

# FISICOQUÍMICA DE LA TINTURA DE LAS FIBRAS ACRÍLICAS





## TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

### Fisicoquímica de la tintura de las fibras acrílicas con colorantes catiónicos

por el Prof. Dr. Ing. **José Cegarra Sánchez**  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa (España)

#### Introducción

La introducción en el sector textil de los copolímeros del acrilonitrilo, ha producido en un breve espacio de tiempo, la aparición en el mercado de una gran variedad de fibras acrílicas, que si bien poseen características físicas y químicas muy similares, presentan un comportamiento tintóreo diferente, tanto en lo que hace referencia a la velocidad de absorción, como a su capacidad de saturación por los colorantes catiónicos. Este diferente comportamiento originó algún confusiónismo, hasta hace poco, en los procedimientos de aplicación, ya que no existían precedentes de que dentro de una misma familia de fibras se diese tal variedad de comportamiento tintóreo. Ello ha obligado a las productoras de materias colorantes a efectuar un estudio profundo y sistemático de las características tintóreas de cada fibra, analizando detenidamente las leyes que gobiernan el mecanismo de tintura, hasta un extremo que podemos considerar poco corriente, al menos hasta el presente, en los estudios de aplicación; la minuciosidad ha llegado hasta tal extremo que, en determinados casos, la regulación de la temperatura se precisa en intervalos de 1°C, lo cual era desconocido en el campo aplicado de la tintura.

En resumen, podemos indicar que nos encontramos delante de un sistema tintóreo fibra-colorante, que viene caracterizado por una gran sensibilidad de acción y en donde la composición y morfología de la fibra deben ser consideradas con gran atención a consecuencia de su notable influencia en los estados cinéticos y de equilibrio del sistema. Esta sensibilidad, unida a la diversidad de comportamiento anteriormente aludida, conjuntamente con la natural reserva de las productoras de fibras a facilitar datos relacionados con la composición de las mismas, hacen el estudio fundamental de la interdependencia entre fibra y características tintóreas extraordinariamente difícil y lento. Por otra parte, la morfología de las fibras acrílicas dificulta los tratamientos de los fenómenos de difusión bajo una base matemática, con lo cual nos privamos de un medio para esclarecer la fenomenología del proceso. Además, lo relativamente reciente de los estudios en la fisicoquímica de la tintura de las fibras acrílicas, hace que muchos aspectos sean todavía desconocidos.

Este conjunto de circunstancias, unido a nuestro natural interés por todo aquello que presenta dificultades de realización o de interpretación, es lo que nos ha incitado a presentar en esta conferencia, dentro de los límites de tiempo que nos hemos impuesto, los aspectos que hemos considerado como más importantes en la fisicoquímica de la tintura de las fibras acrílicas con colorantes catiónicos. La exposición abarcará, en primer lugar, el estudio de la estructura de la fibra y los colorantes, ya que ello nos ayudará mejor a comprender el comportamiento tintóreo; la segunda parte se destinará a los aspectos fisicoquímicos de la tintura, tratando con mayor detenimiento la cinética que el estado de equilibrio, dado que en la tintura de fibras acrílicas el problema cinético es de muchísima mayor importancia práctica que los estudios relacionados con el estado de equilibrio.

## COMPOSICION Y ESTRUCTURA FISICOQUIMICA DE LAS FIBRAS ACRILICAS

Las fibras acrílicas se obtienen mediante un proceso de polimerización por adición del tipo.



que permite una gran flexibilidad en la composición del polímero a partir del cual se produce la fibra. El componente principal de las fibras acrílicas es el acrilonitrilo  $\text{CH}_2 = \text{CHNC}$ , habiéndose producido las primeras fibras acrílicas a partir de un polímero conteniendo casi un 100 % de acrilonitrilo.

Las propiedades físicas del poliacrilonitrilo, punto de fusión elevado, mala solubilidad, etc., hicieron pensar que la naturaleza de las uniones entre las cadenas era del tipo de unión por puente de hidrógeno entre el grupo nitrilo y el carbono terciario (1), (2), (3) y (4):

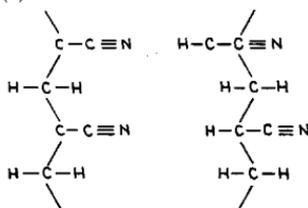


Fig. 1

Enlace entre cadenas de poliacrilonitrilo por uniones hidrógeno

Los estudios de espectrografía con infrarrojos, no han podido demostrar la evidencia de una unión de tipo hidrógeno, debida a la presencia del grupo nitrilo (5). Por otra parte, J. Davidovits (6) indica que entre las cadenas de poliacrilonitrilo, no se dan las condiciones necesarias para la presencia del enlace hidrógeno, ya que éste suele producirse cuando el átomo de hidrógeno se encuentra en la proximidad de dos átomos de carácter electronegativo; en el caso del poliacrilonitrilo, existe un átomo electronegativo, el nitrógeno del grupo  $-\text{CN}$ , pero este átomo se encuentra vecino a un átomo de carbono terciario electropositivo, debido al efecto inductivo  $-\text{I}$  del átomo de nitrógeno, según el esquema:

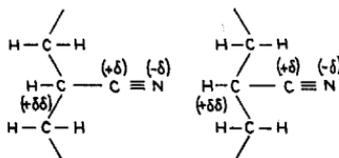


Fig. 2

Efecto  $-\text{I}$  del átomo de nitrógeno sobre los átomos de carbono vecinos (+δ representa una electropositividad superior a +δδ)

En consecuencia, sólo puede existir una simple atracción de tipo electrostática, es decir una unión de van der Waals. De otra parte, dicho efecto inductivo  $-\text{I}$ , que da un carácter muy electronegativo al átomo de nitrógeno ( $-\delta$ ) y un

carácter electropositivo (+ $\delta$ ) al átomo de carbono del grupo —CN, debe producir una fuerza electrostática bastante importante entre estos dos átomos.

