

Migración de los colorantes dispersos en triacetato

por los Dres. Ings. **J. Cegarra, F. Puente y F. Tolosa**

Laboratorio de Tintorería - Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales - Tarrasa

1. INTRODUCCION

El estudio del estado de equilibrio y cinético de los colorantes dispersos sobre fibras de acetato de celulosa, ha sido objeto de varias publicaciones, entre las que cabe destacar como más importantes y relacionadas con el tema de este trabajo, las de Bird y Tabbron (1), Salvin (2), Giles (3) y Bird y Rhyner (4). Bird y Tabbron obtuvieron unas mismas velocidades de tintura para fibras con un contenido en ácido acético comprendido entre el 52 y 58 %, disminuyendo aquélla al llegar el valor acetilo al 60 %. Así mismo encontraron que la saturación de la fibra es mayor cuanto más soluble es el colorante y que las diferencias de saturación entre acetato y triacetato de celulosa se hacen más acusadas cuanto más hidrofóbico es el colorante. Salvin estudió la cinética de tintura del triacetato de celulosa comparativamente con la del poliéster, explicando las relaciones entre constitución de colorante y su adaptabilidad para la tintura de dichas fibras; relaciona la velocidad de difusión con la capacidad de fijación, indicando también la contribución de las fuerzas de Van der Waals a la afinidad del colorante por la fibra. Charles H. Giles efectuó un estudio basado en trabajos de otros investigadores, en donde resumió las tendencias existentes para explicar el fenómeno de absorción de los colorantes dispersos sobre fibras hidrofóbicas, indicando los puntos de coincidencia de las diferentes teorías. Otros trabajos han estado relacionados con los problemas prácticos de la tintura y acabado del triacetato (5).

Entre toda la literatura técnica publicada sobre la tintura del triacetato, que nos ha sido posible examinar, no hemos encontrado ningún estudio referente a la migración de los colorantes dispersos en la tintura del triacetato de celulosa y por ello hemos creído que podría ser interesante, al menos desde un punto de vista teórico, el conocer dicho fenómeno y los factores que pueden tener influencia sobre él, ya que con ello se complementan los estudios efectuados por otros investigadores en el campo de la físico-química de este sistema tintórico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Se empleó fibra de triacetato de celulosa en floca, que se lavó con éter de petróleo (40-60°C) en Soxhlet durante 20 horas, se secó a 60°C y se enjuagó con agua destilada, secándose nuevamente. A continuación se acondicionó durante 24 horas a 20°C y 65 % HR, determinándose las características siguientes:

TABLA I

	Valores medios	Coef. variac./C. V. %
Diámetro medio, μ	16,75	17,1
Resistencia a la tracción gr/den.	4,2	24
Alargamiento a la rotura %	7,3	48
Punto de fusión °C	299	2,6
Valor acetilo %	61	—

Saponificación parcial de la fibra (Acabado S)

A fin de estudiar la influencia del valor acetilo sobre la migración, se procedió a una saponificación parcial de dos muestras de fibra, que se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

R/b	1/40
NaOH	4 gr/l.
Temperatura	90°C
Tiempo	60 y 150 minutos

En la fibra así tratada, se determinó el valor acetilo de la manera siguiente (6):

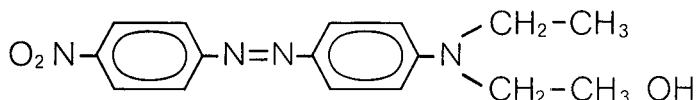
0,4 gr. de triacetato se secaron durante tres horas a 105°C y se hidrolizaron durante una noche con 10 cm³ de NaOH Normal, en alcohol-agua 1:1. A continuación se añaden 10 cm³ de SO₄H₂ Normal y finalmente el ácido acético liberado se valora con NaOH 0,1 N. Si la normalidad del SO₄H₂ fuese superior a la normalidad de NaOH alcohólica es necesario realizar un ensayo en blanco.

Con estos tratamientos se obtuvieron los siguientes valores de acetilo: 59,4 % a 60 min. y 55,7 % a 150 min.

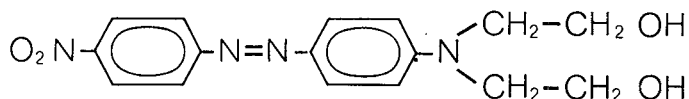
2.2. Colorantes

Se eligieron tres colorantes dispersos de fórmula conocida de la serie azoica, similares en constitución pero con sustituyentes distintos que modificaban su solubilidad en agua. Después de algunos ensayos previos de migración se escogieron los siguientes:

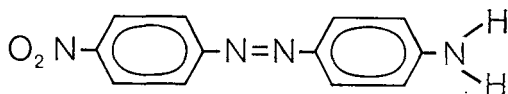
C. I. Rojo Disperso 1



C. I. Rojo Disperso 19



C. I. Anaranjado Disperso 3



Purificación

Los colorantes comerciales se purificaron por extracción en soxhlet con clorobenceno, y recristalización en el mismo disolvente. La pureza de los colorantes se controló: por espectrografía en el visible con el colorante disuelto en clorobenceno empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 202; por cromatografía de capa fina en lecho de silicagel Merk y acetato de etilo como eluyente; y puntos de fusión (Kofler). Los resultados aparecen en la tabla 2.

