

# Influencia de la superficie específica de la fibra de poliéster en la cinética de tintura con colorantes dispersos\*

Prof. Dr. Ing. José Cegarra Sánchez  
Dr. Quím. Publio Puente Garrido  
Instituto de Investigación Textil de la  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
Industriales. - Tarrasa

## RESUMEN.

*Se estudia en el presente trabajo la influencia que tiene el diámetro de los filamentos de poliéster en la velocidad de tintura de estas fibras con colorantes dispersos purificados. Se muestra cómo aumenta la velocidad de tintura a medida que aumenta la superficie específica, apreciándose una dependencia entre velocidad de tintura y coeficiente de difusión. Se determina una relación matemática entre el tiempo medio de tintura y la superficie específica de la fibra, mediante la cual es posible obtener el valor del coeficiente de difusión del colorante.*

## RÉSUMÉ.

*Dans le présent rapport, on étudie l'influence du diamètre des filaments de polyester sur la vitesse de teinture de ces fibres avec colorante disperses purifiés. On montre comment la vitesse de teinture est augmentée en même temps que la surface spécifique, pouvant apprécier une sujétion entre la vitesse de teinture et le coefficient de diffusion. On détermine une relation mathématique entre le temps moyen de teinture et la surface spécifique de la fibre, moyennant lequel il est possible d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion du colorant.*

## SUMMARY.

*The influence of the diameter of polyester yarns on the dyeing rate of these fibres with purified disperse dyes is studied in this paper. It shows how the dyeing rate increases when the specific surface rises, showing a relation between the dyeing rate and diffusion coefficient. A mathematical relation between the average dyeing time and the specific surface of the fibre is determined, through which the value of the diffusion coefficient of the dye can be obtained.*

## INTRODUCCION.

Entre las características físicas de las fibras textiles que tienen influencia sobre la cinética de los sistemas tintóreos, la superficie por unidad de masa es de considerable importancia. Boulton y Morton (1) encontraron una buena correlación entre el tiempo medio de tintura y la finura de los filamentos del rayón viscosa;

\* Publicado en el "Textile Research Journal", febrero 1966

Fothergill (2) halló una relación inversamente proporcional entre el título del filamento de rayón viscosa y la concentración de colorante por unidad de peso; Zaky (3) estudiando la influencia de la finura del filamento del rayón viscosa sobre la cinética, encontró que a medida que aumenta la superficie por unidad de masa, disminución del diámetro, la velocidad de tintura aumenta como consecuencia del aumento de superficie. Speakman y Smith (4) hallaron que la velocidad de tintura sobre la lana, varía casi en proporción a la superficie de las fibras por unidad de peso.

Tal como se deduce de lo expuesto anteriormente, parece ser que este comportamiento general encontrado, puede aplicarse también a la tintura de la fibra de poliéster con colorantes dispersos, pues al producirse la tintura como consecuencia de existir una capa saturada de colorante en la superficie de las fibras, un aumento de ésta por unidad de peso, implicará una absorción más rápida de colorantes; sin embargo, los trabajos experimentales efectuados hasta el presente, de los conocidos por nosotros, no han hecho referencia a este fenómeno.

El objeto de este trabajo, es analizar la influencia que pueda tener el diámetro del filamento de la fibra de poliéster sobre la cinética de la tintura de esta fibra con colorantes dispersos. Entre las diferentes condiciones operatorias, se han escogido las siguientes, a fin de obtener una visión completa de la validez de la hipótesis planteada:

- 1.º — Tinturas efectuadas solamente con colorante purificado a 100° C.
- 2.º — Tinturas efectuadas solamente con colorante purificado a 130° C.
- 3.º — Tinturas efectuadas con colorante comercial en presencia de Dilatador B, transportador del tipo diclorobenceno, a 100° C.

Dado que la velocidad de tintura de los colorantes dispersos depende de la concentración del colorante en solución (5), se procuró mantener ésta constante durante toda la tintura, operando con soluciones saturadas de colorante.

## EXPERIMENTAL.

### I. — Purificación de los colorantes.

Se escogieron seis colorantes dispersos de forma que estuviesen representados colorantes rápidos, medios y lentos, en grupos de dos. Las marcas comerciales fueron suministradas por SANDOZ (Basilea). La purificación se efectuó por extracción discontinua hirviendo los colorantes en benceno rectificado, filtrando y cristalizando los extractos solubilizados; en el caso del Azul Artisil Directo G F L se efectuó la extracción con una mezcla de benceno/metanol 4/1 y la recristalización con Cellosolve. Cada colorante fue sometido varias veces a los tratamientos de extracción, filtrado y cristalización hasta obtener el producto purificado; los rendimientos obtenidos variaron entre el 20-40 % del colorante comercial empleado.

El control del grado de purificación se efectuó a través de:

a). — Punto de fusión. — Fue determinado con un aparato W. Kauhansen de proyección sobre vidrio esmerilado, lo que permite establecer un criterio exacto de pureza por cuanto que los colorantes, fundieron entre límites de  $\pm 0.2 - 1^\circ$  C. alrededor de su punto de fusión.

b). — Cromatografía. — Se efectuó según las instrucciones de Kramer (6) y las indicaciones de Elliot y Telesz (7). Se utilizó papel Whatman N.º 4 y se desarrollaron los cromatogramas en forma ascendente con eter de petróleo (frac. 65-70°) saturado de metanol del 98 %, a temperatura ambiente. Los resultados ob-

tenidos para los colorantes purificados fueron satisfactorios, observándose una sola mancha del mismo color que el colorante ensayado.

c). — Espectros de absorción. — Se efectuaron los espectros de absorción con un espectrofotómetro Beckman, empleando como disolvente Clorobenceno, excepto para el Azul Artisil Directo GFL que se utilizó alcohol etílico destilado de 96 %. Las curvas espectrales presentaron máximos sencillos, superponiéndose en sucesivas recristalizaciones.

## 2. — Propiedades de los filamentos de poliéster.

Los ensayos se efectuaron con fibra de poliéster cortada suministrada por Rhodiaceta (Lyon); se eligieron los filamentos de  $1\frac{1}{2}$ , 3 y 6 deniers. Dado que la estructura física y química de la fibra influye notoriamente sobre la cinética de la tintura, se analizaron las constantes más importantes que sirvieran para indicar si podría existir alguna diferencia en las propiedades de los filamentos, además de su diámetro, que modificase la característica del fenómeno a estudiar.

