FACULTAD DE QUIMICA

FIBRAS CELULOSICAS MODIFICADAS

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

ROBERTO DANIEL BENITEZ PASTRANA

34

Ciudad Universitaria, D. F. 1976

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

CLASE Tesis
NO. 1946
FECHA
PROC. Mit 54

QUIMICA

JURADO ASIGNADO
ORIGINALMENTE -
SEGUN EL TEMA. -

PRESIDENTE.	PROF. JULIO TERAN ZAVALETA.
VOCAL .	PROF. HECTOR SOBOL ZASLAV.
SECRETARIO .	PROF. GUILLERMO JAMES MOLINA.
1er. SUPLENTE .	PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN.
2do. SUPLENTE.	ALFREDO R. BARRON RUIZ.

SITIO DONDE SE
ELABORO EL TEMA : BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTE : ROBERTO DANIEL BENITEZ PASTRANA.
ASESOR DEL TEMA : PROF. GUILLERMO JAMES MOLINA.

AÑO DE 1976.

A MIS PADRES :

Lic. Roberto Benítez Bringas
y
Soledad Pastrana de Benítez

Con gratitud y cariño, que unidos, con férrea voluntad, trabajo infatigable, así como sorteando grandes obstáculos han sabido - guiarme, sabia y serenamente.

A MIS HERMANOS :

José Luis, Ana Elizabeth y Alma Rosa

Con el gran cariño que les tengo y por el esfuerzo que realizan por alcanzar su meta la cual deseo - se vea coronada con el éxito.

A MIS ABUELOS AUSENTES:

Daniel Benítez Villalpando

y Ramona González de P.

Presentes en el Recuerdo.

A MIS ABUELOS PRESENTES:

Bernardo Pastrana Romero y

Ma. de Jesús Bringas de b.

Ejemplos de bondad.

A MIS TIOS :

Por su estímulo y apoyo moral
y con especial reconocimiento
a la Dra. Ramona Pastrana G.

A MIS PRIMOS :

Con sincero afecto.

PARA MI NOVIA :

Guadalupe. con respetuoso
cariño.

PARA MIS MAESTROS :

A todos los que fueron mis maestros - desde el inicio de mis estudios hasta la culminación de mi carrera.

PARA MIS AMIGOS :

Que con su apoyo fueron - un insentivo para mi superación.

INTRODUCCION

A finales del pasado siglo XIX y hasta la actualidad se ha analizado la importancia de los materiales celulósicos. Así como en todos los aspectos de la vida en los que respecta a sus usos y aplicaciones. Estas aplicaciones son tan importantes y tan variadas constituyen el principal objetivo de esta monografía. En ella trataré de estudiar la mayoría de los compuestos de celulosa a grosso modo, pues debe tomarsen en consideración que para profundizar en el análisis de cada uno de sus compuestos, requeriría un estudio más serio y específico, de ahí que para las finalidades de este trabajo solo me concretaré a enumerar sus principales y más importantes características, usos, propiedades, forma de obtención, etc, etc., pues a pesar de que en la actualidad hay una gran utilización de fibras sintéticas, el uso de la celulosa en algunos compuestos se ha incrementado en los últimos años y a llegado incluso a competir con fibras de tipo sintético, superandolas en no pocas ocasiones, ya que además su aplicación es muy amplia, esperándose que a futuro su utilización y aplicación se haga en un campo tan específico como el de los tejidos denominados " NO HILADOS".

La Celulosa representa un factor de muy fácil obtención, de fuentes tales como la madera y el algodón, materias primas abundantes y fáciles de conseguir; no sucediendo así con las fibras sintéticas, las cuales en la actualidad tienen en in- - conveniente de la racionalización que existe del petróleo por razones de orden mun-- dial, que influirá determimantemente en el incremento del precio de la materia prima y que reperecutirá en los costos de producción y de venta; lo cual no sucede con la ce lulosa, cuyos medios de producción, materia prima y precio son más estables, tenien- do además la ventaja de que la maquinaria empleada es más simple y barata en su cos to y los métodos de obtención a base de solventes que se utilizan para su producción - mantienen un costo estable y un precio reducido.

Es debido a lo anterior que se sigue utilizando la celulosa y que el - futuro de su utilización es altamente favorable, siendo marcada y firme su expansión - a una infinidad de productos nuevos y subproductos, cuyo incremento hace considerar un notable aumento en su producción.

T A B L A : (1)

VALORES DE PESOS MOLECULARES PARA CELULOSA Y DERIVADOS DE CELULOSA

MATERIAL PROBADO	PESO MOLECULAR	GRADO APROXIMADO DE POLIMERIZACION
Celulosa Nativa.	600,000 - 1 500 000	3 500 - 10 000
Algodón Químico.	80 000 - 500 000	500 - 30 000
Pulpa de Madera.	80 000 - 390 000	500 - 2 100
Celulosas Regenradas para Cuerdas de Llanta.	65 000 - 89 000	400 - 550
(REGULAR A SUPER 3)		
Fibras Principales y Filamentos de Rayón.	57 000 - 73 000	350 - 450
Celofán.	45 000 - 57 000	280 - 350
Nitrocelulosas Comerciales.	16 200 - 875 000	100 - 3 500
Acetatos de Celulosas Comerciales.	28 000 - 58 000	175 - 360.

T A B L A: (2)

DENSIDAD EN EL ALGODON NATIVO

MEDIO DE DESPLAZAMIENTO	DENSIDAD
Heptano.	1.540
Tetracloruro de Carbono.	1.545 - 1.547
Telueno.	1.548 - 1.550
Helio	1.558 - 1.567
Agua.	1.6038 - 1.6095.

T A B L A: (3)

DENSIDAD DE OTRAS FIBRAS DE CELULOSA

FIBRAS	TETRACLORURO DE CARBON EN DENSIDAD
Ramina .	1.553
Ramina Mercerizada .	1.526 - 1.547
Sulfito de Pulpa de Madera.	1.537
Fibras de Celulosa Regenerada.	1.518 - 1.525

T A B L A: (4)

PRODUCCION DE CELULOSA QUIMICA EN ESTADOS UNIDOS:

PULPA DE MADERA, TONS [1].

AÑO	PRODUCCION[1]	CONSUMO APARENTE[2]	PRODUCCION DE ALGODON QUIMICO TONS.[3]
1937	278000	196000	81000
1940	288000	238000	221000
1943	370000	476000	281000
1946	296000	485000	140000
1949	371000	522000	216000
1952	706000	867000	158000
1955	981000	989000	233000
1956	941000	930000	253000
1957	1021000	950000	154000
1958	930000	884000	125000
1959	1085000	1007000	176000
1960	1140000	957000	157000
1961	1120000	1074000	149000
1962	1201000	1074000	144000
1963	1300000	1087000	139000.

1.- " " Disuelta y Alfa Especial " " Grados de Blanqueos de Pulpa Kraft y Sulfito.

2.- " " Consumo Aparente " " Es obtenido por resta de exportaciones de la suma de - Producción e Importación.

3.- Producción Estimada del Consumo de los linteres enbalados del segundo corte, - por refinadores.

T A B L A: (5)

PRODUCCION DE CELULOSA QUIMICA DE MADERA EN LAS REGIONES DE MAYOR PRODUCCION EN EL MUNDO. MILES DE TONELADAS AÑO.

AÑO	U.S.A.	CANADA	ESCANDINAVIA.	EUR.CENT.	JAPON.
1957	1 021	341	782	390	444
1958	930	307	705	359	317
1959	1 085	364	686	389	376
1960	1 140	323	803	423	417
1961	1 201	365	826	404	442
1962	1 272	334	813	430	427

NOTA: Los Países de la Europa Central Comprende a Italia, Austria y Alemania Occidental.

T A B L A: (6)

CONSUMO DE CELULOSA POR LA INDUSTRIA DEL RAYON EN U.S.A.

PULPA DE MADERA DISUELTA		PULPA DE LINTERES DE ALGODON		TOTAL DE TONS. DE CELULOSA	
AÑO	TONS.	% DE CELULOSA TOTAL	TONS.	% DE CELULOSA TOTAL	
1930	45,000	62	27,000	38	72,000
1933	65,000	57	50,000	43	115,000
1936	104,000	69	47,000	31	151,000
1939	145,000	75	49,500	25	194,500
1942	280,500	88	39,500	12	320,000
1945	297,000	74	103,000	26	400,000
1948	435,000	91	104,500	19	539,500
1951	515,500	84	100,800	16	616,300
1954	477,300	89	60,500	11	537,800
1955	546,900	86	87,600	14	634,500
1956	487,000	84	90,000	16	577,000
1957	518,000	92	48,000	8	566,000
1958	486,000	95.7	22,000	4.3	508,000
1959	557,000	96.2	22,000	3.8	579,000
1960	481,000	95.6	22,000	4.4	503,000
1961	517,000	96.1	21,000	3.9	538,000
1962	608,000	97.4	16,000	2.6	624,000
1963	656,000	99.5	3,000	0.5	659,000

T A B L A: (7)

PRECIO PROMEDIO ANUALES APROXIMADOS DE GRADOS DE RAYON, DE ALGODON QUIMICO Y PULPA DISUELTA DE MADERA EN LOS ES-- TADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA.

		PULPA DE MADERA DISUELTA[B]		
PULPA DE LINTE-RES DE ALGODON	PARA RAYON VIS-COSA ESTANDAR.	PARA RAYON VIS COSA DE ALTA CA LIDAD.	PARA ACETA-TO Y RAYON CUPRA AMON NIO.	
AÑO				
1930	165	85		
1933	100	70		
1936	162	71		100
1939	113	75		100
1942	163	85		100
1945	174	95	100	110
1948	225	160	170	184
1951	479	185	195	225
1954	210	185	195	220
1955	197	185	195	220
1956	211	188	200	220
1957	267	188	200	220
1958	229	185	195	215
1959	206	185	195	215
1960	238	170	183	210
1961	248	170	185	205
1962	260	170	185	200
1963	235	170	188	200

A.- Precio del Algodón Directo en 1954, Basado en 7 % de humedad, después de - eso un 10 % de Humedad.

B.- Precios de Pulpa basados en un 10 % de Humedad, con carga permitida desde - 1947.

T A B L A 8

ANALISIS TIPICOS DE CELULOSA QUIMICA DE MADERA Y LINTERES DE ALGODON.

U S O S :

	Papel	Celofán	Nitración	Relleno Plástico	Textil de Fibras Rayón	de Rayón	Acetato	Cuerdas p/llanta	Acetato	Viscosa
ABTENCION	Abeto Occidentel	Abeto Occidental	Abeto Occidental	Abeto Occidental	Pino Sureño	Maderas duras sureñas.	Abeto Occidental	Pino Sureño	Interes de algodón	Linteres de algodón
PROCESO	Sulfito	Sulfito	Sulfito	Sulfito	Sulfito	Prehidralizador KRAFT	Sulfito	Prehidrali-zador KRAFT		
ANALISIS %	85.9	89.4	91.4	92.0	92.6	93.0	95.5	98.2	99.2	97.8
Rio (α)										
Sio-S18 (β)	1.7	5.9	2.0	3.2	2.5	3.5	1.5	0.7	0.5	1.2
S18 (γ)	12.4	4.7	6.1	4.8	4.9	3.5	3.0	1.1	0.3	1.0
10% KOH	13.3	7.5	8.5	12.1	13.0	7.9	4.9	3.0	2.0	4.3
Xilano	2.0	1.1	1.5	1.1	1.9	2.4	1.2	0.6	0.2	0.6
Manosa	8.8	1.5	2.8	1.6	2.1	0.4	1.1	0.7	0	0.2
Eter	0.25	0.15	0.17	0.04	0.04	0.07	0.11	0.01	0.01	0.01
Ceniza	0.07	0.10	0.09	0.05	0.11	0.08	0.06	0.08	0.04	0.04
Fe	0.0004	0.0002	0.0003	0.0002	0.0005	0.0004	.0003	.0005	.0005	.0008
SiO_2	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.005	.002	.003	.007	.017
C U.	0.0004	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	.0003	.0003	.0001	.0002
Mn.	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.00002	.00001	.00001	.00001	.00001
BRILLANTES %	92.4	93.9	92.5	95.8	95.4	92.0	93.4	85.9	89.4	89.3
Viscosidad dl/gr.	8.4	4.4	7.5	7.1	6.9	4.6	8.9	6.1	11.5	5.3

T A B L A : (9)

EFECTOS DEL " DS " DE ETILCELULOSA
EN LA SOLUBILIDAD DEL PRODUCTO.

RANGO DE SUBSTITUCION	SOLUBILIDAD
CERCA DEL 0.5	Alcali (9 - 8 % Naoh).
1.0 - (0.8 - 1.3)	Dispersable en Agua.
1.4 - 1.8	Incrementa Inchamientos en Mezclas - solventes (Organicos) Polares ➧ No - Polares.
1.2 - 2.2	Incrementa la Solubilidad en Mezclas - Polares no Polares Tipo.
2.2 - 2.4	Incrementa la Solubilidad en Alcohol y en Solventes menos Polares.
2.4 - 2.5	Solubilidad máxima en solventes no polares.
2.5 - 3.0	Rapida destilación solubre en Alcohol, Soluble solo en solventes no polares.

T A B L A: (10)

CALCULO DEL Dp. DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA (η) POR $[\eta] = K (Dp)^a$

COMPUESTO	DS. APROX.	SOLVENTE	K	a	REFERENCIA
Celulosa	0.0	Cupramonio	0.0319	0.657	15
Trinitrato de Celulosa.	3.0	Acetona	0.0192	0.933	15
Trinitrato de Celulosa.	3.0	N-Butil Acetato.	0.0191	0.969	15
Nitrato de Celulosa	2.3	Acetona	0.059	1.0	7a
Triacetato de Celulosa.	3.0	CH_2CL_2ETOH (4:1)	0.0156	0.834	15
Acetato de Celulosa	2.5	Acetona	0.0244	0.760	15
Etilcelulosa	2.5	Etilacetato	0.0159	0.87	16
Etilcelulosa	2.5	Benceno	0.0237	0.81	16
Carboximetilcelulosa de Sodio	0.8	Nacl Acuoso 0.1 %	0.0120	0.91	17
Hidroxietilcelulosa	1.5	Agua	0.0046	0.20	18
Etilhidroxieetil Celusa	0.7 0.9*	Agua	0.00274	0.80	19
Metil Celulosa	2.0	Agua	0.0082	1.09	

* 0.7 Para Hidroxietil

0.9 Para Etil.

T A B L A: (11)

PROPIEDADES DE LA PELICULA DE
NITRATO DE CELULOSA

PROPIEDADES GENERALES

Gravedad Específica de la película.	1.58 - 1.65
Indice De Refracción (Principal).	1.51
Transmisión de Luz	Substancialmente Completa a 3130 A
Valor Volumétrico en Solución IN^3/LB	16.26

PROPIEDADES DE LA PELICULA

23°C; 50 % HUM. REL.

Resistencia a la Tensión - - LB/in^2	9,000 - 16,000
Elongación %	12 - 14
Flexibilidad	30 - 500
Dureza	90
Punto de Suavizado (°C)	55 - 220
Absorción de Humedad 21° C, 80 % rh.	1.0

PROPIEDADES ELECTRICAS

CARGA NEGATIVA

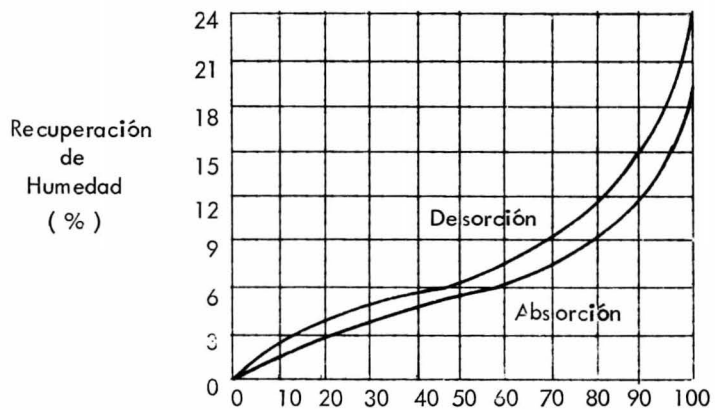
CICLOS A 25 - 30 °C	CONSTANTE DIELECTRICA	FACTOR DE PODER
60	7 - 7.5	3 - 5
1000	7	3 - 6
1000000	6	

T A B L A: (12)

TIPOS DE NITRATO DE CELULOSA
COMERCIALMENTE DISPONIBLES

NITROGENO %	D S (APROX.)	SOLVENTES	DILUYENTES
10.9 - 11.2	1.90 - 2.0	Etanol, Tolveno, Etano.	
11.3 - 11.7	2.1 - 2.2	Eter - Etanol Metanol, Esters.	Etanol, N-Butano
11.8 - 12.2	2.2 - 2.3	Cetonas Esters Eter - Etanol.	Hidrocarburos - del Petróleo
12.5 - 13.5	2.4 - 2.6	Acetona Esters	

FIG. 1



ISOTERMAS DE ABSORCION Y DESORCION

DE ALGODON HERVIDO A 20°C

FIG. 2

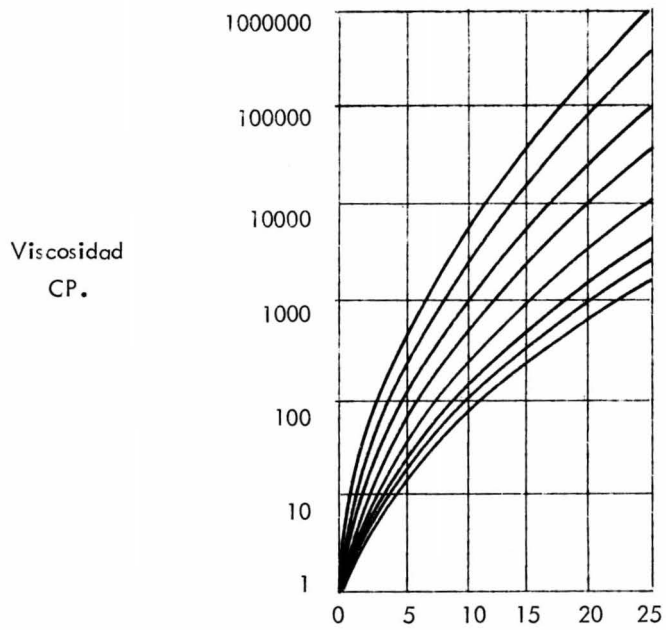

Viscosidad
CP.
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
0
5
10
15
20
25
CONCENTRACION DE ETIL
CELULOSA, % EN PESO

FIG. 3

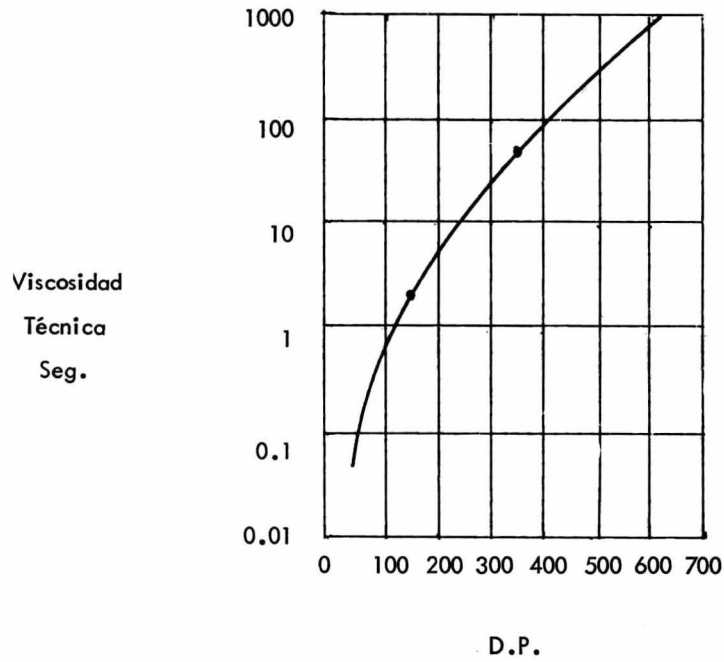
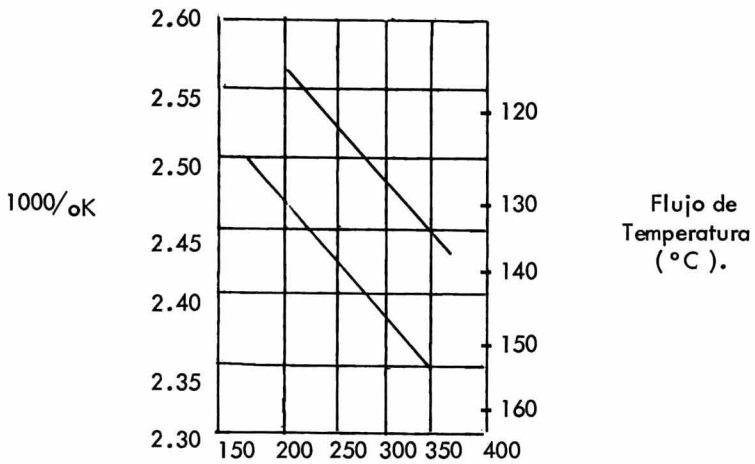
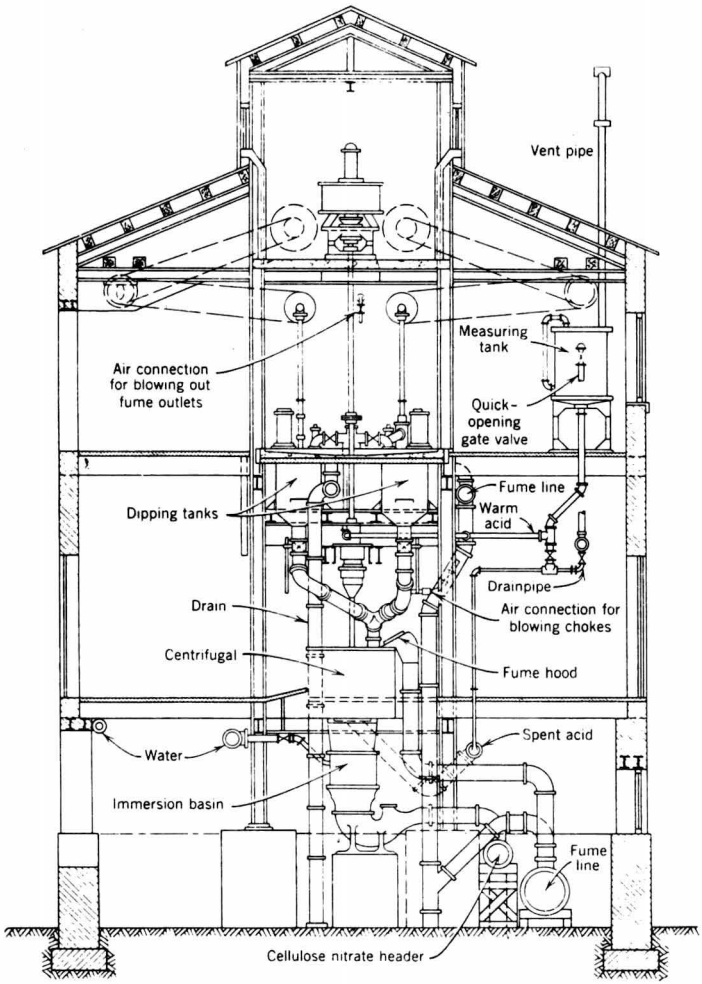

1000
100
10
1
0.1
0.01
Viscosidad
Técnica
Seg.
0
100
200
300
400
500
600
700
D.P.

FIG. 4



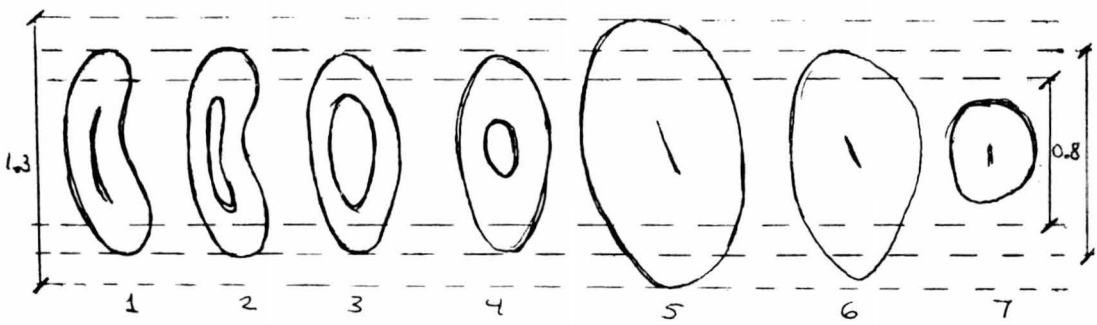
GRADO APROXIMADO
DE POLIMERIZACION

FIG. 5



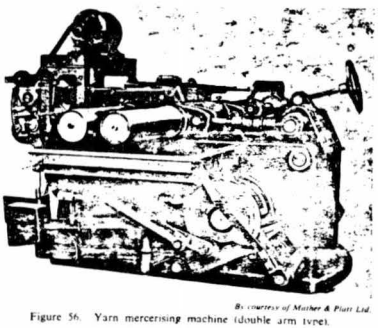
EDIFICIO Y EQUIPO PARA EL PROCESO DE INMERSION MECANICA PARA LA NITRACION DE CELULOSA

FIG. 6



Siete estados sucesivos de cambio en la forma seccional de fibras de algodón como ocurre durante la mercerización; del estado 1 al 5, nos muestra el cambio de torcido de la fibra del tipo de rizo a uno- el cual es uniformemente cilíndrica y es el más hinchado en la figura - 5; los estados 6 y 7 muestran algunas contracciones pero sin pérdida de la forma cilíndrica cuando la fibra es lavada con agua (6) y entonces secada (7).

FIG. 7



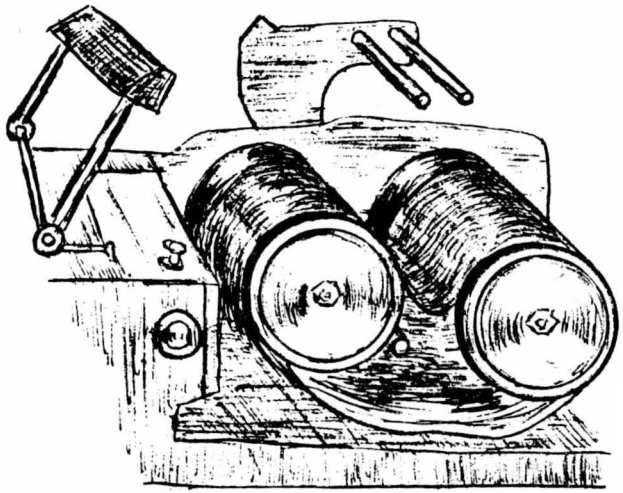
By courtesy of Mather & Platt Ltd.

Figure 56. Yarn mercerising machine (double arm type).

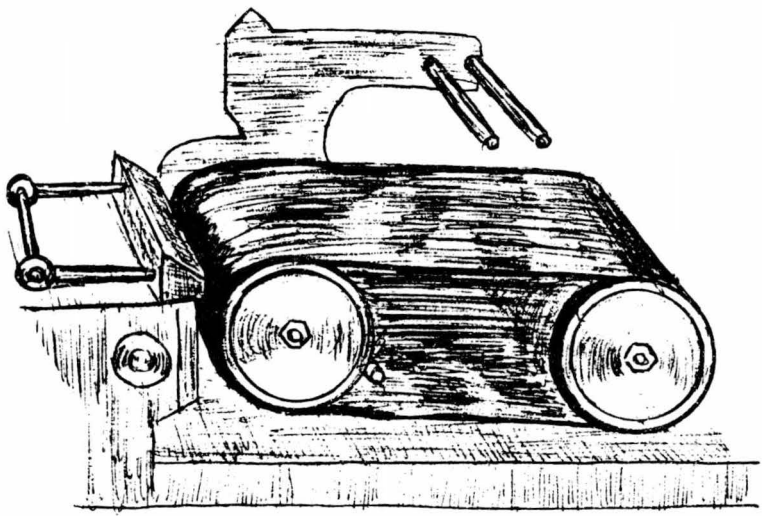
MAQUINA MERCERIZADORA DE HILAZA

(DEL TIPO DE BRAZO DOBLE).

FIG. 8



VISTA DE LA HILAZA EN LOS RODILLOS EN UN ESTADO FLOJO.



LA MADERA ES SOSTENIDA POR LOS RODILLOS LOS CUALES SE SEPARAN PARA ESTIRAR LA MADEJA DE HILAZA

CAPITULO PRIMERO

C A P I T U L O I

CELULOSA: (1), (2). (3). (6).

La Celulosa es un polímero carbohidrato compuesto de unidades de - anhidroglucosa y tiene como fórmula empírica C_6H_{105} es el principal elemento estructural y el mayor constituyente de las células de las paredes de los grandes vegetales y de otras plantas; siendo el más abundante y versatil de todos los compuestos orgánicos de origen natural y en la actualidad juega un importante papel en la vida moderna -- pues actua como componente en muchos de los productos que se requieren diariamente, además de que es relativamente barata en comparación y a diferencia de algunos- materiales crudos es reaprovisionable.

El primero en el tiempo que hizo referencia a la Celulosa los fué ANSELME PAYEN (1795 - 1871) quien se ocupó en separar de la madera sus diversos -- componentes y en esa forma encontró un material blanco fibroso que denominó celulosa, logrando aislarla en una forma relativamente pura lo que consiguió después de varias experiencias por los años de 1837 - 1842.

La investigación sobre las células de las plantas le llevaron a la conclusión de que la celulosa es un constituyente fundamental, de estructura uniforme, - que conforma las paredes de los grandes vegetales y a diferencia de otros investigadores que incorrectamente creían que algunos otros constituyentes celulares de la pared- de los vegetales como era la lignina, hemicelulosam pectina, etc, etc. etc., eran - parte integrantes de la celulosa, sin ponerse a considerar que tanto la lignina como - la hemicelulosa se encuentran asociadas cercanamente con la celulosa en diversas cantidades y porcentajes, dependiendo el mismo de la especie de la planta o vegetal que en una forma o en otra influyen para hacer la obtención y purificación de la misma -- con mayor o menor grado de dificultad.

La existencia de enlaces químicos entre celulosa y otros constituyentes celulares de la pared, no es ampliamente aceptado en la actualidad, aunque la - existencia de tales enlaces entre la hemicelulosa y la lignina es todavía un punto de - controversia. La celulosa purificada es ampliamente usada en la manufactura de derivados y productos de celulosa regenerados y al referirse a ella se le menciona como - celulosa química o pulpa disuelta. Historicamente el algodón, el cual contiene solo cerca de 1 - 2 por ciento de impurezas no celulósicas en el estado nativo, ha sido el estándar para estimar la pureza; de cualquier modo, como las técnicas para la obtención y purificación han sido notablemente mejoradas, es reconocido en la actualidad que la celulosa química puede ser derivada de la madera y de otras fuentes de obtención que equivale por su grado de pureza y características a las que tiene el algodón. El uso de la celulosa en su forma natural fibrosa se aplica a las diversas clases de papel y como un material crudo se utiliza para la manufactura de derivados de celu

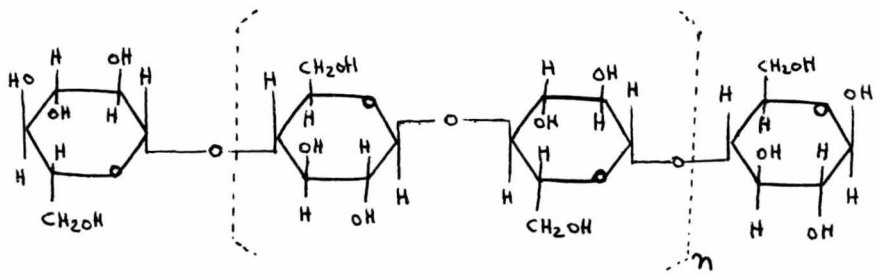
losa, como son los nitratos de celulosa, etil celulosa, acetato de celulosa, metil celulosa, carboximetil celulosa; o bien en productos de celulosa regenerada como son - - cuerdas para llanta, rayón viscosa, rayón cupraamonio, celofán.

ESTRUCTURA QUIMICA (1), (2), (3).

Celulosa es el nombre dado por los Químicos a una larga cadena de- átomos que comprende únicamente carbono, hidrógeno, oxígeno, arreglada de un modo particular, en donde el carbono es el mayor constituyente, pudiendo afirmarse que los celulósicos son armados de los mismos elementos como el carbón y el agua, porque mar carbón en oxígeno, el dióxido de carbono es formado, ésto, combinado con agua durante la fotosíntesis en el vegetal y cuando se realiza el crecimiento de las plantas la celulosa se forma, pues es un polímero polidisperso de alto peso molecular compuesto de largas cadenas de unidades de "D-Glucosa" unidos por uniones β - 1,4 - glucocídico; existe tambien la posibilidad de que un pequeño porcentaje de enlaces pueda ser diferente de β - 1,4. La presencia de indicios de cantidades de otros azúcares como D - glucosa eslabonada por otras uniones como β -1,4 no se excluye, aunque si tales azúcares y eslabonamientos ocurren, ellos existen el pequeña cantidad;- ésta estructura de celulosa está basada en los siguientes hechos: El análisis de combustión, nos muestra una composición elemental de $C_6H_{10}O_5$ por hidrólisis obtenemos o rinde un mínimo de 95 % de glucosa; los experimentos de hidr-ólisis parcial indican a la celobiosa y a los más grandes miembros de las series homólogas (elevado A Cellohexaosa) y experimentos de acetolisis guían a octoacetatos de celobiosa. La rotación óptica y la cinética de hidrólisis de ácidos indican que al menos el 99 % de los - enlaces son de configuración BETA.

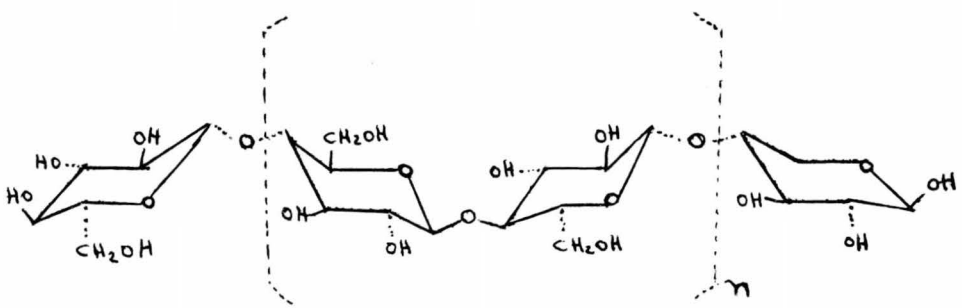
La formación de varios derivados de celulosa prueban que tres grupos Hidróxilo son libres y experimentan substitución análisis adicionales de derivados de - celulosa muestran que dos de los grupos hidróxilo son secundarios y uno es primario. - El grupo terminal no reducible en la izquierda de la fórmula (1) ha sido identificado- por el aislamiento de 2, 3, 4, 6, Tetrametil glucosa de la hidrólisi de la glucosa metilada completamente. El potencial grupo aldehido mostrado a la derecha ha sido detectado por su acción reductora:

(1)



En base al análisis conformacional, una mejor presentación estructural, probablemente, esté contenida en la fórmula (2) con el siguiente desarrollo:

(2)



Las unidades de anhidro glucopiranosa están en forma de silla, la -- cual, en conjunción con la unión β - glucocidíca, hacen que la molécula de celulosa se enforpezcan o entiesen en comparación de las moleculas de amilosa (una fracción del almidón), la cual tiene uniones α - glucocídicas entre las unidades 1, 4 - anhidroglucosa. La naturaleza insoluble, el alto grado de asociación directo del enalzamiento del hidrógeno, el grado o valor de hidrólisis y muchas propiedades físicas- y mecánicas de la celulosa son más entendidas usando su representación estructural.

Cuando muchas moléculas " Monomeras " son calentadas juntas en la presencia de una catalizador, ellas forman una larga cadena de átomos conocida como polímero, la cadena de " Monomeros" es armada a través de eslabones de oxígeno y - cada monomero se ha visto que tiene trés O - H o grupos alcoholes, estos grupos - OH libres, son los causantes en parte de la atracción entre cadenas a través de ejercer -- fuerzas moleculares conocidas como enlaces de hidrógeno y enlaces polares; la celulosa tambien es altamente cristalina y tiene también un amplia variación de niveles -- moleculares con varios grados de uniformidad en la determinación del peso molecular. Los métodos usuales aplicables a los polimeros incluyen la estimación de grupos finales, determinación de viscosidad o presión osmótica, sedimentación por ultracentrifugación y dispersión de la luz, produciendo cada grupo empleado un diferente tipo de peso molecular promedio. Los métodos químicos sufren la desventaja de que los grupos finales representan un pequeño porcentaje de polímero y en todos los métodos es de gran importancia asegurar que el peso molecular no sea alterado en una extensión desconocida por el proceso usado para poner el polímero en solución. Típicos valores de pesos moleculares para variar celulósicos se muestran en la Tabla I que en la mayoría -

de los casos estos han sido calculados de mediciones de viscosidad intrínseca de trinitratos de celulosa en acetato de etilo. Las Propiedades de resistencia de celulosa estan relacionadas en una considerable extensión con su configuración y niveles de peso molecular, como es cierto en la mayoría de los poímeros, un decremento en el peso molecular bajo ciertos niveles resulta una deteriorización en resistencia para cada producto nativo o regenerado; así una prueba de caracterización relativamente fácil para la celulosa y sus derivados se encuentra en la medición de la viscosidad; la uniformidad en la distribución del peso molecular es tambien importante en la obtención de las propiedades físicas óptimas en los grupos celulósicos, algunas indicaciones de grado de uniformidad son obtenidas por determinación de la solubilidad en diez y dieciocho por ciento de hidróxido de sodio (valores S_{10} y S_{18}) bajo condiciones que se verán más adelante. A la misma viscosidad promedio, los más bajos valores de S_{10} y S_{18} indican una distribución más uniforme en peso molecular, determinaciones más precisas pueden ser hechas por fraccionamiento a pasos de derivados, generalmente el trimitrato.

REACCIONES (1), (8), (9), (10),(11), (12).

Las reacciones químicas de la celulosa básicamente están limitadas a unas cuantas, las cuales pueden clasificarse de la siguiente manera:

1.- Oxidación:

A.- Grupos Hidroxil primarios a grupos aldehido o carboxilo.

B.- Grupos Hidroxil secundarios a grupos aldehido (División de enlace C-C), cetonas, carbóxilo.

C.- Grupos Terminales reductores a grupos carboxilo.

2.- Polimerización.

3.- Substitución de Hidróxilo con Radicales Orgánicos o Inorgánicos.

4.- Reemplazo de Hidrógeno Alcoholico.

5.- Hidrolisis.

6.- Reacciones de Reducción de Grupos Terminales.

7.- Reacciones de Adición Tipo Graft, por Medio de Radicales libres generados por varios radicales libres como iniciadores de reacción.

8.- Reacciones de Intercambio.

1.- Oxidación.-

Puede ser llevada a cabo bajo una amplia variedad de condiciones y casi cualquier agente oxidante conocido es activo con la celulosa; las reacciones son generalmente acompañadas por depolimerización, dependiendo del reactivo y de las - condiciones mismas, pues tal ves las reacciones más usadas involucran la oxidación bajo condiciones alcalinas, tal como el envejecimiento de la alcalicelulosa con oxígeno o en blanqueo con hipoclorito. Los reactivos específicos directos incluyen el peryodato de sodio y tetraacetato de plomo, el cual oxida el grupo 2, 3, - glicol a un- grupo dialdehido.

El ácido clorhídrico bajo ciertas condiciones, oxida los grupos aldehido a grupos carbóxido: y oxígeno en la presencia de platino, dióxido de nitrógeno y

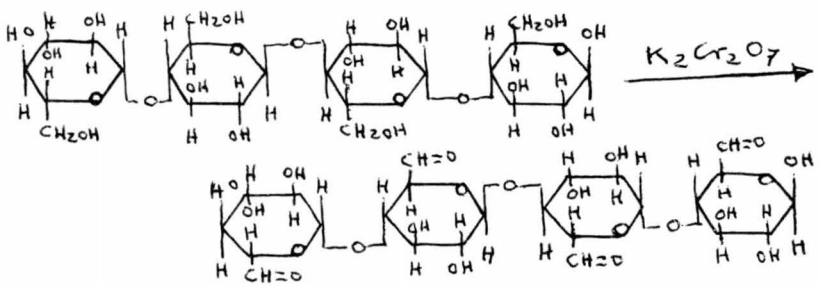
ozono.

El que preferencialmente oxida los grupos hidroxil primarios a carbo_ xilo en el caso del oxígeno y bioxido de nitrogeno y a aldehido en el caso del ozono, con los agentes oxidantes menos específicos, tales como hipoclorito, los grupos reduc tores son formados generalmente bajo condiciones neutras o ácidas; mientras que los - grupos ácidos son formados bajo condiciones alcalinas. La oxidación cambia las pro piedades de la celulosa a un grado muy marcado, la producción en cierto casoses me- nos estable por el ataque de los reactivos alcalinos y la resistencia de la fibras es ge_ neralmente reducida.