Esta importante fuerza electrostática, permite atribuir al espacio libre entre cadenas un valor de 2,7 Å y a las zonas rectas de la micela macromolecular la estructura isotáctica y a las zonas curvas de la micela la ordenación de tipo sindiotáctica, según el esquema de la Fig. 3.

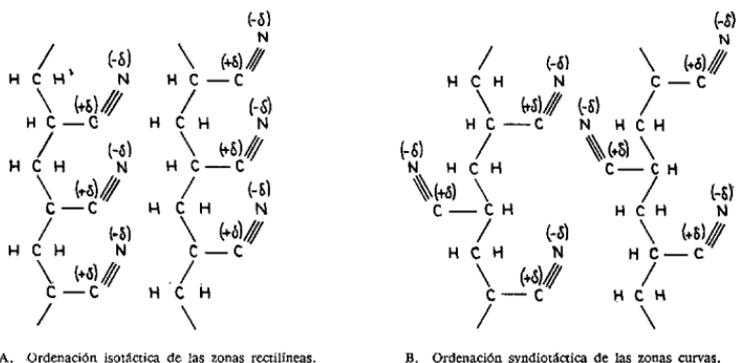


Fig. 3  
Estructura del poliácilonitrilo

Esta configuración de las macromoléculas en las micelas, da origen a una fibra de un gran grado de ordenación y cuyo examen por rayos X ha permitido establecer una estructura denominada mesomórfica.

Los estudios efectuados por Quynn (7) han permitido determinar para la fibra de poliácilonitrilo una cristalinidad del 20-30 % y del 80 % para la fibra no estirada y estirada respectivamente. Una fibra de poliácilonitrilo estirada, con un peso molecular comprendido entre 60.000 y 120.000 presenta varios inconvenientes, entre los que caben destacar los siguientes:

- La solubilidad en disolventes industriales no es muy buena.
- Su punto de fusión es muy elevado (330°C), lo que hace que se estire en caliente con dificultad. La zona de transición de 2.º orden la presenta a temperaturas de 105°C, lo que dificulta la absorción de colorantes a temperaturas inferiores a 100°C.
- El límite de saturación de la fibra por los colorantes dispersos es muy reducido.

Este conjunto de circunstancias llevó a producir fibras acrílicas en donde el contenido en acrilonitrilo está comprendido entre 85-90 % y el restante 10-15 % está formado por uno, o más frecuentemente dos, comonómeros de los siguientes tipos:

Naturaleza	Composición	
Neutra	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \\ \text{OOC} - \text{CH}_3 \end{array}$ acetato de vinilo	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{COO} - \text{CH}_3 \end{array}$ metacrilato de metilo
Acida	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ ácido acrílico	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH} \end{array}$ ácido alil sulfúrico
Básica	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \\ \text{C} \quad \text{H} \quad \text{N} \\   \quad   \quad   \\ 5 \quad 4 \end{array}$ vinilpiridina	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \dots \quad \text{CH} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{NH} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$ etilenamina

La introducción de los comonomeros en el proceso de polimerización da origen a una fibra con un grado de cristalinidad inferior, que presenta una estructura molecular menos regular que el poliacrilonitrilo, con lo que se disminuye el punto de fusión de la fibra y una zona de transición de segundo orden se sitúa entre los 80-90°C, según el tipo y la cantidad del comonomero empleado. La Fig. 4 muestra la configuración de un copolímero de acrilonitrilo, ácido acrílico y acetato de vinilo.

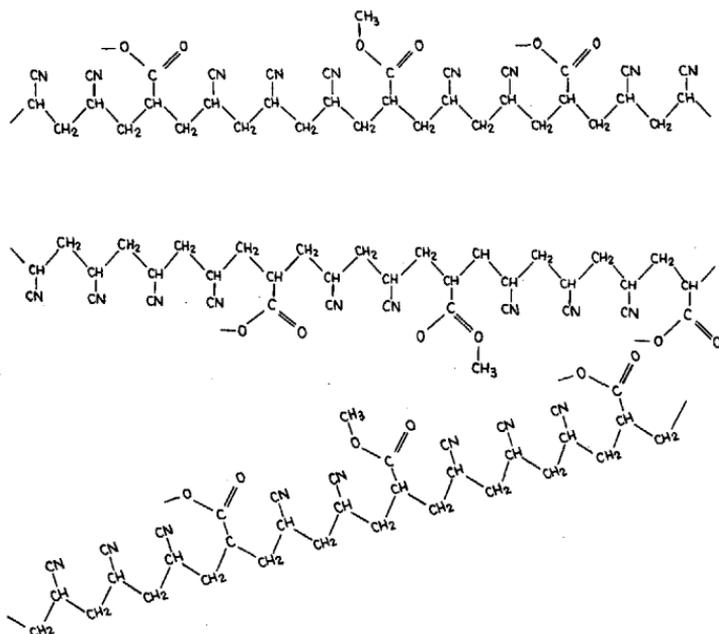


Fig. 4  
Estructura de una fibra acrílica



TABLA I

**Contenido de grupos ácidos de las fibras acrílicas comerciales**

Fibra	Contenido (equiv./gr.) de grupos ácidos	
	Fuertes	Débiles
Acribel (Fabelta)	28	30
Acrilan 16 (Chemstrand)	31	21
Beslon (Toho Rayon)	70	44
Courtelle E (Courtaulds)	0	154
Dralón (Bayer)	48	53
Orlon 42 (Du Pont)	46	17

Tal como hemos indicado, el contenido total de grupos ácidos tiene una gran importancia en la capacidad de absorción de las fibras acrílicas por los colorantes catiónicos y su número y naturaleza ofrece una notable influencia en la velocidad de absorción de dichos colorantes, tal como veremos más adelante.