Las propiedades de las fibras examinadas han sido:

2.1. — Diámetro de los filamentos. — Se determinaron con una Projectina de la firma Hans Klotz, por el método usual. Se hicieron 300 lecturas para cada filamento de 1,5 y 3 deniers y 500 lecturas para el de 6 deniers; de acuerdo con los diámetros obtenidos y las densidades halladas se calcularon los títulos de los filamentos. Los resultados se dan en la tabla N.º II.

2.2. — Resistencia a la tracción. — Se determinó en un dinamómetro individual de fibras; efectuándose 50 determinaciones para cada filamento; los resultados se indican en la Tabla N.º II.

2.3. — Puntos de fusión. — Se empleó la misma técnica y aparato que se utilizaron para los colorantes.

2.4. — Densidades. — Fueron determinadas por el método de columna de gradientes de densidades (8), según las indicaciones de Tung y Taylor (9). Como líquidos se emplearon tetracloruro de carbono y clorobenceno destilados y secados con cloruro cálcico; los flotadores se hicieron con bolitas de vidrio de 3 mm.  $\phi$ . Las fibras fueron preparadas secándolas al vacío (0'1 mm.  $\phi$  de mercurio) sobre cloruro cálcico durante dos días, e hirviendo a continuación, a vacío, con una mezcla de clorobenceno y tetracloruro de carbono de densidad parecida a la de las fibras; después de un reposo de 24 horas, se introdujeron las fibras en la columna de densidades y se dejaron en la misma hasta que se estacionaron (48 horas). Los resultados se dan en la Tabla N.º II.

2.5. — Contenido en grupos carboxílicos. — Se valoraron directamente los grupos carboxílicos con sosa alcohólica utilizando fenoltaleína según el método de Herbert (10), adaptado en este laboratorio (11). La fibra de poliéster seca, se disolvió en alcohol bencílico a ebullición, estabilizándose la dispersión con cloroformo la valoración de los grupos carboxílicos se efectuó con una solución 0,1030/N de sosa cáustica en alcohol bencílico, empleando fenoltaleína como indicador; el error de la determinación fué el 4 %. Los resultados obtenidos, por extrapolación a tiempo 0, se dan en la Tabla N.º II.

2.6. — Isotermas de absorción. — Dado que la estructura del poliéster está relacionada con la cantidad de colorante fijado en estado de equilibrio y ésta es independiente del diámetro del filamento, se determinaron las isotermas de absorción de los colorantes C. I. Amarillo Disperso 23 y C. I. Anaranjado Disperso 21, para conocer si existían diferencias notables en las afinidades de los tres de filamentos ensayados. Para ello, se efectuaron cinco tinturas con cada colorante y tipo de fila-

mento, a 130° C. durante 6 horas para el primer colorante y 4 para el segundo, de forma que las intensidades sobre fibra estuviesen escalonadas. Una vez efectuadas las tinturas y sacadas las fibras, fueron lavadas en una solución de 2 gr/l. de Ultrawon JF para eliminar el colorante unido a la superficie de la fibra; el lavado se efectuó con agitación y se observó si el colorante permanecía adherido a las fibras. Lavando después con acetona enfriada a 0° C., las tinturas que habían sido lavadas en la forma indicada no mostraron la presencia de colorante adherido. Después, cada lote de fibras teñidas se introdujeron en un tubo de vidrio Pirex con un estrangulamiento central que permitiese el paso del líquido pero sin dejar pasar la fibra; una vez introducida la fibra, se puso agua destilada a pH: 6'5, se cerró el tubo y se efectuó la desorción a 130° C. durante 8 horas para el primer colorante y 7 para el segundo. Antes de sacar el tubo del baño, se invierte de forma que la solución y la fibra queden separadas a fin de evitar precipitaciones de colorante cuando se enfría la solución; se deja escurrir durante 30 minutos, se saca del baño termostático y se enfrían los tubos, procediéndose después a la determinación colorimétrica del colorante en solución y en la fibra, en la forma que indicaremos más adelante.

### 3. — ENSAYOS DE TINTURA.

El objeto de estos ensayos es determinar la influencia del diámetro del filamento sobre la velocidad de tintura. Para ello se efectuaron, sobre cada filamento, una serie de tinturas con cada uno de los colorantes a diferentes tiempos. La concentración de colorante se eligió de forma que permaneciese constante en el baño de tintura, lo cual se consiguió poniendo una cantidad superior a la cantidad absorbida por la fibra a saturación. Las tinturas a 100° C. se efectuaron en erlenmeyer de 300 cc. equipado con refrigerante a reflujo; se empleó un termostato "Struers" con baño de glicerina. Las tinturas a 130° C. se efectuaron en aparato Scholl de laboratorio.

Las fibras de poliéster fueron limpiadas durante 30 minutos, con una solución acuosa a ebullición que contenía 1 gr/l. de Sandopan T. F. L. y 1 gr/l. de fosfato trisódico, lavándolas después a fondo con agua destilada; antes de teñir, fueron ambientadas a 20° C. y 70 % H. R.

Cada lote de fibras, aproximadamente de 30 mg., se tiñó en 150 c. c. de una solución conteniendo 30 mg de colorante a pH = 6'5 ajustado con ácido acético. Los tiempos de tintura fueron escalonados en la forma como se indica en las figuras 3-11.

Se realizaron los tres tipos de tintura citados en la introducción.

Una vez efectuadas las tinturas y sacadas las fibras, se lavaron éstas con una solución de 2 gr/l. de Ultrawon JF y después con acetona a 0° C., para eliminar las partículas sólidas adheridas a la superficie de la fibra. Después de secar la fibra, se pesó exactamente unos  $0'0200 \pm 0'0001$  gm. y se extrajo el colorante con  $25 \pm 0'3$  c. c. de clorobenceno para determinar la concentración del colorante fotocolorimétricamente. Las determinaciones colorimétricas fueron efectuadas con un absorciómetro Spekker. Los ensayos de tintura fueron efectuados sólo con cinco colorantes, habiéndose excluido el Artisil Direct Blue GFL (C. I. Disperse Blue 20) por dificultades encontradas en su tintura.

## RESULTADOS.

### 1. — Colorantes purificados.

Los valores encontrados para los colorantes purificados se dan en la Tabla I.