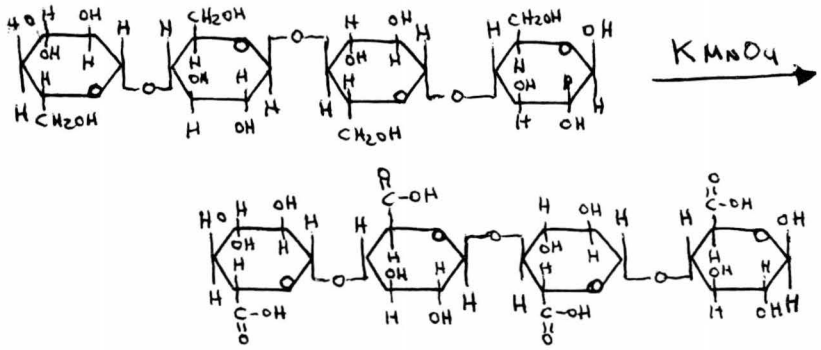
La oxidación de los grupos terminales reductores a grupos carboxilo - a mostrado un incremento de la estabilidad de el plímetro a la degradación alcalina.

Todo lo anteriormente expuesto se puede apreciar en las reacciones - siguientes:

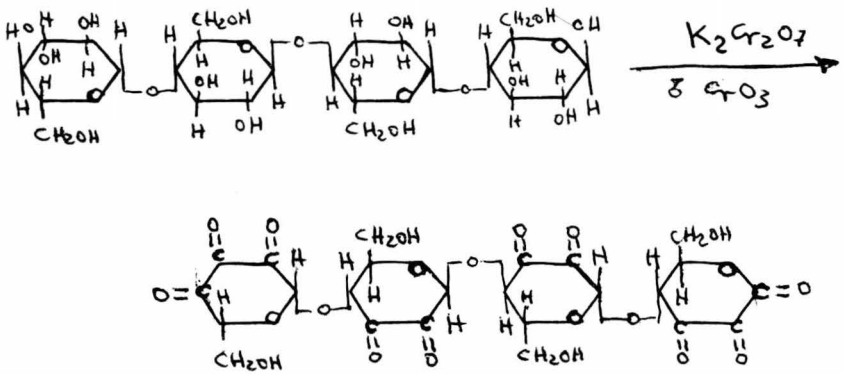
A). - GRUPOS HIDROXIL PRIMARIOS A GRUPOS ALDEHIDOS:



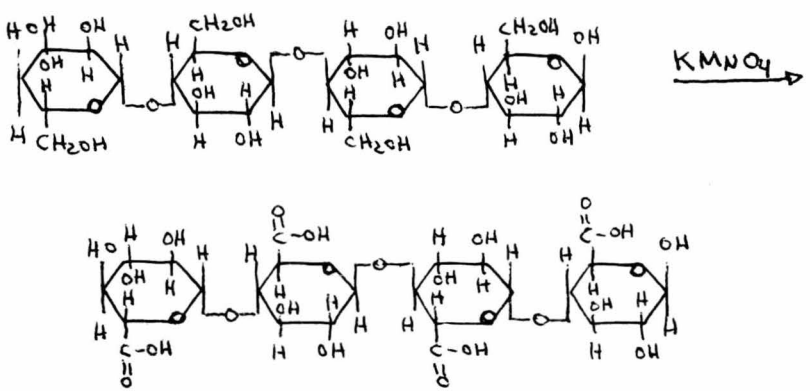
A'.- GRUPOS HIDROXIL PRIMARIO A GRUPOS CARBOXICOS :



B).- GRUPOS HIDROXIL SECUNDARIOS A GRUPOS ALDEHIDOS:



C).- GRUPOS TERMINALES PRODUCTORES A GRUPOS CARBOXILO :



2.- Polimerización:

Es un paso importante en la formación de la mayoría de los derivados químicos y en productos de uso final, independientemente del papel. Una ruptura - controlada de las cadenas de la celuiosa es necesaria para reducir la viscosidad de los derivados solubles, los cuales subsecuentemente serán usados en las operaciones de hilado de fibras, moldeado de películas, proceso de moldeos de plásticos y en rociado - de lacas.

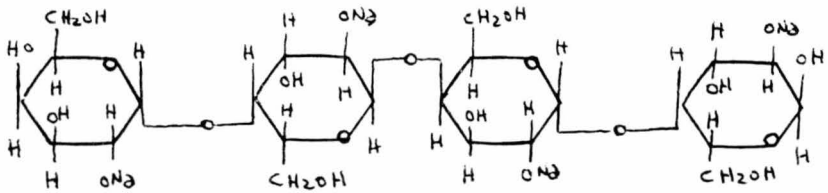
Las técnicas de polimerización incluyen el uso de hidrólisis ácida para acetato o nitrato y oxidación alcalina para viscosa. Otros métodos incluyen exposición a altas energías de irradiación; el uso del ozono, hidrólisis enzimática y alta - temperatura.

Una hidrólisis ácida heterogenea resulta en una reducción rápida en- resistencia a la tensión y viscosidad por causa de un ataque preferencial de las cade— nas de celulosa en las áreas amorfas más accesibles, siguiendo ésta rápida reacción -- inicial, la longuitud de la cadena se acerca a un valor " fuera de Nivel " o " Limitante " que depende del orígen de la muestra; la separación de la celulosa hidrolizada es fácilmente dispersada en agua, dándonos suspensiones coloidales, las cuales, bajo - - ciertas condiciones, forman gales estables.

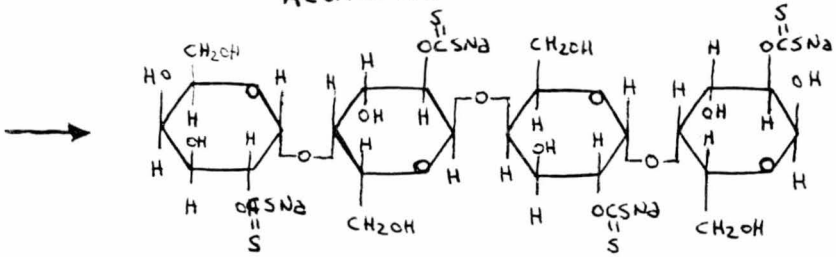
La depolomerización alcalina depende del aumento de alcalí, el cual penetra en el enrejado cristalino de una manera más uniforme a altas concentraciones; como resultado de este tipo más homogeneo de reacción la distribución de los pesos - moleculares logrados en oxidación alcalina es más uniforme que el que se logra en las

reacciones derivadas de depolimerización ácida. Como se estilo practicarla en la – industria de viscosa, la depolomerización alcalina se considera que procede por radicales libres, oxidación alcalina autocatalítica. Algunas ventajas han sido adquiridas de este conocimiento para usarse en metales de transición, como un catalizador en la generación de radicales libres, algunos catalizadores tales como manganesio y cobalto, son ventajosos en un exceso de velocidad ascendiendo estas reacciones y proporcionandoles un cuidadoso control que es ejercido .

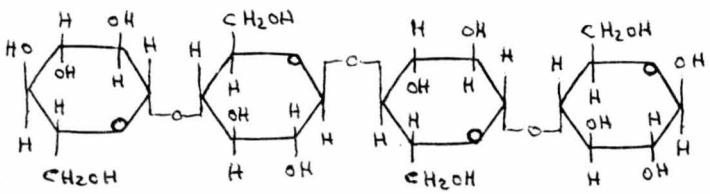
De todas formas la depolimerización, irradiación de alta energía es de reciente interés, en este método las cadenas deberán ser partidas en las regiones – amorfas y cristalinas en un completo modo causal, algunas oxidaciones, tambien como difisiones de unidades de anhidroglucosa ocurren durante la irradiación de alto nivel. La irradiación ultravioleta puede ser considerada como una irradiación de alta energía, de donde de las reacciones básicas se presentan muy similares. Si la viscosidad es reducida, la oxidación ocurre y algunas unidades de anhidroglucosa son convertidas a arabinosa. La celulosa tambien es depolimerizaaa por la acción de ciertas bacterias, hongos y protozoas; la naturaleza de los varios productos intermedios que pueden ser obtenidos; por ejemplo: azúcares, ácidos alifáticos y alcoholes es determinada por el tipo de microorganismos. El dióxido de carbono y el agua son los últimos productos de la descomposición de la celulosa por microorganismos y la capacidad de ciertos animales en insectos para digerir la celulosa se debe a la presencia de microorganismos y enzimas que descomponen la celulosa en su aparato digestivo y lo anteriormente expuesto se aprecia en el desarrollo de las siguientes reacciones:

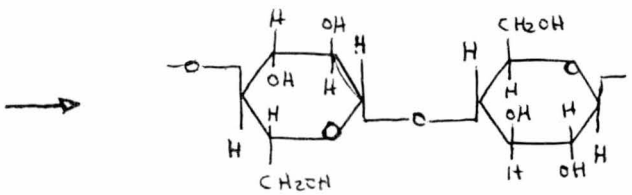


ALCALÍ CELULOSA.



XANTATO de CELULOSA.

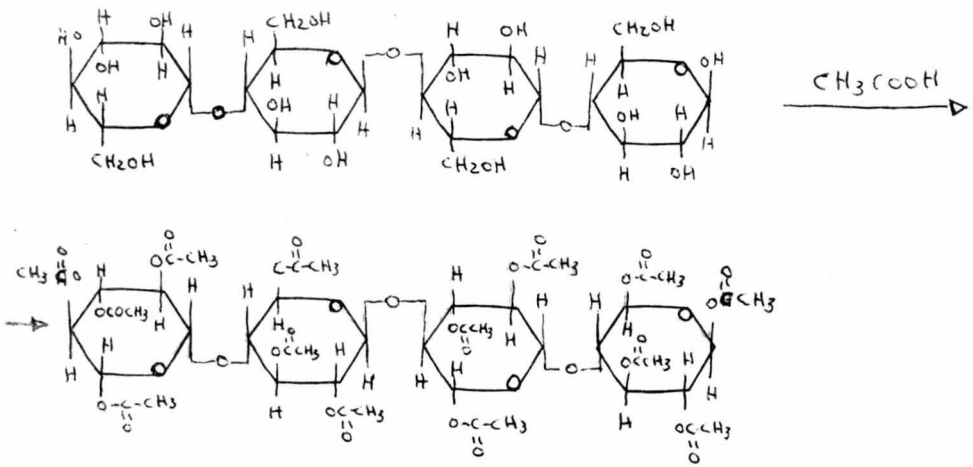




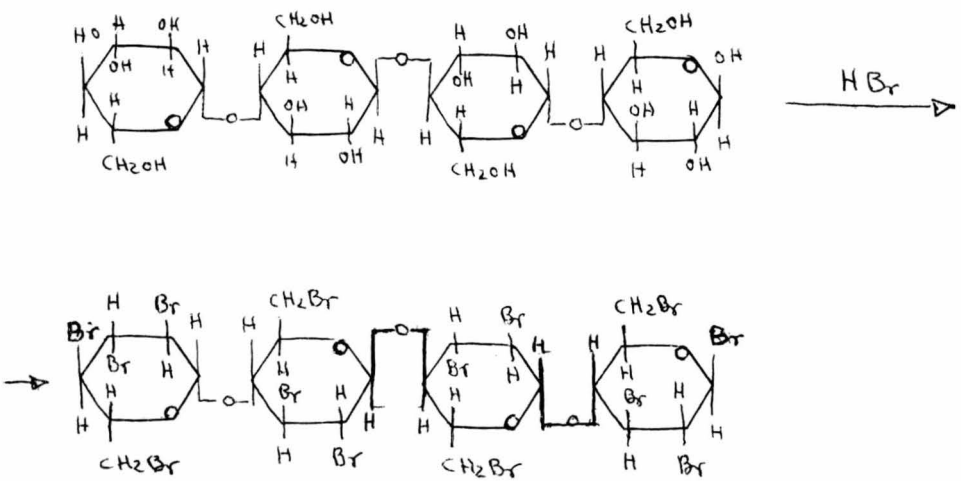
UNIDAD
de
CELOBIOSA.

3.- Substitución de Hidroxilos con Radicales Organico e Inorganicos.-

A).- RADICAL ORGANICO .-



B).- RADICAL INORGANICO .-

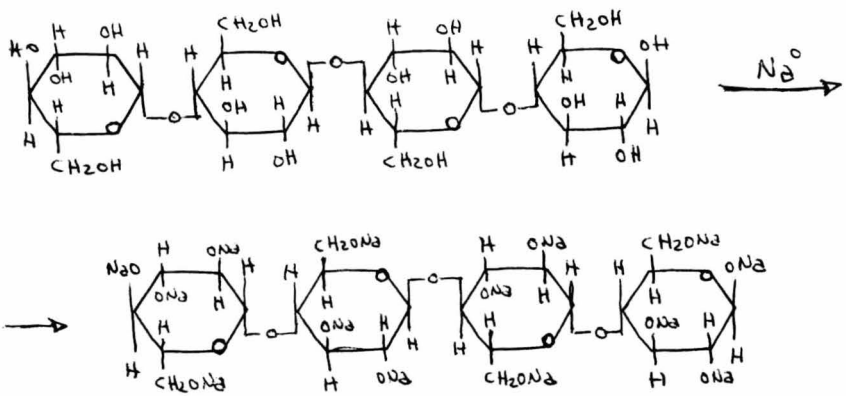


4.- Reemplazo de Hidrogeno Alcoholico

El reemplazo de hidroxil o hidrogenos alcoholicos es típico de las -- reacciones que se llevan a cabo con alcholes alifáticos; condiciones especiales de -- reacción son a menudo usadas, ya que, las reacciones son frecuentemente homogéneas y la naturaleza fibrosa de la celulosa deberá considerarse, ya que esta reacciones se - verán más ampliamente en los derivados de la celulosa. Las reacciones que involu-- cran la reduce de grupos finales, son de gran importancia en la purificación de celulo sa para propósitos químicos. Generalmente hay algunos estados en donde la celulosa es sujeta a soluciones alcalinas a una elevada temperatura resultado esto en un rearre glo de la unidad de anhidroglucosa reducida y en la formación de ácido isosacarinico; esta unidad es entonces removida en una "sujetación" o "afinzamiento" final.

La reacción de eliminación de β -ALCOXIL de acuerdo a un mecanismo propuesto por ISBELL; esta reacción de eliminación es repetida hasta que la reac ción de rearreglo resulta en un ácido metasacarínico, el cual es estable; en promedio - cerca de cuarenta a cincuenta unidades de anhidroglucosa se eliminan antes de que la molécula se estabilice.

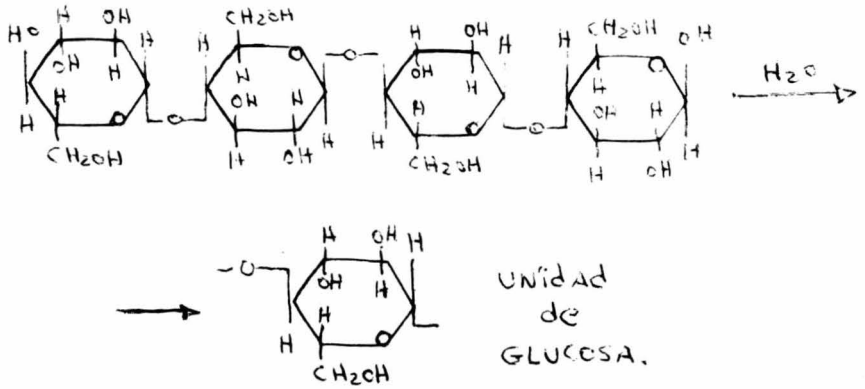
La reacción de reemplazo es como sigue.-



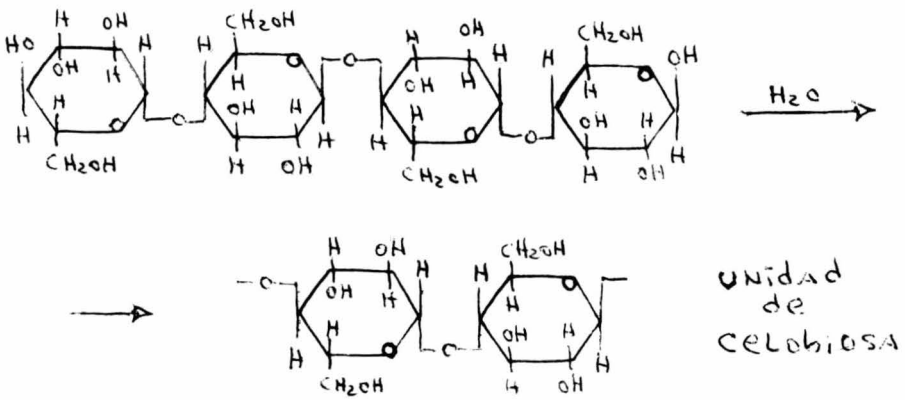
5.- La Hidrolisis.

Esta se desarrolla en la forma siguiente:

A).- COMPLETA .-



B).- INCOMPLETA.-



6.- Reacciones de Reducción de Grupos Terminales.-

La reducción de borohidruro de sodio, glicosidación u oxidación de -

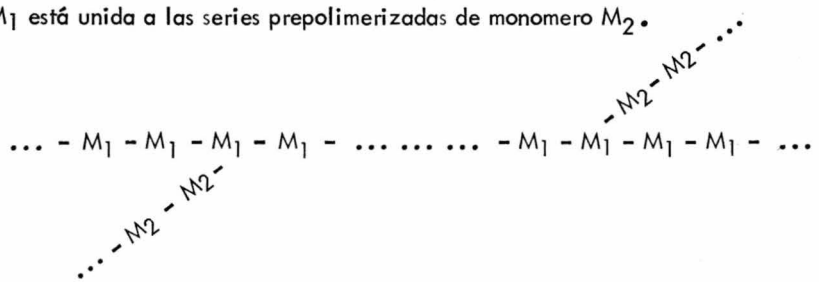
los grupos reductores terminales de la celulosa que proviene de la reacción de rearreglo, contribuirán a la estabilidad alcalina de la molécula; algunas de las hemicelulosas son estabilizadas en forma similar. Los sitios que los radicales libres pueden ser generados en moléculas de celulosa por oxidación del Ion Cérico; la polimerización del monomero de tipo vinil en estos sitios produce productos de celulosa ingertada.

$$R - COOH \xrightarrow{ALLi\ H4} R - CH_2 - OH$$

R = CELULOSA.

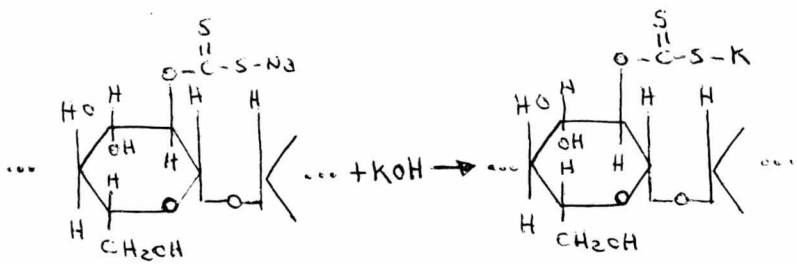
7.- Reacciones de Adición Tipo Graft, por medio de radicales libres, generados por varios radicales libres como inciadores de la reacción.

En adición al Ion Cérico, una amplia variedad de radicales libres -- iniciadores, ha sido reportada para usarse en la elaboración o hechura de nuevas clases de injertos derivados, tales inciadores incluyen los metales de transición, irradiaciones de alta energía y ciertos colores y tintes de moléculas (en presencia de luz ultravioleta) y esto se realiza juntando cadenas a cualquier sección prepolimerizada, la cual es injertada en la cadena principal con tayos X o Radiación γ ; por ejemplo: M_1 está unida a las series prepolimerizadas de monomero M_2.



8.- Reacciones de Intercambio.

Materiales celulósicos parecido intercambian lones en su capacidad, al tomar parte en reacciones de intercambio de Cationes, en el cual los lones metálicos son intercambiados por algún otro o por lones Hidrogenos. Las reacciones son fácilmente invertidas aunque cationes muy multivalentes son mantenidos más fuertemente por las fibras de celulosa que por los cationes alcalimetálicos. La capacidad de intercambio de las fibras de celulosa no purificadas se debe a menudo a las impurezas residuales que contienen, mientras que en las celulosas purificadas, la capacidad de intercambio es probablemente debida a los grupos acídicos (tales como carbóxilos) en la molécula de celulosa. Las reacciones de intercambio de cationes de celulosa son de importancia práctica durante las operaciones de lavado, empleadas en la manufactura de celulosa química, tales reacciones de intercambio de cationes tambien afecta la resistencia eléctrica del papel hecho de celulosa. La capacidad como aislador es mejor cuando los cationes bivalentes son agregados o ligados a la celulosa y es mala con cationes univalentes.



XANTATO DE CELULOSA (De Sodio)

XANTATO DE CELULOSA (De Potasio)

ESTRUCTURA DE LA FIBRA DE CELULOSA (1)

Aunque la celulosa es el principal componente de las células de todos los vegetales, solo aquellas que producen grandes cantidades de células de fibras elongadas por unidad de área de terreno son fuentes económicas de celulosa, por ésta razón. Los árboles de los bosques del Hemisferio Norte y el algodón son los mayores suministradores de celulosa en el Mundo.

Pastos, tallos de cereales, cañas y bambus son de importancia local en ciertas áreas geográficas; las maderas blancas de las especies coníferas y las maderas duras, en las especies desiduos, son el más importante suministro de fibras de celulosa, para ambos usos, ya sea químico o para la elaboración de papel. La estructura de la fibra es un poco diferente en cada tipo por la razón misma de su necesidad estructural, pues una fibra de celulosa en madera blanda, se considera técnicamente como un "ducto" con una extensión de tres a cuatro milimetros y posee una sección transversal relativamente uniforme a los largo de su extensión y además tiene una larga cavidad central o conducto con un diámetro de largo típico (45 μ) para fibras de la región de los bosques de Primavera (SPRINGWOOD) ; un anillo anual tan pequeño (veinticinco μ) para las fibras en las regiones de los bosques de Verano. -- Las fibras de madera primavera tienen paredes delgadas (2 μ), mientras el espesor de las paredes (5 μ) con caracte. ..cas de las fibras de la madera de Verano. La transición entre las dimensiones de las fibras de madera primavera y madera verano -- pueden hasta cierto punto ser relativas o mas paulatina, pues depende en gran parte de las especies. Un rasgo característico de las fibras de la madera blanda son los numerosos agujeros que traspasan la pared de la fibra, en contraste, las fibras de las made-

ras duras son cortas (0.7 - 2 MM) y adoptan una forma de mazorca con pequeñas - cavidades; el tercio medio de la fibra es casi de 20 μ en diámetro de un espesor de - paredes de cerca de 4 μ con una reducción en los agujeros que los hace poco percepti bles; las diferencias de las dimensiones de la fibra de madera verano son pequeñas en- la mayoría de las especies de madera dura. La estructura de las fibras de madera es complicada por la presencia de lignina y cortas cadenas de polizacaridos de hemicelu losa.

La mayoría de las variedades de algodón produce igualmente fibras - de linteres cortos y largas fibras, principalmente nacidas de la superficie de la lana de la semilla. El segundo corte de interés de las fibras con que se elabora en su mayoría el algodón químico tiene una longuitud promedio de 2.3 mm y un diámetro de 15-20 y en los que se refiere a las fibras principales del algodón, que son empeladas en la - industria textil, son de aproximadamente 25 mm (1 in) de longitud y tienen un diáme tro sensiblemente menor que los linteres de la fibra.

La celulosa existe en varios niveles debidamente ordenados, de acuer do con la orientación de la fibra, en el nivel molecular, las alargadas moléculas son- mostradas por difracción de rayos X y que serán arregladas en regiones cristalinas alta mente ordenadas y graduadas en amorfas o regiones accesibles de una bajo grado de - orden (distribución de órden lateral); la cristalinidad y accesibilidad de celulosas -- han sido estudiados por métodos tanto físicos como químicos, con muy buenos resulta- dos.

El método químico suele dividirse en dos clases; la primera involucra

estudios cinéticos basados por ejemplo en la hidrólisis ácida y aquel otro en los cuales se depende de los reactivos específicos que reaccionan en un limitado porcentaje de - el número total de grupos de hidroxil presentes en la celulosa accesible. La difracción de los rayos "X" aplicada, la espectroscopia inflaroja (intercambio isotópico - de deuterio), mezcla de absorción, hidrólisis ácida y cambios de densidad; han sido - empleadcs para medir accesibilidad. Los resultados obtenidos de estos métodos raramente concuerdan, esto es esperado porque cada método depende de su propia definición arbitraria de qué es cristalino y qué no es cristalino; todos los métodos concuerdan en que se colocan las muestras en el mismo orden aproximado de cristalidad, la difracción por rayos "X" es considerada el método básico para todos los estudios, porque de la directa relación entre la difracción modelo y el orden.

A los más altos niveles, los agregados de moléculas muestran en el - microscopio electrónico que tienden a formar hilos y hebras llamadas fibrillas, las cuales se aglomeran en estructuras de fibras visibles bajo la luz del microscopio; en la pared de fuera o primariofibrillas y sus aglomerados forman un modelo semejante a la -- red; en la pared secundaria, la cual es el elemento estructural de la fibra principal, - las fibrillas de celulosa estan orientadas paralelamente una con respecto a la otra y - forman un bien definido modelo espiral, este modelo espiral es sorprendentemente revelado bajo el microscopio polarizante. Las variaciones en la distribución de orden lateral y orientación muestran una satisfactoria correlación de la estructura física supramolecular, con el comportamiento químico de la celulosa.

La celulosa puede clasificarse principalmente en cuatro tipos, los cuales- son:

Celulosa I.- Que comprende especímenes de celulosa cristalina de diferentes obtenciones originales, tales como madera, animales y bacterias que nos dan esencialmente idénticos diagramas con rayos " X "; siendo esta forma cristalina comunmente conocida como " celulosa nativa ", aunque técnicamente se denomina Celulosa I.

Celulosa II o Mercerizada Tomando en consideración que si la celulosa es regenerada de una solución o pasada directamente a un estado de hinchamiento, seguida de un tratamiento con álcali fuerte, las moléculas cambian las características de la Celulosa I (su estructura), para forma la Celulosa II, la que se constituye en la forma más comunmente encontrada en el rayón, celofán, algodón mercerizado. Ciertos tratamientos transforman la Celulosa I en Celulosa II, o bien mediante procedimientos adecuados en las formas de Celulosa III y Celulosa IV.

Celulosa III.- Este grupo de celulosa se forma por tratamiento de la celulosa nativa (celulosa I) o por la celulosa mercerizada (celulosa II), en amoniaco líquido o en etilamina seca.

Celulosa IV.- Para estar en presencia de este grupo de celulosa, se prepara aplicando ciertos tratamientos a las celulosa I y celulosa II a base de alta temperatura y de esta forma la celulosa na

tiva (1) se convierte primero en la forma de celulosa III y- a base del mismo tratamiento deriva a la forma IV. Mientras que la celulosa II, puede ser convertida a través del — tratamiento adecuado, directamente a celulosa IV.

La espectroscopia infrarroja indica que la celulosa I y II dan diferentes formas de celulosa III y IV; la celulosa III a podido transformarse nuevamente en celulosa I. Recientemente un acetato de celulosa de relativo bajo peso molecular -- que ha sido cristalizado en una forma que exhibe dobleces de cadenas, en diacetila-- ción, la estructura de los dobleces de la cadena parece que serán retenidos.

PROPIEDADES FISICAS (1)

Absorción de Humedad :

La celulosa que en ambas formas, nativa y regenerada, alcanza un - contenido de humedad en equilibrio con la atmósfera del medio ambiente, y este equilibrio depende de la temperatura y la humedad relativa, la que, a un nivel de humedad dado, el contenido de humedad alcanzado durante la desorción (PERDIDA) es — tan alto como el alcanzado durante la absorción (GANANCIA); y así de las observaciones hechas a una temperatura dada, un par de isotermas pueden ser obtenidas por - graficar el porcentaje de humedad absorbida contra la humedad relativa, posición y - forma de estas isotermas de sigmoid y la extensión del efecto de la histerisis ilustrada - en la figura (1); dependiendo en la obtención, historia y propiedades finales físicas y químicas de la celulosa particular en consideración; la interpretación de la forma de - sigmoid de la isoterma de absorción han sido propuestas y guiadas al siguiente cuadro:

En la región inicial la alta pendiente de las curvas. Una absorción específica de la - superficie del tipo de langmuir se piensa que ocurre en grupos hidroxil no unidos o enlazados en las regiones accesibles; en la pendiente de la región intermedia moderada, hinchazones de la fibra se supone que rompen las uniones de hidrogeno entre las cadenas de celulosa, liberando así lugares de absorción adicional; también, moléculas de - agua adicionales son absorbidas en las moléculas de agua previamente absorbidas. La empinada región final, puede ser tratada como un proceso de solución de aguas en celulosaen las regiones desordenadas, modifica por las restricciones a hinchamientos impuestos en el sistema de las regiones insolubles ordenadas.

El contenido de humedad de la celulosa tiene un marcado efecto en - algunas de sus propiedades y así la reactividad química de la celulosa durante la esterificación es seriamente deteriorada si el secado ocurre a alta temperatura, ya que secadas a baja temperatura de cualquier modo y particularmente durante los estados finales, aliviando estas condiciones marcadamente. La resistencia a la tensión de las - fibras de algodón nativo es tan alta en el estado seco, como en el original, mientras - que lo contrario es verdadero en las fibras regeneradas y esta diferencia es debido a la orientación y razón cristalina de las porciones amorfas de la fibra.

Por causas de diferencias en técnicas de hilados. La resistencia a - la tensión en mojado y en seco es diferente, siendo menor para textiles de rayón viscosa, ya que tienen una viscosidad altamente orientada, la conductividad electrica de - fibras de celulosa está relacionada con un incremento en el contenido de humedad; esta propiedad se utiliza en instrumentos de medición eléctrica para una determinación - rápida del contenido de humedad de celulosa.

SOLUBILIDAD Y VISCOSIDAD (I)

A pesar de su higroscopicidad, la celulosa no se disuelve en agua, - ya que la misma para ser disuelta requiere soluciones concentradas de ácidos fuertes - minerales, como por ejemplo 72 % de ácido sulfúrico, 40 % de ácido clorhídrico o — bien, 85 % de ácido fosfórico; experimenta una hidrólisis rápida en soluciones minera les ácidas a la temperatura ambiente; de cualquier modo la hidrólisis es un poco lenta a bajas temperaturas. Soluciones acuosas concentradas de algunas sales, tales como 72 % de cloruro de Zinc y soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos (10 % hidróxi- do de sodio) hinchan la celulosa y disuelven porciones uniformes teniendo un bajo pe so molecular. El hidróxido de sodio que es el solvente más comunmente usado entre - los hidroxidos alcalinos, ejerce una mayor acción solvente que se acerca al 8-9 % — concentración y a una temperatura cercano al punto de congelación de la solución.

Los mejores solventes directos para la celulosa son las bien conocidas soluciones acuosas de los complejos de cationes cúpricos con amoníaco (CUAM) y — con etilendiamina (" cuene ") . Un nuevo disolvente " cadoxeno" es una solución acuosa de el complejo análogo de el catión de cadmio con etilendiamina el último - es sin color, mientras que los formados adquieren un color azul obscuro. Otros sol- ventes contienen un complejo de tartrato de sodio - hierro. Algunas bases de tetraal quilamonio son fuertes agentes hinchadores de la celulosa, conocidos tambien como au mentadores de inflado; de estos, el hidroxido de divencildimetilamonio (CH_3)$_2$ (C_6 - H_5 CH_2)$_2$ NOH en realidad disuelve la celulosa, la celulosa es disuelta por mezclas de tetróxido de nitrógeno anhidro, N_2O_4 y ciertos compuestos orgánicos tales como - acetonitrilo; comercialmente la celulosa es usualmente puesta o colocada indirecta- -

mente en una solución, por la formación de un derivado tal como nitrato, acetato, -- xantado o eter.

La viscosidad es una de las más importantes propiedades, por lo cual las soluciones de celulosa y sus derivados pueden ser caracterizados; esta propiedad se incrementa muy rápido con el incremento en concentración de celulosa o del grado de polimerización; las soluciones de alta viscocidad frecuentemente exhiben el llamado - flujo anómalo en el que la viscosidad aparente no es constante, pero varia con la velocidad del flujo.

DENSIDAD.- (16)

Es aparente según el trabajo en la estructura de la fibra que la densidad de la celulosa dentro de una fibra sencilla no es uniforme. La densidad promedio de la celulosa varia con la obtención, el tratamiento químico y el medio de desplazamiento usado en la determinación; valores representativos para la densidad de la celulosa son dados en las Tablas (2) y (3); siendo los valores de la densidad diferentes - para la amorfa (1.471 - 1.439) y las modificaciones cristalinas (celulosa I, - ·· - 1590 - 1.630); celulosa II (1.600 - 1.615); calculadas de datos de difracción de rayos " X " y tambien varían de acuerdo con el grado de hinchamiento o abultamiento y de obtención.

PROPIEDADES OPTICAS .- (1)

Las fibras de celulosa tiene dos índices de refracción; la diferencia - entre el índice de refracción axial y transversal es una medición de la bibrefringen --

cia, algunos índices de refracción axial y transversal son como sigue:

1.578 y 1.532 Para el algodón.

1.594 y 1.534 Para el algodón corregido para ángulos espirales.

1.601 y 1.530 Para aminas.

1.618 y 1.543 Para celulosa con una orientación perfecta y densidad teórica.

Las fibras de celulosa Fluorecente en la luz ultravioleta, el algodón químico exhibe una flouresencia blanco azulado y la pulpa de sulfito blanqueada exhibe una flouresencia blanca.

DESARROLLO DE LA INDUSTRIA QUIMICA DE LA CELULOSA. (1) (2) (7).

El primer producto de celulosa elaborado por proceso químico (como se distingue de la depositación mecánica de tejidos o telas de papel) fué el nitrato de celulosa; antes de 1900, el nitrato para manufactura de celuloide fué hecho de trapos de lino, algodón blanqueado y pulpa de madera en la forma de papel de seda. Su uso en polvoras sin humo se incremento especialmente durante la primera guerra mundial y un material más uniforme era requerido, el algodón químico hecho de linteres fué desarrollado en gran escala para este propósito y esfuerzos para usar la celulosa de madera no fueron logrados exitosamente en los Estados Unidos de Norteamérica, en esa época, aunque grandes cantidades (usualmente papel de seda) fueron nitradas en Alemania; despues de 1913 la demanda de nitrocelulosa se desploma y las provisiones disponibles de celulosa química estimulan desarrollos para otros usos, incluyendo rayón, acetato de celulosa, celofán, lacas y plásticos. La Historia subsecuente de la industria a sido marcada por el reemplazamiento gradual del algodón de celulosa por

celulosa de madera de incrementada pureza, uniformidad, versatilidad y bajo costo, - verdaderamente, la demanda presente para los productos de celulosa no pudieron ser - hechos por artículos basados en algodón solamente.

El proceso de viscosa, por el cual el rayón y el celofán son hechos, - utilizan considerablemente grandes cantidades de pulpa de madera desde sus inicios, - aunque a varios períodos de desarrollo industrial, especialmente en el renglón de rayones y películas, se realizaron usando celulosa de algodón; un mejoramiento eventual - en la celulosa de madera facilita entradas superiores a estos mercados, casi exclusivamente constante en los usos de más demanda. Avances notables en la tecnología -- permiten incrementar cantidades de producción de mayor durabilidad en cuerdas para llantas de rayón y filamentos de rayón de alta resistencia o productos para tejidos lavables y mayores períodos de desarrollo de la industria con respecto al incremento en- la utilización de la pulpa de viscosa son como a continuación se señala: 1900

1900 - 1930 Se está en presencia de la adaptación de sulfito de calcio base en el proceso de empulpado y búsqueda para la mayoría de equipos - adecuados a una explotación masiva.

1930 - 1945 Se presencia el mejoramiento de métodos de purificación alcalina - en caliente y uso de bases solubles en procesos de sulfitos.

1945 - 1955 Se incrementa el desarrollo de prehidrólisis para hacer el proceso - Kraft (Alcalino) adecuado para producir celulosa química.

1955 - 1963 Se llega a la purificación alcalina en frío para celulosa de muy alta pureza.

En la manufactura de nitrato de celulosa, el cambio de hemicelulosa de la pulpa y el desarrollo de una máquina para fragmentar hojas de pulpa de madera en una forma adecuada para nitración en donde los pasos cruciales dejan el desplazamiento de grandes cantidades de algodón químico y ya durante la segunda guerra mundial grandes cantidades de explosivos fueron hechos de celulosa de madera, el algodón fué usado y se ha seguido empleando y se ha estado usando en cantidades pequeñas para productos especiales de nitrato.

El acetato de celulosa fué hecho enteramente, la mayoría de las veces de pulpa de linteres de algodón durante un período de tiempo que duró aproximadamente hasta los años cuarentas ya que posteriormente demandas de prioridad para linteres durante la segunda Guerra Mundial se desarrollan de adecuadas purificaciones de celulosa de madera para la manufactura de acetatos y recientemente y a través de continuas investigaciones y desarrollo para ambos productos de celulosa de madera y manufacturaciones de acetato de celulosa sucesivos han hecho que bajen los costos de la pulpa de madera en la producción de acetato de celulosa.

Las pulpas de algodón son ahora usadas solamente para ciertos productos plásticos que requieren excepcional claridad y blancura; una gama creciente de otros productos químicos es también hecha de la celulosa y otros, cuando para muchos de estos productos la misma tendencia hacia un uso pleno de bajos costos de celulosa a ocurrido y la mayoría son hechos sucesivamente de la celulosa de madera y cortadas a requerimientos específicos convenientes.

ASPECTOS ECONOMICOS (1)

El desarrollo de la Industria de la celulosa en los pasados veinte - - años es apreciable en las siguientes Tablas : La Tabla (4) muestra la producción de los grados de pulpa especialmente purificados agrupados bajo descripción comercial - " disolvible y alfa especial ", como se distingue entre otras pulpas de madera cocina_ dad químicamente; pulpas usadas o disponibles para uso (consumo aparente), fué por muchos años tan grande como la producción, aún cuando recientemente ha disminuido en forma notable y se refleja tal cambio en el hecho de que los Estados Unidos de — Norteamérica siendo un país importador de esta clase de pulpa se convierta en expor tador. Las importaciones en el pasado venian principalmente del Canada y las ex— portaciones están siendo actualmente a todas partes del Mundo y en años recientes los mismo Estados Unidos tuvieron importación de un treinta y cinco a un treinta y siete - por ciento de la producción de pulpa disuelta de los países de mayor producción. - - Tabla (5) con poco cambio en la distribución.

La producción de pulpa de algodón químico está tambien contenida - en la Tabla (4) y en ella se aprecia una mayor y amplia fluctuación de la producción de la pulpa de madera y muy poco crecimiento neto sobre un período de cinco años.

En la Tabla (6) se proporcionan datos de consumo de celulosa en los Estados Unidos empleados para la producción de fibras de rayón y acetato y desde los- comienzos de la Industria que se remontan al año de 1950 fué notable el incremento - a partir de esa fecha de el consumo total en el vecino país y el cual ha sido relativa- mente constante pero la proporción hecha de el algodón fue declinando constantemen_

te. En la manufactura de fibras a sido recientemente usada solo cerca de la mitad de la celulosa química producida en los Estados Unidos y su balance fué dividido en otros renglones de uso en los que se incluye el celofán, escamas de acetato de celulosa para hojas plasticas y de moldeo, lacas, explosivos y otros derivados menos importantes, en suma grandes cantidades son usadas para la especialidad de la hechura del papel, - ya sea fotográfico, absorbente, decorativo y filtros graduados, incluyendose varias -- aplicaciones las que se están incrementando rápidamente y toman cada vez mayor in— cremento para una aplicación futura que se dirige al descubrimiento de tejidos no hilables, los cuales pueden usar ambos productos de celulosa como fibras y como atados o ligados.

La tabla (7) nos hace apreciar los precios promedio para el algodón químico y para tres grados de celulosa de madera, en estos últimos los precios de celulosa de madera no solo han sido bajos, pero más estables que los precios del algodón - porque la política de mercados varía donde las condiciones de rendimiento de las cosechas anuales y de las regulaciones establecidas por el Gobierno. Sobre los pasados - treinta años la producción anual de celulosa química de la madera se a incrementado- y hasta ahora constituye más del 95 % del total de la producción y las razones para - este incremento se basan en la calidad uniforme, estabilidad de precio y el constante mejoramiento y calidad.

CAPITULO SEGUNDO

C A P I T U L O II

OBTENCION DE LA CELULOSA : (1), (2), (5), (6).

Comercialmente se obtiene de la pulpa de madera y del algodón químico.

I.- CELULOSA QUIMICA DE LA MADERA (1)

El mercado para la celulosa química a llegado a ser altamente competitivo y de ello han resultado nuevos grados de celulosa derivando en un exceso del — 50 % de los tipos de celulosa química en el mercado actual, en el orden para producir estos nuevos tipos y variedades de celulosa química, un amplia selección de materiales crudos (especies de madera) y un rango mucho más amplio en condiciones de proceso, que son necesarias en la actualidad, así como lo fué en tiempos pasados.

Los mayores constituyentes presentes en la madera son enlistados de - la siguiente manera:

CONSTITUYENTE:	MADERA:	MADERA DURA:
Celulosa	40 - 45	45 - 50
Hemicelulosa	20 - 30	20 - 35
Lignina	25 - 30	20 - 25

Los constituyentes menores incluyen extracciones (flavonoides, fenoles, polifenoles, terpenos, recinas ácidas, ácidos grasos, ésteres, etc. etc.,) proteínas, gomas y materias inorganicas. En la madera dura la mayor hemicelulosa es compuesta principalmente de D - manosa, con muy pequeñas cantidades de hemicelulosa - conteniendo D - xilosa. En ambos tipos de esta hemicelulosa el polimero mayor existe en un estado parcialmente acetilado, en el cual la mayoría de los grupos acetil - son agregados a los grupos hidroxil secundarios.