TABLA II

Propiedades físicas de los colorantes

Colorante	máximo absorción, nm.	% R.f.	Puntos de fusión °C
C. I. Rojo Disperso 1	512	0,77	166
C. I. Rojo Disperso 19	505	0,37	212
C. I. Anaranjado Disperso 3	450	0,93	216

Con objeto de medir la concentración de colorante en la fibra y en el baño de tintura se realizaron dos gráficas de calibración, en cloroformo con fibra disuelta, y acetona agua 4:1, respectivamente. Para ello se empleó un fotocolorímetro Spekker de la casa Hilger.

Solubilidad de los colorantes en agua y calores de disolución

La solubilidad de los colorantes en agua se determinó de acuerdo con la técnica de Patterson y Sheldon (7), que consiste en disolver un exceso de colorante en agua y mantenerlo a temperatura constante hasta equilibrio, filtrando con vidrio poroso a la misma temperatura. Sobre los filtrados se añadió la acetona correspondiente y se determinó su concentración colorimétricamente. Los resultados aparecen en la tabla 3. Los calores de solubilidad se calcularon por medio de la siguiente ecuación:

$$\log. S = -\frac{\Delta H_w^\circ}{2,303 \cdot R} \frac{1}{T} + Kte.$$

S, solubilidad del colorante a la temperatura absoluta T; R, constante de los gases perfectos; ΔH_w° Calor de disolución y Kte, una constante.

Colocando en ordenadas, Fig. 1, los $\log S$ y en abscisas $\frac{1}{T}$ la pendiente de las

rectas son igual a $-\frac{\Delta H_w^\circ}{2,303 \cdot R}$, de donde se despejan los calores de disolución que también aparecen en la tabla 3.

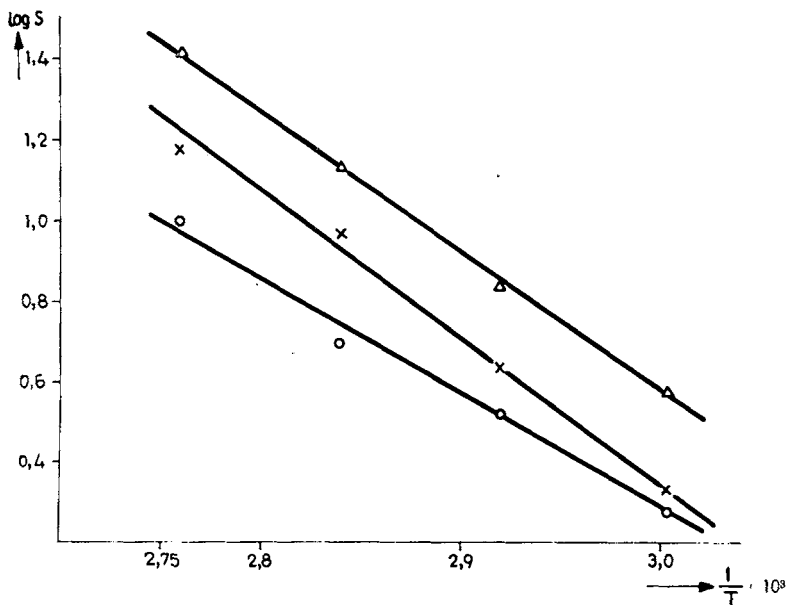


Fig. 1. — Calor de solubilidad de los colorantes.

- . — Rojo Disperso 1
- △. — Rojo Disperso 19
- X. — Anaranjado Disperso 3

TABLA 3

Solubilidad en agua y calores de disolución

Colorante	Solubilidad mg/l, a las temperaturas				— ΔH_w° Kcal/mol.
	60°C	70°C	80°C	90°C	
C. I. Rojo Disperso 1	1,98	3,3	5	10	12,78
C. I. Rojo Disperso 19	3,79	7,65	13,66	26	22,7
C. I. Anaranjado Disperso 3	2,14	4,32	9,32	15	18,48

2.3. Ensayos de migración

2.3.1. Estado de equilibrio

Isotermas de equilibrio, Afinidades, y Calores de tinturas

Se determinaron las isotermas de equilibrio, tiñendo hasta equilibrio unas porciones de fibra a distintas concentraciones decrecientes de colorante, empleando una relación de baño 1/30. Las tinturas se empezaron a 50°C y se subió lentamente la temperatura hasta los 100°C, manteniéndose a ebullición durante cuatro horas; finalmente se mantuvieron 12 horas a 90°C con objeto de obtener un equilibrio perfecto, que se comprobó observando la distribución uniforme del colorante en la sección transversal de la fibra en el microscopio.