TABLA I

Denominación colorante	Característica tintórea	P. de F °C	Rf %	Longitud de onda de máxima absorc. en clorobenceno m $\mu$
Violeta I	Rápido	174	98	570
C. I. Amarillo disperso 23	Rápido	177	20	385
C. I. Anaranjado disperso 20	Medio	182	10	395
C. I. Azul disperso 20	Medio	—	1'66	590'640 Alcohol
C. I. Anaranjado disperso 21	Lento	223-4	1'66	480
C. I. Rojo disperso 43	Lento	173	0	475

2. — Propiedades de las fibras de poliéster.

Las diferentes características analizadas vienen indicadas en la Tabla II.

TABLA II

Determinación	1'5 den.		Filamento 3 den.		6 den.	
	$\bar{x}$	CV%	$\bar{x}$	CV%	$\bar{x}$	CV%
Diámetro filamento en	13'2	10'7	18'1	10'8	28	12
Súperficie específica en cm <sup>2</sup> /gr.	2.195	—	1.609	—	1.034	—
Título filamento en deniers	1'7	22'3	3'1	23	7'5	17
Resistencia a la tracción en grs/den.	4'3	9	4'10	20	3'91	11
Alargamiento a la rotura, %	56	21	59	14'5	65	12
Punto de fusión, °C.	259	—	259	—	259	—
Densidades a 15°C.	1'3795 $\pm$ 0'0004		1'3809 $\pm$ 0'0005		1'3820 $\pm$ 0'0002	
Contenido en grupos carboxílicos, milieq/kg. de fibra seca	30'5	—	32	—	34'5	—

2.1. — Isotemas de absorción y afinidades.

Fueron determinadas a 100°C. y con colorante purificado.

Los resultados obtenidos en la distribución del colorante vienen indicados en la Tabla III.

TABLA III

C. I. Amarillo Disperso 23						C. I. Anaranjado Disperso 21					
Distribución		Colorante				Distribución		Colorante			
1.7 den.		3.1 den.		7.5 den.		1.7 den.		3.1 den.		7.5 den.	
Baño gr/l.	Fibra gr/kg	Baño gr/l.	Fibra gr/kg	Baño gr/l.	Fibra gr/kg	Baño gr/l.	F. D. gr/kg	Baño gr/l.	Fibra gr/kg	Baño gr/l.	Fibra gr/kg
0'0051	11'1	0'0050	11'5	0'0034	10'4	0'0030	2'1	0'0042	2'4	0'0023	1'7
0'0058	12'6	0'0081	16'3	0'0066	19'3	0'0111	5'5	0'0085	4'4	0'0073	4'0
0'0112	22'5	0'0112	23'5	0'0110	28'5	0'0190	10'1	0'0140	6'9	0'0120	7'0
0'0121	23'0	0'0175	34'0	0'0193	49'7	0'0301	14'2	0'0253	12'1	0'0200	11'1
0'0203	39'5	0'0210	43'0	—	—	0'0410	16'4	0'0400	17'0	0'0349	17'9
Satur.	53	Satur.	52'5	Satur.	57	Satur.	19'8	Satur.	19'8	Satur.	22'2

Los valores de saturación han sido obtenidos experimentalmente.

Las afinidades se calcularon empleando la expresión

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K = 2'303 R. T. \lg K.$$

$$K = \frac{C_f}{C_s}; C_f, \text{ colorante sobre fibra; } C_s, \text{ colorante en solución}$$

$$R = 1'98 \times 10^{-3} \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol } ^\circ\text{K.}}$$

T = 403 °K. dando una expresión final para el cálculo de la afinidad de

$$-\Delta\mu^\circ = 1'837 \lg K \text{ Kcal/mol.}$$

Los valores promedios obtenidos son:

C. I. Amarillo Disperso 23

	Den. 1.5	3	→	6	→
K	(20'3 ± 1) . 10 <sup>2</sup>	(20 ± 1) . 10 <sup>2</sup>		(28 ± 2) . 10 <sup>2</sup>	
-Δμ°	6'1 ± 0'1	6'1 ± 0'1		6'3 ± 0'2	
Σ	2'3 %	2'3 %		3 %	

C. I. Anaranjado Disperso 21

	1.5	→	3	→	6	→
K	(5'2 ± 1) . 10 <sup>2</sup>		(4'9 ± 0'3) . 10 <sup>2</sup>		(5'9 ± 0'6) . 10 <sup>2</sup>	
-Δμ°	5 ± 0'4		4'95 ± 0'15		5'1 ± 0'2	
Σ	8 %		3 %		3'4 %	

$\Sigma$  es el error de la media aritmética de las afinidades.

Las gráficas de la distribución del colorante entre fibra y solución se dan en las figs. 1 y 2.