Cada familia de polisacáridos de madera sin duda existen como un espectro de polímeros estrechamente relacionados difiriendo solamente en el grado de - polimerización, grado de ramificación, cantidad de azúcares constituyentes en el caso de heteropolímeros y muchas otras propiedades. La fracción carbohidrato polimérica de importancia en el árbol, es de un sesenta a un setenta y cinco por ciento por peso de la madera ya que son estos materiales, especialmente la proporción celulosa, - en las cuales son deseables en la más alta producción o rendimiento y en la forma menos desagradable los procesos de delignificación técnica comunmente denominada "empulpado ".

La acción de los procesos técnicos de empulpado en los anteriores -- sistemas del complejo carbohidrato polimérico es dependiente de muchos factores, los

más importantes son PH, temperatura, tiempo, y concentraciones químicas de los licores; el empulpado químico puede ser definido como el tratamiento (cocimiento) de madera con reactivos químicos a un punto en donde las fibras pueden ser facilmente separadas unas de otras; esto es, empulpado. El proceso de cocimiento es a menudo descrito como delignificación, de cualquier modo pequeñas cantidades de restos de materiales de lignina o parecidos a la lignina con las fibras (pulpa). Una cantidad substancial de carbohidratos importante son solubilizados con la lignina y algunos son destruidos durante el proceso de empulpado. En la mayoría de los casos todos los solventes parecidos cercanos " estractivos " son removidos durante este estado.

Si lo anterior es objetado durante la manufactura de la celulosa química para remover constituyentes no celulósicos a un rendimiento de productos que tienen un grado especificado de pureza y tamaño molecular y con propiedades físicas específicas. Las pulpas para la industria del papel, de cualquier manera deberan retener grandes cantidades de los varios carbohidratos no celulósicos.

Toda la celulosa química de la madera fué originalmente manufacturada por el proceso de sulfito. Grados de disolución satisfactorios de celulosa química no han sido manufacturados por el proceso convencional KRAFT, pero una de las más importantes adiciones en el campo de la disolución de la pulpa en años recientes ha sido el desarrollo de el proceso prehidrolizado KRAFT.

Este proceso de cocimiento en dos estados, usa una prehidrólisis ácida, seguida de un conocimiento alcalino, la prehidrólisis facilita el translado de muchas de las hemicelulosas normalmente dejadas en las pulpas convencionales de papel

KRAFT y nos provee de un excepcionalmente buen material crudo para hilaza o hilado de viscosa de alta tenacidad. Un paso adicional de refinación que es hora usado para purificar pulpa disuelta a un todavía alto nivel, es la extracción de pulpa con soluciones de 5 - 12 % "causticas frías" de 15 - 35°C este proceso preferencialmente extraerá hemicelulosa en cantidades importantes y en ciertos casos, cortas cadenas de -- moléculas de celulosa. Por usar semejante tratamiento en pulpa Kraft prehidolizada, la pulpa graduada para cuerdas de llanta de un muy alto grado de pureza (98.2 % insoluble en 10 % de NaoH) son producidas. El comportamiento de las hemicelulosas en madera durante los varios procesos de empulpado que han sido sumarizados recientemente. El translado de hemicelulosas durante el proceso de cocinado o cocimiento, es fuertemente afectado por el p^H, la galactosa y arabinosa contiene porciones de estos polímeros (y arabanes, arabogalactanes, etc. etc.,) y son fácilmente removidos - bajo ciertas condiciones acídicas. El residuo del ácido 4 - o - metil glucorónico, - de otra manera, son removidos a una variable extensión bajo cualquier condición ácida o alcalina.

La extensión de remoción o translado es dependiente del p^H, temperatura, tiempo y concentración química, así, generalmente hablando y para simplificación, en el empulpado de sulfito las hemicelulosas residuales permanecen en cantidades significativas en la pulpa de cualquier madera dura o madera blanda y son 4 -- ometil glucoronoxilano glucomanosa. En la pulpa Kraft prehidrolizada los corres- - pondientes polímeros residuales de hemicelulosa son el Xy lano y glucomanosa. Los - translados adicionales de materiales de hemicelulosa se afectan durante el blanqueo - subsecuente y en etapas de refinación.

En todos los casos las hemicelulosas presentes en las pulpas son degradas en la longuitud de las cadenas y las estructura de su forma original en la madera.

Estos componentes no celulósicos no solo complican el proceso de purificación, sino que tambien se presentan a variar el tipo de pulpa que puede ser producida por " cortados " balanceos de los componentes químicos para usos específicos - finales.

Pulpas con el más alto contenido de celulosa pura son hoy producidas por el proceso de prehidrolización KRAFT. Tales pulpas, de cualquier modo, son — más difíciles para un blanqueo tan claro como las pulpas de sulfito, y las pulpas de la - más alta brillantez son todavía producidas por el proceso del Sulfito.

El proceso del SULFITO, es tambien generalmente usado para pulpas de acetato, para las cuales una celulosa suficientememente reactiva es difícil de obtener por un proceso alcalino.

En las regiones del Pacífico Noroccidental de los Estados Unidos, -- Canadá y Alaska, el proceso del sulfito usado es a base de calcio, magnesio, sodio - y licor de amoniaco, base para producir disoluciones de pulpas del abeto del Canadá Occidental, Abeto del Norte, Abeto Blanco y algunas otras especies menores. En - el Canadá Oriental, el proceso del Sulfito es usado con el Abeto del Este, así como - tambien en el Sur y Este de los Estados Unidos; el proceso del sulfito, es usado con — abeto del este y con pino del Sur, respectivamente. El más reciente proceso de prehidrolizado KRAFT es empleado con gran éxito en el Sur, para procesar pino de esta -

región y madreas duras sureñas (predominantemente gomas de maderas).

En Europa, ambos procesos del Sulfito y del prehidrolizado KRAFT -- son empleados para la disolución en la manufactura de pulpa y abeto, pino, abedúl — que son las mejores especies de maderas utilizadas. En Rusia, manufacturan pulpa di_ suelta en Sulfato del Abeto; en Africa, la celulosa química es manufacturada del eu- calipto por el proceso del y la prehidrolización KRAFT. Las maderas duras y el bam- bú son utilizados en alguna cantidad en Asia, para pulpas disueltas.

II.- PROCESO DE MANUFACTURA (1), (2)

Limpia la madera, libre de corteza es reducida a " astillas " antes de empulparla en cualquier tipo de "Batch" o digestor continuo. En el proceso del sulfi_ to, las astillas son cargadas dentro de un digestor con cualquier revestimiento resisten_ te al ácido de ladrillo o acero inoxidable y son tratadas con una solución acuosa, con teniendo ácidos sulfurosos y una base, que bien puede ser calcio, magnesio, sodio, -- amoniaco que son usados como base en la producción de celulosa química. La selec- ción de la base influye en las propiedades de la pulpa producida, las variables del pro cedimiento o procesamiento y su recuperación química el licor de cocimiento espera- do. El contenido de dióxido de azufre, en el licor de cocimiento puede variar de — 5 - 10 % el dióxido de azufre combinado de 0.5 al 1.5 % y la razón de el licor de — cocimiento a madera de 3 - 5 a 6.1.

La circulación mecánica y el calentamiento externo de el licor de — cocimiento durante la digestión, hacen posible usar una baja relación de licor a made ra e incrementando la uniformidad del producto.

La temperatura es aumentada de 125° a 150° C y la presión es permitida que alcance 75 - 125 psi. El último ciclo de digestión de 6 - 12 hrs. es controlado para reducir el contenido de lignina a un bajo nivel, mientras se produce la viscosidad intrínseca y la solubilidad en 10 % de NaoH son mantenidas a niveles específicos.

En el proceso de prehidrolizado KRAFT, las astillas son cargadas dentro de un digestor con un revestimiento de acero inoxidable y son sujetas a un estado de prehidrólisis empleando ácido, vapor o agua. Después de la étapa de prehidrolización, las astillas son sujetas a una convencional digestión KRAFT con una relación activa de álcali a madera de 0.15 - 0.25 y una sulfidés de 10 - 40 %. La escala de temperatura de la prehidrólisis y del cocimiento alcalino, es de 150° a 175° C y el ciclo de digestión por uno u otro proceso el cocimiento es " soplando " (descargadas rapidamente a alta presión en una manera semejante a como se disgregan las astillas cocinadas en una pulpa); el licor que se a gastado es entonces, ya sea (1) descartado, (2) procesado para recuperar lignina o productos de azúcar o bien encendido para calentamiento y recuperación química. Satisfactorios procesos de recuperación -- química. Satisfactorios procesos de recuperación química están en uso para el proceso de prehidrolización KRAFT y para licores a base de sulfito de magnesio o sodio. - Grandes sumas de dinero han sido gastadas por la industria en años recientes, para reducir la contaminación del agua y del aire a un mínimo.

La pulpa pasa directamente a una desanudadora para remover los nudos y las astillas no cocinadas y a través de tamices para remover los atados de las fibras no digeridos, la dirección es ambos casos hacia el equipo rotatorio. En ambos -

casos limpiadores centrífugos son usados para remover las impurezas. La pulpa es después sujeta a un blanqueo y a pasos de refinación los cuales generalmente consisten en tres o seis etapas para pulpas de sulfito y de cinco a seis etapas para pulpas prehidrolizadas KRAFT, con lavados entre cada etapa. Las etapas de refinamiento comunmente incluidas en la mayoría de los procesos son: cloración, extracción alcalina, hipoclorito y dióxido de cloro.

En las hilanderías de mas reciente creación estos tratamientos son generalmente llevados a cabo en una continua secuencia, usando torres. En este punto el blanqueo de la pulpa es frecuentemente a través de un tamizado y limpiado centrifugante antes de pasarlo a la máquina fundidora para laminado y secado.

En algunos caso la longitud de la fibra de la pulpa es reducida mecánicamente por la conveniencia de ciertos procesos de uso final. El secado deberá hacerse con esmero para prevenir la pérdida de reactividad de la celulosa; las hojas son frecuentemente enfriadas para evitar la reversión sin blanqueo o sin claridad en el almacenaje de pacas o de rollos. La pulpa laminada es entonces cortada en rollos de una variedad de tamaños para embarque y es cortado en hojas o láminas y empacado en un surtido de tamaños a conveniencia de las necesidades de los clientes.

II.- MANUFACTURA DEL ALGODON QUIMICO (1).

El algodón químico es preparado de residuos de materiales fibrosos, que permanecen en las semillas de algodón despues de que la fibra principal a sido removida para pasarlas a través de una desmotadora o trampa de algodón. Las semillas son libradas del material extraño, tales como arena o suciedad, pedazos de hoja, ta-

llos; por mánparas y separación neumática. Las semillas limpias son colocadas en -- una máquina " despeluzadora" ó ' deshilazadora" la cual tiene un diseño básico, similar a la desmontadora de algodón, donde en un primer corte de 20 - 75 Lb. de linteres por tonleada de semilla es removido. Las semillas son entonces pasadas directamente a otra máquina deshilazadora o despelizadora en donde un segundo corte da de 100 a 180 Lb. de linteres por tonelada de semilla se obtienen los linteres del segundo corte, que son tamizados para remover las particulas finas de la semilla del algodón - cubiertas de fragmentos durante el despeluzamiento o deshilazado en algunos molinos de 70 - 200 Lb. de linteres por tonelada de semilla son removidas en una operación - sencilla de despeluzado o deshilazado; el producto en este caso es conocido como linteres de tipo molino. En el siguiente paso el molino de aceite de la semilla de algodón, las semillas sin linteres, son quebradas y las vainas separadas de la almendra que contiene el aceite, las vainas pueden ser fundamentales y las pequeñas cantidades de fibra de la vaina que no son previamente removidas por la despeluzadora o deshilazadora, se recuperan neumáticamente.

El material fibroso así removido, contiene tres tipos de fibras que -- pueden ser distinguidas: fibras principales, fibras de peluza (linteres verdaderos) y - fibras inmaduras. El volumen de las fibras principales es removido en la primera operación de desmotadora de algodón o entrampado. Los linteres del primer corte son - comunmente considerados los enfibrados más largos que los linteres del tipo molino y - enfibrados más largos tipo molino que los linteres del segundo corte. Actualmente - estos grados difieren uno de otro, principalmente en las cantidades de las largas fibras principales presentes. La longitud de las fibras de peluza, es esencialmente la mis -

ma en todos los grados; así consideraciones de longitudes promedio de fibras solas pueden ser engañosas.

Los linteres del primer corte son utilizados en la manufactura de vestido quirúrgicos, tejidos de un bajo grado de acolchado de tapicería. Los más altos grados de linteres tipo molino denominando un acercamiento de precios de el primer corte y son usados como materiales de acolchado los mas bajos grados de linteres del tipo de molino están en la escala de los precios del segundo corte y son usados como segundos cortes y fibras de vainas como materiales crudos para algodón químico. La situación económica de los molinos de semillas es tal, que los linteres de algodón están a un lado de la producción de aceite de semilla de algodón y alimentos. El alto y variable precio de los linteres de algodón cuando se compara con la pulpa de madera, es en parte un reflejo de controles gubernamentales, como en los casos en que se controlan el número de hectáreas o acres de siembra, precios de apoyo y préstamos gubernamentales a los productores de algo ón, como medidas proteccionistas; así como también factores estacionales.

Los linteres de algodón crudo contienen cantidades medibles de contaminantes, rales como fragmentos de semilla de algodón, desechos de plantas y suciedad.

Los principales constituyentes de los linteres crudos de los no celulósicosson: grasas, ceras, proteinas, materiales pecticos y materia inorgánica. La purificación usualmente comienza con una separación neumática para remover los contaminantes pesados, los linteres crudos son entonces tratados con soluciones diluidas de

hidróxido de sodio (1 - 10 %) conteniendo un detergente a presiones de 20-110 psi — de 2-6 hr en digestores de acero rotatorios o estacionarios y después lavados, lo co-- mún es de color amarillo claro a gris. Ambos blanqueos sencillos o en multietapas — con cloro o hipoclorito son utilizados para mejorar el color. La adición química pH TIEMPO Y TEMPERATURA deberán ser cuidadosamente controlados para obtener un -- producto con la blancura deseada, grado de polimerización y reactividad; la contaminación con metales inorgánicos y cenizas constituyentes, pueden ser reducidas por un tratamiento ácido, el algodón químico es generalmente obtenido en un rendimiento de aproximadamente un 75 % de el peso de los linteres originales crudos.

Si el algodón químico secado a granel pierde forma o bien, una liga diluida de la mezcla común (menos de 0.5 % de consistencia) se pasa sobre una - serie de despojadoras para remover arena y otros contaminantes pesados, lo común es - entonces pasarlo a través de rollos exprimidores de hule en donde el contenido de la - mezcla es reducido y entonces pasa directamente a un seleccionador, el cual parte -- los terrones en pedazos, el algodón químico es hechado dentro de un mandril sin fondo y moviendose, del cual pasa directamente a un tunel secador en donde el contenido de la mezcla es reducido al nivel deseado, el producto esponjoso seco es entonces empacado.

Cuando el algodón químico es producido en forma de hojas, un ligado diluido de él, se pasa directamente a despojadoras y entonces es laminado en - una máquina de papel, el producto puede ser embarcado en rollos o en forma -- de hojas cortadas.

CAPITULO TERCERO

C A P I T U L O III

PRUEBAS ANALITICAS (1).

Ni la identidad de la celulosa, ni su pureza pueden ser establecidas por medio de una simple y sencilla prueba. De cualquier modo, la formación de - oco acetato de celobiosa con ahídro acético y ácido sulfúrico es característico de la celulosa y, entonces, esta reacción puede ser usada para su identificación, la difrac_ ción de Rayos X patrón o modelo es tambien característico y puede ser usada para iden_ tificar la celulosa. Las principales pruebas analíticas empleadas para el control en - la manufactura y uso de la celulosa química son descritas en términos generales.

A).- GRADO DE POLIMERIZACION (1), (11)

La determinación de la viscosidad de la solución es el método más — simple y común usado para la estimación del grado promedio de polimerización de la - celulosa o de los derivados de la celulosa. Esté método se basa en el hecho de que, en general, para moléculas de largas cadenas, la viscocidad de la solución se incre— menta con la longitud de la cadena.

La viscocidad de la solución de moléculas de cadena larga, de cualquier manera, es también fuertemente dependiente de la concentración. Entonces, - la determinación del grado de polimerización por métodos que involucran la viscocidad (1) extrapolación a una concentración cero y (2) extrapolación empírica de los - resultados de la viscocidad en términos del grado de polimerización. La extrapolación a concentración cero nos guía al número de la viscocidad limitante (η) comunmente referida como una viscocidad intrínseca. La extrapolación puede ser llevada - a cabo gráficamente desde un número de puntos a concentración diferente, o por cálculos de determinaciones a una concentración simple, por medio de ecuaciones empíricas. En un trabajo más exacto el valor de cizallado o tundido (del paño) es dependiente de la viscocidad de las soluciones de celulosa que deberían de ser tomadas en - cuenta.

El número de la viscocidad limitante, (η) , es relacionado con el grado de polimerización, D.P. por la ecuación de MARK HOUWINK, $\eta = KmP^a$, la constante Km y a tienen que ser por métodos absolutos tal como la presión osmótica o dispersión de la luz. Desde entonces esto a sido hecho en los derivados de celulosa - solubles, obtenidos por medios no degradantes, el trinitrato es frecuentemente usado.

La ecuación anterior puede ser obtenida en base a la medición de la viscocidad: para un chequeo preliminar de la viscocidad, el peso de una muestra de nitrato de 0.500 ± 0.00012 (resecado por una hora a 50 °C y enfriado antes del pesado), colocado en una botella de plástico de cuatro onzas y agregando 100 ml de etil acetato de una pipeta, cubierta la botella con papel de aluminio y puesta en un agitador hasta que la solución es completa (el tiempo necesario para obtener la solución -

completa depende del grado de polimeritación y del grado de subdivisión de la muestra, lo cual toma de unos pocos minutos para el rayón y el celofán hasta varias horas para la alta viscocidad del algodón crudo o pulpa de madera.

Midiendo el tiempo del flujo del solvente y la solución en el viscocímetro, para la determinación final de la viscosa, ajustando la concentración de la solución de la solución de nitrato a un valor indicado por la ecuación siguiente :

$$C = 50 / D.P.$$

En donde:

C. Es la concentración en gramos por 100 ml de solución.

D.P. Es el grado de polimerización de la celulosa.

Si el D.P. de la muestra es conocido aproximadamente, seleccionando la concentración apropiada al comienzo, la medición inicial será entonces suficiente.

Para calcular el grado de polimerización se aplica la fórmula que sigue:

$$D.P. = K \ (\eta)$$

En donde:

K= 75

$$(\eta) + \text{viscocidad intrinseca} = \frac{\eta \ sP}{C} \qquad \frac{1}{1 + K \ \eta \ sP}$$

$$\eta \ relsP = \frac{\text{viscocidad de la solución}}{\text{viscocidad del solvente}}$$

$\eta_{sP} = (\eta_{rel}) - 1$

$K' = 0.35$

C = Concentración en gramos de nitrato por 100 ml de solución.

Para determinaciones de rutina, las mediciones de la viscocidad son - usualmente hechas en las soluciones de complejos de celulosa con cationes cúpricos y amoniaco (CUAM) o con etilendiamina (CUENE). En el pasado, el CUAM fué el - más comunmente utilizado, pero a sido reemplazado por el CUENE el cual es más fácilmente preparado y da soluciones de celulosa que son mucho menos sensitivas a la degradación por oxígeno.

Un prometedor nuevo solvente de buena estabilidad se basa en un -- complejo hierro - tartrato de sodio.

B).- DISTRIBUCION DE LA LONGITUD DE LA CADENA (1) (14).

En adición el grado promedio de polimerización, la uniformidad de - la longitud de la cadena es importante para ambos procedimientos y usos finales de la celulosa química. La uniformidad relativa de la longitud de la cadena de diferentes - ejemplos de celulosa, puede ser determinada por una insignificante solución o precipitación de los derivados de nitrato de celulosa.

El método que se usa para esta medición nos dará una medición absoluta de la longitud de la cadena de las varias fracciones; de cualquier modo, las curvas así obtenidas proporcionan uniformidad de diferentes muestras de celulosa, que es aplicable principalmente en las celulosas purificadas.

El método esta fundado en los siguientes pasos:

I.- Conversión de la muestra de celulosa en nitrato de celulosa por ni-- tración, la cual no degrada la celulosa en una apreciable cantidad.

II.- La separación del nitrato de celulosa en varios componentes viscosos es pasada directamente a una precipitación por la adición de un no- solvente a la solución de la muestra.

III.- Medición del peso y viscosidad de cada fracción recuperada y cálcu_ lo de su longitud promedio de la cadena (grado de polimerización).

El material para la preparación del nitrato de celulosa es como sigue: botellas de 2 onzas, de boca amplia; baño de temperatura constante de $0.0 \pm 0.5°C$ - (agua hielo); frasco Erlenmeyer de 200 ml, embudo Bücher de 50 mm. de diámetro - de poro grueso; mezclador, apisonador de acero inoxidable; botellas pesadoras; ca-- nasta de alambre; horno con corriente forzada de 50°C, varillas agitadoras.

Para medir la viscosidad el materia indispensable es: Botellas de 4 - onzas de boca angosta; baño de temperatura constante: $25.0 \pm 0°C$; agitador, reloj de paro; papel aluminio de 0.001 pulgadas de delgado, viscometro Cannon - Foské de -- 0.4 a 0.5 mm., pireta de 100 ml.

Para medir la fraccionación del nitrato el material que debe emplear se es: Botella de 8 onzas de boca angosta centrífuga de aceleración de $\pm$ 500 veces la gravedad; botellas para centrifuga; baño de temperatura constante: $25 \pm 0.1°C$; -- agitador para las botellas centrífuga; microbureta de 10 ml con subdivisiones de 0.2 -

ml; agitador para botella de 8 onzas; espátula.

Los reactivos a usar son:

Para la preparación del nitrato de celulosa: Alcohol etílico al 95%, metanol, mezcla de ácido nitrante (64 % HNO_3, 26 % H_3PO_4, 10% P_{205}), ácido nítrico blanco fumante (90 %).

Para medir la viscosidad: Etilacetato Grado Reactivo.

Para la fraccionación del nitrato: mezcla acetona-agua 91 volúmenes de acetona (grado reactivo) con 91 volúmenes de agua.

C).- SOLUBILIDAD ALCALINA EN FRIO (1) (15).

La fraccionación de celulosa con soluciones cáusticas frías, usualmente a 20° C, ha sido una parte muy importante del análisis de la celulosa por muchos años, idealmente, la α, β, y γ celulosa representan, respectivamente, la larga cadena de celulosa indemen, la corta cadena de celulosa degradada, y las impurezas de los no celulósicos. Métodos clásicos para la determinación de α, β, y γ celulosa están sujetos a muchas inexactitudes y extracciones más precisas; dando más resultados reproductibles y significativos, que son basados en técnicas de no dilusión -- utilizando 10 y 13 % de NaOH. Las determinaciones pueden llevadas a cabo por un análisis volumétrico de filtrado o por análisis gravimétrico del residuo.

Refiriendolos a las porciones solubles como S_{10} y S_{18} y las porciones insolubles como R_{10} y R_{18}, las fracciones α, β y γ de la celulosa como se definieron antes y son ahora usualmente representadas por R_{10}, $S_{10} - S_{18}$ y R_{18} respecti—

vamente.

La solubilidad de la pulpa en hidróxido de sodio a 20 ° C, ésta es la prueba general de la solubilidad de acalí en frío para la celulosa o pulpa arreglada para usarse con diferentes constantes de concentración de sosa cáustica. La concentración de la solución de hidróxido de sodio más frecuentemente usada es del 18 %. - - Concentraciones de 5, 10, 21.5 y 50 % tambien se emplean dependiendo de los requerimientos para usarse la celulosa. Por ejemplo resultados con 21.5 % nos muestra una correlación en general con el rendimiento del rayo en el proceso de la viscosa.

Este método evita los pasos secuenciales de dilusión para la concentración escogida de hidróxido de sodio y nos da resultados, los cuales no son estrictamente comparables. También, aquí la fracción soluble de pulpa se determina bastante como la fracción residual insoluble. Esto evita la acidifación y el lavado del residuo con efectos indeterminados.

El término alfa - celulosa no debería ser aplicado a cualquier valor - de prueba obtenido con este procedimiento pero se hace principalmente por razones — históricas.

Los aparatos que se utilizan son:

Equipo de agitación; baño de temperatura constante de 20 - 0.2 ° C, - crisol filtrador; frasco de succión; pipetas, agitadores de vidrio; frasco Erlenmeyer.

Los reactivos que se utilizan son:

A).- Solución de Hidróxido de sodio, teniendo menos de 1 G.p.l. de Bicarbo-

nato de sodio para preparar la solución del 18 %.

B).- Dicromato de protasio, 0.4 N (20 g. K_2 cr_2O_7 con 150 ml. de H_2SO_4 -- conc.) por litro.

C).- Acido sulfúrico concentrado (94 - 95 % H_2SO_4) grado reactivo.

D).- Tiosulfato de sodio, cerca de 0.1 N de $Na_2S_2O_3$.

E).- Yoduro de potasio, KL sólido, grado reactivo.

F).- Solución de almidón, 0.5 %

D).- SOLUCION ALCALINA EN CALIENTE (1).

La disminución o la pérdida de la celulosa en la refinación del alcalí caliente generalmente es determinada con 10 % del KOH ó con NAOH equimolecular (7.14 %) a 100°C que difiere grandemente del obtenido en la cáustica fría.

Una disminución del alcalí caliente resulta principalmente de un -- acortamiento de cadena por el " Recorte Final " o por las reacciones del " Recorte Final " y así medidos el número de grupos reductores finales que reflejan susceptiblemente el ataque alcalino en caliente.

E).- POLISACARIDOS NO CELULOSICOS (1)

Las poliosas de las no glucosas (hemicelulosas) son siempre asociadas con celulosa en cantidades que varían, los pentosanos pueden ser convertidos a -- furfural con ácidos minerales fuertes y determinados colorimétricamente.

En la cromatografía en papel está siendo incrementado su uso para - determinar constituyentes de la no glucosa tal como la Xilosa, Arabinosa, Manosa y - Galactosa, en una hidrolización total de la muestra.

F).- CARBOXIL Y CARBONIL (1)

Las celulosas no modificadas contienen solamente pequeñas cantidades de grupos carboxil y carbonil, los cual hace la determinación cuantitativa de estos grupos difícil. Los métodos usados para la determinación de carboxil incluyen los métodos de bicarbonato de sodio, cloruro de sodio y azul de metileno.

Para la determinación del contenido de carboxil o de la capacidad - intercambiadora de iones; la celulosa blanqueadora o purificadora de cualquier obtención, los métodos deberán ser usados dentro de sus limitaciones y deberán ser reconocido que no hay modo de determinar la precisión de cualquier método para la determinación del carboxil.

El método de bicarbonato de sodio - cloruro de sodio es muy simple - y no requiere de aparatos especiales, es el método preferido, pero requiere de grandes cantidades de muestras y la precisión es baja en la más amplia escala de valores - de carboxil.

El método azul de metileno cubre toda la escala de valores del carboxil y es especialmente cuando el contenido del carboxil es bajo o en donde la cantidad de muestras es limitada; es más molesto y lleva más tiempo, de cualquier modo, requiere de aparatos y técnicas especializadas.

Aunque estos métodos pueden ser usados para determinar la capacidad de intercambio de iones de pulpas no blanqueadas, la lignina residual causará un - - error indeterminado, especialmente los grupos de ácido sulfónico en pulpas de sulfito - no blanqueadas.

(I).- En el Método de Bicarbonato de Sodio - Cloruro de Sodio.- La mues-- tra es "Des - encenizada" con Hcl 0.1 N, lavada, empapada en una solución de bicar bonato de sodio cloruro de sodio, filtrado, y una alicuota del filtrado nitrato se le -- agrega Hcl 0.01 N hasta un punto de terminación del indicador de rojo demetilo. La diferencia entre la concentración del bicarbonato de sodio en el filtrado y en la solución original del bicarbonato de sodio - cloruro de sodio en una medición de la capacidad de intercambio de iones de la celulosa.

Los aparatos que se utilizan son:

Un desintegrador (motor con transmición a un agitador); embudo de Büchner de vidrio; frasco Erbenmeyer; pipetas.

Los reactivos a utilizar, son:

A).- Acido Hidroclótico, aproximadamente 0.01N de Hcl estandarizado.

B).- Solución de Bicarbonato de Sodio - cloruro de sodio con 0.01N de $NAHCO_3$ que es también 0.1 N en Nacl.

C).- Hidróxido de Sodio, aproximadamente 0.01N.

D).- Aguas destilada, saturada con CO_2

E).- Indicador rojo de metilo.

(11).- En el Método de azul de Metileno .- La muestra tratada con una solución 0-2, ilimolar de azul de metileno amortiguado a un PH de 8 con ácido Dietil barbitúrico. La disminución en la concentración de azul de metileno, medida fotométricamente, es una función de la capacidad de intercambio de los iones de la celulosa.

Los aparatos que se utilizan en este método, son:

1).- Espectofotómetro o fotómetro con celdas adecuadas, capaces de medir una absorbencia de cerca de 620 m μ .

2).- Agitador o mezclador para la agitación de las muestras en azul de metileno se ha probado satisfactoriamente con una agitación de 15 r. p.- m.

3).- Centrífuga, capaz de asentar la celulosa de la solución de azul de — metileno.

4).- Frasco con tapa de vidrio, pipetas, frasco volumétrico, aparato para- muestras pequeñas.

Los reactivos que se utilizan, son:

A).- Azul de metileno.

B).- Amortiguador; ácido dietilbarbitúrico en agua con Hidróxido de -

sodio.

C).- Solución amortiguadora de azul de metileno.

D).- Acido hidroclórico, aproximadamente 0.1 N de Hcl no estandarizado.

G).- EXTRACCIONES (1)

El éter, alcohol de benceno u otros solventes orgánicos son utiliza-- dos para determinar las cantidades orgánicos son utilizados para determinar las cantidades residuales de extracción, tales como grasas, ceras, resinas, en la celulosa.

La extracción por el empleo de éter en un aparato de Soxhlet es el - procedimiento más común.

H).- DEMANDA DE BLANQUEO (1)

La lignina residual en la pulpa de madera sin blanquear es determina da por medición de las cantidades de cloro o permanganato consumido por la pulpa - bajo condiciones estabilizadas.

I).- OPACIDAD DE LA PULPA (1), (17)

La opacidad de la celulosa despues del blanqueo es una propiedad - importante y usualmente determinada por la reconstrucción de las hojas. Por medio - de la reflexión de la luz azul (467 $m\mu$) desde la superficie de la hoja con un medi - dor de opacidad. El término "opacidad" como se aplica a papeles blancos y casi -- blancos, a sido asociado con el valor numérico de la reflexión de esos papeles a la —

luz en la porción azul y violeta de espectro.

1).- El instrumento que se utilice, deberá de ser un medidor de refle-- xión de un diseño tal y con un ajuste que su calibración sea co- - rrecta al alcance de las tolerancias especificadas en la calibra- - ción.

2).- Normas de brillantez, las normas secundarias de opacidad deberán de comprender en cada serie, al menor cinco hojas o bloques de - papel marbete o de dos dormas de trabajo, todas las opacidades -- exactamente establecidas por medición de un instrumento patrón.- La última norma de reflexión, óxido de magnesio (MgO) deberá- de ser preparada de acuerdo con la Technical Association of the - Pulpand Paper Industry, (TAPPI). El MgO deberá preferiblemen te de ser depositado en un bloque de carbonato de magnesio. Di vidiendo el bloque en dos y con un limipio corte recto y fragmen— tado en una superficie interior. Depositado el MgO en esta super ficie y preparando al menos seis de estos bloques.

3).- Calibración; cuando esta en uso, hay que checar las lecturas del - instrumento contra los valores asignados de todas las normas secun darias al menos diariamente. Si en el instrumento se encuentra - un error apreciable (la más grande discrepancia es de tres pun- - tos) hay que ajustar el instrumento (frecuentemente el foco de la lampara de imagen), así que las lecturas de las normas de opaci-

dad del papel contra aquellos grados de los valores asignados a las normas de trabajo. Obteniendo series de normas de capacidad -- por el instrumento patrón a intervalos mensuales y calibrando el - instrumento con su ayuda, tan pronto como son recibidas, a intervalos de uno a tres años, dependiendo de las condiciones de uso.- El instrumento deberá ser desarmado e inspeccionado cuidadosa- - mente, probado y ajustado para asegurar que es geométrico y que- las variables espectrales caen al alcance de los límites y que el sistema forométrico es asegurado.

J).- CENIZAS Y CONSTITUYENTES DE LAS CENIZAS (1), (18)

La calcinación de celulosa normalmente ocurre por remoción del material orgánico, por inflamación o encendido en una MUFFLA. Los resultados son empíricos y dependen de la temperatura de inflamación usada, la cual puede variar de - 575 ° C a 1000 °C. Los constituyentes de las cenizas son generalmente determinados- despues de la calcinación en seco con una muestra a una baja temperatura (500 - -- 600 ° C), aunque la calcinación en seco (por medio de soluciones fuertemente oxi-- dantes) es más confiable. La sílica y el calcio son generalmente determinados gravimétricamente, mientras que el hierro, cobre y manganeso, normalmente presentes en- muy pequeñas cantidades se determinan colorimétricamente.

El contenido de pulpa es definido como el residuo (1067 ± 5° F) -- por tres horas o más tiempo si es necesario quemar todo el carbón. [illegible] una medición de sales minerales y el material exterior inorgánico en la pulpa.

Pero no es necesariamente, cuantitativamente igual a ellos. La -- pulpa, como la madera es hecha ceniza a la más baja temperatura como el papel - - (925° C) para minimizar la volatilización de compuestos orgánicos; utilizandose para ello los siguientes aparatos: Crisol de paltino o de sílida, con tapa; un balance analítico teniendo en cuenta una sensitividad de 0.1 mg; un horno eléctrico (MUFFIA) -- ajustado para mantener la temperatura de 575 $\pm$ 25°C.

K).- GRUPO METOXIL EN LA PULPA (19)

Este método, describe el procedimiento para la determinación del contenido de metoxil en la pulpa de la madera. Por formación de yoduro de metilo, - - cuando una muestra de la pulpa es calentada con ácido yodhídrico, la reacción no es especificada para el grupo metoxil, pero hay poca evidencia de la presencia de otros grupos Alkoxil en los materiales celulósicos.

La prueba de la muestra es reaccionada con ácido yodhídrico. El yoduro de metilo resultante es removido del frasco de reacción por una corriente de CO (u otro gas inerte como el nitrógeno), y oxidado en una solución de ácido acético de acetato de potasio que contiene bromuro y ácido yodhídrico.

Las siguientes reacciones ocurren :

$$CH_3I + Br_2 \rightleftharpoons CH_3Br + IBr.$$

$$IBr + 2\,Br_2 + 3H_2O \rightleftharpoons HIO_2 + 5\,HBr.$$

El ácido yodhídrico es determinado por nitración (con solución nor—

mal de tiosulfato de sodio), del yoduro liberado por la reacción:

$$HIO_3 + 5KI + 5H \rightleftharpoons 3L_2 + 3H_2O + 5K^+$$

Los aparatos que se utilizan, son:

Frasco de reacción con baño de aceite o canasta para mantener la -- temperatura de 145 ± 150°C; alimentador de gas para pasar CO_2 al frasco.

Los reactivos que se utilizan, son:

Ligado de fósforo; solución de acetato de potasio; solución de bromo; anhidro propionico; ácido yodhídrico (puro " grado metoxil "); dióxido de carbono o- nitrógeno; solución de acetato de sodio; ácido fórmico; yoduro de potasio; indicador - de almidón; tiosulfato de sodio 0.1N; ácido sulfúrico diluído 1 : 10.

L).- ALFA-,BETA -, y GAMMA CELULOSA EN LA PULPA (20)

Este método para la determinación de la ALFA -, BETA -, y GAM - MA - CELULOSA puede ser aplicada al blanqueo de pulpa solamente y las pulpas ba- jo blanqueo y en semiblanqueo deberán de ser delignificadas antes de probarse.

La pulpa es extraida consecutivamente de 17.5 y 9.45 % de solución hidróxido de sodio a 25°C la fracción soluble consiste de Beta y Gamma celulosa que es determinada volumétricamente por oxidación con Dicromato de Potasio, y la Alfa - celulosa como una fracción insoluble, es derivada por diferencia.

1).- La división de la celulosa es un procedimiento empírico, original-

mente inventado por CROSS y BEVAN en el año de 1900 y se a usado ampliamente para evaluar pulpa para varios propositos como características de envejecedores y respuesta a las operaciones de refinación. En una forma modificada el método fué primeramente - - adoptado como una tentativa de estandares TAPPI en 1931.

2).- En general, la Alfa - celulosa indica un contenido degradado de - celulosa del alto peso contenida en la pulpa, la Beta - celulosa -- consiste principalmente en la hemicelulosa. La Alfa - celulosa es la fracción de pulpa resistente al 17.5 y 9.45 % de solución de hidróxido de sodio bajo condiciones de prueba. La Beta - celulosa - es la fracción soluble la cual es reprecipitada en la acidificación - de la solución, la Gama - celulosa es aquella fracción que permanece en la solución.

M).- ESPECIFICACIONES PARA LA CELULOSA QUIMICA (1)

La celulosa química es ordinariamente vendida a base de especificaciones establecidas conjuntamente por el consumidor y el productor, la pulpa como es embarcada ordinariamente contiene casi un 7 % de humedad y está aproximadamente - en equilibrio con la humedad ambiente normal. La densidad, delgadez y otras propiedades físicas de las hojas que son generalmente especificadas a los procesos apropia-- dos para los consumidores. Los análisis típicos de celulosa química de madera y linteres de algodón para varios usos finales se muestran en la Tabla 8.

CAPITULO CUARTO

I

DERIVADOS DE LA CELULOSA

CAPITULO IV

DERIVADOS DE LA CELULOSA.

La celulosa es un gran polímero natural el cual es bajo en costo porque existe en gran abundancia y es fácilmente aislada en un estado bastante puro, porque es insoluble en solventes comunes y es infundible, es formada para artículos utiles tales como papel ó ropa principalmente por medios mecánicos. La conversión de celulosa en derivados de celulosa por reacciones químicas incrementa la utilidad de la celulosa por el cambio de sus propiedades.

Los derivados de la celulosa (junto con el hule) fueron los primeros grandes polímeros termo - plásticas de importancia comercial. Muchas de las técnicas actuales para fabricación de polímeros sintéticos, tal como moldeo por inyección, fueron desarrollados primero para derivados de celulosa, así como también la fisicoquímica de los grandes polímeros, tales como mediciones de fraccionación y peso molecular, fueron desarrolladas con derivados de celulosa. Hubo un tiempo en que los derivados de celulosa fueron los más importantes materiales crudos para peliculas y plásti-

cos y fueron muy importantes en fibras textiles sintéticas por ejemplo acetato de celulosa. En años recientes, los derivados de celulosa han sido desplazados en algunas aplicaciones por polímeros sintéticos.

La mayoría de la producción de derivados de celulosa ha consistido de organo soluble, materiales termo plásticos, como nitrato de celulosa, acetato de celulosa y etilcelulosa. En años recientes, gran interés comercial se ha mostrado en derivados de celulosa solubles en agua, tales como carboximetilcelulosa de sodio, metilcelulosa e hidroxietilcelulosa.

REACCIONES DE CELULOSA.

La celulosa es un polímero lineal de unidades de anhidroglucosa mantenidas juntas por eslabonamientos glucosídicos. Las unidades de anhidroglucosa contienen tres grupos hidroxil uno primaria y dos secundarios. La celulosa experimenta dos clases de reacciones importantes:

(1).- Formación de derivados por reacción a los grupos hidroxil, éstos derivados son principalmente eteres ó esteres.

(2).- Degradación por rajamiento de los eslabonamientos entre unidades de anhidroglucosa.

Aunque los grupos hidroxil en celulosa son aquí tan reactivos como los grupos hidroxil en alcoholes alifáticos bajos, ciertos problemas son encontrados en reacciones de celulosa, por las siguientes reacciones: (1) Después de que los tres grupos hidroxil son todos agregados al mismo anillo, dificultades estéricas pueden apa

recer, particularmente después de la substitución de uno ó dos de los hidroxiles. (2)- Los grupos hidroxil no son fácilmente accesibles a reactivos químicos porque la celulosa es un polímero con regiones cristalinas. Las fuerzas de atracción entre las cadenas en la celulosa en forma cristalina son debidas a las uniones de hidrógeno formadas con los grupos hidroxil. Estas fuerzas son lo suficientemente grandes para prevenir a la celulosa de su disolución en agua.

Estudios cuidadosos muestran que la celulosa está hecha de regiones cristalinas conectadas por regiones amorfas. Este cambio de material amorfo a cristalino es probablemente gradual. El porcentaje de los grupos hidroxil los cuales son accesibles a reactivos químicos dependiendo en el tamaño de las moléculas del reactivo y en el grado de cristalinidad de la celulosa. En general cerca del 60 - 70 % de celulosa es cristalina y un 20 - 30 % es amorfa. La celulosa de los linteres de algodón es más cristalina que la de pulpa de madera.

Los siguientes tipos de reacciones han sido empleados en la celulosa:

1.- Reacción en la superficie y en las regiones amorfas del algodón con el objeto de mejorar su resistencia a la degradación por calor y microorganismos. Las dos principales reacciones han sido acetilación y cianoetilación. Aun que un mejoramiento significativo en resistencia a la degradación, ha sido afectado por estas reacciones, los productos no han gozado de mucho éxito comercial.

2.- Las reacciones en la superficie para impartir resistencia a las arrugas ó buenas características de lavar y usar a los textiles de algo-

dón, estas reacciones en su mayor parte reacciones de esfabonamien to cruzado y son de importancia comercial.