La manera como se efectúa el hilado del copolímero ejerce una notable influencia en la microestructura de las fibras acrílicas al variar el número y tamaño de las zonas huecas que se presentan en la masa de la fibra. Estas zonas huecas son de gran importancia en la tintura, ya que permiten acelerar la difusión del colorante y además aumentan la capacidad de saturación de la fibra en muchos casos. En general, la proporción de zonas huecas, es menor en la hilatura en seco que en húmedo, y en este caso, la hilatura en baños acuosos aumenta considerablemente el contenido de espacios huecos, en relación al obtenido cuando se hila en baños no acuosos (11). Así mismo, la temperatura de tratamiento de la fibra en estado seco y en húmedo, durante el proceso de hilatura, también ejerce una notable influencia en la microestructura de las fibras acrílicas y por consiguiente en el proceso de tintura.

## ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS COLORANTES CATIONICOS

La gran mayoría de las fibras acrílicas se tiñen hoy con colorantes de tipo catiónico, los cuales se caracterizan porque la carga positiva está asociada al cromóforo que forma parte de la molécula. Los colorantes catiónicos más empleados se pueden dividir en tres grupos químicos fundamentales.

a) **Aquellos que transportan una carga positiva deslocalizada (carga resonante).** Dentro de esta clase se encuentran los colorantes más brillantes, con mayor poder tintorial e inferiores solidesces a la luz y al vaporizado; su estructura química es de tipo indamínico —(azinas, osazinas, tiazinas y derivados del di y trifetilmetano) y son los colorantes catiónicos más antiguos. Una de estas estructuras se muestra en la Fig. 5a.

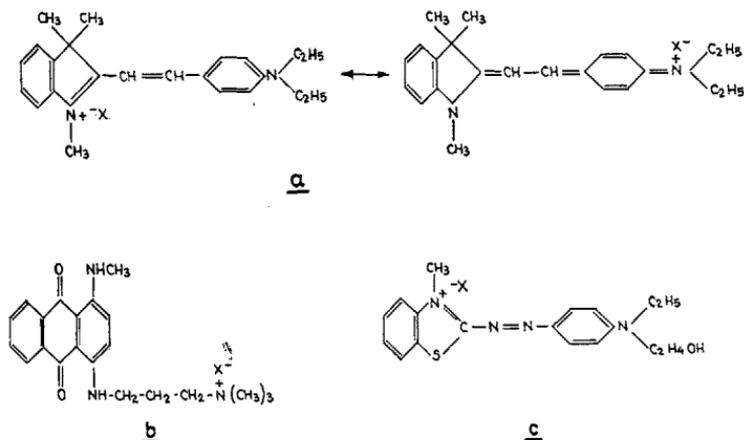


Fig. 5

Estructura química de los colorantes catiónicos

**b) Colorantes con carga del catión localizada (carga no resonante).** Estos colorantes son similares a los colorantes dispersos, con cromóforos azo o antraquinonoides y cuya basicidad se deriva de grupos sustituyentes no asociados directamente con el cromóforo. Poseen elevadas solidez a la luz, no son tan brillantes como los colorantes del grupo *a* y su poder tintorial no es muy elevado, presentando una buena estabilidad química a pH más elevados. La Fig. 5 b, muestra la estructura de un tipo de esos colorantes.

**c) Colorantes con estructura heterocíclica conteniendo nitrógeno cuaternario.** En este tipo, los cromóforos azo, azo-metín o similares poseen una estructura similar heterocíclica que contiene nitrógeno cuaternario y la basicidad está integrada en el sistema cromofórico. Estos colorantes no presentan una buena estabilidad química a pH más elevados y necesitan un anión de ácido fuerte para mejorarla, por lo que sus tinturas presentan la máxima solidez cuando se efectúan sobre fibras acrílicas que poseen grupos fuertemente ácidos, tales como el Orlón 42; además, estos colorantes poseen un poder tintóreo más elevado que los del grupo *b* y por ello se emplean cuando se tiñen fibras acrílicas que poseen un bajo contenido de grupos ácidos. La Fig. 5 c, representa una estructura de estos colorantes.

En todos los casos  $X^-$  es un anión mineral (haluro, perclorato, bisulfato, etc.), u orgánico simple (metil sulfato, venil sulfato, etc.); el papel de estos aniones es el de solubilizar el catión colorante, de forma que el colorante se disocia en medio acuoso, dando origen a un catión colorante de signo positivo y un anión de signo negativo.



## FISICOQUIMICA DE LA TINTURA DE LAS FIBRAS ACRILICAS CON COLORANTES CATIONICOS

Análogamente a cómo sucede en otros sistemas tintóreos, el estudio de los estados de equilibrio y cinético nos permiten conocer las leyes que gobiernan el proceso de tintura de los colorantes cationicos con las fibras acrilicas.

### ESTADO DE EQUILIBRIO TINTOREO

Dado que, según hemos visto, las fibras acrilicas poseen grupos ácidos fuertes o débiles o ambos a la vez, y los colorantes son de naturaleza cationica, la unión del colorante con la fibra se realiza mediante enlace de tipo polar, según el esquema:

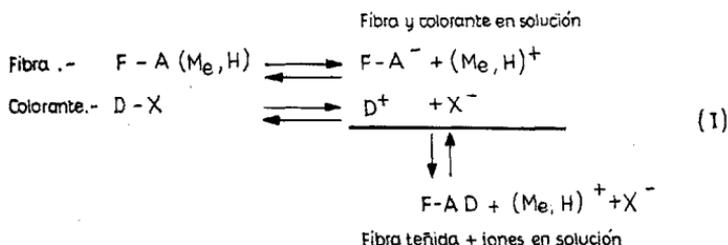


Fig. 6  
Esquema del enlace del colorante con la fibra

Según este mecanismo y considerando análogas características de estructura física en las fibras, se puede indicar que:

- La cantidad de colorante que puede admitir una fibra a saturación, es función de los grupos ácidos existentes, debiendo estar éstos disociados y accesibles para que la reacción entre colorante y fibra ocurra.
- La disociación del colorante es también necesaria para que se produzca la unión.
- Las variables del sistema tintéreo que influyan sobre el grado de ionización de la fibra y el colorante, desplazarán el equilibrio de un sentido favorable o desfavorable al grado de unión del colorante con la fibra.