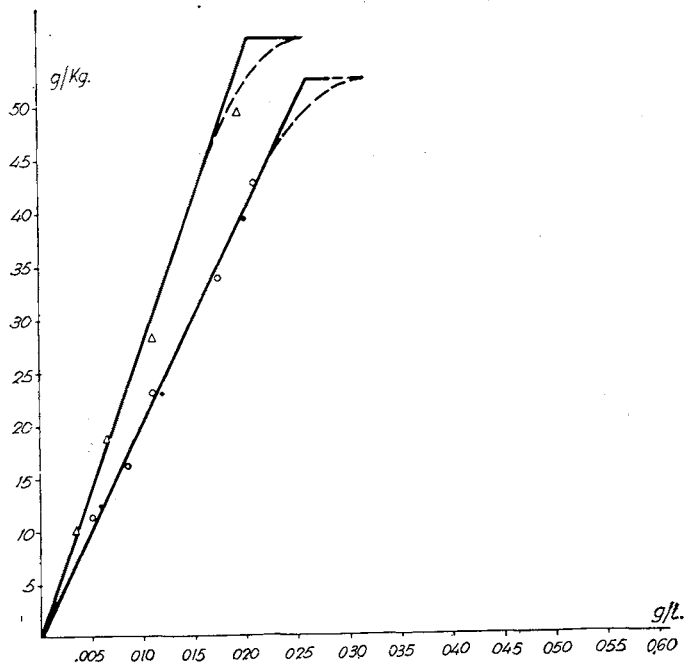


Fig. 1. - Isoterma de equilibrio a 130°C del C. I. Amarillo Disperso 23

● . . . 1.7 deniers      ○ . . . 3.1 deniers      △ . . . 7.5 deniers

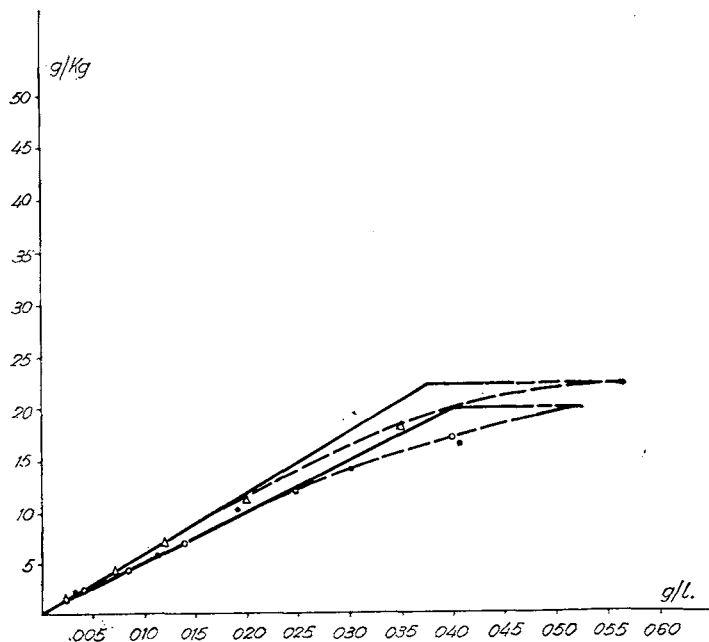


Fig. 2. - Isoterma de equilibrio a 130°C del C. I. Amarillo Disperso 21

● . . . 1.7 deniers      ○ . . . 3.1 deniers      △ . . . 7.5 deniers

### 3. — Tinturas.

Los resultados obtenidos en las tinturas efectuadas según las condiciones fijadas anteriormente, se indican en las gráficas de las figs. 3, 4, 5, 6, 7 para las tinturas efectuadas según el sistema n.º 1; los resultados según el sistema n.º 2 aparecen en las figs. 8, 9 y los correspondientes al sistema n.º 3 en las figs. 10, 11. Los resultados experimentales vienen indicados por sus respectivas referencias y las curvas de trazo continuo han sido deducidas teóricamente del valor del coeficiente de difusión determinado experimental y matemáticamente, a partir de los valores experimentales obtenidos y de la aplicación de las ecuaciones de Crank (12). Conocido el coeficiente de difusión, es fácil determinar los tiempos medios de tintura, aplicando la referida ecuación de Crank.