3.- Trabajos de investigaciones extensivas están siendo conocidos en el - injerto de polímeros a la celulosa. Esta reacción, la cual probablemente ocurre en la superficie de las fibras, no ha logrado importancia comercial.

4.- Formación de complejos con hidróxido de cobre y amoniaco ó etilenodiamina, esto es por medio de disolver la celulosa, así que una - estimación de su peso molecular puede ser obtenida de la viscosidad de la solución, el complejo de cupramonio es usado como el intermedio en la hechura del rayón por el proceso Bemberg, tales complejos han sido formados con otros metales.

5.- Reacciones que ocurren con una bastante buena uniformidad y da - un producto el cual tuvo solubilidad en solventes comunes, y, en - muchos casos, flujo termoplástico. Aquí se verá parte de esa - - reacción. Estas reacciones pueden ser divididas en las siguientes dos clases:

(A).- Reacciones en las cuales la accesibilidad es incrementada por aumentar la celulosa, como en la nitración y en algunos procedimientos para la - hidroxietilación y la acetilación, la reacción entera es heterogenea; la celulosa nunca se disuelve.

(B).- Reacciones las cuales ocurren principalmente en la superficie de la celulosa, el derivado es entonces hinchado y disuelto en la mezcla de reacción. Esto expone nuevas superficies para reacciones; por último, el producto es una solución, ejemplos son la acetilación y la cianoetilación.

Los más importantes derivados de la celulosa pueden clasificarse como sigue:

I.-

1.- Rayón, Rayón cupramonio.

2.- Rayón, viscosa.

II.- ESTERES DE CELULOSA

A.- INORGANICOS

1.- Nitrato.

2.- Sulfato.

B.- ORGANICOS

1.- Acetato.

2.- Propionato.

3.- Acetato propionato.

4.- Acetato butinato.

C.- ORGANICOS - INORGANICOS.

1.- Acetato Sulfato.

III.- ETERES DE CELULOSA

A.- ORGANOS SOLUBLES Y TERMOPLASTICOS.

1.- Etilcelulosa.

2.- Etilhidroxietilcelulosa.

3.- Cianoetilcelulosa.

B.- SOLUBLES EN AGUA.

1.- Carboximetilcelulosa de sodio.

2.- Carboximetilhidraxietilcelulosa de sodio.

3.- Hidroxietilcelulosa.

4.- Metilcelulosa.

5.- Metilhidroxipropilcelulosa.

6.- Etilhidroxietilcelulosa.

7.- Metiletilcelulosa.

8.- Metilhidroxietil celulosa.

IV.- FIBRAS DE CARBON

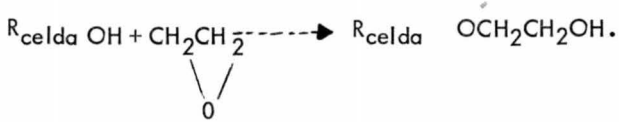
Todos los esteres de celulosa son órganos solubles excepto por el sulfato y acetato sulfato, los cuales son solubles en agua.

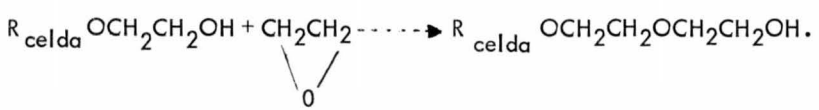
Otro derivado importante es el xantato celulosa de sodio, el cual es formado por la reacción de celulosa con hidróxido de sodio y disulfuro de carbono. - Esta reacción es en la manufactura de rayón viscosa y celofán, ya que la celulosa - es regenerada sin aislar los xantatos derivados, esta reacción no será discutida aquí.- Alcalí celulosa, la reacción compleja de hidróxido de sodio acuoso y celulosa es im-

portante como un intercambio pero nunca es aislada, puede ser discutida en tratos con la eterificación de celulosa.

GRADO DE SUBSTITUCION (1)

En la mayoría de los derivados de la celulosa comercialmente disponibles, algunos de los grupos hidroxil no son substituidos. El grado de substitución -- (DS) es definido como el número promedio de grupos hidroxil, de los tres disponibles en la unidad de anhydroglucosa, que han sido substituídas. Así un ester de DS 2.5 - tuvo, en el promedio 2.5 de sus grupos hidroxil esterificados y 0.5 del grupo como hidroxil libre. Un problema especial sucede en la expresión de la substitución con los derivados hidroxialquil porque cada vez que un substituyente hidroxialquil es agregado, un nuevo grupo es formado. Este hidroxil es de seguro capaz de reaccionar. El - resultado es la formación de cadenas laterales, como se muestra:





Al describir la extensión de esta reacción el término MS ha sido in-- ventado. MS es definida como el número de moles de reactivo combinado por unidad de anhidroglucosa, el valor 2 de la relación de MS a DS es una medición de la longitud promedio de la cadena lateral.

En tecnología la composición de un derivado de celulosa es a menudo expresada en términos de el porciento en peso de un substituyente ó una porción de un substituyente el cuál ha sido determinado por análisis. Para acetato de celulosa - esta es porciento de acetil ó porciento de ácido acético combinado; para una celulosa completamente acetilada el porciento de acetil es 44.8 y el porciento de acetil es 44.8 y el porciento de ácido acético combinado es 62.5. Para nitrato de celulosa - la medición comunmente usada es en porciento de nitrógeno. La conversión de tales expresiones a valores de DS es prontamente calculada ó leída en gráficas preparadas para éste propósito.

Todos los derivados de celulosa organos solubles comercialmente disponibles tienen substituciones en el rango de 2 a 3 derivados solubles en agua, en algunos casos, tienen la más baja substitución, por ejemplo, celulosa de sulfato de sodio es soluble en agua a un DS de 0.3 y la carboximentilcelulosa de sodio es soluble - en agua a un DS tan bajo como 0.4 . Con un substituyente menos polar, la solubilidad en agua ocurre a los más altos valores de DS.

Un examen de el efecto del DS en la solubilidad de etilcelulosa es - instructivo.

La celulosa es una molécula altamente hidroxilada, la cuál se disolvería en agua si no fuera por las fuertes uniones de hidrógeno entre cadenas, formando regiones cristalinas. El hidróxido de sodio acuoso no disuelve la celulosa, pero - la hincha ó abulta para que nos dé un más amplio espaciamiento entre las cadenas. - En esta celulosa hinchada, los hidroxil son más accesibles y reaccionan, por ejemplo,

con el etilcloruro para formar etilcelulosa.

En la tabla (9), el efecto del DS en la solubilidad de etilcelulosa es dada, a un DS de 0.S el producto empezará a ser soluble en 4 - 8 % NaoH y a un DS 0.8 - 1.3, empezará a ser soluble en agua. Esta solubilidad es lograda a pesar del - hecho de que los grupos hidroxil hidrofilícos están siendo convertidos a grupos e - toxil hidrofóbicos, esto es debido a la reducción de atracción entre cadenas y a un rompimiento de el ordenamiento de la estructura cristalina por los grupos etoxil. Así como el DS es adicionalmente incrementado, la atracción entre cadenas y a un rompi- - miento de el ordenamiento de la estructura cristalina por los grupos etoxil. Así co-- mo el DS es adicionalmente incrementado, la atracción entre cadenas continúa disminuyendo, pero, porque de la naturaleza hidrofóbica de el substituyente. Cada vez - más solventes no polares son requeridos para disolver el producto. A un DS de 2.5,- la etilcelulosa alcanza su más amplia solubilidad en solventes orgánicos y su más bajo punto de fusión, por lo tanto ésta deberá ser el DS de un mínimo de atracción entre cadenas nuevamente se incrementa debido a una gran oportunidad de ejercer ellas mismas las fuerzas de WAALS. VAN DER.

GRADO DE POLIMERIZACION (1)

El grado de polimerización (DP) es el número promedio de unidades de Anhidroglucosa por cadena de celulosa. En la celulosa nativa, el DP es de 3500 a 10,000. El DP es disminuido en la purificación (aislamiento) de celulosa y en -- reacciones subsecuentes para formar derivados. El DP es disminuido por la desunión - de los eslabonamientos glucosídicos entre las unidades de Anhidroglucosa. La reduc

ción del DP puede ser consumada por una ó más de las siguientes reacciones:

1a.- Hidrólisis de ácidos acuosos fuertes. Esta reacción también ocurre en la ausencia de agua, por ejemplo, durante la acetilación, la acetólisis ocurre.

2a.- Oxidación por aire ó por otro agente oxidante. En la presencia de hidróxido de sodio acuoso, la celulosa es desagrada bastante rápido por aire. - La mayoría de los agentes oxidantes químicos, tales como hipoclorito de - sodio y peróxido de sodio, también degradan la celulosa.

3a.- La degración térmica. Como otros compuestos orgánicos, derivados de - celulosa son degradados por calor. De cualquier modo, los derivados de celulosa propiamente preparados son mucho más estables al calor que la - celulosa. La etil celulosa y el acetato de celulosa pueden ser formados como plásticos a 160 - 210 °C sin una degradación seria.

4a.- La celulosa es degradada por acción mecánica tal como molienda, triturador de bolas y ondas ultrasónicas.

5a.- La celulosa y sus derivados pueden ser degradados por luz, particularmente luz ultravioleta y por radiaciones de alta energía tales como Rayos X y rayos de electrones.

6a.- La celulosa es fácilmente degradada por ciertos microbios. Las enzimas de celulosa, las cuáles degradan la celulosa hidrolíticamente, ocurre - ampliamente. Cada vez que la celulosa nativa es mantenida caliente y

húmeda, la degradación debida a enzimas generalmente ocurre. Muchos derivados de la celulosa son más resistentes a la degradación bacterial que la celulosa. El uso de carboximetil celulosa de sodio en el tamaño de -- combados, es debido en parte a sus resistencia al ataque bacteriano.

SOLUCIONES CARACTERISTICAS DE DERIVADOS DE CELULOSA.

Los derivados de celulosa tienen la típica solubilidad característica - de los grandes polímeros. Muchos líquidos que no disuelven los derivados de la celu losa son absorbidos por ellos con un considerable aumento. Algunos líquidos forman geles con derivados de la celulosa. Frecuentemente, mezclas de solventes son mejor que un solvente, así, algunos tipos de acetato de celulosa, alcoholes de cloruroetil- metileno es un mejor solvente que el cloruro de metileno solo, a pesar del hecho de - que el alcohol etílico no es un solvente para el acetato de celulosa, con los deriva-- dos de celulosa organo soluble la solubilidad es generalmente mejor a altas tempera- turas. De cualquier modo, algunos de los derivados solubles en agua tienen mejor so lubilidad a las temperaturas más bajas.

Soluciones diluídas de muy alto peso molecular de derivados de celu losa en buenas solventes pueden tener viscosidades muy grandes. La viscosidad se -- incrementa muy rápidamente con la concentración, como se vé en la figura (2), en - donde el logaritmo de la viscosidad de etilcelulosa a diferentes niveles de DP es gra- ficada contra la concentración. A muy bajas concentraciones en buenos solventes, - soluciones de derivados de celulosa propiamente preparadas de mediano ó bajo peso - molecular funcionan ó se comportan como líquidos newtonianos, que es la viscosidad

es independiente de el valor de tundido. De cualquier modo, en solventes pobres ó- a las más altas concentraciones en buenos solventes, las viscosidades medidas depen— den en el tipo de tundido, esto es, particularmente cierto en materiales de alto DP, - siendo que la viscosidad medida de un derivado de celulosa varía con el tipo de visco simétro usado, de donde las concentraciones en la práctica industrial son bastantes al tas, procedimientos estandarizados para las mediciones de las viscosidades han sido - necesarios.

La importancia del DP es evidente de éste efecto en la resistencia a la tensión de ciertas películas de esteres de celulosa.

La mayoría de las propiedades mecánicas de los derivados de la celu losa varian con el DP en muchos de el mismo modo, ésto incluye tensión, impacto y - fuerza flexionante, elongación etc., en general, el mínimo DP para derivados de ce- lulosa útiles es en el rango de 50 - 100. debajo de este rango, los productos no for- - man adecuadas fibras, películas ó plásticos. Como el DP es incrementado desde —— 100 a 250, hay un justo mejoramiento rápido en las propiedades mecánicas. Como - el Dp es adicionalmente incrementado, el incremento en fuerza continua a un muy ba- jo rango ó valor.

Los valores de DP pueden ser calculados por medio de la ecuación — empírica.

$$(N) = K\,(DP)^{a}$$

Esta ecuación K y a son constantes empíricas, las cuales son determi

nadas, para cada material y cada solvente, por mediciones cuidadosas muestras cuyo-DP puede ser determinado por métodos absolutos tales como osmometría, ultracentrifugación ó dispersión de la luz. La expresión N es definida como:

$$N = \lim_{c \to o} \left(\frac{\text{N solución}}{\text{N solvente}} - 1 \right) / c.$$

Donde c es la concentración de la solución en peso de soluto por unidad de volumen de solución. El término viscosidad intrinseca es más comunmente usado para (N) de cualquier modo, no es en realidad una viscosidad, pero tuvo las dimensiones de concentraciones recíprocas. Es usualmente expresada en las unidades de - decílitros por gramo, la IUPAC ha recomendado que (N) debe ser llamada "número de viscosidad limitante". Este término de cualquier modo, no ha encontrado una- amplia aceptación, tal vez porque parecería que se sugiere un número sin dimensio- - nes, lo cuál (N) no lo es.

En la práctica, las viscosidades de cerca de 1.0 gr. por 100 ml y menos. La temperatura es usualmente a 25 ° C. Una razonable línea recta es obtenida- cuando $\left(\frac{\text{N solución}}{\text{N solvente}} - 1 \right) / c$ es graficado contra C. ocasionalmente el graficado es hecho en papel semilogarítmico para estar más cercano a la línea recta. La intersección A concentraciones cero son tomadas como la viscosidad intrinseca.

La tabla 10 dá la constante K ya para un número de derivados de celulosa y un número de solventes. Estos valores son aproximados y en algunos casos -- considerables variaciones que existen en las constantes obtenidas por diferentes trabajos. Fuentes de errores aparecen de las dificultades experimentales en la medición-

de pesos moleculares de grandes polímeros y el hecho que no ha sido posible obtener - fracciones las cuáles son suficientemente estrechas en la distribución de la longitud - de la cadena para guiar a un preciso conocimiento de la relación entre la viscosidad- promedio y el número de pesos promedio. Puede ser publicado que la viscosidad promedio es un intermedio. En la práctica industrial, las viscosidades intrínsecas son a menudo obtenidas por medio de ecuaciones empíricas ó gráficas, desde mediciones de viscosidad sencillas. Derivados de celulosa, como otros grandes polímeros, tienen - solución de fuertes viscosidades comparadas al bajo peso molecular de los compuestos. Las viscosidades de las soluciones, también como los puntos de ablandamiento ó temperatura de flujo de plásticos aumentan con el DP en la práctica, otras cosas siguen -- siendo iguales, una estimación de las propiedades mecánicas pueden ser obtenidas de - la solución de viscosidad.

En las figuras 3 y 4 las variaciones de la viscosidad técnica y la temperatura del flujo de plástico con DP son graficados.

En muchas aplicaciones, la viscosidad (ó DP) deberá estar debajo - de ciertos valores máximos para facilidad en manejo. Así, los derivados de celulosa de bajo DP son necesarios para usarse en lacas así como en soluciones de concentra- - ciones suficientemente altas con viscosidades aprovechables que puedan ser preparadas. Así mismo, materiales para uso en plásticos deberán tener flujos de temperaturas lo suficientemente bajos para permitir el moldeo en un razonable corto tiempo a temperaturas a las cuales la degradación térmica no será excesiva. Por lo tanto, los derivados de la celulosa tienen la más alta viscosidad que facilita el manejo en aplicaciones.

En suma, la celulosa experimenta las siguientes reacciones químicas en conversiones a derivados:

(1).- Reacciones en los grupos hidroxil.

(2).- Desunión de los eslabones entre las unidades de anhidroglucosa.

La extensión de estas dos reacciones es indicada por las dos propiedades básicas, substitución y viscosidad, respectivamente. Ambas propiedades variarán para diferentes aplicaciones.

RAYON. (2), (3), (4), (5), (6).

Rayón es aceptado ahora como el nombre genérico para las fibras y filamentos continuos de hilos de compuestos de celulosa regenerada. El desarrollo de la industria de las fibras sintéticas ha estado íntimamente asociada con el crecimiento de los plásticos como un todo. Nuevos tipos de materiales producidos en un campo agregan procesos en otro. Los rayones se dividen en dos tipos, los rayones de tipo A y rayones del tipo B; los del tipo A son celulosa regenerada y los del tipo B son de derivados de celulosa.

RAYONES DEL TIPO A.
RAYON VISCOSA. (2) (3) (4) (5).

El rayón viscosa es fácilmente el más importante hasta ahora hecho y está siendo ahora manufacturado en la mayoría de todos los paises del mundo en donde hay industria textil.

El método para hacer éste tipo de rayón fué descubierto en Inglaterra en 1891 por Cross, Bevan y Beadle y fué desarrollada por uno de los pioneros, la firma Courtau Lds. Ltd. El rayón viscosa es un rayón de celulosa y está hecho de pulpa — de madera ó de linteres de algodón purificado (las cortas fibras de algodón no son -- apropiadas para enrrollarse en hilaza).

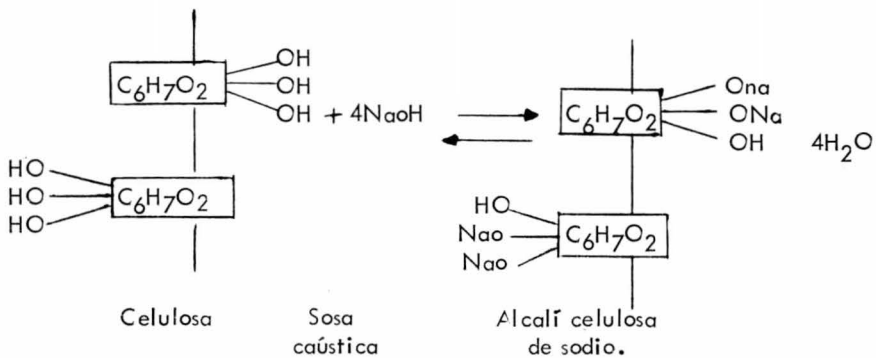
Cross, Bevan y Beadle hacen el descubrimiento fundamental de los — métodos para convertir tales materiales de celulosa cruda en fibras de rayón asemejando particularmente a la seda en fibras de alto lustre y longitud. En los primeros días la celulosa fué considerada como la substancia más inerte, no fácilmente modificada - sin degradación, sin embargo, los inventores mencionaron que la celulosa podía ser — reaccionada con sosa caústica para dar una alcalicelulosa capaz de reaccionar con di_ sulfuro de carbono para ceder xantato de celulosa y que ésto pueda ser disuelto en sosa caústica diluída para que nos dé un producto viscoso llamado viscosa. Ellos muestran además como ésta viscosa puede ser extraída directamente de surtidores dentro de un licor coagulante conteniendo sulfato de sodio y ácido sulfúrico así que las corrientes de salidas inmediatamente se solifican para formar fibras ó filamentos continúos - - compuestos de celulosa regenerada.

Obviamente este proceso de viscosa es un método indirecto necesario para convertir fibras cortas de celulosa (la pulpa de madera) en muy largas fibras de celulosa regenerada (rayón viscosa) teniendo una delgadez la cuál puede ser controlada por el surtidor de hilado ó hilador usado.

Para convertir un sólido (celulosa) en otra forma de sólido (rayón)

es necesario llevar la celulosa a la forma de una solución viscosa de un derivado de - celulosa (xantato de celulosa) capaz de ser extruído directamente de surtidores e inmediatamente solidificar en la forma de fibras con regeneración de celulosa.

El primer paso del proceso de viscosa, consiste en el "empapado" en solución caústica al 18 % de 150 a 200 lb. de pulpa en la forma de hojas. Este paso - requiere de 30 a 90 minutos; y la temperatura de la solución es mantenida alrededor - de 18°C (64.5° C). El exceso de licor caústico es removido y las hojas presionadas hasta que su peso final es de aproximadamente de tres veces su peso original, excepto para la humedad no hay evidencia para una reacción química después de éste paso; de cualquier manera, la celulosa sufre ó experimenta la reacción siguiente:

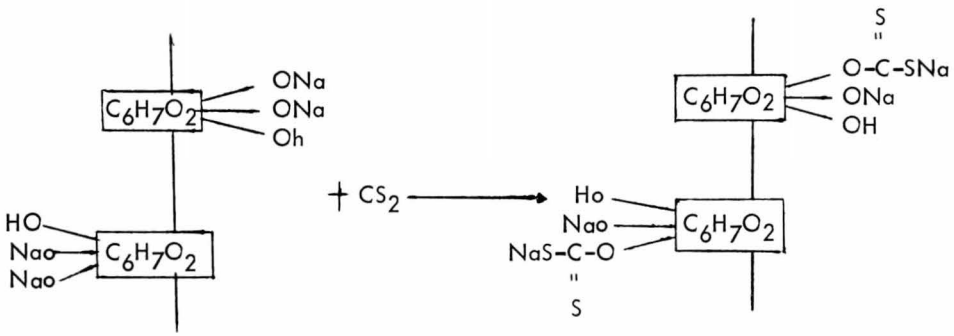


Proceso del rayón viscosa.

Después del empapado y presionado de 350 a 700 lb. de hojas de pulpa mojada son inmediatamente transferidas a poderosos fragmentadores en donde son -- molidos y desintegrados a una condición fofa ó exponjosa. La temperatura de éste paso es controlada entre 68° y 86° F (20° a 30° C); después de que la pulpa es un poco alcalina y el caústico continua a reaccionar con la celulosa, el acortamiento de la

longitud de las cadenas de la celulosa ahora conocidos que serán inventados para unidades de celulosa que se vuelven a presentar. A altas temperaturas se aceleraría la reacción a un grado perjudicial.

La alcalí celulosa esponjosa es entonces colocada en latas y vendida a temperatura que varía generalmente entre 77°y 86°F (25°a 30°C). Todo durante los períodos de almacenaje de aproxiamadamente 48 hrs., la reacción química continúa, la longitud de la cadena de celulosa empieza a acortarse, ésto un paso muy importante porque la longitud de la cadena de la molécula de celulosa controla la viscosidad de la subsecuente solución de viscosa y en turno la última graduación de la fibra de celulosa regenerada. El tiempo de agitado y temperatura, entonces, deberá ser controlada rígidamente la calidad uniforme del rayón es mantenida. La alcalí - celulosa es transferida a tambores revolvedores llamados Barrattes, los cuales son capeces de tener de 500 a 1000 galones. El bisulfuro de carbono es agregado y reacciona el complejo de alcalicelulosa para formar un tiocarbonato de celulosa. Este carbonato es hidrofílico y, como la reacción produce, las fibras serán hinchadas en el agua siempre asociadas con la alcalí celulosa. La celulosa fibrosa ahora se cambia a masas granulares ó como jalea, en color naranja brillante. De 2 a 4 horas son permitidas para êste paso, la principal reacción puede ser expresada como se vé en la figura:



Alcalí celulosa de sodio.

bisulfuro de carbono

Carbonato de Di-tto Celulosa.

RAYON VISCOSA.

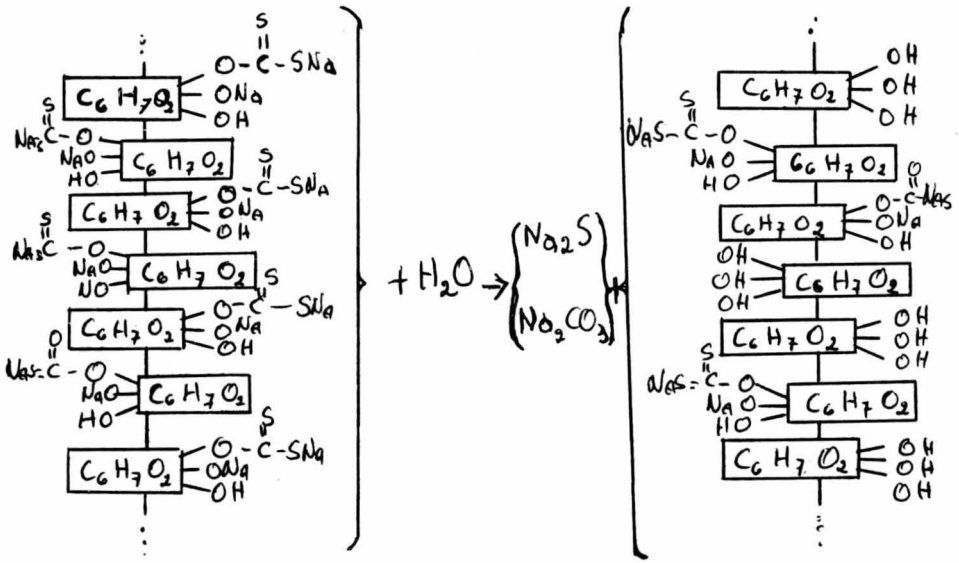
Cincuenta libras ó menos de bisulfito de carbono son necesarias para 100 lb. de alcalí celulosa de sodio. El calor es generado durante la reacción así que los barrattes son equipadas con aparatos de control y mantenidos a una temperatura de 77°a 86°F. Un medio es también proporcionado para remover desde el equipo ambos gases formados durante la reacción y a cualquier exceso de bisulfuro de carbono.

El xantato es ahora transferido a mezcladores enchaquetados con agua ó disolvedores en donde es mezclado con sosa caústica diluída para proveer del apropiado alcance a la celulosa - caústica.

El contenido de celulosa generalmente varía entre 6 y 9% y la caústica entre 4 y 7% durante le mezclado, la temperatura es mantenida cerca de 62°F -- (16.7°C). La solución coloreada de naranja es conocida como viscosa. El rayón - hecho de ésta viscosa es conocido como el tipo brillante por el alto lustre del hilado - terminado. Hilados de rayón "opaco" ó "semi-opaco" son tambien hechos. El método convencional para hacer éstos últimos hilados es por adición de un "agente delus--

trante" (material que tiene un índice de difracción diferente del de la celulosa) -- durante la operación de mezclado. El óxido de titanio y aceite mineral blanco son - delustrantes representativos. Ciertas sales orgánicas también son empleadas. Otro - método de preparación de hilados "opaco" ó " semi - opaco" consiste en agregar el -- deslustrante en la forma de una dispersión acuosa a la viscosa justamente antes de que la solución de viscosa sea bombeada a la máquina hiladora. La viscosidad y el delustrante entran en una "cabeza mezcladora" y desde ésta la viscosa delustrada es bombeada a las máquinas. La cantidad de delustrante a la viscosa dependerá de la opacidad deseada. Esto puede ser determinado sólo por experiencia y deberá tenerse cuidado para no deteriorar la resistencia del hilado.

El xantano de celulosa, siendo esencialmente un ditio carbonato, es similar a los familiares ó conocidos carbonatos solubles. La hidrólisis ocurre en solución acuosa. Después de un cuidadoso mezclado, la solución de viscosa es transferida a grandes mezcladores ó tanques de almacenaje, el aire es removido por evacuación y filtrado para remover partículas no disueltas ó materias extrañas y seguido de - un "madurado" hasta que esté lista para la operación del hilado. La hidrólisis, la -- cuál continúa durante el período de madurado, es controlada por temperatura y tiempo. Altas temperaturas aceleran el madurado. En tiempo, la solución de viscosa podría expontaneámente determinar un gel y podría finalmente llegar a ser un bloque -- denso . Antes de alcanzar el estado gel, de cualquier modo la solución de viscosa (generalmente después de cerca de 48 hrs. de 64° a 72 °F) es bombeada a las máquinas hiladoras. La reacción ocurre durante el madurado que se puede representar como sigue:



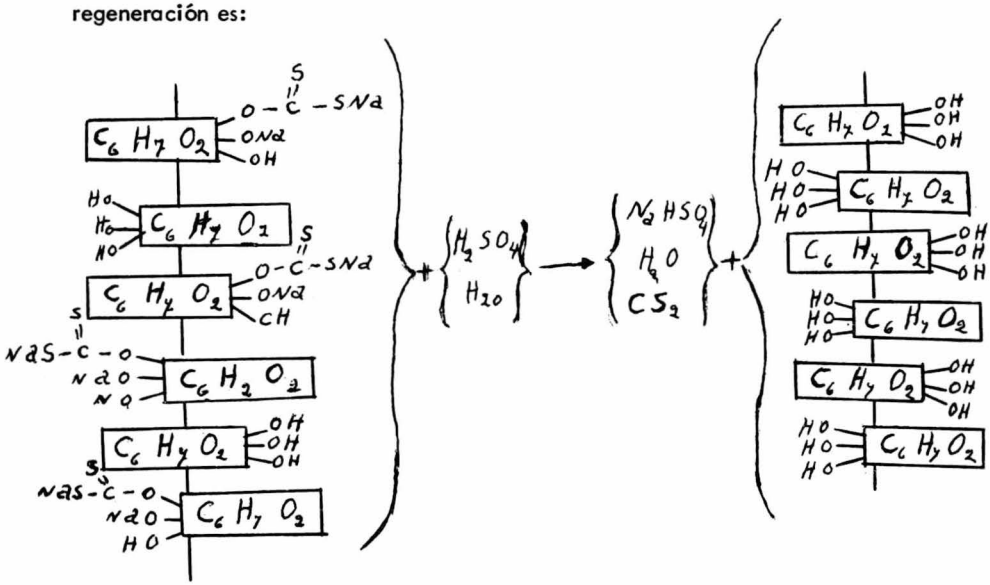
Madurado de Rayon Viscosa

La solución de viscosa en la extensión de la máquina hiladora es filtrada y extruída por presión directa de enrolladores. Los hiladeros (hechos de aleación de platino - oro ó aleación de platino - iridio, que no son afectados por el baño ácido) son circulares y con forma de tasa y contienen un número de pequeños orificios redondos (de 0.002 a 0.006 pulgadas de diámetro) dependiendo en el número de filamentos individuales (suma de filamentos) deseados para la composición del filamento sencillo de hilado.

Una considerable elección puede ser ejercida en el baño usado para coagular (precipitar) y regenerar la celulosa de la solución de viscosa. Un tipo popular es una solución acuosa de ácido sulfúrico, sulfato de sodio de zinc y glucosa; el ácido sulfúrico el cuál es responsable para la regeneración, en la mayoría de los casos es —

mantenido entre 8 y 12%, aunque en el proceso lilienfeld, baños de 55% de ácido a temperaturas de 77° F (25°C) son recomendadas. Normalmente los baños de precipitación son mantenidos cerca de 104° F (90° C). La glucosa es usada en pequeñas -- cantidades para prevenir la formación de sales durante las reacciones de precipita-- ción de cristalización en la máquina enrrolladora. El sulfato de sodio ó acido sulfato de sodio es siempre formado en baños usando ácido sulfúrico, debido a la presencia de hidróxido de sodio en la viscosa. La concentración es mantenida entre 15 y 20 %.

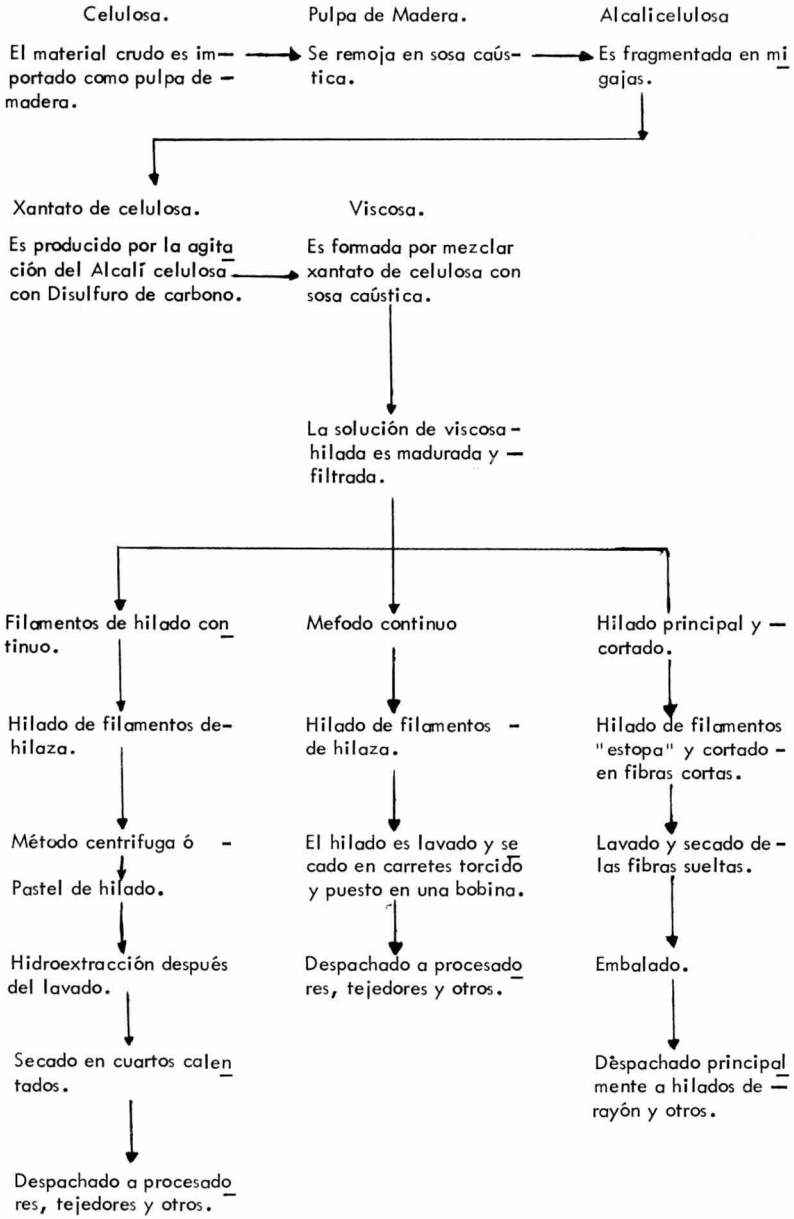
El ácido en los baños de coagulación y regeneración precipitan el -- xantato de celulosa y una adicional ruptura del xantato, liberando celulosa. Esta celulosa es conocida como "celulosa regenerada" y en éste punto tenemos, por primera-vez la fibra de celulosa regenerada. La reacción química que ocurre durante la — regeneración es:



SOL. de Viscosa

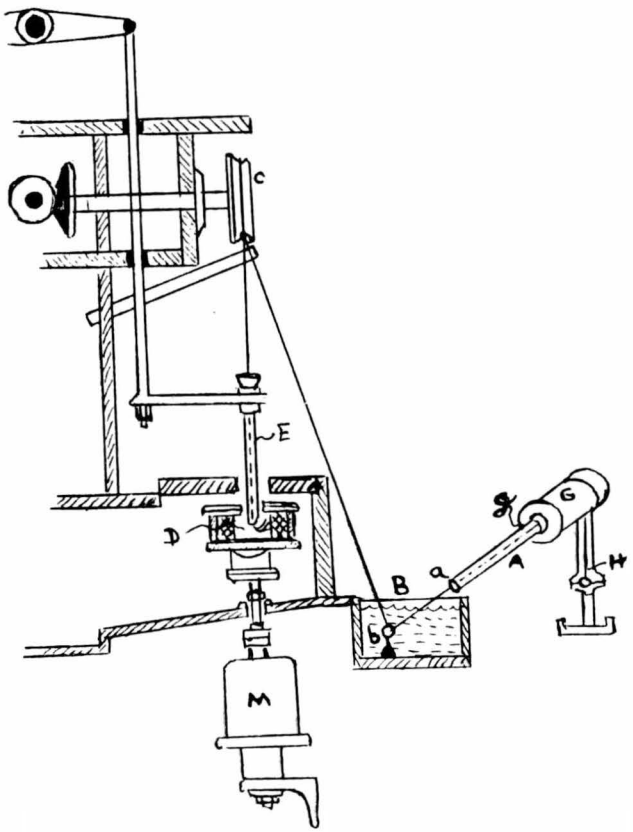
Celulosa Regenerada

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA MANUFACTURA DE FILAMENTOS CONTINUOS Y DE RAYON VISCOSA PRINCIPALES



Dos tipos principales de equipos usados comercialmente son conocidos respectivamente como "sistema de cubeta" y "sistema de bobina". La figura siguiente muestra un diagrama de una máquina niladora de rayón de cubeta. La viscosa pasa directamente a la bomba H, al filtro G, tubería A e Hiladora a, precipitada y regenerada dentro de las fibras continuas en el baño B, pasando bajo una guía b, arriba y alrededor de una rueda de alimentación C y entonces directamente a un embudo de vidrio E hacia el interior girando. Tejido resistente al ácido del tipo de plástico reforzado de la cubeta D; cada cubeta tiene un motor individual M y una sencilla máquina comercial tuvo de 50 a 100 posiciones de hilado. La velocidad de los cubos varía entre 2000 y 9000 r.p.m. El embudo se mueve arriba y abajo dando el recorrido requerido a la formación de un pastel anular contra las paredes del cubo. Durante éste tipo de hilado, el torcido requerido puede ser dado al hilo y subsecuentes torcidas son innecesarias.

La tensión en el hilado entre la rueda de alimentación y el punto en donde entra al cubo es determinado por el radio efectivo de el cubo. La tensión -- crece menos al ir aumentando el pastel, y es compensada por aplicación de un cambio contrario en la tensión en algún punto en el ciclo; ésto es, la velocidad del cubo puede ser cambiada ó la tensión en permitir que el baño sea alternado continuamente. Para el sistema de bobinas, el procedimiento es el mismo (antes) del punto en donde el rayón pasa alrededor de la rueda de alimentación; en éste punto, una bobina redonda girando es usada y el rayón es adherido directamente sobre la bobina. Ninguna oportunidad es proporcionada para poder hacer una torcida dentro del rayón durante el hilado, cuando se usa éste sistema, un paso de torcido separado deberá ser propor—



MAQUINA DE ENROLLADO DE RAYON DEL TIPO DE CUBO.

cionado después.

Un manufacturador ha eliminado el aereamiento del hilado húmedo - impurificado. Cada hilo es purificado y secado individualmente después de pasarlo — desde el baño del hilado hasta el punto final de empaque.

Después del hilado, los pasteles ó bobinas de rayón son lavadas para remover el exceso de ácido.

El rayón puede ser enmadejado ya sea antes ó después de la purificación. El tratamiento de purificación consiste en remover los compuestos del azufre - (resultantes del paso de xantación) y blanqueado. La desulfurización se lleva a — cabo por sujetar el rayón a las regaderas de soluciones alcalinas calientes. Algunos- manufacturadores usan sulfuro de sodio caliente, otros emplean una solución caliente de carbonato de sodio y cianuro de sodio. El calor es importante durante el trata- - miento de desulfurización después de que el vapor seca los derivados de azufre volátiles atrapados en el rayón. El rayón es después blanqueado con cloro diluído en agua, hipoclorito de sodio diluído ó peróxido de hidrógeno débil.

Gran cuidado deberá tenerse durante éste paso porque, si el rayón - es sobre blanquedado, la oxicelulosa es formada y la resistencia del rayón es deterio- riada; en algunos casos en donde los tipos de blanqueado del cloro son usados, un tratamiento anticloro de sulfito de sodio diluído se le dá; el rayón purificado es secado- y acondicionado; es enmadejado ó puesto en conos en una atmósfera de 60% de humedad relativa a 70° - 72° F.

Otro método de obtención del rayón es a partir del bagazo de caña de azúcar (34), los efectos de reactivos, tiempo y el bagazo de caña de azúcar se - estudiaron. Los resultados de la hidrólisis del bagazo de caña de azúcar de pentosa— nos con H_2SO4 (125° - 190°) se tabulan. Las condiciones más drásticas producen — grandes cantidades de celulosa degradada, así las fibras del bagazo de caña de azúcar hidrolizado con H_2SO4 (1 hr. a 125° C) y con vapor (15 min. a 90°C) fueron similares pero contenían 31.4 % y 16.3 % de - celulosa degradada, con una digestión de - vapor hidrolizado con NaoH: Na_2S (2:1) a 130° - 170°C) que nos dará 48.7 - - - 61.4 % de fibras hidrolizadas en un grado de polimerización de 925 - 1200. Des- - pués del blanqueo y purificación, el uso de normas de manufactura técnica de la vis— cosa, nos dá fibras de buenas propiedades mecánicas. Otro método para obtener un - fuerte rayón viscosa (35) es con polietilen glicol Bu Ph eter (I) y ciclo hexilamina - (II) se le agregan a la viscosidad y la mezcla fué hilada en un rayón de alta tenacidad con una buena estabilidad dimensional, resistencia a la fátiga y resistencia a la- humedad. Así una solución de xantato de celulosa, da una buena pulpa con un gra— do de polimerización de 850 conteniendo 6 % de celulosa y 5 % de alcalí que se mez- cla con 1.5 % (basado en glucosa) I, 1.5 % de II y 0.2 % (basado en viscosa) - - - NasH. La solución fué hilada a un valor de 30 m/min. y con 140 % de la corriente dentro de la solución que contiene 663 gr/e de H_2SO_4, 45 gr/e de ZnSO4, 130gr/e de Na_2SO4 a 35° C; mezclado en un 140 % en un baño que contiene 30 gr/e de - - H_2SO4 y 15 gr/e de ZnSO4 a 95° C, y puesto un 3 % en un baño similar al que le -- precedió para que nos de 1.99 Denier fibra con resistencia en mojado de 3.70 gr/de— nier/ elongación en mojado de 14.2, y un modulo de 0.91 gr/ denier.