Los equilibrios definitivos se llevaron a cabo por desorción a diferentes temperaturas, tratando la fibra teñida con agua destilada hasta equilibrio; después se procedió a la determinación del colorante en la fibra y baño. Las isotermas siguen bien la ley de Henry, Fig. 2, habiéndose calculado a partir de ellas las

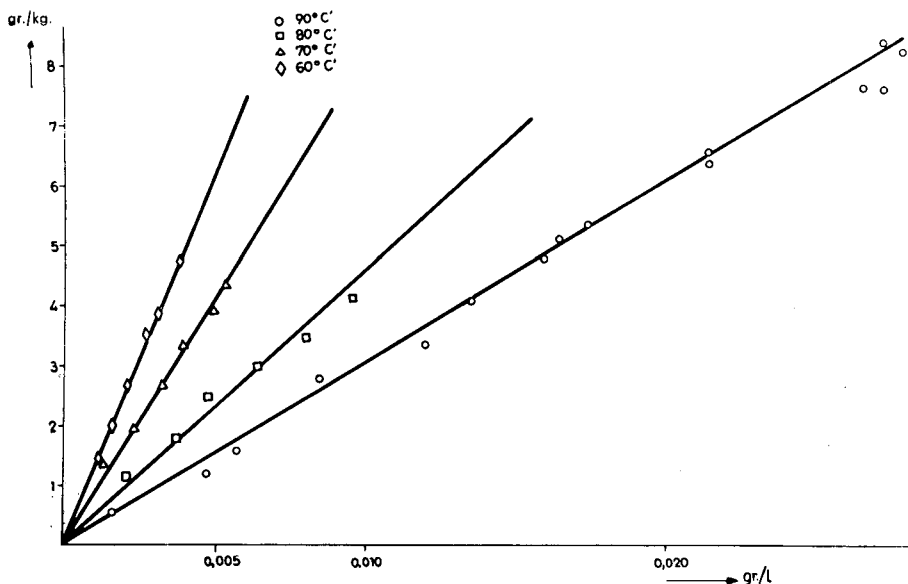


Fig. 2. — Isotermas de desorción del Rojo Disperso 19 a varias temperaturas.

○. — 90°C △. — 70°C
 □. — 80°C ◇. — 60°C

constantes de reparto, y sucesivamente afinidades y calores de tintura por medio de las ecuaciones siguientes:

$$K = \frac{C_t}{C_b}; \quad -\Delta\mu^\circ = RT \ln K; \quad \Delta H^\circ = \frac{\Delta\mu_1^\circ/T_1 - \Delta\mu_2^\circ/T_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

K es la constante de reparto, C_t y C_b concentración del colorante en fibra y baño respectivamente, T temperatura absoluta, R constante de los gases, $\Delta\mu^\circ$ afinidad y ΔH° calor de tintura. Los resultados aparecen en la tabla 4.

TABLA IV

Constantes de reparto, afinidades y calores de tintura

<i>Colorante</i>	$^{\circ}\text{C}$	<i>K</i>	$\Delta\mu^{\circ}$ <i>Kcal/mol</i>	ΔH° <i>Kcal/mol</i>
C.I. Rojo Disperso 1	90	1344	— 5,2	— 15,69
	80	2035	— 5,3	
	70	3450	— 5,5	
C.I. Rojo Disperso 19	90	304	— 4,1	— 11,4
	80	454	— 4,3	
	70	817	— 4,6	
	60	1240	— 4,7	
Anaranjado Disperso 3	90	760	— 4,7	— 11,7
	80	1200	— 5,0	
	70	2360	— 5,3	

2.3.2. *Migraciones*

Los ensayos de migración, a fin de conocer la influencia de la temperatura, relación de baño, transportador, y contenido de acetilo en la migración de los colorantes dispersos en la fibra de triacetato, se programaron de acuerdo con la tabla 5.

TABLA V

<i>Colorantes</i>	<i>Temp.</i>	<i>R/b</i>	<i>Transportador</i>	<i>Valor Acetilo</i>
Los tres colorantes	90°C	1/70	—	—
» »	100°C	»	—	—
» »	110°C	»	—	—
» »	120°C	»	—	—
Los tres colorantes	110°C	1/40	—	—
» »	»	1/70	—	—
» »	»	1/100	—	—
Los tres colorantes	100°C	1/70	4 gr/l.	
Rojo Disperso 1	110°C	1/70	—	54,7 %
» »	»	»	—	59,4 %
» »	»	»	—	61,0 %

Los ensayos se realizaron en un aparato de tintura TINCONTROL de la casa Reginal al que se adaptó un tubo portamaterias PRES-300 especial, cuyo esquema aparece en la Fig. 3. El tubo portamaterias es como el original de la casa,

pero con las siguientes modificaciones: introducción de un separador de materias en la cestilla portamaterias y alargamiento de la caña por la que se desliza el núcleo magnético arrastrando consigo la cestilla. La parte superior de la caña se ha provisto de un resalte para mantener el imán exterior, facilitando la separa-