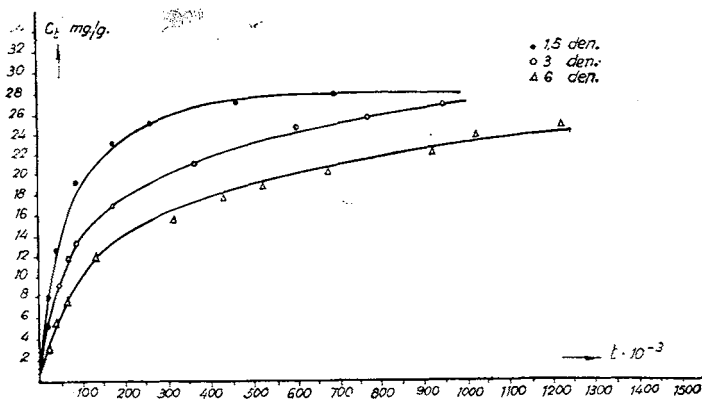


Fig. 3. — ioleta I

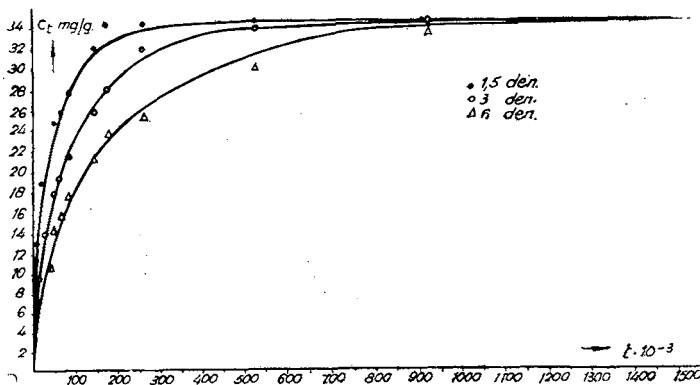


Fig. 4. - C. I. Amarillo Disperse 23



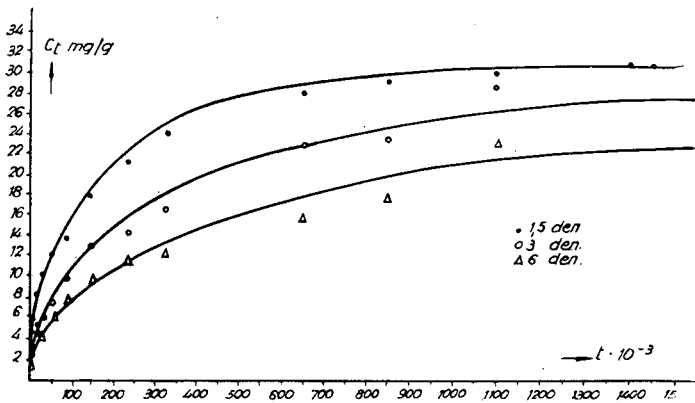


Fig 5. - Anaranjado Disperso 20

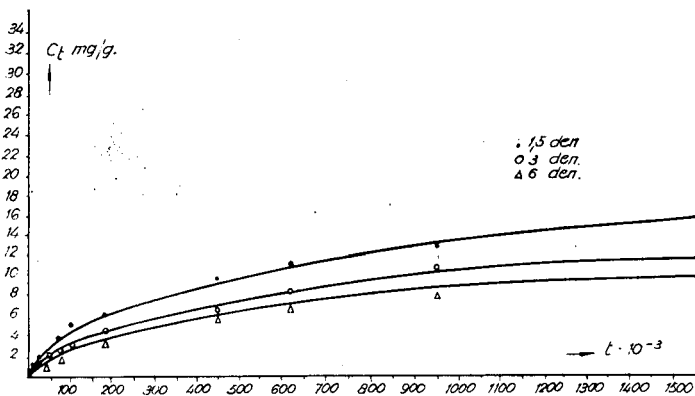


Fig. 6.-C. I. Anaranjado Disperso 21

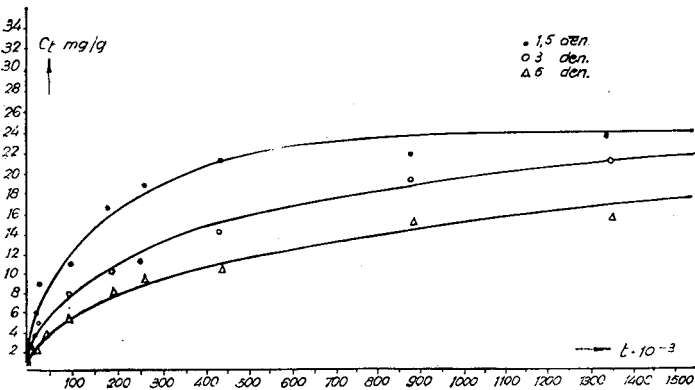


Fig. 7. - C. I. Rojo Disperso 43

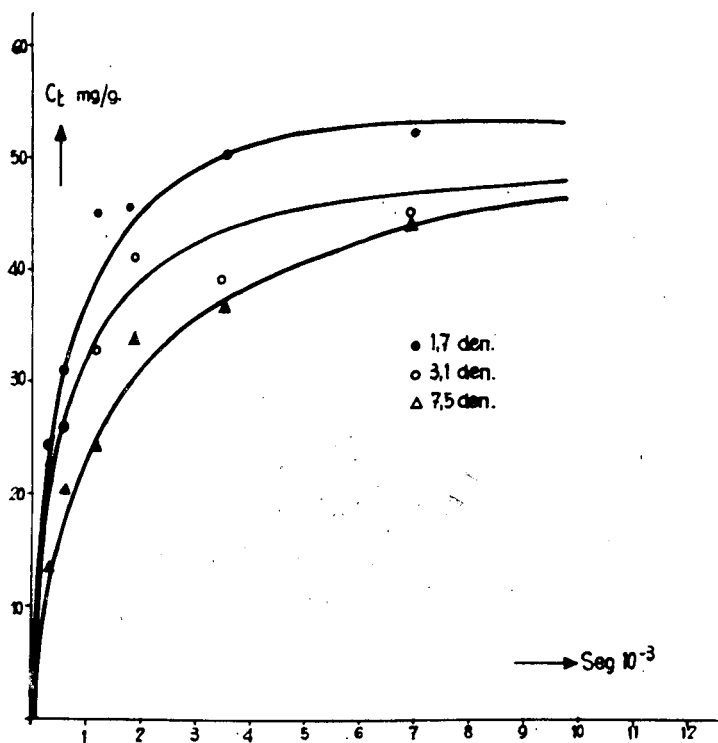


Fig. 8 - C. I. Amarillo Disperso 23, teñido a  $130^\circ\text{C}$

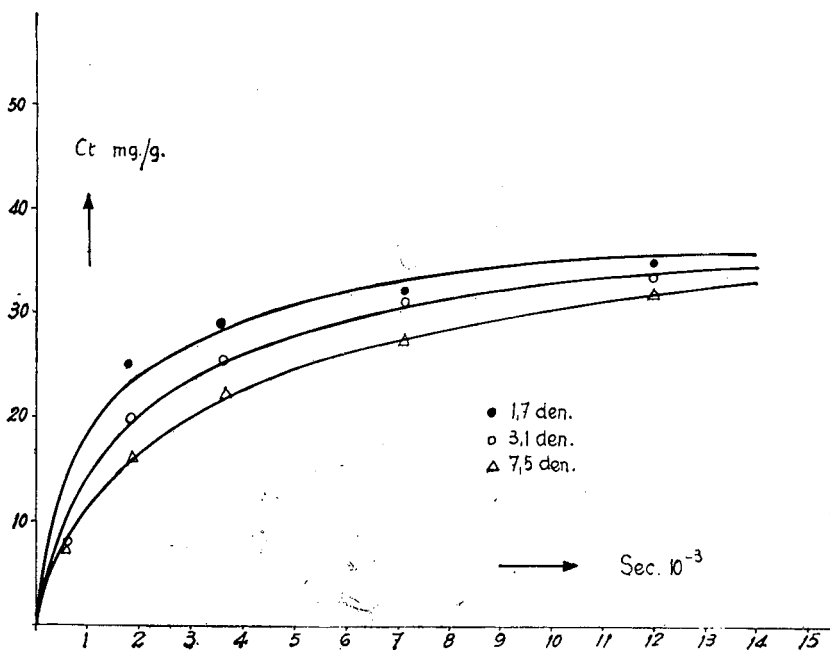


Fig. 9. - C. I. Rojo Disperso 43 teñido a  $130^\circ\text{C}$

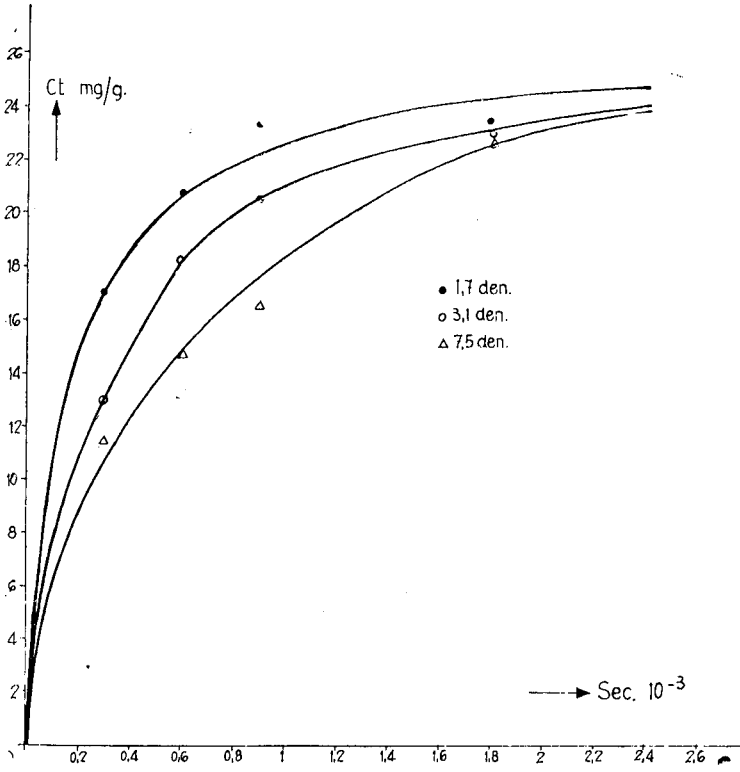


Fig. 10 - C. I. Amarillo Disperso 23 aplicado a  $100^\circ\text{C}$  con transportador