Para la producción de hilados rizados de rayón (36) este tipo de rayón fué manufacturado por enrrollado de viscosa que contiene de 0.5 - 5.0 % de compuestos epoxí dentro de un baño de enrollado que contiene H_2SO4 de 50 - 100 gr/e. Na_2SO4 de 180 - 300 gr/e, y ZnSO4 de 10 - 16 gr/e. Aplicando tensión de un -- 120 - 130 % y rizando las fibras antes ó después del estregado, así 2 % de alil y glicil eter (basado en peso de celulosa) se le agrega a la viscosa que contiene 6% de celulosa, 65 % de NaoH y 35% de CS_2 y la viscosa es hilada directamente a través de 250 orificios con un diámetro de 0.09 mm. a 100 m/min. dentro de un baño de -- coagulación de 50° C que contiene 80 gr/e de H_2SO4, 260 gr/e de Na_2SO4, - - - 15 gr/e de ZnSO4, después de removido del baño, una tensión de 150 % se le aplica y las fibras son enmadejadas, escurridas y secadas, dándonos rizados de fibras de rayón de 100 Deniers.

Para la modificación del rayón (40) el proceso ocurre por adición de un aditivo base de negro carbón el cual estabiliza la degradación de la oxidación térmica de la viscosa. Para obtener fibras con una alta resistencia térmica, y resistencia al doblado, una mezcla del 70 % de dispersión acuosa de negro de carbón y 5 % - de solución del compuesto mercapto en 4 % de solución de alcalí (basado en un polímero de 1 % en peso) con la proporción de negro de carbón/ compuesto mercapto de - 1 : 1 se usa como aditivo.

El mercapto benzotiazol $C_6H_7NS_2$ ó mercapto benzimidasol C_6H_7 - N_2S_2 se usan como compuesto mercapto.

RAYON CUPRAAMONIO (2) (3) (4) (5).

En el proceso del cupraamonio los linteres de algodón son usados como en la obtención de celulosa.

Este tipo de rayón es similar al rayón viscosa el que está compuesto de celulosa regenerada; aquí puede notarse que inicialmente el rayón cupraamonio es a menudo referido como un rayón Bemberg (después conocido como el mejor fabricante de este tipo de rayón) por la razón de que está es la variedad la cual es mejor conocida y la cuál es ampliamente producida.

En el proceso del cupraamonio, la celulosa se disuelve en la solución azul de cupramonio, la cual resulta cuando el hidróxido de cobre es disuelto en amoníaco concentrado y ésta solución es extraída directamente a hiladores ó surtidores dentro de un baño coagulante de agua clara en donde algo de las fibras ductiles de la celulosa son capaces de ser estiradas cuando están siendo formadas. Este proceso de estiramiento es una parte extremadamente importante del estado del hilado para garantizar la formación de fibras de rayón muy finas teniendo buena resistencia.

Más tarde en el proceso los hilados de rayón frescamente formados de color verde, son tratados con ácido y un lavado terminal para liberarlo del cobre residual así como para dejar el hilado consistente de fibras continuas, compuestas de celulosa regenerada.

Las fibras de rayón cupraamonio son construídas para las condiciones de enrrollado, son arregladas de tal modo en que la delgadez de las fibras de rayón

cupraamonio son casi las mismas que de las fibras de seda; esto es, un tercio de la delgadez de los tipos ordinarios de fibras de rayón viscosa.

Las fibras de rayón cupraamonio son armadas de largas cadenas de moléculas de celulosa y como aquéllas en el rayón viscosa ellas son un poco flojas cuando se empacan juntas.

Se ha encontrado que este tipo de rayón es un poco más reactivo con varios reactivos y más receptivos a los tratamientos de secado y terminado que el rayón viscosa y ésto tiene que ser tomado en cuenta en las operaciones de secado y terminado, aunque el rayón cupraamonio es estirado durante el hilado es posible, aunque no usual, incrementar este estiramiento y producir tipos de alta tenacidad que tienen usos especiales.

El proceso de fabricación será el siguiente:

Una vez que tenemos los linteres de algodón dentro de un largo mezclador, son agregadas cantidades medidas de (1) hidróxido de amonio (aproximadamente a 26° Bau-mé), y (2) hidróxido de cobre, el último puede ser anhidro, pero desde que el cobre es recuperado en la operación, por economía la sal con una cantidad medida de agua es generalmente utilizada. El hidróxido de cobre es mantenido libre de otras impurezas metálicas, después del mezclado, los linteres de algodón se agregan y con una apropiada agitación, la solución de algodón puede ser completada en cerca de 1 hr. si celulosa de baja viscosidad (celulosa de la más corta longitud de cadena) es usada, la concentración de celulosa puede ser permitida que alcance de 15 a 20% sin gelación. Si celulosa de alta viscosidad se usa, la concentración

deberá ser reducida después de disolver el algodón, la solución es bombeada a un segundo tanque mezclador y se le agrega agua hasta que la concentración de celulosa - es de aproximadamente un 4 %, la solución diluída es entonces absorbida directamente por un filtro de vacío dentro de un tanque en donde es mezclada con otras cargas - para su uniformidad, después de la de-areación la solución es bombeada directamente a un plato y un marco de filtro prensa, usando un acantanamiento de franela y virtiendo el relleno de algodón, dentro de un tanque de almacenamiento para la solución hilada, para ésto se requieren de 10 - 12 hr. para llegar a este punto.

El hilado puede ser acompletado por extrucción de la solución directamente a hiladeros dentro de una solución de hidróxido de sodio (4% ó más fuerte) mantenida a temperatura ambiente, en el enrrollado puede ser usado el tipo de cubeta ó el tipo bobina. Un medio es provisto para que nos de el hilo el cual es levemente - estirado antes del arreamiento; la purificación continúa y el secado del hilo coagulado, es de tal modo que elimina el aereamiento de la hilaza mojada en una bobina ó - en una cuberta, que ha sido usada con buén éxito.

Si una purificación continúa de los filamentos individuales no se emplea, la hilaza se enreda.

Las madejas son tratadas con ácido sulfúrico deluído frío (1 a 3%) - seguída de un lavado directo con agua suave y secado.

El amoníaco es recobrado en el proceso por conducirlo hacia el fondo de un Scrubber (fregador) de amoníaco (el agua entra por arriba) los humos ó vapores del tanque se usan para disolver el algodón ó la solución de amoníaco formada, es

conducida a la composición del tanque de amoníaco si el hidróxido de sodio es usado- por el baño coagulante, el amoníaco disuelto durante el hilado es también recobrado- por calentamiento del baño y mandando los vapores de amoníaco al scrubber de amo— níaco; el cobre de los baños de coagulación, es recobrado por precipitación, el cobre también es recobrado de las soluciones de purificación del ácido y del agua.

Se ha estimado que 0.57 Lb. de amoníaco (26° Baumé), 0.80 Lb, - de 50% de sosa caústica, 0.75 Lb. de sulfato de cobre y 0.92 Lb. de linteres de al-- godón son esenciales para hacer 1 Lb. de rayón por el proceso de cupraamonio.

El proceso de enrrollado en humedo (37) para la preparación de fila mentos de celulosa regenerados y tejidos con una alta resistencia a la tensión en moja_ do, volumen reducido y bajo Denier a una alta velocidad de enrollado por estrucción de solución de cupraamonio a través de un embudo de hilado, dentro de un cambio de presión negativa en donde la solución se enrolla.

Para la manufactura de fibras delustradas de rayón cupraamonio (38) se preparan con una mezcla de 400 partes de la solución hilada de rayón con 10 par-- tes de un poli (metil metacrilato) ácido metilester metacrilico ($C5\ H_8O_2\ )_x$ en una emulsión antes del enrrollado.

Otro proceso para la manufactura de fibras delustradas de rayón cu-- praamonio (39) es agregando de 1 - 2% en peso (basado en celulosa) de poliestire— no (I) polímeros de estireno ($C_8H_8\ )_x$ (de diámetro de partícula de 0.4 - 0.7 M) - a una solución de enrrollado para la manufactura de rayón cupraamonio para obtener - fibras delustradas con un reducido coeficiente de fricción, así, una mezcla que contie_

ne 100 partes de estireno, 4 partes de poli (oxietileno) lauril eter, 0-5 partes de — $K_2S_2O_8$ y 400 partes de H_2O se calienta 5 hr. a 75° C para que nos de una emulsión- de (1). Una mezcla que contiene 10 partes de la emulsión (1) (diámetro promedio de partícula de aproximadamente 0.5 M) y 400 partes de una solución de enrrollado- para rayón cupraamonio que fué hilada en mojado para que nos de fibras de 50 Deniers (30 filamentos); de resistencia a la tensión de 2.35 gr/Denier, una elongación en - seco de 60%. Resistencia en mojado de 1.19 gr/Denier y una opacidad de 72.14%; los hilados resultantes en un plato de metal de 30 gr/50 Deniers y 45 cm/min. duran- te 6 horas no causaron abrasión.

RAYONES DEL TIPO B

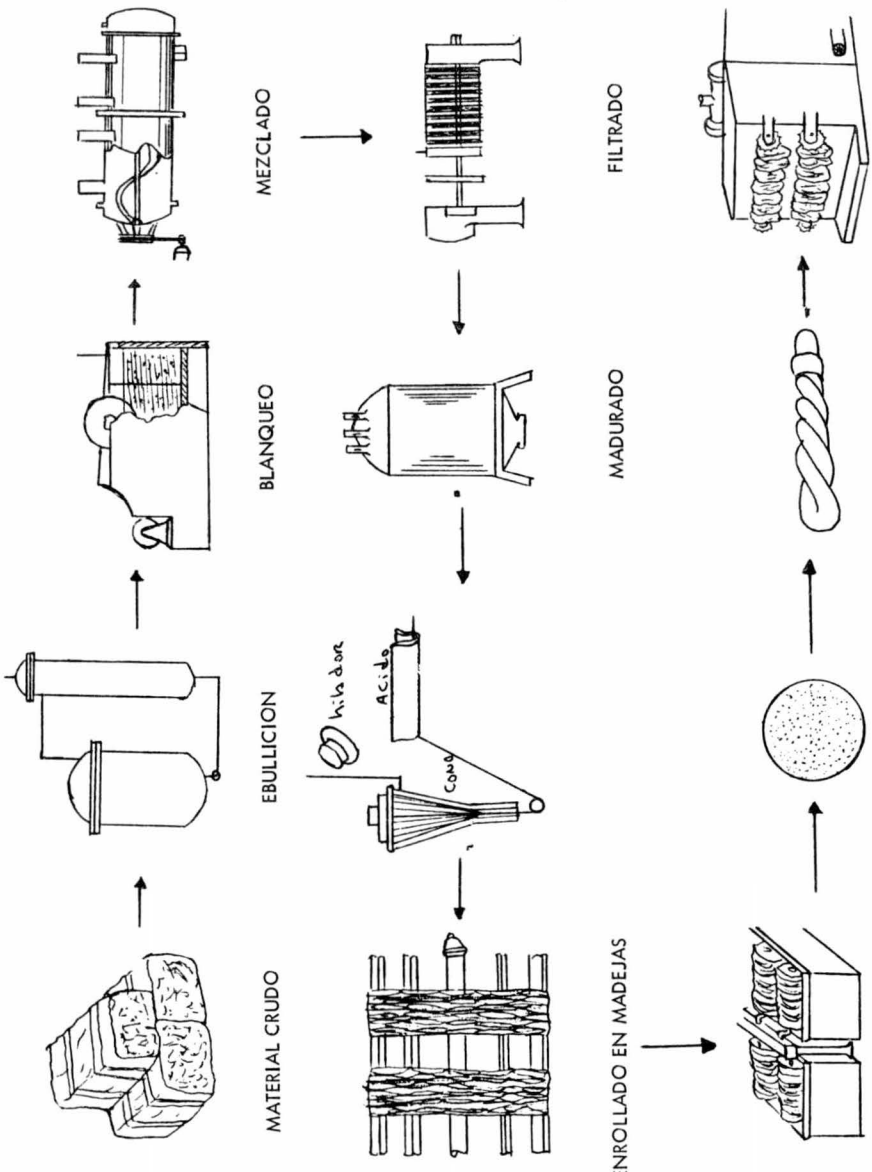
RAYON DE ACETATO DE CELULOSA. (2) (3) (4) (5).

El rayón acetato es tal vez uno de los más interesantes rayones deri- vados de la celulosa y es primero logrado en la manufactura en una gran escala que - siempre será asociado con los Doctores Henry y Camile Dreyfus, quienes logran llevar a cabo con grandes dificultades y con mínimo de aliento.

La historia dice que, durante la guerra de 1914 - 18 estos dos químicos suizos van a Inglaterra y manufacturan acetato de celulosa, el cual puede ser usado en la forma de grasa para cubrir y endurecer el tejido de las alas de los aeropla- - nos; al final de la guerra, el problema fué encontrar un uso para grandes trabajos disponibles y capaces de hacer acetato de celulosa en tremendas cantidades.

La tentativa fué hecha para convertir esta substancia, en una fibra - artificial, la cuál tiene que competir con la viscosa y otras variedades de rayón ya - -

DIAGRAMA DE FLUJO EN LA PRODUCCION DE RAYON CUPRAAMONIO



disponibles; hoy el rayón de acetato está cerca del rayón viscosa.

Los principios de la manufactura del rayón de acetato, son similares - a los procesos de la viscosa, y del cupraamonio, pero difiere de ellos con consideraciones en los estados y esencialmente en el hecho que mientras la celulosa es el material crudo, no es celulosa pero un derivado de celulosa (acetato de celulosa secundario) el cual constituye las fibras de rayón resultantes. El rayón de acetato así tuvo - muchas propiedades completamente diferentes de los rayones de viscosa y cupraamonio y también del algodón y lino.

PROPIEDADES.

El acetato de celulosa como se vió antes, resulta de la combinación - (esterificación) de celulosa y ácido acético. Esta combinación es relativamente estable pero por tratamiento con ácidos y alcalís, particularmente con estos últimos, — pueden ser descompuestos con reformación de ácido acético y celulosa regenerada. - Ahora el acetato rayon, es un poco diferente en las propiedades de secado de fibras - de celulosa, tales como algodón y rayón viscosa y el uso es hecho de esta serie en el- secado de materiales que contienen rayon de acetato y fibras de celulosa.

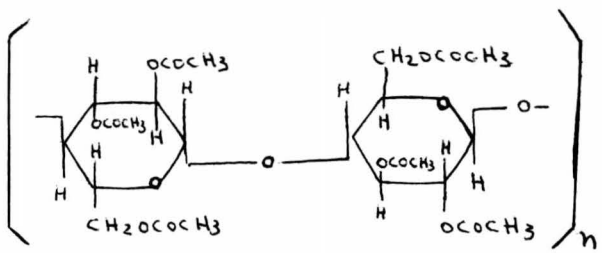
Ordinariamente el rayón de acetato pierde brillantes en el lustre - - cuando se hierve en un licor jabonoso, este tratamiento es muy usado para deducir el - lustre de rayones de acetato para hacerlos más agradables y hacerlos parecer mucho a los materiales de seda.

Otro método para modificar el lustre del rayón de acetato, es agre--

gar pigmentos de dióxido de titanio a la solución hilada de rayón; infortunadamente - cuando el rayón de acetato es delustrado en un licor de jabón hirviente, es subse- - cuentemente secado en café obscuro, negro, verde, el lustre es parcialmente restaura do.

El lustre es parcialmente restaurado por planchado con calor hume-- do, aunque puede ser causa de problemas en el terminado de los tejidos, el rayón de - celulosa como todos los rayones de celulosa tiene la más baja resistencia a la hume- dad pero tiene un alto grado de ductibilidad, especialmente bajo ciertas condiciones. Importantes usos son hechos de esta última propiedad en la producción de una buena - alta tenacidad del rayón.

El rayón de acetato de celulosa difiere de los tipos de viscosa, cu-- praamonio y nitro celulosa en que es un ester de celulosa y no celulosa regenerada; - en otras palabras, en los rayones del tipo A, los hilados finales todos tienen la misma composición química de fibras, ficticias cadenas de unidades de glucosa que vuelven a presentarse, teniendo la fórmula siguiente aceptada.



RAYON DE ACETATO DE CELULOSA.

Teóricamente, cuando consideramos la estructura de una unidad sencilla de celulosa, puede parecer posible preparar el verdadero mono-, di-, y triacetato, actualmente con la excepción de el triacetato, donde todos los tres grupos hidroxil son conocidos para ser reemplazados. Compuestos distintos no existen pero mezclas de acetatos de varios grados de esterificación son formados; en la acetilación de la celulosa es importante mantener en mente que las cadenas las cuales constituyen la fibra de celulosa, contienen gran número de unidades de celulosa y que son un gran número de cadenas. En la preparación de acetatos abajo del triacetato, los grupos hidroxil de cada unidad individual de glucosa a lo largo de la cadena no son reemplazados por grupos acetil de la misma extensión; entonces cuando el material resultante es analizado para combinarlo con el ácido acético, y el grado de substitución es calculado, un valor promedio es obtenido. Si por suerte el grado de substitución se encuentra que es exactamente 2.0, ésto no significa que dos grupos hidroxil de cada uno de glucosa a todo lo gardo de la cadena de celulosa ha sido reemplazado, pero que este valor es un promedio de la extensión de la reacción de todas las unidades de glucosa de todas las cadenas constituyendo la muestra.

Acetatos con menos del 50% de ácido acético combinado no son adecuados para propósitos textiles.

El acetato primario es tratado con agua en la forma de ácido acético diluído y permitiendo quedarse por un período de tiempo bajo condiciones de temperatura controladas, el agua reacciona con una parte de los grupos acetil de triacetato -

con la liberación de ácido acético. Muestras son tomadas periódicamente, lavadas - y probadas para solubilidad, y ácido acético combinado, cuando la hidrólisis ha procedido alrededor de un 54.5% de ácido acético, toda la masa puede ser precipitada - por dilución con agua y agitando vigorosamente. Si la temperatura es aumentada de 104° a 140° F.

El paso de la hidrólisis puede llevarse a cabo en unas pocas horas. — Nosotros tenemos ahora un acetato soluble en acetona llamado el "acetato secundario", este material es lavado directamente con agua cuidadosamente purificada hasta que esté neutra y libre de ácido acético no combinado.

La concentración de el acetato de celulosa en solución, generalmente varía entre 18 y 25% dependiendo en la viscosidad deseada. Las hojuelas de acetato son disueltas en el solvente en largos mezcladores cerrados, teniendo pesados agitadores por su alta viscosidad de la grasa; esta operación toma de 12 a 24 hrs. cuando la solución es completada, la carga es bombeada a los tanques de mezclado los cuales cargan varios batches y, nuevamente mezclados en el orden de asegurar la uniformidad. El material es filtrado varias veces bajo alta presión a través de delgados filtros de algodón y entonces almacenados para remover las burbujas de aire disueltas; después de la de areación, es transferida a tanques de alimentación.

La operación de hilado es similar a la del proceso de la nitrocelulosa; consiste en la extrusión de la solución del acetato viscoso directamente a finos orificios (0.002 a 0.005 pulgadas en diámetro) en una hiladora de niquel u otro metal - no corrosivo, dentro de un tubo ó caja (generalmente conocida como celda hiladora)

directamente cual calienta el aire que fluye para la evaporación de el solvente. Así, cuando los filamentos dejan la celda, ellos son sacados juntos y puestos en algún co-- no ó carrete, de aereamiento inventado; estas hilazas conocidas como "brillantes" - no requieren un tratamiento de purificación y están ahora listas para el torcido y el - empaque.

El tamaño de los hoyos en los hiladores tuvo un efecto en el tamaño - de los filamentos extruídos pero para la mayoría de los filamentos, el Denier es deter_ minado para la relación entre la relación del parto de la solución del hilador y la velocidad de envoltura.

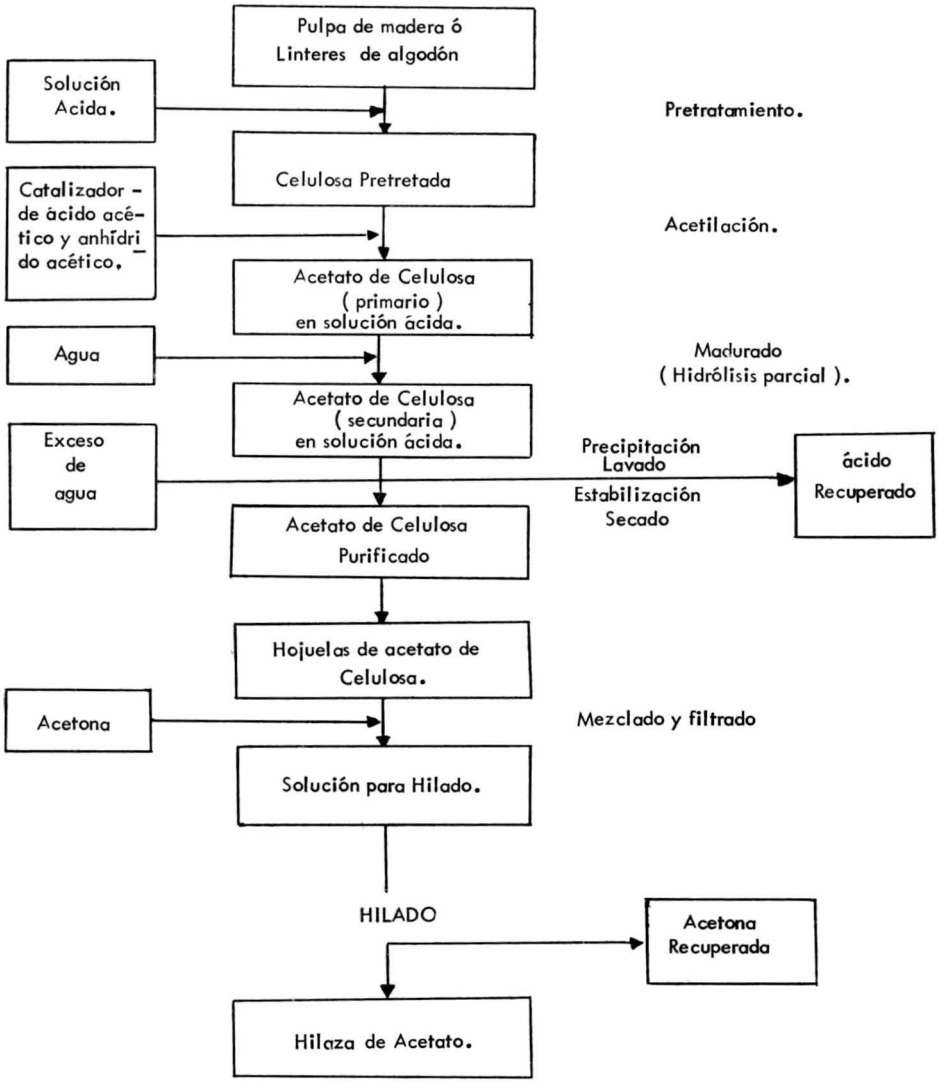
Los así llamados hilazas de acetato opaco ó delustrado, son hechas - por incoporar pigmentos tales como óxido de titanio en la solución de acetato durante la operación de mezclado y el grado de opacidad se controla por la cantidad de pigmento agregado.

RAYON DE ETILCELULOSA (3) (4) (5).

La etilcelulosa es un éter de celulosa, manufacturado comercialmente por tratar alcalí celulosa, como se vió anteriormente en el proceso del rayón visco_ sa, con cloruro de etilo; después de la reacción de la alcalí celulosa con el cloruro - de etilo la etil celulosa de diferentes grados de substitución son formados, como en el caso del acetato de celulosa, las moléculas de celulosa uniformemente eterificadas — nos son formadas. La extensión de la reacción puede ser obtenida por análisis, mos-- trando el grado promedio de substitución de grupos etoxi (OC_2H_5) a lo largo de la - cadena de celulosa. Bajo una concentración controlada y condiciones de temperatu-

ra, diferentes grados de substitución pueden ser duplicados; hay varios grados de etil - celulosa disponibles. La etil celulosa son 48.0 a 49.5 % de etoxi, es la más soluble en solventes sencillos, aunque se vende y produce en una escala comercial en forma - de hojuelas, el material nunca ha sido usado en la producción a escala comercial del rayón, es soluble en una amplia variedad de solventes y su punto comparativamente — bajo de suavizado restringe su uso en la industria textil y, cuidado deberá tenerse durante su limpiado. Con excepción del uso de diferentes solventes, las hojuelas de - etil celulosa pueden ser convertidas en hilados, usando el procedimiento y el proceso que se vió para el acetato de celulosa; la concentración de la solución de hilado, dependerá de la viscosidad de las hojuelas usadas, los tipos opaco y semi - opaco de la hilaza serán producidos por la incorporación de pigmentos en la solución de hilado -- durante la operación de mezclado un solvente satisfactorio para la etil celulosa consiste de una mezcla de 80 % de toleuno y 20 % de alcohol, es soluble también en una -- variedad de alcoholes, esteres, aldehídos y acetonas, en una concentración alrede-- dor del 16 % la etil celulosa es soluble en éter, pero a altas concentraciones (50 %) es simplemente hinchada ó inflada.

DIAGRAMA DE FLUJO EN LA PRODUCCION DE RAYON ACETATO



CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL APARATO PARA ENRROLLADO DE RAYON DE ACETATO

C - Solución de acetato en acetona.

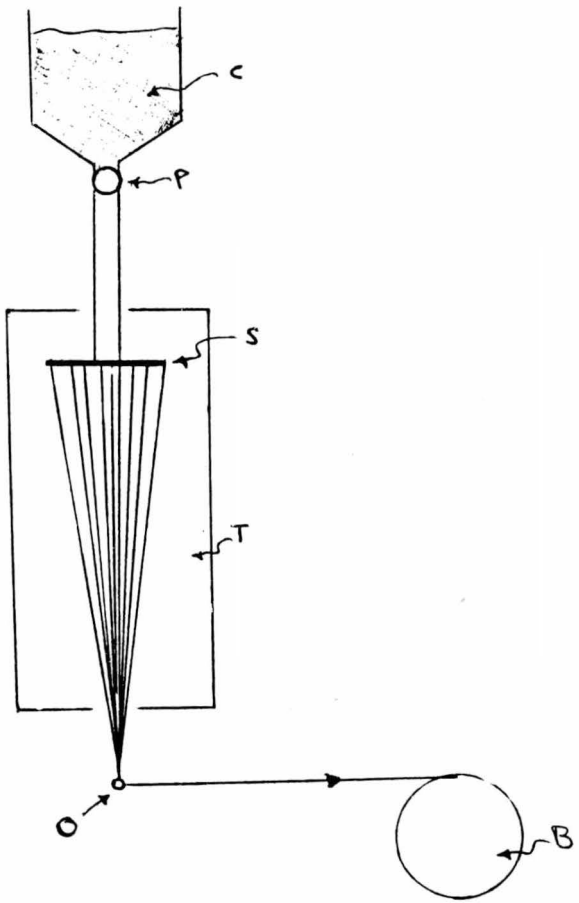
P - Bomba

S - Hiladores

T - Cámara de aire caliente.

O - Los filamentos se juntan.

B - El hilado se coloca en la bobina.



CAPITULO CUARTO

II

ESTERES DE CELULOSA

A.- NITRATO DE CELULOSA (1), (2), (3), (5), (6), (7), (13).

La nitrocelulosa ó nitrato de celulosa, es base de los más antiguos -- materiales plásticos, convenientemente plastificada, es el material conocido como celuloide, xilonita, etc.

El desarrollo de la celulosa siguió al descubrimiento de la celulosa,- el primero en hacer la nitocelulosa en algodón pólvora fué Schonbein saturando el algodón en ácido nítrico concentrado, lavándola luego y secándola. Ensayos hechos -- por Faraday y Poggendorf, hicieron preever su empleo en cristales de ventanas; en -- 1861 Russell al mezclar una solución de nitro celulosa con éter y alcohol obtenía una masa llamada collodion que alcanzó cierta importancia en medicina, pero el paso decisivo en el empleo de la nitrocelulosa como material plástico, fué dada por Parkes,- pero no fué sino hasta 1868 en que John Wesley Hyatt, en Newark, New Jersey crea- el primer plástico en los Estados Unidos, él mezcla nitrocelulosa ó nitrato de celulosa con alcanfor, formando la masa de plástico bajo presión y calor, al tratar él de ganar un premio de 10,000 dólares para encontrar un substituto satisfactorio de marfil para - ser utilizado en la manufactura de bolas de billar, a este primer plástico se le denomina "celuloide".

Aún hoy el celuloide consiste casi exclusivamente en nitrocelulosa -

plastificada con alcanfor no habiéndose encontrado otra materia para substituírla y esto ha motivado una importante industria de alcanfor sintético. Solamente el fosfato-tricesílico y el aceite de recino son al parecer los únicos materiales de efectos similares.

El nitrato de celulosa es un ester en el cual algunos de los grupos hidroxil han sido reemplazados por el radical - ONO_2. Es un sólido blanco, fibroso y altamente inflamable, es el único ester de celulosa disponible comercialmente de un ácido inorgánico y fué el primer derivado de la celulosa en ser manufacturado, aunque el nitrato de celulosa fué hecho desde 1845 por un proceso similar a el comercial actual, su uso en gran volumen no comienza sino hasta la Segunda Guerra Mundial.— La manufactura del nitrato de celulosa fué primero retardada por el peligro agregado a las operaciones. El desarrollo de técnicas de estabilización adecuadas en la última mitad del siglo diecinueve permite la manufactura para explosivos en gran escala. La introducción de solventes baratos y el rápido crecimiento de la industria automotríz resultan en un gran volumen de nitrocelulosa usada. La industria del nitrato de celulosa está dividida en dos clases; La de tipo "soluble" y la de tipo "sin humo", la última es útil principalmente por su propiedad de arder muy rápido en la ausencia del oxígeno.

PROPIEDADES.- El nitrato de celulosa es un sólido blanco y sin olor, tal como se ve en la tabla (11), las propiedades varían escasamente con el grado de substitución, los datos fueron obtenidos en granulos o película no plastificadas.

En la tabla (12), nos da los solventes que son usados comercialmen-

te para el nitrato de celulosa de diferentes contenidos de nitrógeno. En general, los solventes activos para nitratos de celulosa son los esteres (etil, butyl y, amil acetatos) y acetonas (acetona y metilacetona), los alcoholes tales como etanol y butanol no son solventes verdaderos para el nitrato de celulosa, pero cuando son usados en combinación con un solvente activo, mejoran el poder disolvente del disolvente activo, y producen soluciones de baja viscosidad. Una formulación conteniendo un ester ó cetona tolerará mucho más aromáticos que los diluyentes de hidrocarbones alifáticos. Los diluyentes de hidrocarbones alifáticos, los cuales tienen la deseable propiedad de ser buenos disolventes para la mayoría de las resinas, pueden ser usados en grandes cantidades con nitrato de celulosa conteniendo 11.8 - 12.2% de nitrógeno; de cualquier manera, para el 11.2 - 11.7 % de nitrógeno en productos, el etanol es el diluyente más adecuado.

De los platificadores sobresalientes para el nitrato de celulosa usado en películas delgadas y en plásticos, es el alcanfor. Hay una considerable evidencia en que un compuesto químico de el nitrato de celulosa y el alcanfor es formado. - Películas delgadas y plásticos no tienen aplicaciones importantes tan amplias para el - nitrato de celulosa. Los tipos más comunes de disolventes de plastificadores son los - Ftalatos (ejem. dibutil) y los fosfatos (ejem. Trifenil). El aceite de castor es el - no solvente más usado en plastificadores, otros incluyen la larga cadena de esteres de ácidos grasos como el oleato de butil celosolve.

Cuando el nitrato de celulosa es tratado con hidróxido de sodio, una compleja reacción ocurre en vez de la saponificación esperada. El nitrito de sodio- es uno de los productos identificados y la celulosa experimenta una degradación oxida

tiva; de cualquier modo un claro corte de remoción de grupos nitratos pueden ser afectados por tratamiento con hidrosulfuro de sodio ó amonio. Este proceso el cuál ha sido usado para regenerar celulosa, es ahora absoleto para rayon pero el mismo proceso general es usado para la producción de objetos de otras formas.

La densidad de la celulosa para hacer plásticos es 1.69; la de la celuloide pura es 1.35, el índice de refracción de la celuloide transparente va de 1,46 a 1.50, expuesta largo tiempo a la luz ultravioleta ó al sol, tiende a de colorarse, debido a la formación de gases nitrogenados; es resistente al choque a temperatura ordinaria, es bastante elástica y se hace plástica a más de 80° C; es muy inflamable este inconveniente se aminora adicionándole magnesio, fosfato de amonio, etc.

La celuloide es extremadamente resistente a la humedad, admitiendo como un máximo un 3%, en este aspecto es el mejor de todos los materiales plásticos. Resiste ácidos y alcalís diluidos, pero no resiste el ataque de los ácidos y alcalís concentrados.

METODOS DE NITRACION.- El nitrato de celulosa puede ser preparado por el tratamiento de celulosa con ácido nítrico anhidro, en forma de líquido ó vapor ó con soluciones acuosas de ácido nítrico concentrado, a las que ácido sulfúrico, ácido fosfórico, pentóxido fosforoso ó nitrato de magnesio que ha sido agregado.

La nitración comercial de la celulosa es una reacción en equilibrio en la cuál la principal función de el ácido sulfúrico es unir ó ligar el agua. En una solución acuosa de ácido nítrico, el ácido existe como un hidrato, HNO_3H_2O que incrementan las cantidades de ácido sulfúrico agregando más ácido nítrico existe en -

la forma no hidratada.

La máxima nitración ocurre a la composición de ácidos mezclados en la cuál el ácido nítrico es completamente deshidratado. Esta composición corresponde a una, la cuál dá una relación de ácido sulfúrico - ácido nítrico - agua de 2:1:2- (en moles) después de que la nitración es completada. Si más apreciable ácido sulfúrico ó agua es agregada, la extensión de la nitración decrece. Otro requerimiento - importante de un ácido mezclado es que no disolvería el nitrato de celulosa. La composición del ácido mezclado es, entonces, ajustada para que nos dé la substitución deseada (expresada como por ciento de nitrógeno en el nitrato de celulosa), con retención de la estructura de la fibra.

ESTABILIZACION.- El gran éxito comercial del nitrato de celulosa no- sería posible sin el desarrollo de productos de excelente estabilidad. La inestabilidad en el nitrato de celulosa se manifiesta por sí mismo en diferentes maneras. Las lacas pueden permitir ácidos, causando corrosión de contenedores metálicos y gelación de - la laca; recubrimientos para superficie pueden ser quebradizos y el algodón pólvora almacenado por largos períodos de tiempo puede expontaneamente encenderse. La estabilidad en el nitrato de celulosa puede ser debida a la aparición de pequeñas cantidades de ácido el cuál cataliza la descomposición de el nitrato de celulosa permitiendo óxidos de nitrógeno, cuando la concentración de ácido se incrementa, la descomposición, se acelera, el ácido liberado también degrada la cadena de celulosa.

La fuente de acidez puede ser de cantidades diminutas de ester sulfato de celulosa formado durante la nitración. También puede ser debido a que el áci

do nitrante el cuál no fué lavado (washed out) de esteres de ácido nitroso ó de impurezas de carbohidratos de no celulósicos nitrados. El proceso de estabilización involucra rigurosa purificación, como sigue, para remover los contaminantes mencionados anteriormente:

(1).- Hidrólisis de esteres de el ácido sulfúrico de celulosa por embullición en agua a la cuál pequeñas cantidades de ácido nítrico ó ácido nitrico y -- sulfúrico mezclado ha sido agregado.

(2).- Lavados muy directos para remover todo el ácido absorbido u ocluído.

(3).- Tratado con Alcalí débil para neutralizar cualquier acidez libre, ó esteres de ácido sulfúrico de celulosa los cuáles no han sido removidos.

(4).- Incorporación de un estabilizador, tal como la difenilamina, un material el cuál neutralizará cualquier liberación de ácido u óxido de nitrógeno.

MANUFACTURA :

Nitración.- El proceso usual comercial para la manufactura del nitrato de celulosa es el proceso por inmersión mecánica desarrollado por E.I. Dupont de Nemours & Co., Inc. en la figura 5, un diagrama esquemático de una unidad de Nitrato de celulosa se muestra, tal equipo consiste de un tanque de medición para el ácido mezclado, cuatro reactores u ollas de imersión, en los cuáles la celulosa y los ácidos mezclados son agitados juntos; una centrifuga, la cuál remueve la mayoría del ácido gastado del nitrato de celulosa; y un recipiente (tazón) de inmersión, en el cuál-

el nitrato de celulosa centrifugado es ahogado ésto es, rápidamente mezclado con una gran cantidad de agua. Cerca de 30 Lb. de celulosa (algodón químico ó pulpa de - madera de madera química, dependiendo del producto que será preparado), conte- - niendo menos del 1 % de humedad, es agregada a la inmersión conteniendo cerca de 1600 lb. de ácido mezclado (Nitrico y Sulfúrico), la temperatura de reacción es - controlada por ajuste de la temperatura de el ácido antes de que sea agregada al reac tor de acero anticorrosivo. Los cuatro reactores son alimentados y controlados por — un operador, cuando la nitración ha sido completada, la mezcla de la reacción es he chada a la centrifuga, la cuál remueve la mayoría del ácido gastado. Lo último es bombeado con una bomba centrifuga a un tanque en donde es regresada para reusarse- por agregación de ácido concentrado. El nitrato de celulosa centrifugado es lanzado directamente a el fondo de la centrifuga y ahogado en agua y es entonces bombeado - como un ligado con el agua a el área de purificación.

Una razón para preparar el nitrato de celulosa en comparativamente pequeños batches, es que es necesario la centrifugación y el ahogamiento de el nitra to de celulosa tan rápido como sea posible.

La velocidad a la cuál esto es acompletado es aparente de el hecho - en que una centrifuga maneja los productos de los cuatro nitradores, cada uno de los- cuales produce un lote ó batch cada 20 - 30 minutos. Durante el proceso de centri- fugación, el nitrato de celulosa mojado por el ácido absorbe la humedad de el aire,- ésto es acompañado por alguna denitración con el desarrollo de calor. Si el nitrato de celulosa no es ahogado lo suficientemente rápido, la extensión de la denitración - será lo suficientemente grande para ser objetable y el nitrato de celulosapodrá des--

componerse violentamente.

En años recientes, un proceso continúo para la nitración de celulosa ha sido desarrollado; una de las principales ventajas de el proceso es que las operaciones de ahogamiento ó anegamiento son evitadas y más ácido usado ó gastado es recobrado, ésto es realizado por un lavado continuó ya contracorriente de el crudo, nitrato de celulosa mojado por ácido.

Otros métodos son los siguientes:

Por la compatibilidad entre el nitrato de celulosa y el acetato de celulosa en la presencia de ciertos plastificadores y resinas (21). Esta compatibilidad no es muy buena. Con un vistazo de este mejoramiento, el Dibutilfalato, fosfato de tricresilo ó alguna resinas Fliptal ó Apoxi son agregadas como plastificantes. La dependencia de la viscosidad específica del compuesto, es usada como indicador de una mutua solidez, los dos polímeros son completamente compatibles ante la presencia de 30 a 40 % de fosfato de tricresilo. El dibutil ftalato preveé la compatibilidad solo en mezclas que contienen menos del 30 % de nitrato de celulosa, las resinas epoxi en cantidades del 20 al 30 % garantizando una comptaibilidad completa, entre el acetato de celulosa y el nitrato de celulosa; con las resinas griptal, tal efecto no se nota.

Para hacer el plastificado para la obtención de fibras, se le agrega un plastificador de Dimetil Formanida (22).

Otra obtención de la nitrocelulosa a partir del yute como una alternativa a la pulpa de madera y linteres de algodón. En la preparación del grado laca,

la celulosa se obtiene del yute y se convierte en polvo, se secan y se nitran con - -- 65:19:16 H_2SO_4 -; HNO_3-; H_2O por una hora A 24 - 7° C, seguidas por filtración - al vacío directamente en una malla de acero inoxidable, presionándola y lavándola — para ayudar a remover el ácido, estabilizada por calor, con agua bajo presión - - para reducir la longitud de la cadena. El producto amarillo claro obteni- — do es blanqueado en una solución acidificada con $KmnO_4$, secada y humedecida con- butanol. En la preparación del grado celulosa a partir de la celulosa del yute, a una mezcla de 55/25/20 de H_2SO_4-, HnO_3-, - H_2O que se utiliza, seguida de un esta_ bilización y blanqueo, formándose una masa de adición de alcanfor, urea y coloreado en la extensión alcalina.

Otro método (24) es la celulosa tratada con Hno_3 y CH_2cl contenien_ do P_2O5 para preparar el nitrato de celulosa conteniendo 14 % N. La estabilización y purificación de este nitrato de celulosa es por extracción con reflujo de etanol al - 95 %, seguida por un lavado con H_2O y ETOH, que nos dará un contenido altamente puro y estable de nitrato de celulosa solo 5p.p.m. de Ca; 1 .p.p.m. de Fe; 5p.p.m. de NA y que no contenga Co, Al, Li, Pb, mg, este micro cristal de nitrato de celulo_ sa es útil para la espectrometría de absorción, fotometría especial a la flama. Los mé_ todos anteriores de preparación y estandarización de nitrato de celulosa dan un nitrato de celulosa conteniendo = 13.8 % N. Así, una mezcla de 304gr de P_2O_5, 100 - ml. de CH_2cl_2, y 460 gr de HNO_3 al 99 % se trato a - 5° C con una mezcla de 162 - gr de celulosa (D.P. 135) y 500 ml de CH_2cl_2 y entonces se agita por 30 minutos a - 25°C.