Glentz y Beckmann (12) fueron los primeros en efectuar un estudio sistemático de la naturaleza del enlace, encontrando que el número de miliequivalentes/kilogramos de fibra de diez colorantes cationicos examinados, estaba en relación, bastante aproximada, con el número de grupos ácidos existente en la fibra. Resultados similares obtuvieron Balmorth, Bowers y Guim, mediante el empleo de otras técnicas de determinación (10). Dado que las cantidades de colorante fijadas, según se deduce de las isotermas de absorción, son ligeramente superiores a las que se obtiene según el número de grupos ácidos existentes en la fibra, se supone que este exceso de colorante queda retenido por la fibra a causa de su solubilidad en ella, (12) y (13). Por otra parte, Sand (14) encontró que si bien la unión entre colorante y fibra se produce por mecanismo de cambio iónico la afinidad hallada de 14 Kcal/mol. tiñiendo el equilibrio Orlón 42, era más alta que la que le corres-

pondría si el enlace fuese sólo de tipo iónico, y, por ello indica que otro tipo de fuerzas están presentes en la unión del colorante con la fibra.

Balmorth y colaboradores (10) mostraron la influencia que ejercen la naturaleza de los grupos ácidos de la fibra sobre la absorción al estado de equilibrio al variar la concentración de electrolito y el pH. Las Figs. 7 y 8 muestran los resultados de sus experiencias.

En la Fig. 7 puede apreciarse cómo al aumentar la concentración del electrolito en la solución tintórea, se disminuye la absorción de colorante por la fibra, a consecuencia del efecto de aquél en el desplazamiento de la ecuación I

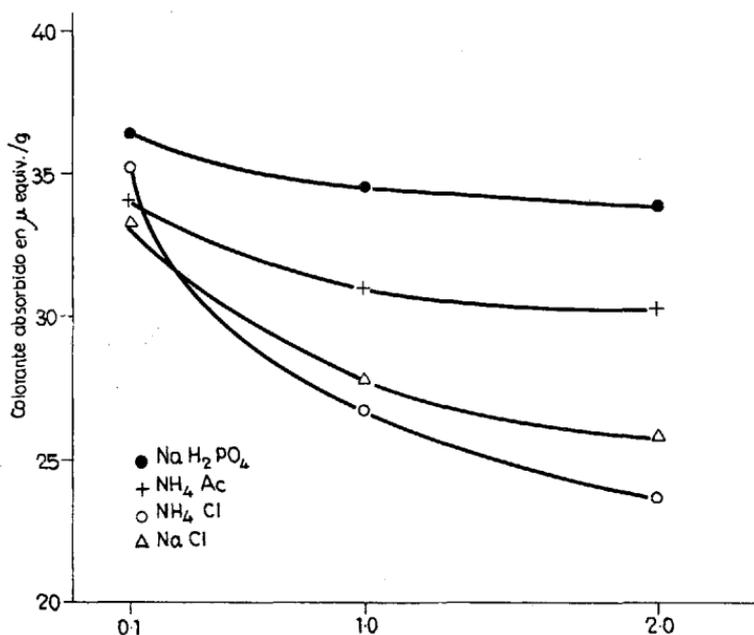


Fig. 7  
Efecto de varias sales sobre la absorción de colorantes al equilibrio

hacia la izquierda. Así mismo, puede apreciarse en la Fig. 8a como un aumento del pH significa, en general, un aumento de la absorción, pero este aumento es más importante en una fibra que contenga grupos aniónicos débiles, tal como un copolímero de acrilonitrilo—acetato de vinilo—ácido metacrílico (g3.5/6.5/1.0), que en un copolímero conteniendo grupos aniónicos fuertes tal como el compuesto por acrilonitrilo—acetato de vinilo—sulfato sódico de estireno (9.0.6/9.0/0.4); en la Fig. 8b, se observa un comportamiento en las fibras comerciales, cabiendo destacar el diferente comportamiento del Courtele, fibra que contiene solamente grupos aniónicos débiles, del de otras fibras, como el Acrilán 16, en cuya composición intervienen grupos aniónicos débiles y fuertes.

La razón de este comportamiento se explica como consecuencia de que la disociación de los grupos aniónicos fuertes de la fibra ( $-SO_3^-$ ) no es muy influen-

ciada por el efecto del pH, el cual ejerce una acción muy manifiesta en la ionización de los grupos aniónicos débiles, aumentando considerablemente su número a medida que aumenta el pH. Ello significa que entre los límites que se acostumbra a efectuar la tintura de estas fibras pH 4—5,5 los  $\mu$  equivalentes/g. de fibra pueden variar para el caso del Courttelle entre 42 y 75 respectivamente; la impor-

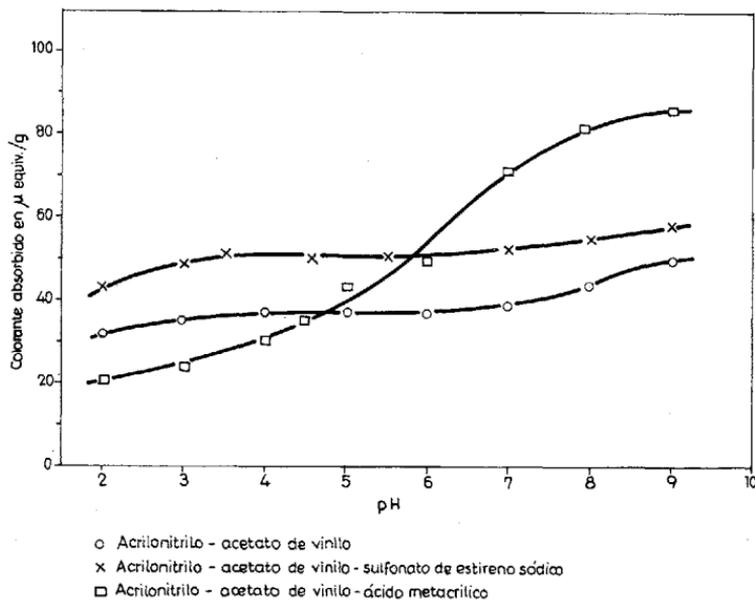


Fig. 8a  
Efecto del pH sobre la absorción de colorante básico por copolímeros experimentales

tancia de esta variación desde el punto de vista práctico es grande, ya que la saturación de la fibra por los colorantes catiónicos puede modificarse considerablemente por un cambio del pH de la solución de tintura. Rosenbaum (13), en un detallado estudio sobre el equilibrio de la tintura de las fibras acrílicas con colorantes básicos, muestra como el aumento de la concentración de iones hidrógeno en el baño de tintura origina una disminución de la ionización de grupos ( $-SO_3^-$ ) en la fibra, que produce una menor absorción del colorante al estado de equilibrio.