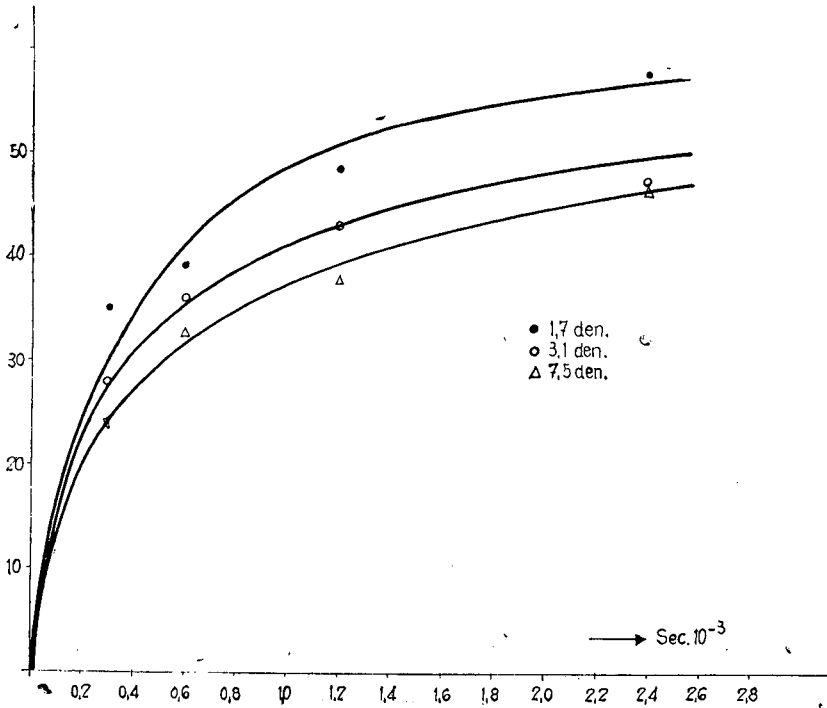


Fig. 11 - C. I. Rojo Disperso 43 aplicado a  $100^\circ\text{C}$  con transportador

## DISCUSION.

Dada la importancia que la naturaleza de la fibra puede tener sobre el comportamiento tintóreo, analizaremos primero las características que se han encontrado en las fibras empleadas, para después centrar la discusión principal en el objeto fundamental de este trabajo y en las consecuencias que se pueden deducir de los resultados obtenidos.

### FIBRAS.

Del examen de los resultados obtenidos al determinar las características de las fibras, Tabla II, se pueden apreciar ligeras diferencias, cuya importancia vamos a comentar a continuación.

*Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.* — Del examen de los resultados, parece inferirse que las fibras empleadas disminuyen su carga de rotura en grs/den. y aumentan su alargamiento a la rotura, a medida que aumenta su diámetro. Para conocer si ello puede admitirse con criterio estadístico, se procedió a efectuar la prueba de significación entre las medias, conocida como "prueba de Student"; se eligió como media comparativa común la correspondiente al título de 1'5 deniers.

Los resultados obtenidos indicaron que:

a). — En el caso de la carga de rotura, no existe diferencia estadísticamente representativa entre las fibras de 1'5 deniers y la de 3 deniers. Por el contrario la diferencia de las cargas de rotura gr/den. son altamente significativas, entre la fibra de 1'5 deniers y 6 deniers.

b). — Con relación al alargamiento, tampoco existe diferencia estadísticamente significativa entre las fibras de 1'5 deniers y 3 deniers. Entre las fibras de 1'5 deniers y 6 deniers existe alguna evidencia, pero desde un punto de vista estadístico no es conclusiva.

*Densidades.* — De los resultados obtenidos en la Tabla II, se infiere que la densidad aumenta a medida que lo hace el diámetro. No podemos en este caso hacer una prueba de significación estadística por cuanto que el número de ensayos no fue lo suficientemente elevado para poder sacar unas conclusiones válidas.

Según Miller y Willis (13), el poliéster amorfo posee una densidad de 1'34 y el cristalizado al máximo de 1'41. De acuerdo con esto, una diferencia de densidades de 0'07 significa el paso de material amorfo al máximo cristalizado, que si suponemos para este cambio el valor del 100 %, resultaría que la diferencia de cristalinidad entre la fibra de 1,7 deniers y la de 3.1 deniers sería del orden del 1'43 % y entre la primera y la de 7'5 deniers sería del orden del 3'6 % lo cual significaría que la fibra de 1'7 deniers es la más cristalizada y la de 7'5 deniers la más amorfa. Dado que esta conclusión está en contraposición con los resultados hallados para las otras características de las fibras, hemos estudiado detenidamente esta cuestión, llegando a la conclusión de que estas diferencias tan pequeñas encontradas en las densidades, no pueden significar estrictos cambios en el grado de cristalinidad, por las razones siguientes:

a). — En el trabajo de Miller y Willis (13) se obtiene una zona de dispersión de densidades para el mismo contenido de materia amorfa, superior a la dispersión de densidades encontradas para las tres fibras empleadas en este trabajo.

b). — Patterson y Sheldon (5) indican también, que la comparación de cristalinidades sobre las bases de las densidades es difícil y se necesita un conocimiento más profundo para poder sacar conclusiones válidas.

c). — Es conocido que a consecuencia del proceso de hilatura por extrusión, las fibras más delgadas presentan, a igualdad de masa, mayor proporción de superficie externa más cristalinizada, que las más gruesas.

*Grupos Carboxílicos.* — Los resultados encontrados indican un aumento de grupos carboxílicos conforme aumenta el diámetro de las fibras. Hemos de hacer constar, que las diferencias observadas entre los diferentes deniers no son mayores que los errores propios de la determinación y que por lo tanto su significación diferenciadora debe de aceptarse con algún recelo.

*Afinidades.* — Para determinar si las diferencias encontradas en las afinidades podían indicarnos una diferente absorción de colorante al estado de equilibrio, se procedió a efectuar el análisis estadístico de los resultados encontrados para las afinidades, a partir del valor de K entre los diferentes filamentos y los dos colorantes empleados. Se efectuó la prueba de significación entre las medias, según el criterio establecido anteriormente. El análisis indicó que en ninguno de los dos colorantes empleados se encontraba diferencia estadísticamente significativa, por lo cual podemos considerar que las afinidades de los filamentos son iguales, a los fines de nuestro trabajo.