El nitrato de celulosa (280 gr, 14.0 % N, D.P. 13o) se lava con -

CH_2cl_2 y se le agregan 100 gr a 200 ml de ETOH del 95%, se refluja la mezcla 1hr,- el ETOH se remueve por filtración al vacío, se lava 5 veces con agua a 30° y des- - pués con ETOH para que nos dé nitrato de celulosa pura y estable.

Otro método es por la nitración continúa de celulosa (25) la nitrocelulosa se prepara continuamente con una mejorada productividad por una aplicación — consistente en un impregnador de dos elementos y un reactor rotatorio así, 800 Kg/hr - de linteres de algodón seco son alimentados al impregnador mientras que una mezcla - de HNO_3 24, H_2O 20, y H_2SO4 56 son inyectados a 32 TON/hr a 30°C y después de un tiempo de residencia de 80 Seg. en el primer elemento y de 40 Seg. en el segundo elemento, la nitro - celulosa contiene 10.49 % de N que se obtuvo. El producto fué entonces pasado al reactor rotatorio durante 40 min. para que nos dé 1200 Kg. de nitrocelulosa 1hr y con un contenido de N de 11.23%, cuando la nitración fué llevada a cabo sin el estado impregnado, la nitrocelulosa con propiedades promedio se obtuvo.

Otro método es la producción contínua de nitro celulosa (26) el - - compuesto de la nitrocelulosa de un alto grado de polimerización y menos del 15 % de contenido de N se prepara continuamente por mezclado del material celulósico con -- un ácido nitrante que contenga $\leq$4 %. de H_2o por menos de 5 seg. para obtener un licor con una celulosa ácida con una relación en peso de 1:20-30, agitando la mezcla y separando de la nitrocelulosa el ácido en una centrifuga.

PURIFICACION Y ESTABILIZACIÓN.- La purificación y estabiliza- - ción ocurren en batches tan grandes como 12000 Lbs, en tinas ó tubas enlineadas ó en

hileras con acero inoxidable, el nitrato de celulosa es primero lavándo a un bajo ni-- vel de acidez.

La estabilización del proceso incluye uno ó más tratamientos de ebu- llición en muy deluídos ácidos mezclados ó agua pura. El nitrato de celulosa es lava do con agua entre las ebulliciones. El nitrato de celulosa será usado en la manufac- turación de pólvora sin humo, es reducido en la longitud de las fibras en un refinado - JORDAN y entonces lavada para remover las trazas de ácido ocluído, el producto es - finalmente remojado ó hervidos en carbonato de sodio diluído y lavado libre de alcalí, para ciertas aplicaciones en donde el calor y claridad puede ser importante, el nitra- to de celulosa es blanqueado con permanganato de potasio ó hipoclorito de sodio, los procedimientos son similares a aquellos empleados en el blanqueo de celulosa.

DESHIDRACION.- El embarque ó almacenamiento del nitrato de ce- lulosa en el estado seco es arriegado y es embarcado ya sea mojado con agua ó más - comunmente mojado en alcohol, el nitrato de celulosa mojado en alcohol es a menudo usado sin secado, desde que el alcohol es parte general de la formulación en la cuál - el nitrato de celulosa será usado.

Es preparado por deshidratación del nitrato de celulosa como sigue: - El material mojado en agua es comprimido en bloques a presión de 250 psi., el alco-- hol es entonces bombeado directamente a los bloques a esta presión, los bloques com- primidos son entonces quebrados mecánicamente y el alcohol moja (casi un 35% de - alcohol) el material que es embarcado en barriles de acero galvanizado.

CONTROL DE LA VISCOSIDAD.- El nitrato de celulosa es manufactura do en un amplio rango de viscosidades, un tipo comercialmente disponible en rangos - de viscosidades desde 10 a 377 000 cP (12.2% de solución), para muchos tipos, la — viscosidad deseada puede ser obtenida por variación de la viscosidad de la celulosa — que será nitrada ó por variación del tiempo de nitración y temperatura, pero para los - nitratos de celulosa de muy baja viscosidad, los cuales forman una parte substancial - de la producción total. Un tratamiento especial es necesario, un ligado de el nitrato de celulosa en agua acidificada es sujeta a alta temperatura y presión. En la - - práctica de cerca de 4000 lb. de nitrato de celulosa. Un proceso para la digestión - continúa del nitrato de celulosa elimina el riesgo que involucra la operación batch.

El ligado de nitrato de celulosa es bombeado directamente a una lí-- nea de tubería, resistente al ácido y enchaquetada de cerca de 4000 pies de longitud y 4 pulgadas de diámetro.

La presión en la tubería es mantenida por terminación de la línea en una tubería vertical de cerca de 200 pies de altura, la viscosidad es controlada por - la temperatura y la relación a la cuál el ligado esbombeado directamente al digestor. El ligado típico es bombeado directamente al digestor a 130 - 160°C y 80 PSi, en cer ca de media hora.

ESPECIFICACIONES Y PRUEBAS ANALITICAS: (27) (28) Especifica ciones y pruebas para el nitrato de celulosa soluble que han sido adoptadas por la -- American Society Of Testing And Materials, las más importantes pruebas serán las si- guientes:

GRADO DE SUBSTITUCION.

Este es generalmente expresado como porciento de nitrógeno en el ester. La muestra del nitrato de celulosa es descompuesta con ácido sulfúrico en presencia de mercurio y el volumen de sodio nitrico formado, es medido.

ESTABILIDAD.

Una cantidad fija de nitrato de celulosa es calentada bajo condiciones estandar a 139.5 ° C en presencia de papel violeta de metilo, el cual es extremadamente sensitivo a los humos de óxido nítrico. El nitrato de celulosa estable (tipo soluble) no deberá de decolorar el papel violeta de metilo, el cuál es extremadamente sensitivo a los humos de óxido nítrico. El nitrato de celulosa estable (tipo soluble) no deberá decolorar el papel violeta de metilo por un mínimo de 25 minutos .

VISCOSIDAD.

La concentración y solventes usados varían con la substitución y tipo de viscosidad de nitrato de celulosa. Las viscosidades son medidas a 25°C por el método de caída de pelota. Los resultados son generalmente expresados como tiempo de caída en segundos.

MANEJO DEL NITRATO DE CELULOSA.

La inflamabilidad del nitrato de celulosa requiere que precauciones especiales sean tomadas en el manejo, nunca deberá de ser mantenida para cualquier tiempo apreciable en el estado fibroso seco.

A.- SULFATO DE DOBLE DE CELULOSA Y SODIO (1)

El sulfato doble de celulosa y sodio puede ser preparado por la reacción de celulosa con ácido clorosulfónico en la presencia de Piridina, bajo las condiciones anhidras empleadas en esas reacciones, el sulfato de celulosa (como la sal de sodio) no será soluble en agua hasta que un DS de al menos de dos es logrado. Si la sulfatación es hecha en ácido sulfúrico conteniendo algo de agua así que la celulosa es altamente hinchada ó inflada. La sal de sodio logra la solubilidad en agua a un muy bajo nivel de DS, tales reacciones tienen la desventaja que el producto es altamente degradado y se disuelve en la mezcla de reacción. Si la mezcla de sulfatación contiene un alcohol como isopropil ó alcohol N - butil, la acción degradante del ácido sulfúrico es moderada y el producto no se disuelve en el licor de reacción. Tales reacciones ocurren de 0 a 5°C por cerca de 2 hrs, los productos son obtenidos por lavado de el exceso de ácido sulfúrico con más de el alcohol y entonces neutralizando el sulfato de celulosa con acetato de sodio. La cantidad de agua en la reacción es muy importante.

El sulfato de sodio preparado de éste modo tuvo excelente solubilidad en agua a niveles de DS tan bajos como 0.25., este es el más bajo nivel de DS a el cuál la solubilidad en agua es alcanzada por cualquier derivado de celulosa. Este producto es similar a la carboximetilcelulosa de sodio en muchas de sus propiedades de solución. No se encontrará disponible comercialmente.

B.- ACETATO DE CELULOSA (1) (2) (3) (6) (7)

El más importante de los plásticos de celulosa es, sin duda alguna, -

el de acetato de celulosa ó aceto celulosa. El acetato de celulosa (acetil celulosa) ha logrado importancia industrial, primero como un substituto para el nitrato de celulosa inflamable en grasas ó lubricantes de aviones (endureciendo el recubrimiento para el tejido de las alas) durante la Primera Guerra.

Las demandas para el acetato de celulosa para ésta última aplicación fué hasta el final de la guerra; la existencia de facilidades para la manufacturación de acetato de celulosa cede al desarrollo de fibras de acetato de celulosa y textiles en la década de los treintas; porque es menos inflamable, el acetato de celulosa también reemplaza al nitrato de celulosa en la película fotográfica. El acetato de celulosa fué el primer material termoplástico usado para moldeo por inyección, de los esteres, de los ácidos orgánicos de celulosa, el acetato de celulosa es con mucho, el más importante.

El principal defecto del acetato de celulosa es su sensitividad a la mezcla, alta temperatura de flujo y una limitada compatibilidad con buenos plastificadores. Esteres de ácidos grasos de alto peso molecular, son superiores en estas propiedades; de cualquier modo, son tan bajos para fundirse, demasiado suave y sus películas y plásticos tienen baja resistencia a la tensión además, éstos esteres son más costosos de preparar. Como un resultado, los únicos otros esteres de celulosa de significativa importancia, son acetatos mezclados, conteniendo algunos grupos propionil, butiril ó ftalil.

Dentro de el acetato de celulosa, estan los rayones del tipo B, que se mencionó ya antes en los rayones.

PROPIEDADES.

El acetato de celulosa es un sólido blanco, sin olor, sin sabor; es manufacturado en substitución, es desde 2.3 a 2.5 (contenido acetil, 38-40.5%). — El acetato de celulosa es útil por su buena solubilidad en acetona (un solvente no — caro, relativamente no tóxico), es termoplástico, y el excelente color, claridad, estabilidad y durabilidad de sus películas y plásticos. En años recientes, el llamado — triacetato (DS 2.8, 43.5% acetil) ha sido manufacturado; es principalmente usado - en textiles, el alto punto de fusión permite altas temperaturas de planchado. La tabla II compara las propiedades de tres importantes esteres de celulosa órgano solubles.

PROBLEMAS EN LA ESTERIFICACION.

En la esterificación de celulosa, los grupos hidroxil, son reactivos - como aquéllos de otros alcoholes. Bajo las apropiadas condiciones, ellos reaccionan con ácidos, cloruros ácidos y anhidrídos ácidos en presencia de la adecuada esterificación catálica. De cualquier modo, en la práctica comercial, es necesario usar -- los anhidridos; la esterificación con ácidos grasos libres, deberá llevarse a cabo a tan altas temperaturas que el catalizador fuertemente ácido de grade la cadena de celulosa a el punto en donde el producto es inservible; la reacción con cloruros ácidos deberán llevarse a cabo en piridina con un gran exceso de cloruro ácido a temperaturas -- bastantes altas.

En común con otros derivados organo solubles de celulosa, los este-- res de ácidos orgánicos de celulosa teniendo DS de 2.2. 2.6 son más útiles. De cualquier modo, los productos con un DS tan alto como 2.8 han encontrado alguna aplica

ción comercial. En la preparación de materiales de un DS apreciablemente debajo- de 3.0, no ha sido posible hace productos de buena uniformidad por esterificación directa a la substitución deseada, ésto es por causa de el carácter del desarrollo químico de la reacción; el proceso de esterificación y solución desde la superficie de la región cristalina interior, y la uniformidad es pobre hasta que el producto ha sido completamente disuelto en la mezcla de esterificación, ésto ocurre cercano a la etapa -- del triester.

En el orden para preparar productos uniformes de substitución de 2.0 - 2.6, es necesario hacer el triester e hidrolizarlo en una solución.

El ácido sulfúrico, es el más universalmente usado como catalizador en la esterificación, un proceso comercial usando cloruro de Zinc fué operado en Alemania.

Este tuvo la desventaja que grandes cantidades de catalizador fueron requeridas y tuvieron que ser recobradas; el ácido perclorico es el catalizador más antiguo, pero su acción corrosiva en el equipo de acetilación del metal ha imposibilita su uso. Generalmente la pulpa de madera, es un poco más barata que el algodón -- químico y para muchos usos es tan satisfactoria en aplicaciones que requieren propiedades de máxima resistencia ó libertades de color, el algodón químico es frecuentemente usado; la celulosa purificada es generalmente no suficientemente reactiva para -- que nos de productos libres de fibras y es necesario, entonces, pretratar la celulosa - para mejorar ésta reactividad.

MANUFACTURA.

PETRATAMIENTO.

La celulosa es primero secada a un contenido óptimo de humedad fija da y luego pasada a una máquina cardadora en donde es reducida a copos, se pueden - producir cinco tipos principales de acetato de celulosa con un por ciento de conteni— do de acetilo, como sigue:

(1) 61 % acetilo, empleado en láminas de aislamiento.

(2) 58 % acetilo, usado en película ininflamable.

(3) 56 % acetilo, usado para película fotográfica.

(4) 54.5 % acetilo, destinado a textiles.

(5) 52 - 53 % acetilo, empleado para plásticos.

y necesita estar seca ya que el agua contenida en la celulosa consume el anhidrido — acético, y es deseable tener un bajo contenido de humedad; de cualquier manera, un secado excesivo disminuye la reactividad de la celulosa. Los reactivos pretratadores- consisten de ácido acético ó ácido acético en el cuál según catalizador de la esterifi_ cación ha sido disuelto. El pretratamiento se creé que hincha ó aumenta la celulo— sa, con una destrucción parcial de las uniones de hidrógeno entre las cadenas, ésto — permite que la acetilación de reactivos a difundirse dentro de la fibra más rápidamen- te el tiempo de pretratamiento varía desde 15 minutos hasta varias horas, dependien— do del líquido de pretratamiento y de la cantidad usada.

ACETILACION.

La mezcla de acetilación consiste de anhídrido acético, ácido acéti_

co y ácido sulfúrico; el ácido acético actúa como un solvente para el acetato de celulosa. En un proceso, el cloruro de metileno, es substituído por el ácido acético. La cantidad de anhídrido acético usado, es despreciable en exceso del requerido para reaccionar con la humedad en la celulosa y formar el triester. Durante la acetilación, la cuál es una reacción fuertemente exotérmica, la celulosa experimenta degradación, así como también esterificación; la cantidad de degradación es controlada por la concentración de catalizador y extensión a la cuál la temperatura es permitida para subir; la temperatura de la reacción es controlada por preenfriamiento de la mezcla de acetilación, agregando mezcla de acetilación ó catalizador en etapas, y enfriando el reactor externamente con agua ó salmuera la temperatura de reacción puede variar desde 5°C en el comienzo a tal vez 45°C. Para tener fibras libres de grasas (soluciones) de la viscosidad deseada, el valor inicial de la reacción, la máxima temperatura y el tiempo total de reacción, deberá de ser cuidadosamente controlado, después de que la grada está libre de las fibras, la reacción de degradación puede ser continuada si las pruebas de control indican que la viscosidad es demasiado alta. Cuando la acetilación es completada, suficiente agua es agregada para convertir los restos de anhídrido acético a ácido acético.

HIDROLISIS.

El agua contenida en las grasas naturales de la celulosa es ajustada de un 5 - 10%; el valor de la hidrólisis, el cuál es generalmente despreciable sobre la temperatura ambiente, el catalizador cociente de agua, deberá ser mantenido debajo de un cierto nivel para evitar la degradación; esto puede ser acompletado por un incremento en el contenido de agua ó un decremento en la cantidad de catalizador -

(por neutralización), dependiendo en que tan rápida la hidrólisis es deseada. Pruebas de control basadas en la solubilidad, indican cuando el producto ha sido hidrolizado a la substitución deseada, la hidrólisis es entonces detenida por neutralización del catalizador de ácido sulfúrico, usualmente con acetato de sodio.

PRECIPITACION Y PURIFICACION.

Para algunas aplicaciones, la grasa natural neutralizada es filtrada,- el producto es precipitado por diluir la cera con agua a un punto algo corto de precipitación y entonces mezclado con un exceso de solución de ácido acético acuoso con vigorosa agitación. Con cuidadoso control de el proceso de precipitación, una partícula de acetato de celulosa de extura abierta, desde la cuál los ácidos pueden ser fácilmente lavados, pudiendo ser obtenidos. Acido de acético acuoso de series anteriores es usado como un precipitante en lugar de agua, así que la concentración de la - precipitación del licor es lo suficientemente alta para garantizar la recuperación del ácido acético.

El producto precipitado fresco es purificado por lavarse con agua hasta que todas las trazas de ácido son removidas. Las impurezas en las aguas usadas en los efectos de lavado afectan la estabilidad, claridad y el color de las películas y -- plásticos hechos del acetato.

En el procedimiento empleado por los manufacturadores alemanes de acetato de celulosa, 95 Kg. de alta - pulpa de madera Alfa y 21 Kg. de ácido acético son vertidos en un tambor rotatorio en un eje horizontal por 3 - 4 hrs. y a 40 50° C,

después de lo cuál la celulosa pretrada es dejada parada por unas pocas horas a la temperatura ambiente y es entonces pasada hacia el interior de un mezclador de paletas - sigma, enfriadas por salmuera y de acero inoxidable, conteniendo 403 Kg. de ácido - acético al 99.8%, 248 Kg. de anhídrido acético al 95.5% y 11 Kg. de ácido sulfúrico; la temperatura es elevada de 35 - 38°C en 1 hora y entonces comienza a caer. - Cuando alcance los 25°C, 2 Kg. de ácido sulfúrico y 27 Kg. de agua se le agregan.- Como resultado, la temperatura se eleva nuevamente y después la temperatura regresa a 25°C la carga es volcada dentro de el hidrolizador, el cuál es un recipiente de - cobre, el ciclo completo en el acetilador varía de 6 - 8 hrs., la hidrólisis es completada en 60 hrs. a 25°C, el producto es precipitado de la grasa por una corriente hidrolizada dentro del ácido acético acuoso (de una corrida anterior) agitado con una flecha vertical con paletas. El precipitado es trutado con suficiente bicarbonato de sodio al 10% para neutralizar el catalizador de ácido sulfúrico, y es entonces lavado — con agua para remover el ácido y las sales, es centrifugado y secado a 95°C.

ESTABILIZACION.

La estabilidad en el acetato de celulosa se manifiesta en ella, en decoloración y degradación durante el calentamiento ó exposición a la luz, puede ser - causada principalmente por la presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico formado por la hidrólisis de ester del ácido sulfúrico de celulosa. Este ácido cataliza la degradación y la gidrólisis del acetato de celulosa. La cantidad de los grupos sulfatos introducidos es muy alta durante los estados iniciales de la acetilación, pero la — mayoría de ellos son reemplazados por grupos acetil en los últimos estados y prácticamente todos los grupos sulfato que permanecen son removidos durante la hidrólisis y pu

rificaciones subsecuentes. Tratamientos de estabilización adicional incluyen la adición de lones de magnesio para reducir la concentración de lones sulfato en solución;- tratamiento con agua hervida y, tratamientos con agua hervida suavemente acidificada, los últimos tratamientos son prometidos para hidrolizar los grupos de ester sulfato, después de que un producto estable es obtenido, es centrifugado y secado.

RECUPERACION DE ACIDO ACETICO.

El ácido acético es un mayor subproducto en la manufactura de acetato de celulosa, para producir acetato de celulosa eficientemente, este acido acético- deberá ser recuperado; todos los lavados de licor contienen apreciables cantidades de ácido acético que son combinadas para que nos de una solución acuosa conteniendo — 18 - 20 % de ácido acético, el ácido acético glacial es obtenido por concentración de éste licor.

EQUIPO DE PLANTA.

Desde que la acetilación de celulosa es altamente exotérmica y el - control de temperatura es muy importante, el tamaño del reactor es necesariamente limitado. En el proceso el cuál el ácido avético es usado como medio de reacción, - dos tipos de acetiladores han sido empleados - el enfriado por salmuera ó mezclador - de paletas - sigma, y el cilindro mezclador, el cual rota en un eje horizontal; estos - reactores son lo suficientemente largos para acetilar de 200 - 600 Lb. de celulosa por carga, ellos deben ser un poco rugorosos ó asperos, porque la mezcla de reacción es - muy viscosa.

En el proceso de cloruro de metileno, mucho del carlos de la reac- - ción puede ser disipado en reflujar el cloruro de metileno, así que muchos grandes - - batches pueden ser acetilados. Batches de arriba de 7000 Lb. de pulpa han sido manejados por este proceso, aunque la mayoría de los reactores son muy pequeños, los - reactores horizontales de aleación de bronce ó equipado con cilindros de acero inoxidable con hojas de agitación en un eje horizontal.

Los hidrolizadores son recipientes lo suficientemente largos para manejar uno ó más batches de acetilación; algunos son equipados con agitadores, generalmente hojas rotatorias en una flecha vertical. Cuando la hidrólisis ocurre sin agitación, el producto es precipitado en otro recipiente, en el cuál la mezcla de reacción puede ser agitada los hidrolizadores son generalmente de acero inoxidable, aleación - de cobre ó de acero vidriado.

METODOS ANALITICOS.

GRADO DE SUBSTITUCION.

El grado de substitución del acetato de celulosa es expresado ya sea - como porciento de acetil ó porciento de ácido acético combinado, y es determinado - por saponificar el ester con un conocido exceso de solución de hidróxido de sodio estandar, con el cuál es restituída en la presencia de un agente hinchador ó solventes - para el acetato de celulosa.

VISCOSIDAD.

Las viscosidades son medidas por el método de la caída de pelota, --

usualmente en soluciones al 20 % y a 25°C; diferentes solventes son usados dependiendo de el DS del ester.

ESTABILIDAD AL CALOR.

Para determinar la estabilidad al calor, un ejemplo pesado de el derivado de celulosa es calentado en un tubo bajo condiciones estandar y es entonces disuelto en una cantidad dada de solvente y su viscosidad y color son medidos, alternativamente, un ejemplo de un derivado de celulosa es moldeado hacía un plástico bajo condiciones estandar, el calor y resistencia de los plásticos son entonces medidos.

TRIPROPIANATO DE CELULOSA.

Este material se fabrica relativamente poco en Alemania y el método empleado en esta fabricación, es parecido a la del acetato de celulosa, pero usando anhídrido propiónico, en vez de anhidrido acético y propionato de sodio, para neutralizar, en lugar de acetato sódico.

La fórmula preparada es la siguiente :

100 Kg. de celulosa.
400 Kg. de anhídrido propiónico.
1 Kg. de ácido sulfúrico.

empleándose el producto en lacas y cintas aislantes.

Algunos otros métodos son los siguientes:

El triacetato de celulosa (27) se prepara en la fase homogenea por - la acetilación de la celulosa activada por HOAC, con AC_2O en la presencia de - - - HC104 y H_2SO4 como catalizadores, bajando la viscosidad de la mezcla de reacción y entonces hidrolizando, la reducción de la viscosidad ocurre a 35-42° C y la hidró lisis requiere aproximadamente 15 minutos.

Otro método para la preparación del acetato de celulosa (28) es por acetilación de celulosa que ha sido activada con HOAC y AC_2O con CH_2Cl en la pre sencia de H_2SO4 como catalizador con la adición de HOAC a la mezcla de acetila-- ción el HOAC es usado en una cantidad al 15% del volumen total de la mezcla que - está siendo acetilada.

Otro procedimiento (34) es por preparación de un proceso de solu-- ción en un solvente de hidrocarburo alifático clorinado para usarse en una esterifica- ción catálitica obtenida del AC_2O y H_2SO4; el catalizador acelera la reacción de - esterificación sin degradar la celulosa así 1.65 partes de H_2SO4, 18 partes de AC_2O, y 9 partes de ACOH se mezclan a 40°C por 7 minutos y se le adicionan 65 partes de - AC_2O y 80 partes de CH_2Cl_2, agregándose a esta mezcla 100 partes de linteres de al godón activados con 50 partes de ACOH, en un recipiente de acetilación, junto con- 165 partes AC_2O y 280 partes de CH_2C1_2 en 1.5 horas la temperatura es de 40° - - 50°C y después de 3.5 horas, una solución altamente viscosa y clara de acetato de ce lulosa se obtiene; preparaciones similares por acetilación de mezclas a 30° y 50 °C.

Otro método (32) trata la pulpa de madera, activada por humedecer se con agua y lavada con ACOH, se acetilara con ACOH ante la presencia de H_2SO4

con AC_2O, el acetato de celulosa fué precipitado con una solución de Mg (OAC)$_2$ - con ACOH acuoso.

El método (33) por acetilación catalítica abarca H_2SO4 y H_2SO4 - modificado por reacciones con Ac_2O y es usado para una rápida acetilación de celulosa con Ac_2O en CH_2Cl_2. Así por ejemplo si 80 gr. de pulpa de madera contienen 5% de H_2O que fué tratada durante 16 hrs. a 30°C con HOAC para que nos de 260 - gr. de pulpa húmeda; 80 gr. de AC_2O, 20 gr. de HOAC, y 4 gr. de H_2SO4 se mezclan, calentándolos a 100°C por 5 minutos, enfriados y se le agregan 320 gr. de - - - AC_2O, 1025 gr. de CH_2Cl, 0.82 de H_2SO4 para que nos dé la acetilación líquida.- La pulpa mojada de acetila por 1 hr. y neutralizada con una mezcla de 6 gr. de trietanolamina; 167 gr. H_2O, 92 gr. HOAC para dar acetato de celulosa.

ACETATO PROPIONATO DE CELULOSA Y ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA.

En 1934, W.M. Billing y J.S. Tinsley de la Hercules Powderco., — descubren un proceso para hacer esteres de acetato butirato de celulosa, conteniendo moderadas cantidades de butiril. En 1936 H.T. Clark y C.J. Malm de la Estman, — descubren el proceso para la hechura de esteres de alto contenido de butiril y tam- - bien alta viscosidad.

Los esteres de otros ácidos grasos de celulosa han sido investigados - completamente por Malm y sus ayudantes. El formato de celulosa no ha sido de interés comercial por su inestabilidad; en general, los esteres de ácidos altamente grasos son los más blandos, con la fusión más baja y tienen menos resistencia.

En suma, son mucho más difíciles a la preparación; los esteres mezclados, el acetato propionato de celulosa y particularmente el acetato butirato de celulosa, tienen propiedades que son suficientemente ventajosas comparadas al acetato de celulosa para justificar su aceptación comercial a pesar de un significativo alto precio. Estos esteres mezclados son más termoplásticos, son compatibles con una amplia variedad de plastificadores, y son más resistentes a las mezclas que el acetato de celulosa. Los esteres mezclados son preparados por procesos similares a los usados para el acetato de celulosa; algunas modificaciones son requeridas debido a los lentes grados de difusión y reactividades de anhídrido propiónico y butírico; en general, las concentraciones de anhidridos, deberán de ser las más altas. Por variación de la cantidad de acetil, butiril y substitución de hidroxil, los productos con una amplia variación de propiedades pueden ser obtenidos y las siguientes generalizaciones pueden ser hechas:

1.- El punto de fusión y resistencia a la tensión se incrementan con el contenido de acetil.

2.- La compatibilidad con los plastificadores y películas se incrementa con el contenido de butiril e hidroxil (sin límites).

3.- El incremento en el contenido de hidroxil fomenta la solubilidad en solventes polares.

4.- El incremento en el contenido de butiril tolera la solubilidad y disminuye la densidad.

Otro ester de celulosa es el ACETATO FTALATO DE CELULOSA, un grupo carboxil de el ácido ftalico está ligado a la celulosa, este derivado es soluble - en solventes orgánicos en la forma de ácido libre y su sal de sodio es soluble en agua. Los acetatos ftalatos de celulosa son usados en recubrimientos anteriores en tablestas - medicinales, porque ellos son resistentes a las condiciones ácidas del estómago, pero - son solubles en el medio más alcalino del tracto intestinal. El acetato ftalato tam-- bién es usado como un antiempañante posterior en fotografía en donde la capa colorea da posterior es removida por la solución reveladora alcalina.

ACETATO SULFATO DE CELULOSA.

Es preparado por tratar celulosa con una solución de sulfato ácido de sodio y anhídrido acético en ácido acético.

Algunas hidroxiles son convertidos a OSO_2Na, el producto tuvo un - DS de Sulfato de 0.6 - 0.9 y un DS acetil de 1.6 - 1.8, es soluble ya sea en agua caliente ó fría, pero es insoluble en solventes orgánicos, a menos que cantidades significativas de agua estén presentes, es termoplástico y es comercialmente disponible bajo la marca registrada de Sulfacel, su desarrollo es tan reciente que los campos de aplicación no son todavía del conocimiento general.

CAPITULO CUARTO

III

ETERES DE CELULOSA

ETILCELULOSA. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)

Su origen es relativamente reciente aparece simultaneamente por la- publicación de tres patentes en 1912, de Dreyfus, Leuchs y Lilienfeld, poco se hizo - en aquél tiempo y ha venido adquiriendo mucha importancia en los Estados Unidos en donde se produce en 1935 por la Hercules Powderca y en Alemania.

Los dos eteres de la celulosa organos solubles que tienen una impor-- tancia comercial son la etilcelulosa y la bencilcelulosa. La bencilcelulosa fué manu facturada en Europa antes que la etilcelulosa, probablemente porque el cloruro de - - bencilo fué más rápidamente disponible que el cloruro de etilo; a pesar de la excelen te resistencia al agua y las propiedades eléctricas de la bencilcelulosa, su bajo punto de fusión y su estabilidad a la luz y al calor tiene excluido ó imposibilitado su uso en una gran escala en los Estados Unidos. La etilcelulosa tuvc mucha mejor estabilidad que la bencilcelulosa, grandes homólogos de etlcelulosa (por ejemplo, propilbutil -, y amilcelulosa) tienen los más bajos puntos de suavizado y sus películas tienen menos resistencia a la tensión que la etilcelulosa; además, la manufactura de esos compues— tos es mucho más dificil porque los alquilhaluros son menos reactivos que el cloruro - de etilo y la recuperación de los subproductos es más costosa; por estas razones, la etil celulosa y su modificación, etilhidroxietilcelulosa, son los únicos eteres de celulosa -

órgano solubles que estan siendo manufacturados en una escala considerable en los Estados Unidos.

PROPIEDADES.

La etilcelulosa poseé propiedades muy estimables para multitud de aplicaciones, aventajando a los conocidos esteres de celulosa, como la nitrocelulosa y el acetato de celulosa, las características más sobresalientes de la etilcelulosa son:

A).- Solubilidad perfecta en disolventes de poco precio.

B).- Compatibilidad con aceites y lubricantes.

C).- Compatibilidad con muchas resinas naturales y sintéticas.

D).- Conserva su dureza y flexibilidad dentro de un gran margen de temperatura.

E).- Insensible a productos químicos y corrosión.

F).- Estabilidad al calor y la luz.

G).- Excelentes propiedades eléctricas.

H).- Carácter termoplástico.

La etilcelulosa es un sólido granuar blanco, sin olor, no tóxico, es manufacturado en substitución desde 2.2 a 2.5 etoxil (44.5 - 49+%), la tabla 10 nos dá valores promedio para un número de las propiedades de este rango de DS, la etilcelulosa difiere del acetato de celulosa en que es resistente a los alcalis, el más suave y el más bajo punto de fusión; los objetos hechos e etilcelulosa son entre los más correosos materiales termoplásticos y retienen buena flexibilidad sobre un amplio

rango de temperaturas, los solventes más comunes son: tolueno - etanol (4:1 por peso), la etilcelulosa es compatible con un gran número de resinas y plastificadores y es similar en muchas de sus propiedades al acetato butirato de celulosa.

MECANISMO DE ETERIFICACION.

En la preparación de la etilcelulosa, la alcalí celulosa es tratada -- con cloruro de etilo (Dietil sulfato puede ser usado, pero cloruro de etilo es usado en la práctica comercial), la alcalí celulosa es preparada por mezcla de una solución — acuosa de hidróxido de sodio con celulosa, la constitución química de la alcalí celulosa no es completamente entendida y varía con muchos factores, incluyendo la con-- centración de hidróxido de sodio; de cualquier modo, es conocido que el hidróxido de sodio acuoso infla ó abulta la celulosa así que los grupos hidroxil son más accesibles - para la reacción; las siguientes reacciones químicas ocurren en la preparación de etil- celulosa ($R_{celda}\,OC_2H_5$) de celulosa ($R_{celda}\,OH$):

$$R_{celda} + NaOH \rightleftharpoons R_{celda}\,OH.\,NaOH.$$

$$R_{celda}\,OH.NaOH + C_2H_5Cl \longrightarrow R_{celda}OC_2H_5 + NaCl + H_2O$$

$$C_2H_5Cl + NaOH \dashrightarrow C_2H_5OH + NaCl.$$

$$C_2H_5OH + C_2H_5Cl + NaOH \dashrightarrow C_2H_5)\ C_2H_5 + NaCl + H_2O.$$

El valor y la extensión de la eterificación se incrementa, así mismo - la concentración de hidróxido de sodio es incrementada ó como el contenido de agua - de la mezcla de reacción es disminuída la extensión de la reacción lateral, la hidróli- sis del cloruro de etilo a alcohol etílico y la formación subsecuente de éter, disminu-

ye como la concentración de hidróxido de sodio es incrementada.

En la acetilación de la celulosa, la reacción ocurre en la superficie de la fibra y el triacetato se disuelve en la mezcla de reacción; acetato de celulosa - uniforme es obtenido por hidrólisis del triacetato, en la solución de cualquier modo, - en la eilación de celulosa, la situación es mucho más complicada, en los Estados Unidos iniciales de etilación, la hidroxilcelulosa es prontamente accesible debido al hinchamiento causado por el hidróxido de sodio acuoso. La principal dificultad proviene de la pobre solubilidad del cloruro de etilo en la fase alcalí celulosa, a un DS de - - 0.8 - 1.2 el producto es soluble en agua fría pero insoluble en agua caliente, de donde la temperatura de la reacción es alta, como la etilación procede a un DS de 1.5 - 2.0, el producto será soluble en alcohol y éter son formados por éste tiempo, la etilcelulosa comienza a ser altamente inflable y tiende a disolverse, en este estado es muy- importante tener buena agitación para asegurar uniformidad de eterificación, cuando- un DS de 2.5 es obtenido el producto tuvo buena solubilidad en solventes orgánicos, - incluyendo el cloruro etilo; de cualquier modo, en este estado, es hidrofóbico y el hidróxido de sodio acuoso es probablemente expulsado desde la fase etilcelulosa - etil- cloruro, cualquier hidróxido de sodio el cuál es probablemente recogido por el más — bajo substituyente de celulosa y entonces etilado a un estado organos soluble, al final de la reacción, el producto es una emulsión, la fase dispersa siendo una solución de - etilcelulosa en cloruro de etilo, alcohol etílico y etileter y la fase continua en solución acuosa de hidróxido de sodio y cloruro de sodio.

Así, la etilación de la celulosa es una única reacción hetereogénea en la cuál un mayor reactivo, cloruro de etilo, es insoluble en la fase celulosa a el -

comienzo y el otro reactivo mayor, hidróxido de sodio acuoso, es insoluble a los últimos estados de la reacción; la buena uniformidad de la reacción principalmente se debe a dos factores :

(1).- El estado de hinchamiento de la celulosa en los estados iniciales; y,

(2).- El hecho que el hidróxido de sodio acuoso, un componente esencial, es más compatible con el más bajo material substituyente cerca del final de la etilación.

En este sistema heterogéneo, la eficiencia del cloruro de etilo es baja, para cada parte del cloruro de etilo que reacciona con la celulosa, cerca de 2 a 3 partes van a formar alcohol etílico y etileter, el mejoramiento en la eficiencia ha sido hecho por agregar el hidróxido de sodio en etapas y usando benceno como diluyente.

MANUFACTURA.

ALCALI CELULOSA.

Se han usado ya sea pulpa de algodón ó de madera para preparar la etilcelulosa, desde que altas concentraciones de hidróxido de sodio favorecen la reacción principal y decrecen las reacciones laterales, la concentración es mantenida tan alta como sea posible; la alcalí celulosa e generalmente hecha con hidróxido de sodio de 50 % de concentración o más alta.

Desde que el 50 % de hidróxido de sodio es una solución saturada, es

necesario trabajar con soluciones calientes de una muy alta concentración deseada, - en algunos procesos, el hidróxido de sodio acuoso es también agregado para mantener la concentración alta durante el curso de la reacción, es deseable que la relación de la solución de hidróxido de sodio a celulosa, sea al menor lo suficientemente grande - para mojar por fuera la celulosa bastantemente uniforme, el hidróxido de sodio acuoso y la celulosa son generalmente mezclados fuera del etilador.

ETILACION.

El cloruro de etilo y la alcalí celulosa son agitados en un recipiente a presión de aleación de niquel a 90°- 150°C por cerca de 6 - 12 hrs. un diluyente — tal como beneceno ó tolueno, el cuál es un solvente para el producto, pudiendo ser — agregado, ésto generalmente disminuye la velocidad de la reacción, pero también decrece la velocidad de la hidrólisis del cloruro de etilo; la substitución exacta puede - ser controlada por la concentración de hidróxido de sodio, otras condiciones son las — mismas; de cualquier manera, puede también ser controladas por otras variables tales - como el cloruro de etilo gastado y la temperatura de reacción, la relación molar de — cloruro de etilo a hidróxido de sodio puede ser tan grande ó menor que uno, si esto es tan grande, la reacción deberá ser parada antes de que la mezcla de la reacción llegue a ser ácida, debido a la hidrólisis de el exceso de cloro, esto es necesario porque la etilcelulosa es malamente degradada en un medio ácido y a temperaturas de eterificación.

CONTROL DE LA VISCOSIDAD.

La viscosidad del producto puede ser controlada por el DP de la celu_

losa usada para hacer la etilcelulosa, la viscosidad del producto puede ser disminuída por envejecimiento de la alcalí celulosa por varios períodos de tiempo en la presencia de aire antes de la eterificación; la oxidación baja el DP, la extensión de la degradación siendo controlada por el tiempo y temperatura de este tratamiento de envejecimiento, ésta degradación puede ser hecha que ocurra simultanéamente con la eterificación por bombear oxígeno ó aire dentro de la autoclave en la cuál la etilcelulosa está siendo preparada.

PRECIPITACION Y PURIFICACION.

A el final de la eterificación la presión es liberadalentamente, dejando volatilizar el cloruro de etilo, eter y cualquier diluyente del destilado, la agitación es usualmente continuada durante este paso y un precipitado granular es obtenido; el hidróxido de sodio que sobró es drenado para su recuperación y el producto es purificado por lavado en un equipo de acero Stainless. Los productos alcohol etílico y eter, los cuales son destilados fuera, pueden ser reconvertidos a cloruro de etilo por calentamiento con ácido clorhídrico en la presencia de $ZnCl_2$ como catalizador.- El siguiente ejemplo de la preparación de la etilcelulosa fué reportado como el que se está usando en Alemania (en los Estados Unidos los lotes son preparados en una muy amplia escala), una solución de 50 % de sosa caústica (628 kg) y pulpa de madera química (45 kg.) son agregados sobre un período de 1 hr. en un mezclador de hojas sigma y amasado por 3.5 Hrs. a 35 - 40°C, la alcalí celulosa es transferida a una autoclave cromada de niquel de 1300 l. y el aire es reomovido, el cloruro de etilo - - - (220 Kg) es agregado a 2-3 ATM. de presión, la agitación es iniciada y la temperatura es elevada a 60° durante 1 - 1.5 hr., el calor es interrumpido y la temperatura-

comienza a caer, es elevada a 120 - 130 °C., la reacción es completada después d
1 hr. a 140 °C, el tiempo total de calentamiento es de 12 Hr. con una presión máxi
ma de 20 - 22 ATM. la autoclave es vaciada y 120 l de alcohol - eter es destilado
fuera en 2 hr. la autoclave es enfilada a 90 °C y el contenido es soplado a un filtr
de succión en donde el producto es lavado con agua, es secado a 90° en una cube
secadora, rindiendo 56 Kg. de producto analizando un 47 - 48 % de contenido de
xil que es obtenido.

ESTABILIZACION.

La etilcelulosa es un poco susceptible a la oxidación, esta reac
es acelerada con luz y calor y causa una degradación con el desarrollo de fragili
y pérdida de resistencia; la purificación puede contribuir a la estabilidad si se re
ven las impurezas metálicas que pueden catalizar la oxidación, para inhibir la
ción, estabilizadores pueden ser incorporados en la etilcelulosa cuando es formu
estos antioxidantes incluyen varias aminas secundarias, tal como difenilamina
vados fenólicos, tales como eter monobencil hidroquinona ó 4 - hexilpirocatec
2 - dihidroxi - 4 - hexilbenceno).

METODOS ANALITICOS

GRADO DE SUBSTITUCION.

El grado de substitución es determinado por el método Zeisel
muestra secada de la etilcelulosa es calentada con 56 - 57 & de ácido yodhíd

$$R_{celda}OC_2H_5 + 2HI \longrightarrow C_2H_5I + R_{celda}I + H_2O.$$

$$C_2HS + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + I\ Br.$$

$$IBr + 2Br_2 + 3H_2O \longrightarrow HIO_3 + 5\ HBr.$$

$$HIO + 5KI + 5H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O + 5K^+.$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \qquad 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

El yoduro de etilo formado destilado libre y es aborbido en una solución de Bromo y acetato de potasio en ácido acético, el lodo liberado del yoduro de - etilo es oxidado a ácido iódico por más bromo, ésto libera iodo, el cual es nitrado -- con tiosulfato de sodio.

VISCOSIDAD.

Las viscosidades son determinadas a 25 °C en 5 % de solución en to-- lueno - alcohol (80 : 20 por peso) en un viscosímetro capilar y expresado en centipoises, las viscosidades también son determinadas en 20 % de solución en los mismos sol— ventes por el método de la caída de la bola ó pelota usada para el nitrato de celulosa, los resultados pueden ser expresados en segundos (tiempo de caída) ó en centipoises.