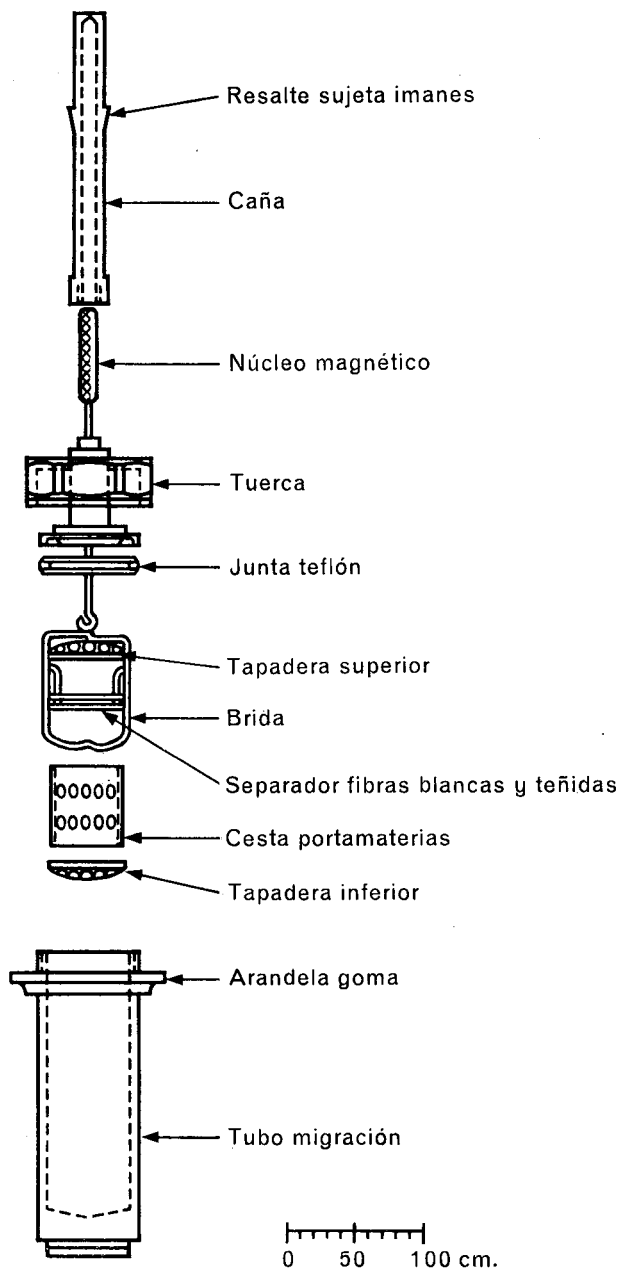


Fig. 3. — Tubo especial para migraciones.

ción de la cestilla del baño de tintura. De este modo, con el imán en la parte superior, puede calentarse el baño a la temperatura deseada fuera del contacto de la materia, e introducir ésta en el momento que comience la migración. Una vez transcurrido el tiempo convenido se levanta nuevamente el imán separando así la materia del baño de tintura. Como puede observarse con este dispositivo se eliminan los errores en cuanto al tiempo y temperaturas del ensayo, cuando éstas son superiores a 100°C.

En todas las migraciones se han estudiado las cinéticas correspondientes, valorando en cada punto la cantidad de colorante residual sobre la fibra teñida, colorante migrado hacia la fibra blanca y colorante en el baño de migración. Las tinturas iniciales se realizaron por el procedimiento descrito en isotermas de equilibrio.

3. RESULTADOS

Con los resultados obtenidos en los ensayos de migración, según la tabla 5, se construyeron gráficas como la de la Fig. 4.

- △. — Colorante en fibra teñida
- . — Colorante en fibra blanca
- . — Colorante en baño

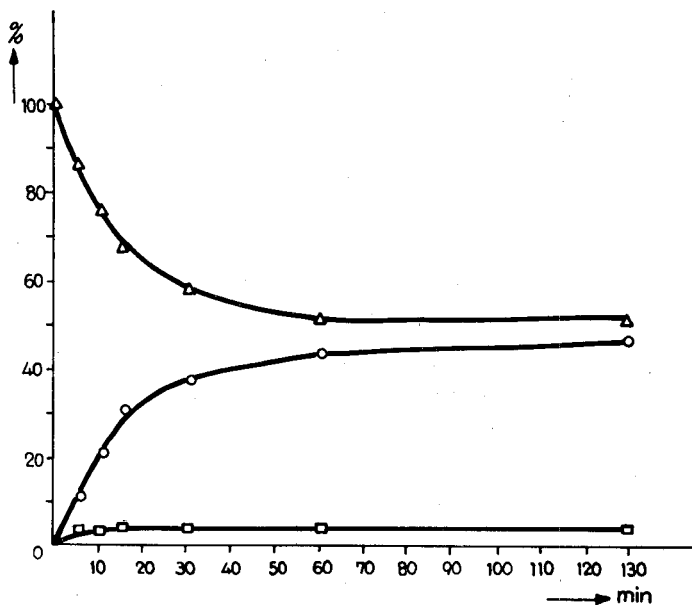


Fig. 4. — Migración del Anaranjado Disperso 3 a 90°C y R/b 1/70, en agua.

- △. — Colorante en fibra teñida
- . — Colorante en fibra blanca
- . — Colorante en baño

Se calcularon los tiempos medios de migración, las constantes de velocidad $K = \frac{C_t}{t^{1/2}}$ y los coeficientes aparentes de difusión $D = \frac{0,0632 \cdot r}{t^{1/2}}$, expresión esta

última deducida de la ecuación de Hill (8). Los resultados aparecen en las tablas 6 a 9.