*Resumen.* — Como conclusión de las características de la fibra, podemos indicar que existen pequeñas diferencias entre las fibras de 1'7-3'1 deniers y la de 7'5 deniers en algunas de las propiedades de los filamentos, que se traducen en una mayor absorción de colorante al estado de equilibrio de la fibra de 7'5 deniers, tal como puede apreciarse en las figs. 1-2. Esta diferencia de absorción al estado de equilibrio, dado por el valor de K, que no es aparente en el cálculo de las afinidades, por aparecer K bajo forma logarítmica, prueba que es mejor adoptar el criterio de determinar la diferencia de absorción a partir del valor de K, que no por la comparación entre las afinidades. Todo ello nos lleva a la conclusión de que la fibra de 7'5 deniers es algo más amorfa que las de 1'7 y 3'1 deniers, las cuales no muestran diferencia significativa entre sí.

## TINTURAS.

Para analizar debidamente la cinética del fenómeno, efectuaremos el estudio bajo el punto de vista de la relación existente entre las cantidades de colorantes fijadas por las fibras y aquellos parámetros que directamente o indirectamente definen o intervienen en la superficie específica.

*Tiempo medio de tintura.* — Del examen de las gráficas de las figs. 3 a 11, puede apreciarse que las fibras de filamento más fino, tienen una velocidad de tintura más grande que las de filamento más grueso, aún a pesar de que éste absorbe más colorante al estado de equilibrio, lo cual es indicio de una estructura menos cristalinizada, que indudablemente debe favorecer una absorción más rápida del colorante durante el período cinético. Estos resultados confirman claramente la hipótesis efectuada en la introducción y vienen a demostrar que, al igual que en otros sistemas fibra/colorante, el comportamiento de la fibra de poliéster en presencia de colorantes dispersos, es de tal naturaleza que la cinética del sistema se incrementa al aumentar la superficie específica de la fibra.

Si expresamos la velocidad de tintura en función de su tiempo medio, podemos

obtener un cuadro más preciso de las características del fenómeno. Los tiempos medios indicados en la TABLA IV han sido determinados en función de las ecuaciones que relacionan los valores  $\frac{Ct}{C_{\infty}}$  con  $D$ ,  $t^{\frac{1}{2}}$  y  $r$ , según Vickerstaff (12).

TABLA IV

$$\frac{Ct}{C} = 0'5 \quad ; \quad \frac{D \cdot t^{\frac{1}{2}}}{2} = 0'0632 \quad ; \quad t^{\frac{1}{2}} = \frac{0.0632 \times r \cdot 2}{D}$$

	Título filamento deniers	$r^2$ $\text{cm}^2 \times 10^8$	$D \times 10^{-3}$	$t^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-3}$	E
Sistema Tintóreo N.º 1.					
Violeta I	1'7	43'6	5'3	52	16 %
	3'1	81	4'1	124	12 %
	7'5	196	4'9	250	7 %
C. I. Amarillo Disperso 23	1'7	43,6	11'7	23	12 %
	3'1	81	10'5	49	10 %
	7'5	196	14'1	88	6 %
C. I. Anaranjado Disperso 20	1'7	43'6	2'9	95	12 %
	3'1	81	2'5	255	12 %
	7'5	196	2'5	495	8 %
C. I. Anaranjado Disperso 21	1'7	43'6	0'44	625	12 %
	3'1	81	0'41	1250	11 %
	7'5	196	0'63	1960	8 %
C. I. Rojo Disperso 43	1'7	43,6	2'90	95	18 %
	3'1	81	1'96	260	10 %
	7'5	196	2'3	540	9 %
Sistema Tintóreo N.º 2.					
Amarillo Disperso 23	1'7	43'6	595	0'47	
	3'1	81	642	0'80	
	7'5	196	719	3,20	
C. I. Rojo Disperso 43	1'7	43'6	213	1'30	
	3'1	81	271	1'90	
	7'5	196	452	2'74	
Sistema Tintóreo N.º 3.					
C. I. Amarillo Disperso 23	1'7	43'6	1550	0'18	
	3'1	81	1440	0'35	
	7'5	196	3060	0'40	
C. I. Rojo Disperso 43	1'7	43'6	977	0'28	
	3'1	81	1072	0'48	
	7'5	196	2430	0'51	

Los valores encontrados en la Tabla IV demuestran dos aspectos importantes del fenómeno cinético:

a) Los tiempos medios de tintura aumentan al aumentar el título del filamento, siendo la magnitud del aumento mayor para los colorantes lentos que para los colorantes rápidos.

b) En el sistema tintóreo N.º 1 y para un mismo colorante actuando sobre diferentes filamentos, se aprecia que mientras los valores del coeficiente de difusión son bastante próximos, no sucede lo mismo con los de los  $t_{1/2}$ , lo cual hace suponer que la velocidad de fijación, para un mismo colorante, viene más afectada por la superficie específica que por la difusión del colorante en la fibra. Sin embargo, en los sistemas tintóreos N.º 2 y 3 no se da esta circunstancia, apreciándose, sobre todo en el último, que la variación de los coeficientes de difusión, entre los tres filamentos, es superior a la de la velocidad de tintura, sobre todo en el caso del filamento de 75 deniers, el cual por ser más amorfo se vé más afectado por la acción de los transportadores y la alta temperatura que los otros dos. De ello parece inferirse que cuando la estructura de las fibras de poliéster son más amorfas, la acción de los transportadores y la alta temperatura es más eficaz que sobre fibras de estructura más cristalina; como es natural, esta opinión debería ser comprobada experimentalmente con más detalle que como se ha hecho en este trabajo.

c) Si se comparan los valores hallados para  $D$  y  $t_{1/2}$  en los tres sistemas tintóreos empleados, puede verse de una forma cuantitativa, el gran aumento que experimenta el coeficiente de difusión y la velocidad de tintura por la acción de la temperatura de 130° C. y el empleo del transportador a 100° C. con relación a la tintura efectuada sólo a 100° C. (sistema N.º 1).