CENIZAS.

Desde que una de las principales impurezas en las cenizas es el cloruro de sodio el cual es volátil a la temperatura de las cenizas, los cationes son convertidos a sus sulfatos por humedecimiento de la muestra con ácido sulfúrico, las cenizas- se hacen a 900 °C.

ESTABILIDAD.

Una muestra de película es calentada a condiciones standar a 120° C por 16 horas, el cambio en viscosidad de la solución de la etilcelulosa calentada y el cambio en flexibilidad son determinados.

ETILHYDROXIETILCELULOSA (ORGANOSOLUBLE).

La etilcelulosa, con un DS 2.5, tuvo buena solubilidad en hidrocarburos aromáticos pero es insoluble en hidrocarburos alifáticos.

Modificaciones de la etilcelulosa por incoporación de grupos 2 - hidroxietil a un MS de casi 0.3 transformada en un producto el cual tiene buena solubilidad en mezclas ricas en solventes alifáticos, ésta propiedad la hace útil en tintas en la impresión de pantallas de seda, también usada en tintes de fotograbado.

Estos esteres mezclados son preparados primero por hidroxietilación y entonces etilación, el hidróxido de sodio, el cual no es consumido en la hidroxietilación es disponible también para etilación; los procedimientos son similares a los empleados para la hidroxietilación y etilación, después de que las cantidades de hidróxido de sodio requeridas para una buena eficiencia en la hidroxietilación es mucho menos que la requerida para la etilación, hidróxido de sodio adicional es agregado después de que la hidroxietilación es completada.

CIANOESTILCELULOSA.

El alcohol reacciona con acrilonitrilo en la presencia de una base pa

ra formar el 2 - cianoetil eter, en la presencia de hidróxido de sodio diluído, la reac ción ocurre prontamente con celulosa.

$$R_{celda}OH + CH_2{=}CHCN \xrightleftharpoons{NaOH} R_{celda}OCH_2CH_2CN.$$

Como la concentración de NaOH es incrementada, el grupo cianoetil es en parte hidrolizado a el grupo 2 - carboximetil. Numerosas reacciones latera— les de el acrilonitrilo ocurren, formando principalmente O (CH_2CH_2CN)$_2$ (3, 3' - oxidipropionitrilo) y cantidades menores de $HOCH_2CH_2CN$, CH_2 CH - $CONH_2$ - y CH = CH COONa, estas reacciones laterales pueden ser minimizadas por un ajuste - cuidadoso de las variables, particularmente la concentración de alcalí y la temperatu ra.

Aunque la solubilidad en calí (DS 0.2 - 0.3) y la solubilidad en -- agua (DS 0.7 - 1.0) cianoetil celulosas han sido preparadas el único tipo de produc tos los cuales han recibido atención comercial en los Estados Unidos en años recien-- tes son :

1.- Pilpa de madera Kraft cianoetilada de DS de 0.2 para uso como pa - pel aislador para transformadores, el papel cianoetilano tuvo buena resistencia a la - degradación térmica.

2.- Hilaza de algodón y tela cianoetilada con un DS de cerca de 0.5, - teniendo la más grande resistencia que el algodón a la degradación por microbios, ca lor y ácidos, también la resistencia al secado y a la abrasión son superiores a la del - algodón.

3.- Cianoetilcelulosa órgano soluble de DS 2.6 - 2.8 que tuvo algunas características eléctricas únicas. Esta discusión será concerniente primeramente -- con la cianoetilcelulosa organo soluble, la cual está siendo manufacturada en una pequeña escala en los Estados Unidos, es usada como resina matriz para el fósforo en -- lámparas electroluminescentes por su alta constante dieléctrica de 10 - 12 y bajo factor de disipación de 0.02, es un sólido blanco de una limitada solubilidad. Los mejores solventes son: acetona, acrilonitrilo, dimetil formamida, nitrometano y piridina.

La cianoetilcelulosa es preparada de la pulpa de madera de un DP de 300 - 400 ó menos, si el DP es demasiado alto, el producto no es soluble. La pulpa de madera es remojada en 2% de hidróxido de sodio y el exceso se saca centrifugando, la pulpa húmeda es entonces agitada en un gran exceso de acrilo nitrilo a su temperatura de retlujo, después un tiempo de reacción de cerca de 30 minutos, se obtiene un líquido ámbar éste es precipitado en etarol al 50 % y lavado con agua.

En este proceso ambas funciones del acrilonitrilo como un reactivo - y como un solvente para los productos, desde que la concentración de hidróxido de sodio es baja, la reacción probablemente ocurre en la superficie y procede dentro de la fibra, así las porciones reaccionantes son disueltas.

Hidróxido de sodio más altamente concentrado y mayor del 10%, no puede usarse debido al peligro de una fuga que será altamente exotérmica en la polimerización del acrilonitrilo.

ETERES DE CELULOSA SOLUBLES EN AGUA.

Los eteres de celulosa solubles en agua de importancia comercial - - pueden ser clasificados en tres tipos como sigue:

(1).- Carboximetilcelulosa de sodio - cónico.

(2).- Hidroxialquil - hidroxietilcelulosa.

(3).- Alquil - metilcelulosa.

El tipo cónico es el más hidrofílico y en suma a su espesor y protecto ra acción coloidal, tuvo un único comportamiento resultando del carácter cónico. - La carboximetil celulosa de sodio es precipitada de cones de metales pesados tales co mo bario, aluminio, cobre y dormación de sales.

Los alquil éter, ejemplificados por la metilcelulosa, son no conicos, y son un poco activos superficiales, ellos no son precipitados como sales de metales — pesados pero son insolubles en agua caliente y en soluciones concentrada de sales, de bido al efecto exterior más salado. Los alquil eter solubles en agua son menos hidro- filicos que la carboximetil celulosa de sodio, esto es, el contenido de humedad en -- equilibrio de el sólido seco es tan bajo como el de la carboximetil celulosa de sodio,- la hidroxietilcelulosa es un intermedio en propiedades entre la carboximetil celulosa - de sodio y la metil celulosa, es insoluble en agua caliente ó fria y es menos sensitiva a la acción de sales que la metilcelulosa. Todos los otros derivados de celulosa solu- bles en agua son hibridos de estos tipos básicos y tienen ciertas propiedades especiales, por ejemplo, la etilhidroxietilcelulosa es más soluble en agua caliente y menos dispo- nible al saldo exterior que la etilcelulosa soluble en agua.

CARBOXIMETIL CELULOSA DE SODIO

La carboximetil celulosa de sodio (CMC, $R_{celda}OCH_2COONa$, - formalmente llamada Glicolato de celulosa), estuvo comercialmente disponible en -- los Estados Unidos en 1943. Una forma cruda fué manufacturada en Europa, mucho antes en Alemania en 1921, por E. Jansen, el cuál la patentó, sus usos principales -- fueron como un espesador para sistemas de agua y como pasta de papel de paredes. - Durante la Segunda Guerra Mundial, la CMC fué usada en Alemania para perfeccio- nar la formación de detergentes sintéticos; al mismo tiempo se encontró que la CMC - fué buen substituto para muchas gomas solubles en agua, por lo que se le llegó a cono_ cer también como celulosa goma; subsecuentemente, otros usos fueron encontrados pa- ra la CMC por sus propiedades únicas. En los Estados Unidos la producción de CMC- alcanzó 16 millones de libras en 1950 y cerca de 48 millones de libras en 1961.

PROPIEDADES

La carboximetilcelulosa de sodio, es un sólido blanco, sin olor, sin - sabor y, no tóxico. Productos de substitución de 0.3 y menores son solubles en 6% - de hidróxido de sodio pero insolubles en agua. A un DS de 0.4 la solubilidad en el - agua comienza, la solubilidad en agua de la CMC en el rango de DS de 0.4 - 1.4 es disponible comercialmente, el producto más común tuvo un DS de 0.7 - 0.8; el único solvente común para la CMC es el agua, de cualquier modo, soluciones acuosas pue— den tolerar cantidades considerables de solventes orgánicos misicbles en agua como al_ cohol ó acetona.

Soluciones acuosas de CMC son pseudo plásticas, ésto es, la rela--

ción de las cizallas ó tundidoras es menos que proporcional a la fuerza aplicada de -- las cillazas ó tundidoras y la viscosidad aparente depende en el método de medición. Las soluciones de CMC excepto en casos especiales, son también tixotrópicas, estu-- dios reológicos indican que agregados están presentes en las soluciones de CMC, éstos pueden ser dispersados por aplicación de un alto tundido ó cizallado ó el uso de sol-- ventes muy fuertes, tales como hidróxido de sodio acuoso. La tixotrópicas de la solu ción de CMC es altamente deseable para muchas aplicaciones; para otras aplicacio-- nes es deseable tener CMC la cuál nos dá soluciones no tixtrópicas. Tales productos los cuáles son preparados por técnicas especiales, son ahora comercialmente disponi-- bles.

En la carboximetilcelulosa, el ácido libre, tuvo una constante de io nización de cerca de 10 - 4; es preparada en forma pura por pasarla a una solución de sal de sodio directamente a una adecuada resina intercambiadora de iones, si el ácido libre es secado, no es grandemente soluble en agua pero disperso en alcalí acuoso, el ácido libre tuvo muy poca importancia comercial en este tiempo; el pH de la sal de so dio neutralizada es 8.25.

PREPARACION.-

ETERIFICACION Y PURIFICACION.- La carboximetilcelulosa de sodio es preparada por tratamiento de la alcalí celulosa con cloroacetato de sodio. Una -- reacción lateral, la conversión de cloroacetato de sodio a glicolato de sodio, ocurre- simultanéamente.

$$R_{celda}OH + NaOH \rightleftharpoons R_{celda}OH \cdot NaOH.$$

$$R_{celda}OH \cdot NaOH + Cl\,CH_2COOONa \longrightarrow R_{celda}OCH_2COONa + NaCl + H_2O$$

$$NaOH + Cl\,CH_2COONa \longrightarrow HOCH_2COONa + NaCl$$

Como la preparación de otros eteres de celulosa, el grado de substitución es incrementado y la extensión de las reacciones laterales es disminuída a las más altas concentraciones del hidróxido de sodio, esto es, cuando la cantidad de agua en la mezcla de reacción es baja; de cualquier modo, suficiente agua deberá estar presente para asegurar el adecuado abultamiento, así que la eterificación es uniforme. La alcalí celulosa es preparada por los métodos descritos para la etilcelulosa, el cloroacetato de sodio es agregado como un sólido en solución acuosa, ó como el ácido monocloro acético libre, si el ácido es usado, suficiente hidróxido de sodio adicional deberá agregarse para neutralizarlo. Las soluciones han ocurrido en las hojas sigma de las fragmentadoras a 25 - 100°C. la celulosa retiene la estructura de sus fibras a menos que el DS exceda de 0.4, cuando una pasta es obtenida, un método alternativo de preparación es el proceso de ligado en el cual un líquido organico inerte es usado como diluyente, el producto es obtenido como un ligado, es neutralizado y, si se desea, libre de subproductos de sales por lavarse con 70 - 80 de reetanol.

La carboximetilcelulosa de sodio es comercialmente disponible en viscosidades superiores a los 3000 cP en 1 % de solución a 25 cP en 2 % de solución y a invariables bajas viscosidades.

La viscosidades es controlada por la misma técnica usada para controlar la viscosidad de la etilcelulosa, en suma a la reducción de la viscosidad por oxida

ción con aire oxidantes químicos han sido usados, los siguientes ejemplos ilustran la preparación de carboximetilcelulosa de sodio.

Una parte de la pulpa de madera del sulfito de sodio es remojado por 1 hr. a 25°C en 10 partes de 30% de hidróxido de sodio, las hojas son entonces pasadas a un peso de 3.2 partes y tundidas ó cizalladas por 1 hr. en una cizalla de hojas sigma, entonces 1.5 partes del cloroacetato de sodio son agregadas y el cizallado es continuado a 25°C., después de 5 hr. el producto es soluble en sosa caústica diluída, pero insoluble en agua, después de un tiempo total de 13 hrs. el producto se dispersa en agua para formar una solución gelatinosa, es purificado por lavado con metanol al 70%.

METODOS ANALITICOS.- Varios métodos de determinación del grado de substitución son disponibles, el más simple requiere la determinación del contenido de carboxil por nitración. La viscosidad es determinada en soluciones de 1,2, 5% dependiendo del tiempo, un viscosímetro Brookfield a 25°C. las cenizas son determinadas como en la etilcelulosa.

CARBOXIMETLHIDROXIETILCELULOSA DE SODIO. (CMHEC)

Uno de los defectos de la carboximetilcelulosa de sodio, es que es rápidamente precipitada por iones metálicos por formación de sales, éste carácter iónico, el cuál es deseable para su floculación y propiedades dispersantes, puede ser disminuída por replazamiento de parte de los grupos carboximetil con grupos hidroxietil. Dos productos comerciales disponibles tienen las siguientes substituciones:

TIPO	DS CARBOXIMETIL	MS HIDROXIETIL.
CMHEC 43	0.4	0.3
CMHEC 37	0.3	0.7

Estos productos retienen algunas de las ventajas de la CMC pero son menos sensitivos a la precipitación por soluciones ácidas y salinas, el tipo con el más bajo contenido de carboxil es el menos sensitivo.

En la preparación de CMHEC, la reacción de hidroxietilación, (que se verá en la Hidroxietilcelulosa) ocurre primero, como en la preparación de etilhidroxietilcelulosa; estos productos son usados en pulimientos de metales, loción de calamina y, detergentes líquidos, como retardantes en cementos y como espezadores en preparaciones de alto contenido de alumbre.

HIDROXIETILCELULOSA

La hidroxietilcelulosa es un sólido blanco, sin olor; es comercialmente disponible en los siguientes dos tipos generales de MS (número de moles de reactivos combinado por unidad de anhidroglucosa:

(1).- A un MS de aproximadamente de 0.3, la hidroxietilcelulosa es insoluble en agua pero es soluble en hidróxido de sodio acuoso al - - 5 - 7 %, es usada principalmente como agente de encolado.

(2).- A un MS de 1.5 - 2.5, la hidroxietilcelulosa es un coloide soluble -- en agua, el tipo soluble en agua es mucho más importante comercial—

mente.

PROPIEDADES

La hidroxietilcelulosa soluble en agua difiere de uno a otro derivado de celulosa no iónico soluble en agua en que es igualmente soluble ya sea en agua caliente ó fría y no es rápidamente precipitada de soluciones acuosas por sales; puede ser precipitada por tratamiento con glioxal (CHOCHO) a niveles de pH de - bajo de 7 ésta es una reacción de eslabonamiento cruzado la hidroxietilcelulosa no es significativamente termoplástica.

PREPARACION.

La hidroxietilcelulosa soluble en agua es preparada por la reacción - de alcalí celulosa con óxido de etileno en la presencia de alcoholiso - propílico; alcohol terbutílico ó acetona, éstos líquidos son agregados para mantener el producto según la disolución.

$$R_{celda}OH + CH_2 - CH_2 \xrightarrow{NaOH} R_{celda}OCH_2CH_2OH.$$

La función del hidróxido de sodio es hinchar ó inflar la celulosa, con eso se mejora su reactividad, y a catalizar lá eterificación. Los hidroxil de los grupos hidroxietil son capaces además, de eterificación por óxido de etileno; así que un- óxido de polietileno puede ser introducido en la cadena lateral, posibles reacciones - laterales incluyen la formación de etilen glicol por la reacción de óxido de etileno — con agua, y la eterificación de etilen glicol por óxido de etileno; esta reacción puede resultar en cadenas que contienen varias unidades de oxietileno. La hidroxietilce

lulosa puede también ser preparada por tratamiento de alcalí celulosa con el etilen de clorohidrina; es probable que el óxido de etileno es un intercambio. Froment usó el siguiente procedimiento para preparar hidroxietilcelulosa: 5 moles de celulosa de madera (810 gr. secos) fueron mojados en 10 ℓ. de hidróxido de sodio acuoso por 1 hr. el exceso de alcalí fué entonces prensado fuera con una prensa hidraúlica hasta un peso de 2.57 veces el peso de la celulosa seca, la alcalí celulosa fué fragmentada en fragmento de 50 ℓ, después del cuál el fragmentado fué cerrado y evacuado, y nitrógeno fué directamente pasado, entonces 900 ml. de acetona fueron agregados y un pequeño cilindro de óxido de etileno fué conectado al aparato, el óxido de etileno fué agregado a un valor de 440 gr. (10 moles) por hora, hasta que la cantidad deseada ha sido agregada a 30 °C, la reacción fué completada en cerca de 15 hrs. Los productos crudos son librados de impurezas por diálisis y analizado por el método de Morgan para MS y por el método de ftalación de Froment para DS.

En una serie de experimentos en los cuales la concentración del hidróxido de sodio fué variada, usando 4.0 moles de óxido de etileno por mol de celulosa, se encontró que la eficiencia óptima de cerca del 45% fué obtenida a concentraciones de hidróxido de sodio de 14 - 19%; esta composición de alcalí celulosa corresponde al rango de óptimo hinchamiento de la celulosa; resultados similares fueron obtenidos para los más bajos productos substituidos en reacciones ligadas en alcohol terbutilico. Froment encontró que, a lo óptimo, el MS era 1.82 y el DS de 0.44, la relación de MS a DS, la cuál corresponde a la longitud promedio de las cadenas laterales, es 4.15 grupos de oxietileno.

En la práctica comercial, los productos son purificados por lavado --

con agua ó solventes orgánicos acuosos dependiendo en la MS del producto; en general, los productos MS de 0.3 ó menor son solubles en 7 % de hidróxido de sodio pero es insoluble en agua, éstos pueden ser purificados por lavado con agua después de -- neutralizar el hidróxido de sodio, los productos del más grande MS con solución acuosa de solventes orgánicos.

METODOS ANALITICOS.

Para determinar el MS, la muestra es tratada con ácido hydriodic C en ebullición constante, el cual descompone la hidroxietilcelulosa para que nos dé el yoduro de etilo ó etileno.

$$R_{celda}OCH_2CH_2OH + 3HI \longrightarrow R_{celda}I + ICH_2CH_2I + 2H_2O.$$

$$ICH_2CH_2I \longrightarrow CH_2 = CH_2 + I_2$$

$$ICH_2CH_2I + HI \longrightarrow CH_3CH_2I + I_2$$

$$CH_2 = CH_2 + HI \longrightarrow CH_3CH_2I.$$

El yoduro de etilo y el etileno son reunidos en soluciones estandar de nitrato de plata y bromo, respectivamente y los reactivos que no reaccionaron son nitrados de vuelta con tiocinato de amonio, NH_4SCN, y tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, respectivamente. La suma de las moles de yoduro de etilo y etileno iguala las moles del grupo dióxido de etileno (etilmedioxy) (- OCH_2CH_2O-); este método no - dice si el grupo dióxido de etileno es presente como grupo hidroxietil ó parte de un - grupo de óxido de polietileno; por lo tanto, el metodo nada más dice la cantidad de - óxido de etileno que ha reaccionado con la celulosa.

El método para la determinación del DS se basa en la suposición que a temperatura ambiente, el anhídrido ftálico no reaccionará con la hidroxil celulosa - pero esterificará el más accesible hidroxiel hidroxil.

La medición de la viscosidad es similar a aquella para la carbocimetil celulosa de sodio. El análisis de cenizas es similar al de la etilcelulosa.

METILCELULOSA

La solubilidad de la metilcelulosa como se reporta en la literatura, - varía con el grado de substit ón como sigue:

D S	SOLVENTE
0.1 -- 0.6	4 - 8% de NaOH
1.3 -- 2.6	agua fria
2.1 -- 2.6	alcohol
2.4 -- 2.7	solventes orgánicos
2.6 -- 2.8	hidrocarbones.

La inconsistencia de los datos anteriores es probablemente debida al - hecho de que procedimientos diferentes para la metilación dá diferentes caracteristi-- cas de solubilidad. También, la solubilidad mejora con el Decremento en el DP. La metilcelulosa de interés comercial en los Estados Unidos tiene un DS de 1.6 - 2.0 y - es soluble en agua fría.

La etilcelulosa a llegado a ser soluble en agua a una más baja substitución que la metilcelulosa, probablemente porque los más grandes grupos etil tende-

rán a mantener las cadenas de celulosa más apartadas y es, entonces, más efectiva en oposición a la cristalización; de cualquier modo, la N - propilcelulosa no es soluble en agua, presumiblemente porque los grupos propil son demasiado hidrofóbicos. El -- DS a la cual la etilcelulosa llega a ser soluble en agua puede ser disminuída si la uniformidad de la reacción es mejorada como por eterificar la celulosa dispersa en hidróxido de amonio cuaternario acuoso; así, si los substituyentes son más uniformemente espaciados, pocos se requieren para mantener las cadenas de celulosa lo suficientemente lejos para prevenir uniones de hidrógeno entre hidróxiles.

PROPIEDADES.

Es descubierta en Inglaterra en 1914 por W.S. Denham y H. Woo --- dhouse.

Es un sólido blanco, sin olor, sin sabor y no tóxico, el producto co-- mercial es dispersado por mojar por fuera con agua caliente y enfriarlo a 5-10°C, la solución resultante es clara, suave y estable a temperatura ambiente, de cualquier -- modo, al calentarla a 60 - 70°C, la viscosidad de la solución se incrementa, y la -- gelación decrece con el incremento en la concentración de la solución de metilcelulosa y con un incremento en el peso promedio del peso de el soluto. Se creé que la- solubilidad de la metilcelulosa es traída aqui por hidración, lo cual ocurre a bajas -- temperaturas. Esto actúa para disminuir la atracción entre cadenas de polímeros. -- A altas temperaturas el hidrato es parcialmente descompuesto y la metilcelulosa se separa como un gel. Pequeñas cantidades de sales inorgánicas incrementan la viscosidad y bajan la temperatura de gelación. La ineficacia de las sales en disminuir la -

temperatura de gelación parece que será independiente de la naturaleza del catión y - se incrementa tomando en cuenta el grado de disociación en la solución de acuerdo a la calidad que se deseé:

Tiocianato yoduro nitrato bromuro cloruro acetato tartrato sulfato. - Desde entonces este es el orden de la serie liotrópica, la cual se creé que es el orden de incremento de la hidración del Ion. El efecto de las sales sostiene la teoría que - la solución de metilcelulosa en agua compromete la hidración. Los dos primeros - - miembros de esta serie, en realidad aumentan la temperatura de gelación.

A bajas temperaturas las soluciones diluídas de metil celulosa cam-- bian sôlo levemente con el incremento en la relación del cizallado; de cualquier mo- do, a las más altas temperaturas, en donde la gelación incipiente ocurre, la viscosi- dad decrece con el incremento en la relación del cizallado. Este comportamiento ti_ xotrópico es incrementado con la presencia de sales como sulfato de potasio.

La variación en la solución del PH de 3 a 12 no precipita la metilce- lulosa; de cualquier modo, en soluciones fuertemente alcalinas hay un incremento en la viscosidad.

El ácido fosfotungstico y el ácido tánico precipitan la metilcelulo- sa de la solución, como lo hacen los solventes miscibles en agua (tales como los más bajos alcoholes) bajo ciertas condiciones.

Claras películas correozas de metilcelulosa pueden ser moldeadas de soluciones acuosas, estas películas pueden ser más flexibles con plastificadores higros_

cópicos tales como gricerol, sorbitol, azúcar invertida y, trietanolamina.

La metilcelulosa es compatible con numerosos materiales solubles en agua, tales como jabones, almidón, cola y gomas naturales.

PREPARACION

En la actualidad la metilcelulosa es el único alquil eter de celulosa soluble en agua, que es manufacturado en los Estados Unidos, es preparado por tratar alcalí celulosa con cloruro de metilo en mucho es preparada del mismo modo que la - etilcelulosa; desde entonces los productos son solubles en agua fría pero insolubles en agua caliente, ésta deberá ser purificada en agua caliente. El producto comercial - tuvo una substitución de 1.6 - 2.0, el siguiente ejemplo ilustra la preparación de la metilcelulosa.

La pulpa de madera purificada (1.25 lb.) y 50% de solución de hidróxido de sodio acuoso (2.5 lb.) son masticadas en una fragmentadora de hojas sigma por 20 minutos a 60°C. La alcalí celulosa es enfirada a temperatura ambiente y- 3.5 lb. son agregadas a un recipiente a presión en el cuál el cloruro de metilo es agregado desde un cilindro hasta que la presión es de 75 PSI. La temperatura de reacción es aumentada a 70°C en 1 hr. y mantenida así por 12.5 hr. cloruro de metilo adicional es agregado periódicamente para mantener la presión a cerca de 75 PSI. Un to-- tal de 1.5 Lb. de cloruro de metilo es agregado, de ésto, escasamente sobre 1 lb. es consumido. al final de la reacción, el producto es enfriado y el cloruro de metilo que no reaccionó es pasado a un sistema de recuperación. La mezcla de reacción es todavía levemente alcalina. El hidróxido de sodio y el cloruro de sodio son lavados fue-

ra de la metilcelulosa con agua caliente a 85 - 90°C en una centrifuga del tipo canasta. El producto, es obtenido con un rendimiento del 95 % basado en la celulosa, tuvo un contenido de metoxil de un 29% (un grado de substitución de aproximadamente 1.8).

METODOS ANALITICOS.

El grado de substitución es determinado por un método que es similar a el empleado para la etilcelulosa.

Las viscosidades, son medidas a 20°C en 2% de solución acuosa con viscosimetro ubbelohde. Los resultados son expresados en centipoises.

El análisis de cenizas de la metilcelulosa es similar a la etilcelulosa.

El contenido de humedad es determinada por la medición de la pérdida en peso en el calentamiento de una muestra por 2 hr. a 100°C en un horno de convección.

OTROS ETERES SOLUBLES EN AGUA.

METILHIDROXIPROPILCELULOSA (1)

La metilhidropilcelulosas son esencialmente metilcelulosa modificada conteniendo pequeñas cantidades de substitución hidroxilpropilica. Los rangos de -- MS del hidroxipropil desde 0.07 a cerca de 0.3; los rangos de MS del metoxil desde - 1.4 a 1.6 estos productos son solubles en agua pero difieren de la metilcelulosa en -- que son más termoplásticos y más solubles en solventes orgánicos.

Esta diferencia puede ser debida a la disminución de atracción entre las cadenas de celulosa, lo cuál es causado por lo siguiente:

(1).- El más grande desorden resultante desde los diferentes substituciones.

(2).- La introducción del grupo más grande $OCH_2CHOHCH_3$ los productos encuentran aplicaciones como agentes espezadores en removedores de pintura y como sellador y películas solubles en agua.

ETILHIDROXIOTILCELULOSA

La etilcelulosa logra su mejor solubilidad en agua un DS de cerca de 1.2 El producto es similar a la metilcelulosa en que es insoluble en agua caliente; - de cualquier manera, la temperatura de insolubilización no está muy por encima de la temperatura ambiente. Además la calidad de la solución a lo mejor no es tan buena; entonces no es de sorprender porque la etilcelulosa soluble en agua no ha tenido éxito comercial.

De cualquier modo, por la introducción de grupos hidroxietil, la solubilidad en agua del producto es mejorado considerablemente y la temperatura de gelación es elevada. Una serie de hidroxietilcelulosas solubles en agua han sido manufacturadas comercialmente en Suecia desde 1945 bajo el nombre registrado de MODOCOLL en los siguientes tipos de substitución:

	ETIL DS	Hidroxietil MS	Temperatura de gelación ^oC
MODOCOLL E	0.7	0.9	75 -- 80
MODOCOLL M	1.3	0.5	45 -- 50

El tipo con la más alta substitución dehidroxietil es soluble a las más altas temperaturas y esmás resistente al saldo exterior, en común con otros derivados - de celulosa no lonicos solubles en agua, estos compuestos son comparativamente resistentes a la recipitación de la solución por cantidades pequeñas de lones de metales pesados y por acidificación. Estos compuestos son también dispersables en mezclas de — hidrocarburos clorinados y en metánol.

Estas hidroxietilcelulosas son manufacturadas por tratar la alcalicelulosa con una mezcla de cloruro de etilo y óxido de etileno.

Desde entonces el óxido de etileno esmucho más reactivo la hidroxietilación es probablemente completada mucho antes que la etilación ocurra. Las etilhidroxietilcelulosas son usadas como espezadores en emulsiones de pinturas, como pastas para papel de paredes, como espezadores en removedores de pintura y, como ligado - de corazones de fundición.

Ellos también encuentran aplicación en áreas en donde la metilcelulosa puede ser usada.

METILETILCELULOSA

La metiletilcelulosa es un eter de celulosa soluble en agua manufacturada en Inglaterra bajo el nombre registrado de EDIFAS a su substitución es de 0.4 metoxil y 0.9 etoxil, es similar en propiedades a la metilcelulosa, es recomendada para usarse como agente espezador y emulsifijador èn comestibles.

FIBRAS DE CARBON

Estas son una de las mas recientes aplicaciones de la celulosa y se preparan como material celulósico deshidratado (41) y parcialmente descompuesto se utiliza para la preparación de textiles que contienen carbón, y se preparan tratando el material celulósico con H_3PO_4 y calentándolo a 100 - 350° en $NH_3(g)$. Así una hilaza de rayón de 825 Deniers con 720 fibras/hilo son tratados con 6.7% de H_3PO4. La hilza seca contiene 7.2% de H_3PO4 que se trata 4 minutos a 270° en un volumen porciento de una mezcla de gas de 33:67 de NH_3 - N. La hilaza así tratada se carboniza 4 minutos a 950° con N para que nos de fibras de 1.5 Kg. de resistencia a la tensión/7.5 cm. Otro método para fibras de carbón (42) con un módulo de young mayor de 32000 Kg/mm^2 y una resistencia a la tensión mayor de 150 Kg/mm^2 se manufactura de fibras orgánicas, por ejemplo de poliacrilonitrilo ó rayón viscosa por exponer a las fibras a vibraciones durante uno de los estados de manufactura (durante el torcido, carbonización, degrafidización) así, las fibras de poliacrilonitrilo de 1000 -- Deniers se calientan 1 hr. a 230°, con una tensión de carga de 40 mg/Denier, y bajo vibraciones de 50 ciclos/seg., carbonizadas a 1200°, y grafitizadas a 2700° para que nos dé fibras con un módulo de young de 62,000 Kg/mm^2 y una resistencia a la -- tensión de 182 Kg/mm^2 que se compara con 30,000 Kg/mm^2 y 150 Kg/mm^2 para - las fibras de carbón obtenidas sin tratamiento de vibración.

Otro método (43) es con tela de rayón seca se trata sucesivamente con tetracloruro de silicón ($SiCl_4$) y vapor de amoniaco, y el material tratado se calienta aproximadamente a 1600° para obtener fibras de carbón. Exponiendo las fibras de rayón al $SiCl_4$ por unos pocos segundos y calentando las fibras tratadas aproximada

mente a 1600 °a 650 75%/hr. produciendo 29 % de fibras de carbón, teniendo una resistencia promedio de 1,28 lb/hebra las fibras también pueden ser tratadas con vapores $SiCl_4$ y carbonizadas en un proceso de calentamiento de 2 pasos (600 - 700 /hr. a 800° y 5000 - 6000/hr. a 1650°).

CAPITULO QUINTO

C A P I T U L O V

FIBRAS (2) (3) (4) (5)

Las propiedades físicas más generalmente disponibles para cubrir las propiedades de un amplio interés general. Una corta descripción de los métodos de prueba y su significación nos será útil.

Propiedades tales como resistencia a la tensión a la elongación, recubrimientos plásticos y sin dureza son tomadas bajo condiciones estandarizadas de 21°C y 65% de humedad relativa.

En todas las comparaciones de las propiedades físicas de los textiles, se puede apreciar que hay sólo una guía de aspereza y son tentativas en naturaleza. No sólo son mejoradas en propiedades que constantemente son hechas, pero los acabados ó períodos de terminado aplicados a los tejidos finales también afectan las propiedades.

La resistencia a la tensión a menudo llamada tenacidad es una medi-

ción de la capacidad de la fibra para soportar la carga. Los valores dados son expresados como el número de gramos requeridos para romper una fibra de un DENIER a un valor prescrito de carga.

El término "DENIER" es una expresión indirecta del diámetro de la fibra y se define como el peso en gramos de 9,000 metros (9842 yardas) de hilado.

En sólo unas pocas aplicaciones, la mayoría industriales es un uso totalmente hecho de la resistencia a la tensión de la fibra, las fuerzas involucradas están lejos y por debajo de la carga de rompimiento.

También es de gran interés la resistencia a la rotura de los tejidos -- que están relacionados directamente con la resistencia a la tensión y a la elongación de las fibras.

De donde la mayoría de los tejidos pueden ser lavados. El cambio en propiedades a la tensión cuando se mojan será de interés y es generalmente dada consigo con las propiedades a la tensión cuando se seca.

La elongación y el rompimiento por carga es también dado. Para algunas aplicaciones, una muy baja elongación ó estiramiento es deseable como por -- ejemplo para hilado de cuerdas de llanta.

El entiesamiento es el valor de la fuerza al rompimiento en gr. para poder romper la tensión en porciento y es una medida de la resistencia a la deformación, sus valores se calculan por la prueba de la tensión, como se vió anteriormente.

Un hilado de la más alta resistencia a la tensión y de una baja elongación es generalmente sin endurecimiento ó entiesado más quebradizo como un hilado de una baja resistencia a la tensión y de una alta elongación. El último tipo de hilado no da tejidos más flexibles de un mejor manejo y calidad de caída.

Para la medición de la recuperación elástica, una tensión es aplicada a la fibra lo suficiente para elongarla a el porcentaje mostrado. Esta carga es hecha en razón ó proporción de 10 gr/denier/minuto. Esta carga es mantenida por 30 seg. y entonces es removida, 60 segundos después, el porcentaje recuperado es anotado.

La propiedad de la fibra ó tejido para regresar a sus dimensiones originales después de la aplicación de la carga, es generalmente deseable. Algunas aplicaciones tales como en medias, requieren de un alto valor para la recuperación elástica y entonces los celulósicos no son tan útiles en este campo, como lo son los nylons. En muchas aplicaciones como vestidos, trajes y cortinas, la tensión en un exceso del 2 al 5% son para ser encontradas no como en el nylon en las medias que requiere un 100% de tensión.

La gravedad especifica es el valor ó proporción del peso de un volumen dado de material a el peso de un volumen igual al del agua a la misma temperatura, de donde las fibras se compran y venden por libra.

La gravedad específica nos da una buena indicación del largo relativo de las fibras por libra para fibras de igual Denier y también de las propiedades en volumen del tejido.

Así de los tejidos de la misma construcción y cada uno pesando 10 onzas por yarda cuadrada, una hecha de fibras de más baja gravedad específica que serán tan gruesa y probablemente más caliente.

La mezcla recuperada de una fibra es obtenida por secar primero directamente, entonces midiendo el incremento en peso causado por la exposición de equilibrio al 65% de humedad relativa a 21°C. este término es generalmente expresado en porciento del peso seco de la fibra en el horno.

La humedad recuperada es altamente significativa, cuando uno considera cualquier aplicación teniendo que hacerlo con prendas de vestir.

El " factor Confort " es una gran extensión depende de la capacidad del tejido a transmitir (transpirar) humedad. Una de las más grandes dificultades en los nuevos materiales sintéticos, es su relativa baja humedad recobrada, esto puede contribuir a la sensación de "encierramiento" algunas veces encontrado al contacto con la piel.

La conveniente construcción de tejidos puede superar esa sensación no deseable por mezcla de estos sintéticos, tales como vinílicos ("SARAN"), los poliesteres ("DACRON") y acrílicos ("ORLON") con los celulósicos.

Otras observaciones como efecto del calor, entintado se incluirán. Estas observaciones nos ayudarán en la conveniente selección de la fibra para varias aplicaciones.

Todas las fibras hechas por el hombre pueden ser hiladas en una va--

riedad de tamaños y con varios números de fibras por hilo. Las propiedades a la tensión dependen algunas hasta cierto punto del diámetro de cada fibra individual, compuesta de hilos todos del mismo DENIER. La resistencia a la tensión decrece así como el diámetro de las fibras individuales (DENIER POR FILAMENTO) se incrementan.

Quizás el cambio más importante en propiedades a la tensión es por la orientación de una u otra fibra durante el enrrollamiento, cuanto ésto es hecho la resistencia a la tensión se incrementa pero la elongación decrece.

Por el uso de selección de materiales crudos (borra de algodón) un proceso especial para mantener alto el peso molecular ó el grado de polimerización -- (DP) y combinando este efecto con la orientación inmóvil con una alta resistencia a la tensión, se obtiene la más alta resistencia a la tensión de todas las fibras orgánicas hechas por el hombre que resultan de enrrollarse a un alto DP el estiramiento del acetato de celulosa es de 5 10 veces su tamaño original, entonces se saponifican los grupos de acetato distantes con lo cual se obtiene una alta cristalinidad de celulosa regenerada orientada.

FIBRAS Y TEJIDOS (1) (2) (4) (5).

Si uno comienza con filamentos contínuos ó fibras principales que -- pueden ser cubiertos dentro de un hilado convenientemente para el tejido dentro de la fabricación a menos que sea usado en tejidos no hilados.

La hilaza de filamentos contínuos como hilado en cualquier celulosa regenerada ó acetato de celulosa, generalmente es "lubricado" a el tiempo de enrrollado.

La fibra es impregnada con una mezcla de aceite especial el cuál ayuda al procesamiento subsecuente, esto ayuda a reducir la fricción generada cuando la fibra pasa sobre la superficie del equipo de fabricación (acero y guías cerámicas, anillos etc.) y reduce la electricidad estática, éste lubricante es removido antes de que el tejido final sea usado. Mientras la hilaza puede ser hilada sin cualquier torcido.

Con el así llamado giro cero de hilaza con que van marcados, para la mayoría de las aplicaciones un mayor torcimiento es deseable que se le pueda impartir a los filamentos durante el enrrollado, torcidas adicionales, por encima de las que son disponibles en el torcido (arriba de 1/2 giro por pulgada) que es dado a la hilaza en operaciones de torcido subsecuentes.

Las torcidas anticipadas involucran distenciones a la hilaza de un paquete (sobre el despegue final) y airoso en otro, si se gira a 10 vueltas por pulgada de hilo enbobinado, en un filamento original de hilaza teniendo dos vueltas por pulgada se harían ahora 20 vueltas por pulgada. El incremento del torcido es generalmente deseable porque ayuda a recobrar el pliegue ó arruga, impartiéndole resistencia a la abrasión y durabilidad en el tejido final.

También a veces se tuercen 2 ó más hilos juntos para aumentar el diámetro del hilo ó para que nos de efectos novedosos, este proceso se lleva a cabo en máquinas encordadoras.

La fibra principal difiere de filamentos continuos en relación a la longitud de la fibra individual, las fibras principales son hechas como filamentos continuos, los cuáles son después cortados en pequeños largos. La propia descripción de

la fibra final, el diámetro del filamento (denier ó Nomra) y el largo puede ser dado. Una primera consideración puede parecer en hacer filamentos de hilos continuos y entonces cortarlos en piezas pequeñas y entonces reformarlos dentro de la hilada para tejidos. Este no es el caso, de cualquier manera, donde hay muy pocas ventajas reales en el uso de la fibra principal en lugar de filamentos de hilaza.

Esto permite la construcción de un tejido con apariencia superficial - y con propiedades tactiles (peluza, etc.) con un parecido cercano a la mayoría de - las fibras naturales (las cuales son de una corta longitud principal) pero con un correspondiente mejor control de las propiedades, de donde ambos diámetros y largo de filamento pueden ser exactamente controlados invariablemente a la importancia de la economía entra, de donde a mayor longitud de fibra natural más alto es el precio. Finalmente la habilidad de mezclar otras fibras en casi cualquier proporción es posible - directamente ó acabando el uso de fibras principales, esta es probablemente la razón más importante para la existencia de los celulósicos principalmente en el campo de — los no hilables es necesario el uso de fibras principales. En la producción un gran número de filamentos continuos son traídos juntos al final de la máquina enrrolladora y - en la forma de una "estopa" (gran bulto de filamentos desmenuzados) son puestos — dentro de una cortadora de alta velocidad, con una velocidad constante de enrrollado, lo largo de la fibra determina la velocidad rotacional de las cuchillas cortadoras, algunas veces, antes de cortar, un rizado en el filamento es determinado por forza- - miento del atado de fibras ó bulto dentro de un tubo muy estrecho con un manejo especial de rollos de apretado. Una puerta especial de escape del rizado del mimo contenedor puede ser construída dentro de la hilaza en algunos casos, por un proceso espe-

cial, así que cuando la hilaza es subsecuentemente sumergida en agua caliente, automáticamente se riza ella misma. Tal hilaza hecha de acetato de celulosa es conocida como hilaza tipo " C" fabricada por Dupont.

Otro tipo especial de hilaza de viscosa hecha por Dupont, puede ser rizada por tratamiento con 2 a 5% de sosa caústica en solución acuosa a la temperatura ambiente, de 30 segundos a 30 minutos.

El incremento en los rizos por factor de volumen de hilaza, ayuda a reducir el deslizamiento entre fibras.

Las fibras más naturales especialmente la lana y algunos tipos de algodónm tienen un rizado natural.

Después del rizado de la fibra, se empaca bajo alta presión para comprimir su gran volumen y está lista para el embarque a la Fábrica Textil.

En las fábricas los empacados (balas) son abiertos y la fibra comprimida se manda directamente a una máquina esponjadora, ésta máquina está equipada con brazos rotatorios los cuales tienen ganchos ó pinzas en el final. Muchos también tienen una multiplicidad de rollos giratorios con protuberancias ó picos empotrados en la periferia.