TABLA VI
Migraciones en agua destilada en función de la temperatura

°C	Constantes Calculadas	Rojo Disp. 1	Rojo Disp. 1 ^o	Anaranjado Disperso 3
90°C	t _½ Des.	100 min	127 min.	10 min.
	t _½ Abs.	126 »	220 »	12 »
	K Des.	-2,45	-2,45	-7,62
	K Abs.	1,20	1,20	6,50
	D Des.	73,6 · 10 ⁻¹²	5,8 · 10 ⁻¹²	7,36 · 10 ⁻¹²
100°C	t _½ Des.	46 min.	71 min.	5 min.
	t _½ Abs.	61 »	86 »	6,5 »
	K Des.	-3,50	-3,40	-11,9
	K Abs.	2,82	2,00	9,25
	D Des.	16 · 10 ⁻¹²	10,4 · 10 ⁻¹²	147 · 10 ⁻¹²
110°C	t _½ Des.	18 min.	23 min.	3 min.
	t _½ Abs.	22,5 »	34 »	4 »
	K Des.	-6,26	-6,72	-16,4
	K Abs.	4,87	2,50	11,7
	D Des.	41 · 10 ⁻¹²	32 · 10 ⁻¹²	246 · 10 ⁻¹²
120°C	t _½ Des.	5 min.	10 min.	2 min.
	t _½ Abs.	7,5 »	16,5 »	2,5 »
	K Des.	-14,25	-12,25	-19,25
	K Abs.	8,05	3,5	13,82
	D Des.	147 · 10 ⁻¹²	73,6 · 10 ⁻¹²	368 · 10 ⁻¹²

TABLA VII
Migraciones en agua destilada en función de la relación de baño

R/b	Constantes Calculadas	Rojo Disp. 1	Rojo Disp. 1 ^o	Anaranjado Disperso 3
1/40	t _½ Des.	17 min.	25 min.	7,5 min.
	t _½ Abs.	25 »	33 »	7,5 »
	K Des.	-6,06	-5,69	-11,41
	K Abs.	4,5	3,3	9,3
1/70	t _½ Des.	18 min.	23 min.	6 min.
	t _½ Abs.	22,5 »	34 »	8 »
	K Des.	-6,26	-6,72	-16,40
	K Abs.	4,8	2,5	11,7
1/100	t _½ Des.	16 min.	23 min.	5 min.
	t _½ Abs.	24 »	37 »	5,5 »
	K Des.	-6,56	-7,47	-19,25
	K Abs.	3,6	1,8	9,14

TABLA VIII

Migraciones en agua destilada y transportador a 100°C

<i>Transport. Carolid</i>	<i>Constantes Calculadas</i>	<i>Rojo Disperso 1</i>	<i>Rojo Disperso 19</i>	<i>Anaranjado Disperso 3</i>
Sin	$t_{1/2}$ Des.	46 min.	71 min.	5 min.
	$t_{1/2}$ Abs.	61 »	68 »	6,5 »
4 gr/l.	$t_{1/2}$ Des.	9 min.	16 min.	2,5 min.
	$t_{1/2}$ Abs.	25 »	28 »	6 »

TABLA IX

Migraciones en agua destilada del Rojo Disperso 1, en función del valor acetilo

<i>Valor</i>	$t_{1/2}$ (min.) <i>Des.</i>	$t_{1/2}$ (min.) <i>Abs.</i>	$K = \frac{Ct}{t_{1/2}}$ <i>Des.</i>	$K = \frac{Ct}{t_{1/2}}$ <i>Abs.</i>
54,7 %	12	14	— 7,87	5,9
59,4 %	15	16	— 7,09	5,2
61 %	18	22,5	— 6,26	4,87

Des. — Desorción; Abs. — Absorción

4. DISCUSION

El fenómeno de la migración de colorantes en substratos textiles, encierra más complejidad que una cinética de tintura, por cuanto que se trata de un sistema formado por tres fases: fibra teñida, fibra sin teñir y baño de migración. Ello obliga a estudiar conjuntamente los fenómenos de desorción, absorción y solubilización del colorante en el medio tintóreo a fin de tener una idea más clara de la marcha del fenómeno y de la influencia de las diferentes variables.

4.1. Solubilidad en agua de los colorantes

Tal como puede apreciarse por los valores hallados en la tabla 3, la presencia de dos grupos hidróxilo en el Rojo Disperso 19, influye notablemente en la mayor solubilidad de este colorante, en relación a los otros dos estudiados; la mayor solubilidad del Anaranjado Disperso 3 en relación al Rojo Disperso 1, la interpretamos por el desplazamiento del balance hidrofílico-hidrofóbico hacia este último a consecuencia de la presencia del radical —C₂H₅. En todos los casos, un aumento

de la temperatura ocasiona un aumento de la solubilidad, tanto mayor cuanto más hidrofílico es el colorante.

