. Jr and Fremon, G.H. *Textile Research J* 21 531 (1951).
- 6).—Hees, W., *Melliand Textile*, 32, 215 (1951).
- 7).—Meunier, P. L. "Dyeing of New Synthetic Fibers". *Am. Dyestuff Repr.* 40, (1951).
- 8).—Ott, Emil, "Cellulose and Cellulose Derivates", p. 412, New York, Interscience Publishers, Inc., (1943).
- 9).—Reumuth, H., "Textile Microscopy in Germany", *Textile Ser., Rept.* 13 (1947).
- 10).—*Textile World*, 3, 101 (1953).
- 11).—Thomas, R. J. and Meunier, P. L., "The Dyeing of Orlón Acrylic Fiber and its use in Colored Textile". *Am. Dyestuff Repr.* 38 925 (1949).
- 12).—T.I.I.C., (anónimo) "German Synthetic Fiber Developments", New York, Textile Research Institute, 944 (1946).
- 13).—*Textile World*, 9, 109 (1953).
- 14).—Path, H., *Melliand Textil Fiber*, 20, 97 (1937).
- 15).—Collins, G. E., J. *Textile Inst.* 30 46, (1939).
- 16).—*Ibid.*, 21, 66 (1951).

impreso por:
editorial periodística e impresora de méxico, s. a.
san antonio abad 144 en méxico d. f.