Cuando la mezcla es deseada, dos diferentes fibras pueden ser puestas simultáneamente terminadas.

Del esponjador de fibras se manda directamente a una máquina cono-

cida como cardadora, la cual endereza afuera las fibras individualmente y la coloca - descendentemente en un atado ó bulto con todos los haces de fibras colocadas más o - menos en una misma dirección. Esencialmente ésta máquina es una enorme brocha — en la forma de un tambor rotatorio, toda la superficie la cuál está cubierta con alambre sobresalidos. Este tambor rotatorio toda la superficie la cual ésta cubierta con — alambre sobresalido. Este tambor rotario es de una ve locidad muy alta. Algunas veces el mezclado es hecho durante la operación de cardado. El bulto de las fibras que deja la máquina cardadora es conocida como "cofa" ó "Translape"; para cubrir el - - "doblez" el hiloes deshilado y cardado. El dobles es mandado directamente a una serie de rollos presionadores, cada uno rotando a velocidad que vá aumentando. El atado esmucho más pequeño en una sección de área transversal y las fibras individuales - son todavía más paralelas que como lo fueron en el doblez.

El enrrollamiento es hecho con un estiramiento adicional y aplicando un torcido durante las operaciones finales.

La fabricación del tejido terminado de la hilaza, será un filamento - continúo, que involucra considerablemente más que un simple tejido.

El tejido hilable consiste de un hilo corriendo transversalmente. - - Los hilos combados son primero envueltos paralelamente en un gran tambor llamado, - rayo combador.

Varios rayos combadores son entonces desenvueltos y pasados directamente en una solución medida y después de secados, son abiertos de nuevo dentro de un telar de Rayos, a este proceso se le llama combado, el objeto es darnos la comba -

del hilado un recubrimiento protector, así que ellas puedan tener la más grande resistencia mecánica a la acción de la abrasión de las operaciones de tejido. Cada comba individual del hilado puede ser entonces, por una esmerada operación, que será tratada directamente con cuidado de las variaciones de los telares y de los telares se puede seguir un estregado para remover la hilaza de los retazos terminales y la hilaza lubricada está entonces lista para el entintado ó coloreado y terminación, la textura del tejido es hecha usando agujas y el hilo es enlazado de vuelta y así sucesivamente por sí mismo hasta tener el tejido en su longitud y forma deseada, pudiendo hacerse con uno ó más hilos. Este enlace puede generalmente ser hecho mucho más rápido y tan barato como los buenos hilados y ellos pueden ser estirados en todas direcciones haciendo los ideales para aplicaciones que requieren seguir las formas curvas. Esta última propiedad suministra a tales tejidos menos estabilidad dimensional.

EL COLOREADO O ENTINTADO (2) (4) (5).

El auxilio del coloreado es un agente muy elegante para las fibras y ayuda al coloreado a penetrar ó ser absorbido. Algunas veces, 2 ó más baños usados para coloreados más complicados. Un baño saturando el tejido con un cierto reactivo el cual es convertido a el verdadero color por reacción con el material en el segundo baño. Este proceso de tina de coloreado compromete el desarrollo del color en la fibra y es más caro que el método anterior, pero nos dá colores más estables.

La operación de "relleno" consiste en impregnar el tejido con una solución y entonces pasarlo directamente a un par de rodillos (escarchadores) para remover el exceso. Por éste proceso algunos colores pueden ser aplicados, ésto es poco

usado, a menudo para la aplicación de resistentes químicos al fuego, agentes antiestaticos, terminados repelentes al agua, acabados resistentes a las arrugas y otros tipos de agentes de acabado. Lo cual puede ser deseado para cambiar la manera del tejido, haciéndolo resistente a las manchas, impartirle un efecto de almidonado permanente, etc.

La fibra celulósica más nueva es el "arnel" (triacetato) puede ser tratada con calor de una manera similar a algunas de las otras fibras sintéticas altamente cristalina, tales como nylon, sarán, dacron, etc., ninguno de los otros celulósicos responden a éste tratamiento.

El aumento de tratamiento por calor, dá la seguridad para la temperatura de planchado que es de 180° a 240°C, pero no aumenta el verdadero punto de fusión (300°C), las condiciones óptimas para el tratamiento por calor varían con el tejido. El tratamiento por calor es usualmente el último paso en la operación de acabado.

Antes del corte es algunas veces deseable el esponjado, esto es hecho por la exposición del tejido al vapor en un estado de relajación.

La fabricación del artículo terminado según el acabado del tejido descrito anteriormente vinculará el corte, la costura y planchado del artículo terminado.

Cuando los celulósicos son cortados, no son necesarias precauciones especiales, excepto en el caso de variedades termoplásticas, como el acetato de celu

losa. Cuando se cortan muchas capas del mismo diseño, la altura de las capas deberá ser mantenida tan baja como sea posible, para evitar la fusión de lasfibras y la cuchilla deberá ser mantenida tan baja como sea posible, para evitar la fusión de las - fibras y la cuchilla deberá ser mantenida filosa, todo el tiempo y a una velocidad de la máquina cortadora (1,800 R.p.m. con una carrera dehoja de 1 1/8"). Una hoja de filo recto encintado puede usarse.

Las agujas deberán estar de acuerdo al tamaño del hilo y al material que está siendo empuntado, la aguja deberá ser terminada al cromo, la costura mal — cocida ó fruncida se reducirá al ir decreciendo el tamaño de aguja y generalmente se recomiendan de 10 a 12 puntadas por pulgada, y el ajuste más importante en una máquina será, el de la tensión del hilo, ambas tensiones máximas y mínimas deberán ser tan bajas como sea posible, las velocidades en la máquina superiores a 36000 R.p.m., se deberá evitar en los celulósicos termoplásticos, porque la aguja puede calentarse y fundir el tejido.

MERCERIZACION. (1) (2) (4) (5).

La mercerización fué descubierta por John Mencer en 1851, el proceso esencialmente consiste en sumergir el algodón en una solución de sosa caústica,- así que está solución penetra entre las fibras y entonces, por un lavado la sosa caústica se saca completamente, tendiendo las fibras con esto a orientarse y ya una vez hecho ésto toman la forma cilíndrica, como se aprecia en la fig. 6.

MERCERIZACION DEL HILADO (4)(5)

La mercerización del hilado usualmente ocurre con el hilado en la — forma de madejas, la máquina de mercerización de la cuál existen varios tipos, es -- provista con un par de rollos cuyo espaciamiento puede ser variado así como se desee y el cuál al mismo tiempo puede rotar en cualquier dirección como se vé en la fig. 7 y 8.

Las madejas de hilado son colocadas sobre el par de rollos y el espaciamiento es tal que las madejas son mantenidas moderadamente flojas, entonces las - madejas son inundadas con el licor mercerizante, mientras que los rollos están rotando a causa de que las madejas viajan alrededor de ellos y son eventualmente saturadas con el licor, a el mismo tiempo, rollos suplementarios son dispuestos para presionar -- las madejas contra los rollos rotadores, para ayudar a la penetración del licor al hilado y así, exponer uniformemente toda la fibra de algodón al licor, inmediatamente — después que el licor de mercerización satura la madeja de algodón el hilado comienza a encogerse ó contraerse y se encuentra benefico en permitir que una pequeña concentración ocurra y se arregla que los rollos se acerquen algo más cerca, mientras que todavía continuán girando, entonces viene el estiramiento y los rollos son hechos que se muevan, alejándose uno del otro uniformemente asi extendiendo la longitud de las — madejas y estirando el hilado. Acerca de su longitud original, mientras que al mismo tiempo las madejas son rociadas con agua fría y caliente, para llevar fuera el li-- cor de mercerización.

Finalmente las madejas se sacan de la máquina y se neutralizan con

ácido y se lavan nuevamente en otro aparato.

BLANQUEO OPTIVO (1) (4) (5)

El blanqueo de materiales textiles no viene estrictamente con un interés del terminado del textil, pero en años recientes nuevos métodos para el blanqueo de textiles ó para realzamiento de la blancura de materiales ya blanqueados a un -- bastante buen blanqueo que ha sido ideado y ésto puede ser aplicado como proceso de terminado. Estos nuevos métodos de blanqueo son conocidos como "blanqueo fluorescente", "blanqueo óptico", "blanco fluorescente", pero todos ellos consisten en -- aplicar al material sin color, pero con la luz ultravioleta que emite una fuente fluorescencia azulosa; cuando tal substancia es incorporada en un material blanco tenúe, no solamente acentúa el tono de blanco sino que realsa su brillantez y no hay reacción química entre el agente y las fibras textiles.

TERMINADO A PRUEBA DE VIENTO Y LLUVIA (5).

Una nueva idea ha sido adoptada en años recientes para la producción de tejidos, los cuales por ellos mismos tienen la propiedad de resistir la penetración de viento y lluvia, ellos no tienen que ser tratados con auxiliares repelentes al agua, para que nos den esas propiedades deseables. Puede recordado la mención que se hizo del hecho de que el algodón lino, rayones de celulosa y lanas y sedas lleguen a tener un 30 a 40 porciento de espesor cuando son mojadas; este cambio proviene de la absorción por agua con el consecuente hinchamiento; en un ordinario tejido, hay -- espacio entre las fibras y también espacio entre los hilos y es entre estos espacios, particularmente los últimos, en que el agua y el aire pueden pasar.

Hay la posibilidad de que si las fibras son acercadas tan paralelas -- una de la otra como sea posible y si el espacio entre los hilos, es reducida al mínimo - en el tejido, entonces ya los tejidos serán, cuando estén mojados, a prueba de agua, - por la razón de que la fibra se hinchará lo cuál ocurre tan pronto como pequeñas cantidades de agua sean absorbidas.

Parece posible que la repelencia al agua la establecerá ella misma - siguiendo primero lo mojado, como un resultado de ésto las fibras se hinchan, relle-- nando todos los espacios a través de los cuáles el agua pasa normalmente, y al presionarse firmemente una fibra contra otra se cierran todos los instersticios con lo cuál el tejido no permite el paso del aire, ni del agua.

CAPITULO VI

USOS (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (13) (30) (31)

A).- EL NITRATO DE CELULOSA, fué tal vez en un tiempo el más importante plástico de material crudo; las primeras lacas de secado rápido fueron basadas en el nitrato de celulosa y permitían el ensamble en línea de automóviles, películas para cine y fotografía, cuero artificial y muchos plásticos fueron hechos de la nitrocelulosa. Desde 1964 otros materiales están siendo usados en estas aplicaciones; de cualquier modo, un 70 - 80 % de todas las lacas de muebles es hecha con nitrato de celulosa. Otro impottante nuevo desarrollo, es en lacas multicolores; éstas son dispersiones gruesas de dos ó más lacas diferentemente coloreadas en agua. Ellas se aplican a paredes interiores, muebles y otros numerosos objetós por espreado. El acabado es un atractivo efecto de moteado. El nitrato de celulosa es usado ampliamente en recubrimiento de telas, tal como cubiertas de libros y sombras para ventana y como un recubrimiento a prueba de humedad en el celofán; es usada en cementos plásticos, cajas y otras pequeñas numerosas aplicaciones.

El nitrato de celulosa, con el auxilio de solventes ó plastificadores,- puede ser formado en objetos densos de dimensiones precisas y de considerable fuerza; cuando se enciende, arde rápidamente en la superficie; en la ausencia de oxígeno, - con la formación de grandes cantidades de gases calientes, la velocidad de encendido puede ser controlada por la formulación y la fórmula.

El nitrato de celulosa, contiene cerca de 13 % de nitrógeno en su forma densa, es conocida como pólvora sin humo. La formulación de pólvora sin humo- puede contener nitroglicerina como un plastificante. El nitrato de celulosa es usado- como propelente en los siguientes modos:

(1).- En donde una alta presión de gas, se desarrolle rápidamente en el proyectil, impelen proyectiles.

(2).- En cohetes en donde el propelente encendido es parte de el proyectil y el movimiento es causado por los gases que escapan.

En años recientes el nitrato de celulosa ha sido el mejor propelente - sólido en cohetes usados para proyectiles balísticos de larga distancia y en cohetes usados para poner objetos en el espacio exterior.

B).- EL ACETATO DE CELULOSA, su principal aplicación es en textiles. La fibra de acetato es preparada por forzar una solución concentrada de acetona directamente a pequeños agujeros para formar filamentos y se evapora la acetona con- una corriente de aire caliente, es el más ampliamente usado por su alto punto de fu-- sión, favoreciendo ésto al planchado, aunque el acetato no es tan durable como las -

fibras sintéticas, tiene todavía una gran demanda para usarse en vestidos, por su excelente textura, calidad de caída y secado. El acetato de celulosa se usa en película fotográfica de cine y cintas para grabadora. La película tiene excelente claridad; en años recientes el acetato de celulosa ha sido usado en muy grandes cantidades en filtros para cigarros, aunque el acetato de celulosa ha sido usado ampliamente en el moldeo de plásticos por inyección, polímeros sintéticos de bajo costo, tales como poliestireno y polietileno, que lo han desplazado en muchas aplicaciones.

C).- ETILCELULOSA, por su buena tenacidad y resistencia al impacto, la etilcelulosa se usa en lacas para pinos de boliches, se usa también como para recubrir papel y en numerosos recubrimientos especiales, se usa en adhesivos de alto punto de fusión, para empacar comida congelada y en algunos adhesivos, también se usa en tintas de impresión de fotograbado y flexográficas, también es usada en películas y en aplicaciones de plásticos, tales como moldeado de mangos para herramientas.

D).- CARBOXIMETILCELULOSA DE SODIO, es un coloide hidrofílico con un considerable poder espesador, su valor en la fórmulación de detergentes sintéticos, se debe a su capacidad (en muy bajas concentraciones) para prevenir la redepositación de suciedad en la ropa. La CMC es usada en pastas de impresión de textiles, se usa también la CMC como papel en cajas de embarque para permitir su impresión, disminuye la penetración de la cera, e imparte una gran resistencia, tambien se usa como un aditivo interno para producir papel de la más grande resistencia; otras aplicaciones de la CMC incluyen su uso en emulsiones estabilizantes, en aceites para perforado en el lodo ó barro, es útil en cerámica por sus propiedades de suspensión y ligamiento; desde que la CMC es fisiológicamente inerte al cuerpo, ya sea por exposición

a la piel ó por ingestión oral, se usa ampliamente para comida, farmacia y cosméti- - cos. El material usado en estas aplicaciones frecuentemente llamado celulosa goma,- por ser inerte fisiológicamente , la CMC es usada como un estabilizador para inhibir - el crecimiento de cristales de hielo en helados y sorbetes, también se usa en garapi-- ñas, en el campo farmaceútico, su función es como agente de suspensión en lociones - y como agente espezador en ungüentos y pomadas y como un laxante grueso.

E).- LA HIDROXIETILCELULOSA, soluble en agua encuentra aplica- - ciones como agente espezador en pinturas de latex y en otras varias aplicaciones, co- mo adhesivos, es usada como coloide protector en la polimerización de la emulsión de acetato de vinilo y sus copolímeros; se le agrega a composiciones de cemento portland para prevenir la pérdida de agua, también se usa como ligando en tejidos ni hilables.

F).- LA METILCELULOSA, se utiliza en cerámica para impartir cohesi- vidad al mortero y como un agente de ligado y suspensión en cerámicas vidriadas; se - usa como recubrimiento para papel para impartirle resistencia al aceite y a la cera; — también se utiliza en la industria de pieles para adherir cueros que son pasados por ro_ dillos durante la operación de secado; también se utiliza como coloide protector y es- tabilizador en lacas multicolores, porque no es tóxico, se usa ampliamente en la in-- dustria de farmacia, comida y cosméticos.

G).- CELOFAN, la película preparada por regeneración de celulosa, - de una solución viscosa, se sumerge en baños de purificación y finalmente en una so- lución diluída de glicerol ó en cualquier otro agente suavizante, la película entonces es secada a la humedad deseada y se lamina ó se corta en rollos pequeños, si se desea

una película a prueba de humedad, una composición de recubrimiento es aplicada a - la delgada lámina por ambos lados.

Comercialmente el celofán es la película más ampliamente usada y - menos cara de las películas, se fabrica fácilmente y especialmente adaptable a la maquinaria de alta velocidad y a las diferentes técnicas de impresión, se utiliza en equipo industrial técnico, la película no sólo sirve como protección, sino también contra el aceite, y la grasa, se emplea en el moldeo de laminados a baja presión para prevenir que el material se pegue al molde y en algunas ocasiones como el agente sobre el- cual se vierte el plástico.

El celofán proporciona excelente protección en alimentos frescos y - helados, tabaco, textiles y medicinas, utilizándose también bastante, en la envoltura de diferentes productos para mejorar su presentación.

H).- RAYON, su principal utilización es, en todo tipo de tejidos y especialmente en la fabricación de cuerdas para llantas porque tienen una alta resistencia a la tensión aunque debido a eso tienen baja elasticidad y, en tejidos que van desde artículos de uso personal hasta tejidos a prueba de rasgados y a prueba de fuego.

I).- Otras aplicaciones de los celulósicos ya sean moldeados ó extruídos serán: En la industria de empaques, ventanas, bolsas de celofán, cajas de acetato y butirato, tubos y bandas de celofán, sacos de celofán y acetato de celulosa cintas para grabación, cintas para fotografía, cintas para video y T.V., cintas para máquinas - de escribir de acetato de celulosa, cubiertas transparentes, discos, cortinas, capas a - prueba de gases de celofán, cohetes con etilcelulosa y acetato de celulosa, mangos -

para herramientas, protecciones resistentes a la flama en alambres y cables, capacitores con alta resistencia dieléctrica, cubiertas para fusibles, lámparas y difusores de luz, equipo eléctrico miniaturizado, artículos decorativos, teclas de piano y órgano, listones decorativos, muebles de interiores y de jardín, reglas de cálculo, equipo de dibujo, cubiertas de máquinas, coloreado de vidrios tejidos decorativos automotrices, tuberías resistentes a la corrosión, botones, marcos de anteojos, lentes de seguridad, cascos protectores, laminaciones especiales.

J).- APLICACIONES MISCELANEAS, aditivos para cementos de hidroxietilcelulosa como retardadores de fraguado, compuestos limpiadores y de lavandería por la propiedad de la carboximetilcelulosa de suspender la suciedad, cosméticos y champus de metilcelulosa, en cremas, lociones, cremas depilatorias, emulsiones y extinguidores para fuego con carboximetil hidroxietilcelulosa para estbilizar la espuma, aditivos para comidas y aplicaciones dietéticas, se utilizan gomas de celulosa para evitar formación de cristales, en pasteles, pays, merengues, pulimento para muebles y autos, en litografía, pulimentos para metales con carboximetil hidroxietilcelulosa, en pastas, lacas con nitrocelulosa por su rápido secado, como vehículo para tintas con nitrocelulosa.

NUEVOS DERIVADOS (1) (2) (4)

Durante los últimos años las investigaciones nos han dado varios compuestos nuevos; algunos de los cuáles han logrado importancia comercial, por ejemplo, el triacetato de celulosa como una fibra de producción comercial por dos compañías:

"ARNEL" por Celanece (U.S.A.)

"TRICEL" por Celanece Británica Ltd.

Una división de Coortaulds Ltd (Inglaterra).

Dos años después de su introducción, se estaba vendiendo en grandes volúmenes, como el nylon 10 años después de su introducción.

Un nuevo método para desarrollar un acabado permanente antiestático en el triacetato se ha obtenido de los laboratorios de investigación, ésto está basado en la hidrólisis superficial de la fibra.

Amplias investigaciones hechas por el departamento de agricultura en los años pasados, han acentuado los beneficios parciales de la acetilación completa del algodón. Este tratamiento descubierto por el departamento de agricultura agrega valiosas cantidades hechas por el hombre a las inherentes buenas cualidades del algodón. La investigación de laboratorio, muestra que la acetilación completa del producto mejora la resistencia al calor y a la podredumbre del algodón, así como una alta resistencia a la rotura y gran resistencia a la abrasión, así como los productos parcialmente acetilados, también tienen propiedades termoplásticas que permiten pliegues permanentes que serán presionados en el tejido.

De los Laboratorios de la American Viscose, se descrubrió un nuevo método experimental para la preparación del triuretano de celulosa, W.p. Watt y A.L. Allevelt, recientemente descubren el método de dos etapas, las cuales involucran la precipitación del xantato celulosa de zinc y su reacción con una amina; la fibra hilada de este derivado tiene propiedades mecánicas parecidas al acetato mien-

tras se tiñe como la lana.

Un pariente cercano es el poliuretano de celulosa que lo preparó A. I. Allevelt, de la American Viscose Company, el cubrió el material con una fibra y - tiene una sobresaliente resistencia al ácido hidroclórico, estabilidad al calor aproximadamente igual a la de la lana pero más pobre que el rayón ó acetato y baja absorción de agua, las características mecánicas son algo similares al acetato.

Monsanto y la American Cyanamid con un proceso que se descubrió - para la cianoetilación continúa del algodón comercial; para este proceso el tejido se - sumerge en un baño de sosa caústica y entonces se coloca después en un baño de acrilonitrilo y de ahí se pasa a un horno en donde se calienta entre 72°- 76° C, después - de la reacción es completada en el horno, el tejido es lavado y secado. Los costos totales se calculan que son de 14 por libra de producto terminado en 10.000,000 lb/yarda. Los tejidos ciano etilados tienen una mejorada resistencia a la abrasión, al moho y al calor, también con mejoradas caracteristicas de secado; el acetato de celulosa grandemente hidrolizado (acetato de celulosa con muy pocos valores acetil) es estudiado ampliamente por C.J. Malm, K.T. Barkey, M. Salo y D.C. May de la Eastman Kodak Co., ellos no sólo prepararon éstos compuestos, sino que llevan a cabo varios estudios de solubilidad en ellos también. Las películas fueron preparadas y sus - propiedades físicas observadas, de éstos estudios ellos creen que estos compuestos tienen muchos usos potenciales y aplicaciones, requiriendo estabilidad, incoloridad, solubilidad en agua ó polímeros cercanamente solubles en agua de alto peso molecular,- en aplicaciones tales como cubrepelículas, recubrimientos fotográficos, usos farma- - ceúticos.

El enlace transversal de los derivados de la celulosa ha sido estudiado de muchas maneras. Derivados con ácidos no saturados han sido preparados como el crotonato de celulosa, el acetato sorbato de celulosa, y éstos han sido enlazados transversalmente con ellos mismos ó con otros derivados no saturados, pero no han tenido gran atractivo comercial.

El enlace transversal de la celulosa regenerada ó esteres hidrolizados usando urea formaldehído ó resinas de melamina, glioxal diisocianato, alquil titanatos, etc. han probado ser más atractivos y algunas de éstas reacciones son ampliamente practicadas.

Las resinas que contienen alquil titanatos son utilizadas en la industria textil y de lacas, recomendándose su uso la insolubilización de la carboximetilcelulosa principalmente por el uso de sales polivalentes metálicas también es practicada comercialmente. Nuevas investigaciones en el enlace transversal pueden todavía ser más valiosas para el futuro.

PROCESOS Y MEJORAMIENTO DE LA PRODUCCION (1)

Unos pocos ejemplos servirán para mostrar las tendencias actuales y futuras en los celulósicos.

La modernización directa, instalación de equipo automático manipulador, la salida de pulpa del molino que ha sido grandemente escurrida; recientemente la mayoría de los papeles de prensa han sido hechos de maderas suaves, la mayoría de abeto del norte, pino, abeto y abeto canadiense, casi la misma clase de madera -

usada en hechura química de pulpa de madera, todas éstas fueron astilladas antes de - ser digeridas en un proceso que hasta ahora ha sido resuelto para la hechura de papel prensa de leños ó troncos, no de astillas y árboles de uniforme madera dura pueden -- ser manejados por éste nuevo proceso en ciertas áreas de árboles de madera dura que - son relativamente bajos en costos, siendo más accesibles y el rendimiento es mejor - - (aproximadamente un 25% más de pulpa), menos poder es requerido en el molino y - el licor de cocinado puede usarse una y otras vez, eliminando el desgaste para un sistema químico de recuperación, pudiendo perfeccionarse todavía más, con una correspondiente disminución en precio y un incremento en beneficio al manufacturador.

Para estudiar la reactividad de la celulosa, se ha utilizado el carbón 14, estas nuevas pruebas muestran uniformidad y reactividad de la celulosa, así como las velocidades a las cuáles las fracciones individuales pueden ser activadas, tales -- pruebas son importantes desde que las variaciones en el procesamiento, purificación y desunión de las condiciones de secado afectan la reactividad de las fracciones individuales de la celulosa, muchas de las propiedades adversas de la celulosa acetilada - tales como pobre filtrabilidad fibras parcialmente acetiladas pueden ser indicadas directamente a una baja reactividad de pequeñas fracciones de celulosa, con este aprovechamiento en el futuro se mejorará la pulpa y los esteres de celulosa, aunque muchas patentes existen cubriendo la esterificación continúa y madurado de celulosa, ésto no está siendo practicado comercialmente.

Se espera que en el futuro veremos tales procesos continuos comer- - cialmente, con un consistente mejoramiento en la calidad y reducción del costo.

Ahora, en el campo de las fibras, avances considerables se han hecho, la American Viscose ha desarrollado un proceso para la hechura de microfibras, disolviendo polímeros en un solvente y rociándolo dentro de una corriente de aire. El rayón puede ser entonces mezclado con las microfibras y depositado en una banda en -- movimiento en una distribución casual como un tejido, se espera que será usado en -- productos sanitarios, filtros para gas, aceite, agua, polvo, humo, etc. Fibras especiales son hiladas, las cuales son más adecuadas para aplicaciones especiales, tales - como "super L", alfombras de rayon, la Enka y la American Viscose han desarrollado nuevos rayones más fuertes para cuerdas de llantas. Está bastante claro que en el futuro se dará más énfasis a los tejidos no hilables.

Lo que en realidad es nuevo acerca de ellos, es la disponibilidad de mejoramiento de fibras termoplásticas y nuevos adhesivos sintéticos, recientes desarrollos muestran que es posible el control de la producción de tales tejidos para asegurar que ellos tienen cualquier fuerza deseable en una ó en todas direcciones, absorbencia permanencia de forma, dureza, la unión de los tejidos de fibras (los tejidos de fibras unidas) no deberán de ser tan largos y serán considerados como substitutos más baratos para materiales convencionales, el común denominador para un tejido es la suavidad, buena caída y durabilidad y no estará lejano el día en que la prenda de vestir sea cerrada por calor en lugar de costuras, debido a que el volumen de fibras y el de los no hilables ha crecido tremendamente en los últimos años, y es de esperarse para el futuro una considerable expansión.

El más nuevo desarrollo alrededor del celofán, es el de recubrimientos especiales para ser una resina sintética, tal como el sarán, que nos dá una perfec

cionada durabilidad considerables realces de las propiedades físicas de muchas películas de resinas han sido realizadas en la orientación bioxidal de las películas formadas, tales como el "milar", "cronar" por la Dupont, películas de poliestireno por Dowchemical ó monsanto "plax", aunque no ha habido comercialización de tales técnicas todavía, aunque es de esperarse que en el futuro se hará.

La comercialización del equipo vacío y la termofijación de películas de celulosa y hojas ha sido un gran factor en el incremento de ventas para estos productos, este desarrollo a ido tan lejos, así como el equipo disponible lo permite para la formación continúa por vacío, tal automatización no sólo bajará los costos, sino que ampliará el campo de aplicaciones también.

Algunas nuevas técnicas de aplicación de recubrimientos protectores son:

(1).- La aplicación en el método de rocio electrostático, con un potencial de cerca de 10,000 Volts., que es mantenido entre el cañon de espreado y la superficie que está siendo cubierta, con ésto se pretende que el desgaste en el espreado sea fuertemente reducido.

(2).- En la atomización sin aire, por presión hidráulica y por los orificios en los cubos, surtidores de aire se usan para aplicar el fluído.

(3).- Flujo de presión en lugar de aire ó presión hidraúlica se usa para producir atomización de las lacas y ventajas especiales se demandan para cada uno de estos nuevos procesos por sus introductores.

Nuevas técnicas se han desarrollado y también formulaciones, de la etilcelulosa fundida en caliente, las cuales pueden ampliar su uso considerablemente; los derivados de la celulosa son tan versátiles, que es totalmente probable, que muchos nuevos usos se encontrarán de alguno de los más recientes miembros de ésta familia y con el desarrollo de nuevos derivados, campos más amplios serán cubiertos más de lo que imaginamos hoy.

CONCLUSIONES

Por todo lo anterior, se vé la importancia que revisten las fibras de - celulosa, en la vida actual, además de sus aplicaciones en la industria alimenticia y- farmaceútica por su cualidad de ser inerte permitiendo el empaque de alimentos y de - medicinas sin alterar las cualidades de éstos.

Otra cualidad de importancia de la celulos es su relativamente fácil obtención principalmente de algodón y de la pulpa de madera, siendo por esta última su principal obtención debido al bajo costo de obtención por metro cuadrado, lo cuál no sucede con el algodón aunque de éste se obtenga una celulosa de mejor calidad, - que de la madera aunque para ésta ya existen procesos para obtener una celulosa de - muy buena calidad.

Otra ventaja para la obtención de compuestos de la celulosa es la -- simplicidad del equipo para la manufactura y la utilización de baratos solventes. -- Además de que es más estable el precio del algodón y de la madera, lo cuál no sucede en estos últimos años para las fibras sintéticas.

Al racionalizarse el petróleo y al aumento en su costo lo cuál influye en las fibras sintéticas y en su costo de producción y de venta.

Es por esto también que las fibras de celulosa no pueden ser descartadas, aún más, se puede preveer un aumento en su producción de compuestos conocidos, y en el desarrollo e investigación de nuevos productos y subproductos; y en los llamados tejidos "no hilados", en los años venideros.

Por todo lo anterior, se ve la importancia que para la vida moderna y el futuro revisten las fibras de celulosa, tanto en el campo experimental como en el técnico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1.- Kirk - Othmer.
Enciclopedia de Chemical Technology
Vol. # 4.
Págs. 593 - 625.
2 nd edition.
edit. Adison Wisley Co.

2.- Paist Walter Demsey.
Celanece Corporation of America, Newark, N.J.
Celulosics.
Págs. 10 - 259.
edit. Reinhold Publishing Corp New York.
Chapman & Hall, Lyd. London.

3.- Simonds Herbert R. Archie J. Weith y M.H. Bigelow.
A Hand Book Of Plastics.
2nd edition
Págs. 378 - 475
D Van Nostrand Company Inc.
Toronto, New York, London. Año 1949.

4.- B.L. Hat Horne.
Rayon Dyeing And Finishing.
Textile Consultant.
Págs. 25 - 167.
Howes Publishing Company.
440 Fourth Avenue.
New York City, Año 1934.

5.- A.J. Hall; B.Sc., F.R.I.C., F.T.I.
A Hand Nook of Textile Finishing.
Págs. 7 - 165.
The National Trade Press. Ctd.
London. Año 1952.

6.- Modern Plastic Encyclopedia Issue.
Vol. 35, Number 1A.
Págs. 96 - 101
Charles A. Breskin Publication.
Modern Plastics Executive and Editorial Offices.
575 Madison Avenue, New York 22, N.Y.
September 1957.

7.- Harry Barrow.
Plásticos Modernos.
Versión de la 2a. Edit. Inglesa.
Por Luis Graupera Castañe.
Págs. 363 - 443.
Edit. Gustavo Gili, S.A.
Barcelona, España.
Calle Enrique Granados 45.
Año 1952.

8.- Smith L.O.; Cristol S.J.
Química Orgánica.
Págs. 590 - 603, 310, 325 - 339.
Edit. Reverte Mexicana.
Año 1970.

9.- Morrison, R.T.; Boyd, R.N.
Organic Chemistry.
Págs. 375, 376, 377.
Allyn And Bacon, Inc.
Edit. Boston.
Año 1971.

10.- Vogel, A.I.
Química Analítica Cualitativa.
Págs. 230, 257, 280, 288.
Edit. Kapeluz.
Moreno 372 Buenos Aires.
Año 1969.

11.- Roberts D. John and E. Caserio Marjorie.
Basic Principles of Organic Chemistry
California Institute of Technology.
Págs. 1113 - 1114.
W.A. Benjamin, Inc.

12.- Groggins P.H.
Unit Processes in Organic Synthesis.
Págs. 885 - 886.
5a. Edit.
Internacional Student Edition.
Mc. Graw - Hill Kogakusha Ltd.
Tokio, Japan.

Revistas :

13.- M. Patel J.M. Patel And A.P. Lemberg (Univ. of. Wisconsin)
Water vapor permeation on selected cellulose ester filns.
Journal of phaymacy science.
Vol. 53, # 3.
Págs. 286 - 290.
Estados Unidos.
Año 1964.

14.- Tappi Standards and Suggested Methed.
Technical Association of the pul and paper Industry .
Cellulose chain Length Uniformity by Fractional,
preipitation of cellulose Nitrates.
T 238 S U - 63.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

15.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pul and Paper Industry.
Solubility of Pulp in Sodium Hydroxide At 20°C.
T 235 m - 60.
360 Lexington Ave.
New. York 17, N.Y.
Año 1974.

16.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
Carboxil Content of Cellulose.
T 237 S U - 63.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

17.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
Brightness of Pulp.
T 217 m - 48.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

18.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
Ash in Pulp.
T 211 m- 58.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

19.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
Metoxil Group in Pulp.
T 209 S U - 69.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

20.- Tappi Standars and Suggested Method.
Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
Alpha - Beta - and Gamma - Cellulose in Pulp.
T 203 O S - 74.
360 Lexington Ave.
New York 17, N.Y.
Año 1974.

21.- Tsurnorechki St. O. Kabaivanov and Kusova L.
Radio Sofía, Bulg. (1959 - 60) (Pub. 1961)
Chem. Abst. 60; 9,428 e. (1962).

22.- Mikhailov V.N., Maiboroda I.V., Zauyalova.
N.N., Proskurina M.T., Moleva I.E. and Zavadouskaya A.I.
U.S.S.R. 196, 235 (Cl. D 01F), May 16, 1967.
Chem. Abst. 68: P 60 473 V (1968) Vol 68.

23.- Pasgupta, P.C.; Mazundar, A.K.
Calcuta, India. (1968)
Chem. Abst. 4652c. Vol. 71 (1969).

24.- Brissaud, Louis; Cami, Pierre; Miaud, Pierre;
Humbert, Jean.
Germany, 1,815,809 (Cl. C 08n), 21 Aug. 1969.
Chem. Abst. 103 377Y. Vol. 71, (1969).

25.- Brissaud, Louis; Decaure, Jean; Brocart, Alain;
George, Louis; Linares, Julien; Vignaud, Henri.
Etat Francais. 566, 688 (Cl. CO8b), 09 May. 1969.
Chem. Abst, P 1401 3e. Vol. 72 (1970).

26.- Wolffund Co., Brit. A.G.
Germany. 1, 162,024. (Cl. CO8b), 20 Aug. 1969.
Chem. Abst. P. 14016 h. Vol. 72 (1970).

27.- Grishin P.E.; Kubaenko M.T.; Nikolskii S.K.
Sidorov I.V., Tsokolaev B.R. and Chernov M.K.
U.S.S.R. 188, 288 (C1. D21C), Oct. 20, 1966.
Chem. Abst. 67: P 12752 t (1967).

28.- Akim L.E., Arkhipov. N.N., Dunichev S.V., Ivanov V.V.,
Kutateladze S.E., Tsokilaev B.R. and Chernov M.K.
U.S.S.R. 188, 948 (C1.CO8b) , Nov. 17, 1966.
Chem. Abst. 67; P74676e, (1967).

29.- Mueller, Rolf; Saupe, Wernwr.
Brit. 1, 120, 074 (C1.CO8b), 17 Jul. 1968.
Chem. Abst. 69; P 6016 S S, (1968)

30.- A S T M. Designation D - 301 - 356.
American Society Of Testing Materials.
A S T M. Std. 1961, Part 8.

31.- A S T M. Designation D - 13431 - 1356.
American Society of Testing Materials.
A S T M. Std. 1961, Part 8.

32.- Kiefer, John E.
U.S. Syn. 1968, (Pub. 1969).
Chem. Abst. 46843 n. Vol. 73. (1970).

33.- Kato, Ichiro.
Japan. 40, 908 (C1. CO8b), 22 Dec. 1970.
Chem. Abst. 127887c. Vol . 74. (1971).

34.- Fuentes Aguilar Luis, Ing. Quim.
México. 9 (97); 10 - 15 (1964).
Chem. Abst. 62: 11953b. (1965).

35.- Terazawa, Hiroshi; Nakagama, Takeshi.
Japan. Kokai 73. 11,423. 13 Feb. 1973.
Chem. Abst. P 20 193Z. Vol. 79 (1973).

36.- Hanada, Yoshiaki; Kikuzawa, Kenji; Nonaka, Kenichi;
Masuda, Takio; Nakajima, Eizo.
Japan. 73.02, 694 (C1. DOIF), 26 Jen. 1973.
Chem. Abst. 60928 V. Vol. 80 (1974).

37.- Biffi, Ferdinando; Chesi, Erich;
Gallina, Oreste.
U.S. 3,488,344 (C1. 260 - 212; DO1Fd),
06 Jen. 1970.

38.- Iwama, Katasumichi.
Japan. 74.07, 088 (C1. DO1f), 18 Feb. 1974.
Chem. Abst. 44876 n. Vol. 82. (1975).

39.- Iwama, Katsumichi.
Japan. 74. 07,089 (C1. DO1f), 18 Feb. 1974.
Chem . Abst. 59 691X. Vol. 82 (1975).

40.- Mikhailov, N.V.; Terenkhova, G.M.; Panova, L.N.;
Efremov, V. YA,; Kocheshkova, U.N.; Frolova, A.P.;
Tokareva, L.G.; Tikhomirova, I.A.; Dorofeev, N.A.
U.S.S.R. 439, 545 (C1. DO1F, CO8b), 15 Aug, 1974.
Chem. Abst. 87 564b. Vol. 82. (1975).

41.- Didchenko, Rostislav; Lowell, Lawrence P. Jr.
Germany. 2,008,901 (C1. DO6m), 10 Dec. 1973.
Chem. Abst. 64 400C. Vol. 74. (1971).

42.- Ishikawa, Toshikatsu; Teranishi, Harov.
Germany. 2,053,491 (C1. CO1b), 21 Oct. 1971.
Chem. Abst. P. 87 074 t. Vol. 76. (1972).

43.- S Mudski, Paula.
U.S. 3,689, 220 (C1. 423 - 447; CO1b); 05
Sep. 1972.
Chem. Abst. P 153 766 U. Vol. 77 (1972).

I N D I C E

Págs

INTRODUCCION 1

TABLAS 3

FIGURAS 14

CAPITULO I 23

Estructura 25

Reaccional 28

Estructura de la Fibra 40

Tipos 42

Propiedades Físicas 44

Solubilidad y Viscosidad 46

Densidad 47

Propiedades ópticas 47

Desarrollo de la Industria Química 48

Aspectos Económicos 51

CAPITULO II 54

Celulosa química de madera 54

Proceso de Manufactura 59

Manufactura de algodón químico 61

Págs.

CAPITULO III 65

Pruebas Analíticas 66

Grado de Polimerización 66

Distribución de la Long. de la Cadena 69

Solubilidad alcalina en frío 71

Disolución Alcalina en Caliente 73

Polisacaridos no Celulósicos 73

Carboxil y Carbonil 74

Método del bicarbonato de sodio - cloruro de sodio. 75

Extracciones 77

Densidad de Blanqueo 77

Opacidad de la Pulpa 77

Cenizas y constituyentes de las Cenizas 79

Grupo metoxil en la Pulpa 80

Alfa - Bela, y Gamma - Celulosa en la Pulpa 81

Especificaciones para la Celulosa Química 82

CAPITULO IV 83

Derivados de la Celulosa 84

Reacciones de la Celulosa 85

Rayones 88

Esteres de Celulosa 88

Eteres de Celulosa 89

Fibras de Carbón 89

Págs.

Grados de Substitución 90

Grados de Polimerización 92

Soluciones características de Derivados de Celulosa 94

Rayones del Tipo A 98

Rayón Viscosa 102

Madurado de Rayón Viscosa 104

Rayón Cupraamonio 112

Rayones del Tipo B 116

Rayón de Acetato de Celulosa 116

Propiedades 118

Rayón de Etilcelulosa 122

Esteres de Celulosa 126

Nitrato de Celulosa 127

Propiedades 128

Método de Nitración 130

Purificación y Estabilización 136

Deshidración 137

Manejo del Nitrato de Celulosa 139

Sulfato de doble de Celulosa y Sodio 140

Acetato de Celulosa 141

Problemas de Esterificación 142

Acetilación 144

Hidrólisis 145

Precipitación y Purificación 146

Págs.

Métodos Analíticos 149

Acetato sulfato de Celulosa 154

Eteres de Celulosa 155

Etilcelulosa 156

Mecanismo de Eterificación 158

Manufactura 160

Método Analítico 163

Eteres de Celulosa solubles en Agua 168

Carboximetilcelulosa de sodio 169

Hidroximelticelulosa 173

Metilcelulosa 177

Metilhidroxipropilcelulosa 181

Etilhidroxiotilcelulosa 182

Metiletilcelulosa 183

Fibras de Carbón 184

CAPITULO V 187

Fibras 188

Fibras y Tejidos 191

El Coloreado o Entidad 196

Mercerización 198

Blanqueo optico 200

Terminado a Prueba de Viento y Lluvia 200

Págs.

CAPITULO VI 203

Nitrato de Celulosa 203

Acetato de Celulosa 204

Nuevos Derivados 208

Procesos y Mejoramiento de la Producción , ... 211

CONCLUSIONES 216

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA 218