Aunque el estudio del estado de equilibrio es importante para conocer el valor de saturación de las fibras por los colorantes catiónicos, hemos de indicar que su significación, desde el punto de vista de aplicación, es mucho menos importante que la cinética de este sistema. Es más, los valores de saturación dados para las fibras dentro del campo de aplicación, son siempre inferiores a los determinados en un estado de equilibrio verdadero, pues para alcanzar éste se necesita un tiempo de unas 20 horas a la temperatura de 100°C y ello no es aconsejable desde un punto de vista industrial. Por ello, efectuada esta breve referencia al estado de equilibrio de la tintura de las fibras acrílicas, vamos a considerar, de manera más profunda, algunos aspectos importantes de su cinética.

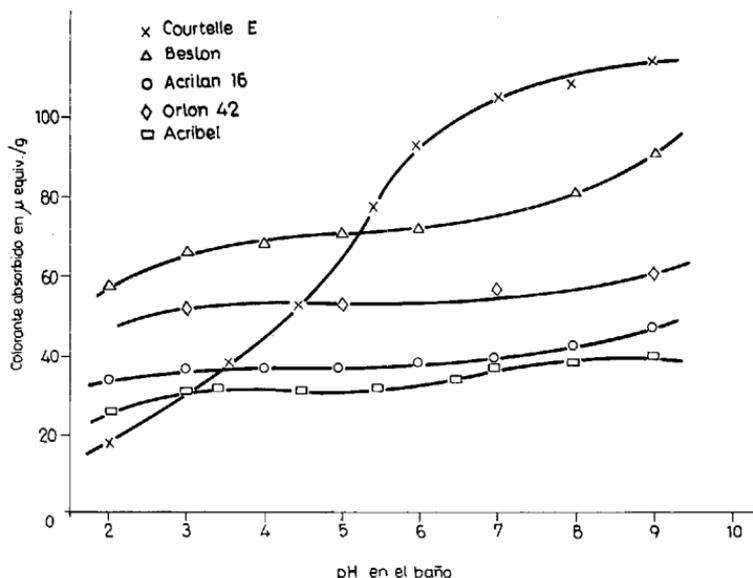


Fig. 8b

Influencia del pH de la solución de tinte sobre la absorción de colorante al estado de equilibrio en varias fibras acrílicas

## Cinética tintórea

La cinética de tinte de las fibras acrílicas se desarrolla en tres etapas fundamentales:

- Absorción por la superficie de la fibra del colorante disuelto en el baño.
- Difusión del colorante desde la superficie de la fibra hacia su interior.
- Unión del colorante con la fibra.

Esta última etapa ha sido ya discutida anteriormente y es tan rápida que no tiene influencia en el tiempo de desarrollo de la cinética. El tiempo en alcanzar la primera etapa y la velocidad con que se efectúa la segunda, determinan la velocidad de tinte.

## Absorción

Quando las fibras acrílicas se sumergen en el agua, se produce entre la superficie de la fibra y el medio acuoso un potencial electrocinético conocido como potencial «zeta», adquiriendo la fibra un valor negativo, que según Vickerstaff y Weston alcanza los  $-44$  mV (15). La presencia simultánea en el medio acuoso de la fibra con carga negativa y el colorante básico ionizado, origina la atracción de éste que es absorbido en la superficie de la fibra. Glenz y Beckmann (12) y (16) encontraron que a bajas concentraciones de colorante en el baño (20 gr/1), la fibra pierde su potencial negativo y después resulta ligeramente positiva a consecuencia de la acumulación de los cationes del colorante en la superficie de

la fibra; a su vez, los aniones en exceso neutralizan el exceso de potencial y así sucesivamente; la Fig. 9 muestra esquemáticamente el proceso que se produce.

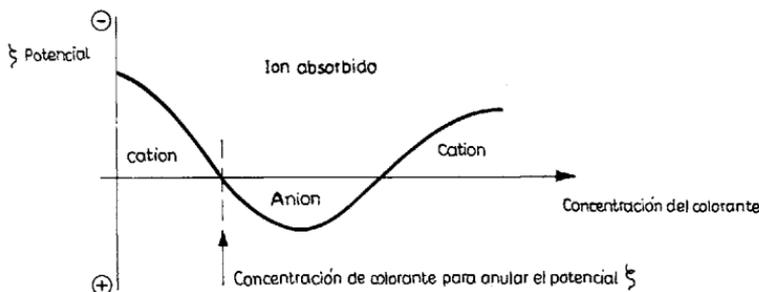


Fig. 9  
Variación del potencial  $\xi$  en función de la concentración

Un incremento posterior de la concentración del colorante, por encima de la cantidad necesaria para neutralizar el potencial zeta, varía muy poco el potencial; lo cual es índice de que la cantidad de colorante absorbido permanece casi constante; se ha visto además, que la absorción del colorante es independiente de la relación de baño, de la duración de la tintura y de la temperatura, cuando éste se encuentra por debajo de la temperatura de transición de segundo orden de la fibra. Por otra parte, Renard (17) indica que la absorción viene influenciada por el pH de la solución de tintura, la naturaleza de la fibra acrílica y la basicidad del colorante; ello es fácilmente explicable por la acción de los iones hidrógeno que entran en competición con los cationes del colorante en la neutralización del potencial de superficie de la fibra.