Si se comparan los valores de la tabla 3 y las afinidades de la tabla 4, se puede observar que la afinidad del colorante por la fibra es inferior a medida que aumenta la solubilidad de éste por el agua, lo cual era de esperar. Si se comparan los valores de solubilidad obtenidos con las constantes de velocidad de absorción o desorción, tabla 6, es fácil apreciar que no existe ninguna relación, ya que los colorantes con mínima y máxima solubilidad presentan valores muy similares en las constantes de velocidad.

Otro aspecto estudiado fue el determinar si durante la migración, el colorante se acumula en el baño de tinte en estado soluble o dispersado. Los resultados de las experiencias efectuadas en baño circulante a diferentes temperaturas y con los tres colorantes, indican que el colorante se va desabsorbiendo de la fibra gradualmente y alcanzando un estado de equilibrio, en el cual la concentración de colorante en la solución tintórea es inferior a la que por su solubilidad le corresponde, a dicha temperatura, o sea que el colorante se encuentra siempre en forma soluble. La fig. 5 ilustra uno de estos comportamientos.

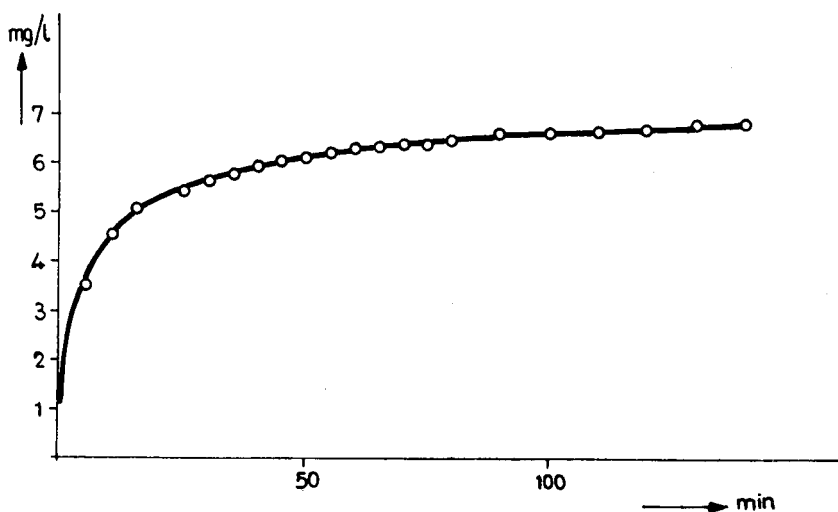


Fig. 5. — Variación de la concentración del Rojo Disperso 19 durante la migración en agua a 80°C.

4.2. Influencia de la temperatura

Los valores hallados en la tabla 6, muestran la significativa acción de la temperatura en la activación de la migración, destacándose claramente las mejores propiedades migratorias del Anaranjado Disperso 3. Asimismo, puede apreciarse que en todos los casos, las constantes de absorción son inferiores a las de desorción en los procesos de migración, a consecuencia del colorante que permanece en el baño de tinte.

La influencia de la temperatura se ha analizado también, aplicando la teoría de las velocidades absolutas al proceso de la migración, según unas consideraciones teóricas de L. Peters (9), el cual preconiza establecer un cuadro de la migración con los valores de las funciones termodinámicas del estado activado. Las ecuaciones utilizadas son las de Arrhenius y Eiring adaptadas a la difusión,

$$D = D_0 e^{-E/RT}; \quad D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT}$$

de donde D = Coeficiente de difusión aparente
 D_0 = Coeficiente de difusión absoluto
 E = Energía de activación
 e = Base de los logaritmos neperianos
 λ = Distancia entre dos posiciones consecutivas del colorante = 10λ
 k = Constante de Boltzmann
 h = Constante de Planck
 ΔG^* = Energía libre de activación

que junto con la ecuación de la energía libre de Gibbs, $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ y las igualdades $\Delta H^* = E - RT$, $\Delta G^*_{out} - \Delta G^*_{in} = \Delta G$ forman el cuadro completo para calcular los parámetros que figuran en la tabla 10. El subíndice «out» se refiere a la desorción, el «in» a la absorción y la ausencia de signo al estado de equilibrio.

TABLA 10
Funciones termodinámicas a 100°C

<i>Función</i>	<i>Rojo Disp. 1</i>	<i>Rojo Disp. 19</i>	<i>Amarillo Disp. 3</i>
$-\Delta G$ (Kcal/mol)	4,95	4,46	3,87
$-\Delta H$ (Kcal/mol)	11,76	11,40	15,7
D_{out} (cm ² /seg.)	$16 \cdot 10^{-12}$	$10,4 \cdot 10^{-12}$	$127 \cdot 10^{-12}$
E (Kcal/mol)	30	26,8	18,7
D_0 (cm ² /seg ⁻¹)	$6,3 \cdot 10^6$	$7,77 \cdot 10^5$	0,83
ΔS^* (Cal/mol°K)	32,4	23	-1,7
ΔG^*_{out} (Kcal/mol)	17,24	17,48	15,73
ΔG^*_{in} (Kcal/mol)	12,29	13,02	11,83
ΔH^*_{out} (Kcal/mol)	29,26	26,06	17,96
ΔH^*_{in} (Kcal/mol)	17,50	14,66	2,26