#### *Relaciones entre el tiempo medio y la superficie específica.*

Tal como hemos indicado, existe una relación entre los tiempos medios de tintura y los radios de la fibra, lo cual es equivalente a tenerla con aquellas magnitudes en donde intervenga el radio, tales como título en deniers y superficie específica. Si consideramos homogéneas las fibras, de tal forma que sus coeficientes de difusión sean teóricamente iguales, las expresiones para distintos radios en las ecuaciones de la difusión sobre cilindros, para un mismo colorante, serán del tipo

$$X = \frac{D t_{1/2}}{r^2} = \frac{D t'_{1/2}}{r'^2} = \frac{D t''_{1/2}}{r''^2} \quad \text{que por ser fibras homogé-}$$

neas con el mismo coeficiente de difusión, se puede expresar

$$\frac{X}{D} = \frac{t_{1/2}}{r^2} = \frac{t'_{1/2}}{r'^2} = \frac{t''_{1/2}}{r''^2} \quad \text{o sea, en general}$$

$$t_{1/2} = \frac{X r^2}{D}$$

La relación entre la superficie específica y el radio de la fibra viene dada por

la expresión  $r = \frac{2}{d \cdot S}$ , siendo  $d$  el peso específico de la fibra, y  $S$  la superficie

específica.

De ello se deduce que  $t_{1/2} = \frac{K_s}{D S^2}$ , siendo  $K_s$  una constante de dimen-

siones  $\frac{L^6}{M^2}$  y de valor numérico  $\frac{4 \cdot X}{d^2}$ . Dado que  $X = 0,0632$  para el  $t_{1/2}$ ,

la relación anterior se simplifica a  $\frac{0,253}{d^2}$  y el peso específico de la fibra de poliéster

es 1,38 y, por lo tanto, la expresión anterior queda convertida en  $t_{1/2} = \frac{0,133}{D S^2}$ .

Siendo el coeficiente de difusión constante para cada colorante, se puede poner la

anterior expresión como  $t_{1/2} = \frac{K}{S^2}$ , de forma que si en un sistema de coorde-

nadas situamos  $t_{1/2}$  en ordenadas y  $1/S^2$  en abcisas, la pendiente de la recta que pasa por el origen es aproximadamente el valor recíproco del coeficiente de difusión multiplicado por 0,133, el cual puede ser determinado de esta manera. La figura 12 muestra las rectas obtenidas por el cálculo teórico y los resultados experimentales, en el sistema tintóreo N.º 1.

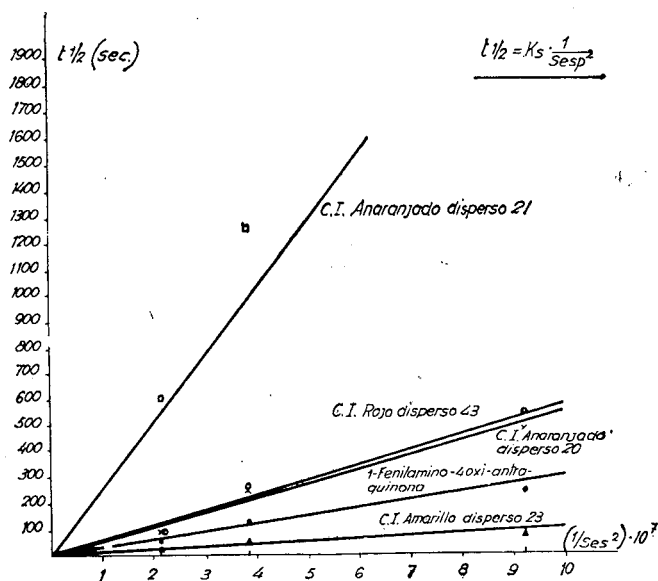


Fig. 12. - Relación entre el tiempo medio de tintura y la superficie específica

Relaciones similares pueden obtenerse entre  $t_{1/2}$  y el título en deniers o el radio de la fibra de poliéster.



## CONCLUSIONES.

Las que se deducen del presente estudio son las siguientes:

1.<sup>a</sup> — Los filamentos de 1,5 y 3 deniers pueden considerarse de análoga estructura fisico-química; el filamento de 6 deniers es algo más amorfo. Los dos primeros se comportan idénticamente al estado de equilibrio tintóreo; el último absorbe algo más de colorante.

2.<sup>a</sup> — La superficie específica del filamento de poliéster influye en la cinética de la tintura, de forma que los filamentos con mayor superficie específica, o sea los de título en deniers más bajo, originan en los tres sistemas tintóreos estudiados una velocidad de tintura superior a la producida con los filamentos de menor superficie específica, título en deniers superior.

3.<sup>a</sup> — El aumento de los tiempos de media tintura es más acusado en los colorantes lentos que en los rápidos.

4.<sup>a</sup> — La velocidad de fijación del colorante por la fibra viene influenciada por su coeficiente de difusión y por la superficie específica.

5.<sup>a</sup> — El tiempo medio de tintura, el coeficiente de difusión y la superficie espe-

cífica vienen relacionados por la expresión  $t \frac{1}{2} = \frac{0,133}{D S^2}$  en el caso del sistema

tintóreo a 100° C. sin transportador, pudiéndose determinar fácilmente el valor del coeficiente de difusión.

## AGRADECIMIENTOS.

Los autores expresan su agradecimiento a las casas Rodiaceta (Lyon), Sandoz A. G. (Basilea), Sandoz S. A. E. (Barcelona) y La Seda de Barcelona (Barcelona) por su cooperación en este trabajo. Así mismo agradecen al Instituto de Investigación de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa, las facilidades y subvenciones para el desarrollo de este estudio.

Instituto de Investigación Textil y Coopera-  
ción Industrial.  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
Industriales.  
Tarrasa  
España.

## BIBLIOGRAFIA

1. — Boulton, J. y Morton. — J. S. D. C. 56, 145 (1940).
2. — Fothergill. — J. S. D. C. 60, 93 (1944).
3. — Zaky, Y. — Comunicación privada. — 22.1.45
4. — Speakman y Smith. — J. S. D. C. 52, 121 (1936).
5. — Patterson, D. y Sheldon, R. P. — Trans. Faraday Soc. 55, 1254 (1959).

6. — Kramer. — Manuel de cromatografía sobre papel.
7. — Elliot y Telesz. — J. S. D. C. 73, 8 (1957).
8. — Linderstrom-Lang. — Nature 139, 713 (1937).
9. — Tung y Taylor. — J. Polymer Scien. 21, 144 (1956).
10. — Herbert, A. Pohl. — Analytical Chemistry 26, 1614 (1954).
11. — Puente, P. — Boletín del Laboratorio Investigación Textil E. T. S. I. I. (Sección Textil).
12. — Vickerstaff, T. — The Physical Chemistry of Dyeing, 2.<sup>a</sup> Edt. p. 133.
13. — Miller, R. G. J. y H. A. Willis. — J. Polymer Sci. 19, 401 (1956).