## Difusión

El estudio de la difusión de los colorantes catiónicos en las fibras acrílicas presenta dificultades para determinar valores exactos de los coeficientes de difusión. Las razones por las cuales estas dificultades son mayores que con otras fibras sintéticas, por ejemplo poliéster, son:

—El estudio matemático de la difusión debe tener en cuenta que sólo las moléculas del colorante que se disuelven en la fibra se difunden libremente, mientras que aquellas que están unidas a la fibra no lo hacen. Por otra parte, la mayoría de las fibras acrílicas poseen forma irregular y las ecuaciones de Hill para el cálculo de los coeficientes de difusión no parecen ser usadas.

—Debido a que la absorción del colorante en la superficie de la fibra es muy rápida, se presentan dificultades para determinar exactamente cuando empieza el proceso de difusión.

A pesar de estas dificultades, han aparecido algunos trabajos para tratar de explicar cómo se efectúa la difusión del colorante en la fibra. Según Vogel y colaboradores (18) los colorantes de elevada afinidad son absorbidos rápida y tenazmente por la superficie de la fibra, produciendo una tintura en anillo en el cual todos los sitios disponibles son saturados con el colorante. La solución tintórea que penetra en el interior de la fibra, después de haber dejado las capas exteriores es poco rica en colorante y por consiguiente puede aportar poco colorante a estas capas interiores; para que éstas aumenten su concentración de colorantes es

necesario que el colorante se desprenda de las uniones que posee en la superficie de la fibra o bien que desde el baño vuelva a entrar nueva solución conteniendo colorante, el cual será absorbido nuevamente por esta nueva porción interna de la fibra. En el primer caso, la difusión se produce por el traslado de la molécula de colorante de un sitio en la zona externa de la fibra, a otro situado más internamente, o sea una transferencia que podríamos denominar «de sitio o sitio»; en el segundo, la difusión se produce por el efecto del aporte de nuevas cantidades de colorante efectuado por la solución tintórea externa a la fibra, o sea lo que podríamos llamar una aportación por «olas de solución tintórea». En general, en colorantes de elevada afinidad se produce una rápida absorción en la superficie y una velocidad de difusión relativamente baja.

Si los colorantes son de baja afinidad, el mecanismo es similar y sólo varía la intensidad con que el colorante se agota en la superficie, ya que en este caso, al ser baja la afinidad, el agotamiento superficial es bajo y la solución que penetra en el interior de la fibra contiene más colorante, lo cual le permite a éste difundirse más rápidamente hacia el centro de la fibra y que la tintura sea más rápida.

Posteriormente, Rosembau (19) (20) ha determinado el coeficiente de difusión a partir de la relación

$$\frac{[D]\phi}{S} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} A_w \sqrt{D_a} \sqrt{t} \quad \text{(III) en donde}$$

[D]  $\phi$  es cantidad colorante absorbido por la fibra al tiempo t

S es el valor de saturación o cantidad de sitios disponibles para el colorante

$A_w$  es el área de la superficie externa de la fibra

$D_a$  es el coeficiente de difusión aparente.

Operando sobre varias fibras acrílicas y empleando como colorante el Verde Malaquita, a 97°C, pH 4,20 y acetato sódico 0,07 M, se obtuvieron los valores indicados en la tabla II en donde puede apreciarse la influencia de la fibra sobre  $D_a$ .

TABLA II

Fibra	$D_a \times 10^{10}$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
Courtelle	3,9
Crylar	2,0
Acrilán 16	2,1
Cashmilón	8,7
Orlón 42	2,5
Dralón	2,5
Beslón	102,0

Según Rosembau, el coeficiente de difusión aparente  $D_a$  aumenta cuando se incrementa el número de grupos sulfónicos en las fibras acrílicas y es independiente de la concentración de colorante en la solución; esta última relación ha sido recientemente estudiada por Sand (21), encontrando que el coeficiente de difusión aparente aumenta al hacerlo la concentración de colorante en la solución. Esta discrepancia en los resultados se debe a las simplificaciones adoptadas por ambos autores para calcular el coeficiente de difusión aparente.

Renard (17) ha efectuado la determinación de la velocidad de difusión de los colorantes catiónicos mediante determinaciones al microscopio del espesor de la capa colocada o bien por medida directa del colorante difundido a través de una película de poliacrilonitrilo. Los resultados obtenidos le han permitido clasificar los colorantes catiónicos según su velocidad de difusión, expresada en moles/cm<sup>2</sup>/hora, en los grupos siguientes:

TABLA III

Grupo	Velocidad difusión Clasificación	Valor en moles/cm <sup>2</sup> /hora
1	Grande	20 x 10 <sup>-6</sup>
2	Media	10-15 x 10 <sup>-6</sup>
3	Baja	5-10 x 10 <sup>-6</sup>
4	Muy baja	menor de 5 x 10 <sup>-6</sup>

De los resultados de estas experiencias se llega a la conclusión de que el mecanismo en virtud del cual se efectúa la difusión del colorante es el enunciado anteriormente como transferencia «de sitio a sitio», en el cual la superficie externa de la fibra no se libera del colorante que la satura hasta que éste se difunde progresivamente hacia el interior de la fibra.

Efectuándose la difusión del colorante por la transferencia «de sitio a sitio» y afectando ésta a la velocidad de absorción y a su vez a la velocidad de tintura, se ha estudiado la influencia de diferentes variables en la difusión del colorante sobre la fibra, tanto en lo que se refiere a variaciones en la fibra como en el baño de tintura (20).

La penetración del colorante  $\lambda_x$  ( $\mu$ ) se ha encontrado que varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de tintura,  $\sqrt{t}$  y el cuadrado de la relación  $\frac{\lambda_x}{\sqrt{t}}$ ,

$P \times (\text{cm}^2/\text{min.})$  coeficiente de penetración puede ser considerado como una medida del coeficiente de difusión aparente (20).