En la tabla 10 puede observarse que las energías libres de activación ΔG^* , para una misma temperatura (100°), tanto para la desorción como para la absorción, presentan valores muy próximos y no permiten comparaciones significativas entre los colorantes ensayados, aunque quede bien patente que el Anaranjado Disperso 3, que migra mejor que los otros dos colorantes, presenta menor energía libre de activación. Más significativas que las energías libres son las entalpías de activación, ΔH^* , o bien las energías de activación propiamente dichas, las cuales ponen de manifiesto, que cuando éstas son elevadas, existe una clara influencia de la temperatura en la migración; así los colorantes Rojo Disperso 1, y Rojo Disperso 19, a temperaturas bajas presentarán deficiente migración (E , 30 y 26 Kcal/mol respect.), incrementándose ésta al elevar la temperatura, mientras que el Anaranjado Disperso 3, a pesar de tener buena migración, se verá poco afectado por los cambios de temperatura ($E = 18,7$ Kcal/mol); estas consideraciones están de acuerdo con la influencia de la temperatura en la migración, indicada en la tabla 6.

Las entropías de activación aportan pocos conocimientos a la migración, pues al permanecer las energías libres prácticamente constantes, existe cierta compensación con las entalpías de activación.

Todas estas consideraciones han sido objeto de un estudio sistemático con varias fibras y colorantes de diferente igualación (10), habiéndose encontrado que las ideas expuestas se presentan de forma general en cualquier tipo de tintura.

4.3. Influencia de la relación de baño

La relación de baño afectará menos a la migración cuanto menor sea la solubilidad del colorante en el baño y mayor su afinidad por la fibra; así, en la tabla 7 puede apreciarse que el Rojo Disperso 1 no ve afectadas sus constantes cinéticas al variar la relación de baño de 1/40 a 1/100. En colorantes más solubles y de menor afinidad, la distribución del colorante entre las tres fases, se verá más afectada al aumentar la relación de baño, pues la cantidad de colorante desorbido de la fibra teñida será superior y ello afectará a la cinética de desorción. En efecto, en la tabla 7 puede observarse que el colorante Rojo Disperso 19, de mayor solubilidad, al aumentar la relación de baño de 1/40 a 1/100, aumentan las diferencias entre las constantes de absorción y desorción, resultando que con R/b 1: 40 la cantidad de colorante en el baño a los 180 min. es del 23 %, con R/b 1: 70 es del 32 % y con R/b 1: 100 llega al 50 %.

4.4. Influencia del transportador

La acción del transportador queda mejor manifestada en las Figs. 6 y 7, que en los resultados de la tabla 8, dada la singularidad del comportamiento observado. Así, en el Anaranjado Disperso 3, Fig. 6, que es el de mayor poder migratorio, se hace tan rápida su desorción, que a partir de los 20 min. la cantidad de

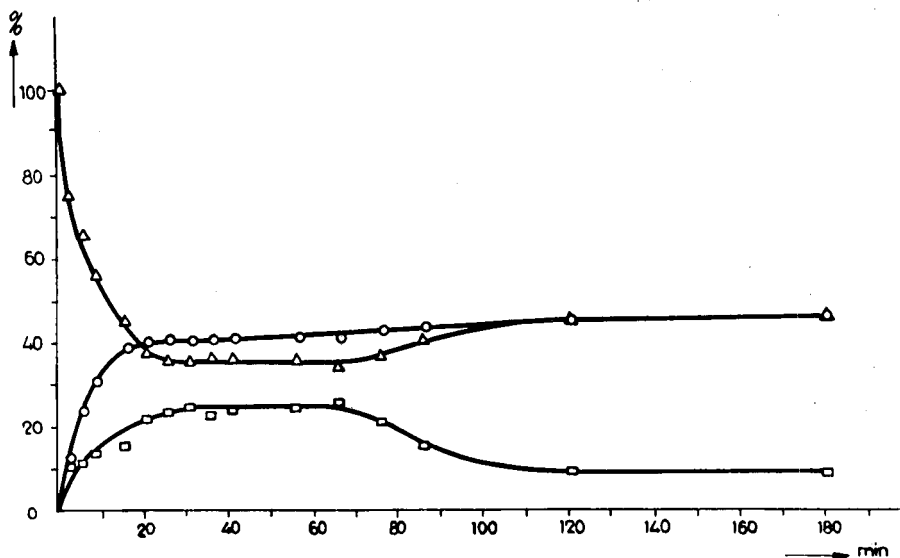


Fig. 6. — Migración del Anaranjado Disperso 3 en presencia de Carolid a 100°C.