La influencia del contenido de grupos sulfónicos sobre la difusión del colorante, expresada por  $Px$  puede apreciarse en la Fig. 10, en donde se observa el incremento de la penetración del colorante al aumentar el número de grupos sulfónicos de la fibra.

Por otra parte fue investigado por Goodwin y Rosembau (20) el efecto que ejerce la temperatura de relajación en vapor de las fibras acrílicas sobre la difusión del colorante. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Fig. 11, en donde a partir de 108°C, al aumentar la temperatura de relajación se aumenta la difusión del colorante, existiendo una relación lineal entre  $Px$  y la temperatura de relajación TSA.

El efecto que la temperatura de relajación ejerce sobre la estructura interna de la fibra, se traduce en un ordenamiento de la molécula del polímero a niveles de energía inferiores, en el cual las fuerzas internas son menos intensas; en esta forma más relajada, los segmentos de la molécula del polímero pueden moverse más fácilmente y así absorber la energía de alguna acción exterior. Dado que la difusión de un colorante también depende de la movilidad de los segmentos del polímero (19), la velocidad de penetración del colorante incrementará al aumentar

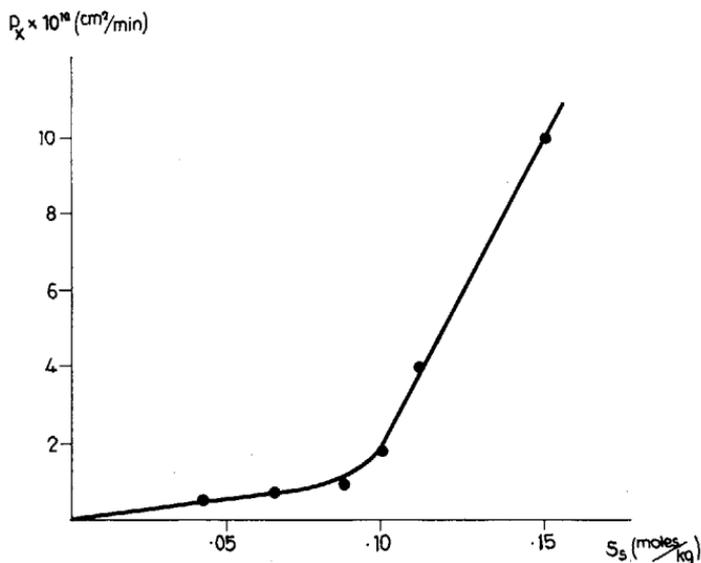


Fig. 10

Efecto de la concentración de los grupos sulfónicos sobre el coeficiente de penetración del colorante

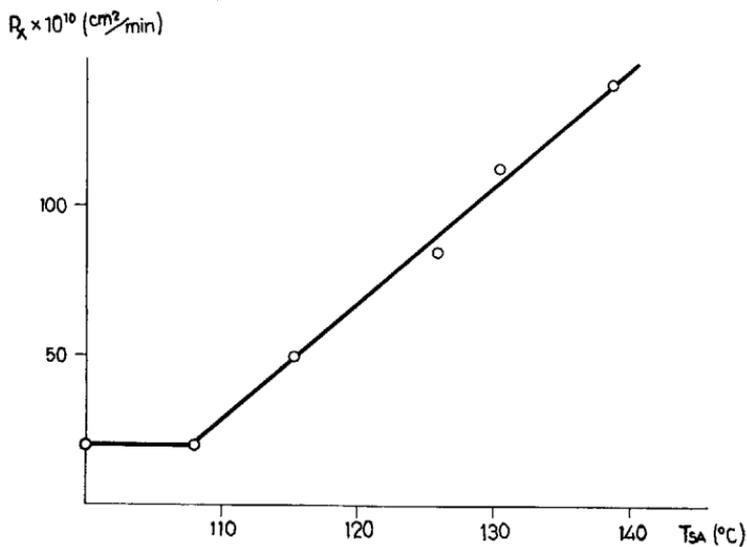


Fig. 11

Variación del coeficiente de penetración  $P_x$  en función de la temperatura de relajación

la severidad de la relajación; ello tiene una notable influencia en la velocidad de tintura. El hecho de que entre 100—108°C no aparezca variación de  $P_x$  lo interpretamos, según los trabajos de Martín-Guzmán (22), debido a que las fibras acrílicas presentan una zona de transición de segundo orden en estado seco, que empieza en los 87-90°C y acaba en los 108-109, según las fibras, a partir de la temperatura de 108°C, existe un nuevo estado estructural en la fibra de mayor movilidad de los segmentos del polímero, que origina una mayor movilidad de las moléculas del colorante en el interior de la fibra.

La influencia de las condiciones tintóreas ha mostrado que la penetración del colorante en la fibra no venía influenciada ni por la concentración del colorante en el baño de tintura, ni por la superficie de la fibra, ni por el pH ni por la concentración de electrolito en el baño de tintura. Por el contrario, la penetración del colorante aumentaba al hacerlo la temperatura de tintura, Fig. 12, y al trabajar

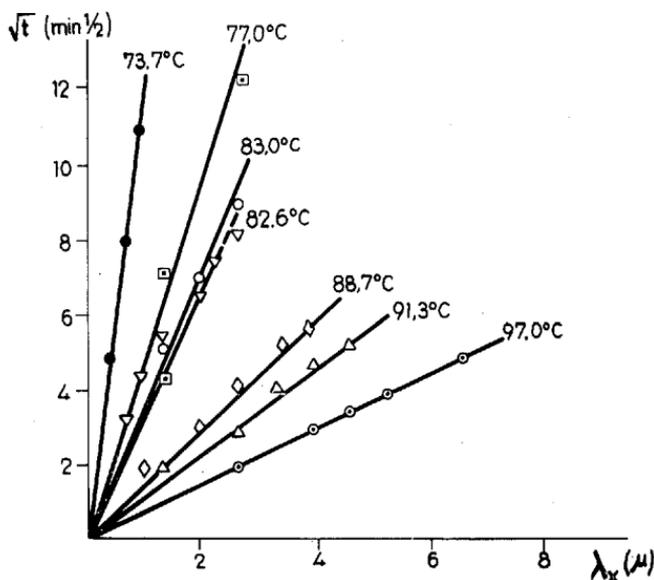


Fig. 12  
Variación de la velocidad de penetración con la temperatura, pH 4; [NaAc] 0,05 M

con elevadas cantidades de ácido acético en soluciones tamponadas Fig. 13 (20).