□. — Colorante en el baño de tintura; Δ. — Colorante en fibra teñida; ○. — Colorante en fibra blanca.

colorante en la fibra teñida se hace inferior a la de la fibra blanca y hasta los 110 min. no llegan a igualarse. Este fenómeno, aparentemente anómalo, puede explicarse por el aumento de la solubilidad del colorante en el baño, como consecuencia de la presencia del transportador, y por la acción del transportador sobre la fibra blanca, más eficaz para tiempos cortos que en la fibra teñida, debido creemos, a la presencia del colorante. El aumento de la solubilidad del colorante en el baño, se hace más patente en el Rojo Disperso 19, de solubilidad elevada, conteniendo el baño, una vez establecido el equilibrio para una relación de baño 1/70, el 50 % del total del colorante, mientras que en ausencia de transportador sólo alcanzaba el 32 %, Fig. 7.

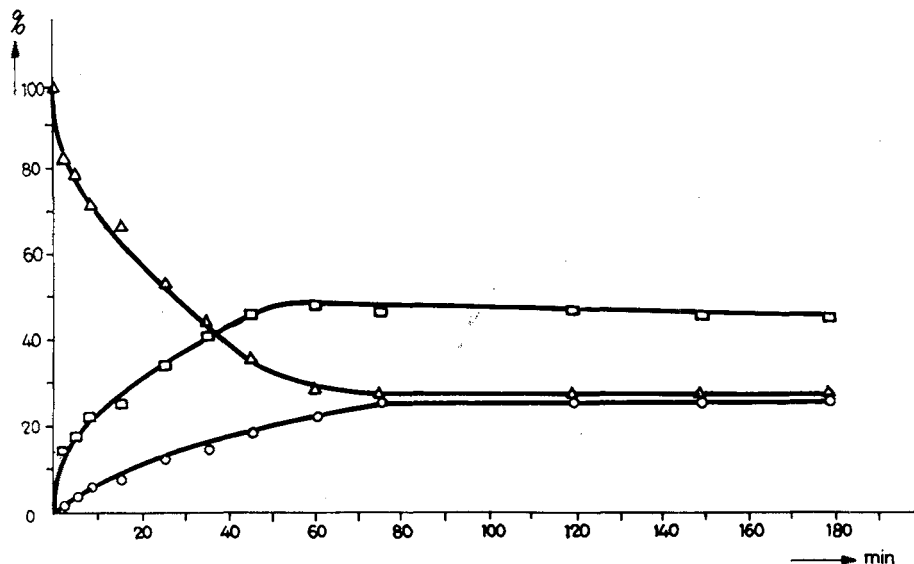


Fig. 7. — Migración del Rojo Disperso 19 en presencia de Carolid a 100°C.
 □. — Colorante en el baño de tintura; △. — Colorante en fibra teñida;
 ○. — Colorante en fibra blanca.

En la migración del Rojo Disperso 1, se presentaron una serie de anomalías en la desorción que no pudieron interpretarse adecuadamente.

4.5. Influencia del valor acetilo

En la tabla 9 puede observarse que cuando decrece el valor acetilo de la fibra disminuye el tiempo de media migración y por consiguiente aumenta la velocidad de migración. De acuerdo con Bird y Tabbron (1) una reducción en la cristalinidad de la fibra parcialmente hidrolizada, implica una mayor accesibilidad de los colorantes; además, también un contenido superior de grupos hidroxílicos puede influir en el mismo sentido, puesto que los colorantes dispersos hidrófilos combinan en gran parte por medio de puentes de hidrógeno, a diferencia de los hidrófobos que lo hacen por fuerzas de Van der Waals. El colorante ensayado Rojo Disperso 1, a pesar de presentar menor solubilidad que los otros dos, parece que su comportamiento en función del valor acetilo obedece a las causas citadas.

5. CONCLUSIONES

Pueden resumirse de la forma siguiente:

a) Se observa una relación entre constitución química, solubilidad en agua y afinidad por el triacetato, de los colorantes dispersos ensayados. No se ha encontrado influencia de la solubilidad en agua, en relación con las constantes cinéticas del sistema tintóreo, al variar la temperatura del sistema.

b) Tal como era de esperar, la temperatura acelera la migración, observándose valores superiores para las constantes de velocidad de desorción que para las de absorción. El modelo teórico propuesto por L. Peters no permite establecer el comportamiento migratorio a través de la energía libre de activación; son más significativas las entalpías de activación o las energías de activación.

c) El aumento de la relación de baño favorece la migración en los colorantes de mayor solubilidad en agua.

d) Al decrecer el valor acetilo, acabado S, aumenta la velocidad de migración.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Bird, C. L. y Tabbron, G., J.S.D.C. **76**, 217 (1960).
- (2) Salvin, V. S., A. A. of Textile Chemists and Colourists, **17** (1960).
- (3) Giles, C. H., Text. Research Jour., febrero **141** (1961).
- (4) Bird, C. L. y Rhyner D., J.S.D.C. **77** (1961).
- (5) Mann L. J., J.S.D.C. **76**, 665 (1960).
- (6) A.S.T.M. Method D-871-56.
- (7) Patterson, D. y Sheldon, R. P., J.S.D.C. 1254 (1958).
- (8) Vickerstaff, T. The Physical Chemistry of Dyeing (2.^a edición).
- (9) Peters, L., J.S.D.C. **71**, 725 (1958).
- (10) Puente, P. y Cegarra, J., en publicación (1970).