### Velocidad de tintura

Dado que tanto los estudios de absorción como los de difusión son de naturaleza compleja y a veces difíciles de interpretar separadamente, la gran mayoría de los trabajos de investigación sobre cinética de tintura de fibras acrílicas con colorantes catiónicos ha sido orientada hacia el estudio de la velocidad total de tintura a fin de conocer su dependencia de las diferentes variables que interviene en el sistema. La regulación adecuada de la velocidad de tintura es extraordinariamente importante en la tintura de fibras acrílicas, ya que la obtención de una

tintura uniforme depende fundamentalmente de que el colorante sea fijado por la fibra de manera regular en toda su masa, pues no se puede contar con el fenómeno de migración del colorante para lograr, durante el transcurso de la tintura, una uniforme distribución de éste en el conjunto de fibras que se tiñen.

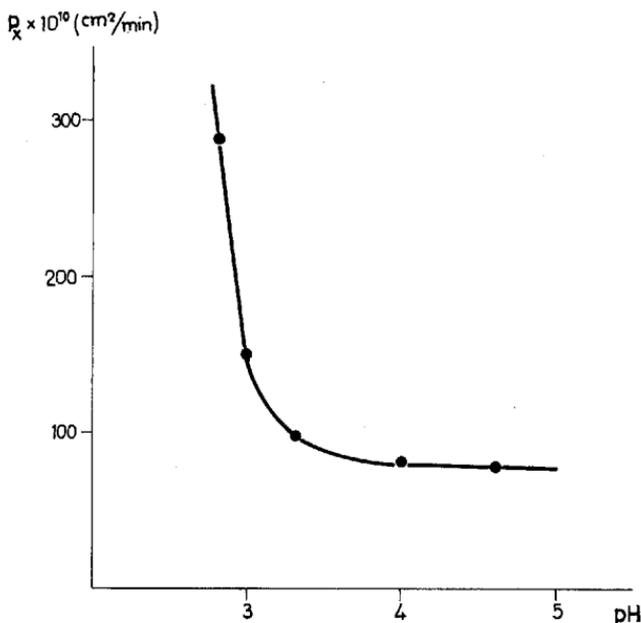


Fig. 13  
Variación del coeficiente de penetración  $P_x$ , con las soluciones tamponadas H.Ac/NaAc a diferentes pH

## Ecuaciones cinéticas

Se ha procurado describir la velocidad total de tintura a través de diferentes ecuaciones cinéticas que o bien eran de carácter general en los estudios de la fisicoquímica de la tintura, tales como las de Vickerstaff y Hill, o bien se aplicaban a determinados casos específicos tales como las de Patterson-Sheldon, Rosembau y Cegarra-Puente. La ecuación de Vickerstaff no ha dado, según Carbonell y colaboradores (22) una buena aproximación entre los resultados experimentales y los obtenidos con dicha ecuación. Los mismos autores han efectuado un estudio comparativo, entre las ecuaciones de Patterson-Sheldon, Hill y Cegarra-Puente, obteniendo para la primera sólo buenos ajustes para tiempos cortos de tintura, mientras que los ajustes eran mejores para las otras dos en todo el proceso, existiendo la ventaja en el caso de la ecuación de Cegarra-Puente de una mayor simplificación de cálculo; no obstante dada la simplicidad de cálculo de la ecuación de Patterson-Sheldon, su utilización por los productores de colorantes para los estudios cinéticos ha sido muy empleada. En la tabla IV, pueden apreciarse los resultados del estudio de Carbonell y colaboradores (23).

t seg × 10 <sup>-2</sup>	C <sub>t</sub> (exper.) meq · g <sup>-1</sup> · 10 <sup>3</sup>	Ĉ <sub>t</sub> (estim.) = f (t)		
		(1)	(2)	(3)
4,5	7,70	9,70	10,13	9,41
9	12,75	13,47	14,47	14,63
18	19,43	18,81	19,10	21,22
36	28,71	26,36	26,27	29,51
72	41,42	37,04	35,30	39,21
144	48,41	52,15	45,31	48,80
252	52,31	(68,11)	(53,24)	(54,70)
504	55,37	(96,26)	(57,29)	(57,50)
∞	57,87	—	(57,67)	(57,87)
Desviación típica del valor estimado Ĉ <sub>t</sub>		2,86 (16,70)	3,42 (2,99)	1,68 (1,86)

Fig. 13 bis

TABLA IV

Ecuaciones	N.º	Autores
$C_t = K_1 \sqrt{t}$	1	Patterson-Sheldon (24)
$C_t = C_{\infty} [1 - f(e^{-K_2 t})]$	2	Hill (25)
$C_t = C_{\infty} [1 - e^{-K_3 t}]^{1/2}$	3	Cegarra-Puente (26)

Las constantes arbitrarias de velocidad son  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ , habiéndose obtenido en cada caso con el intervalo de seguridad del 95 %, los valores siguientes:

Ecuación	Intervalo seguridad del 95 %
(1)	0,954 $K_1 \leq K_1 \leq 1.406 K_1$ (sólo tiempos cortos)
(2)	0,916 $K_2 \leq K_2 \leq 1.084 K_2$
(3)	0,936 $K_3 \leq K_3 \leq 1.037 K_3$

Como puede apreciarse, tabla IV, en la ecuación de Patterson-Sheldon, la constante de velocidad  $K_1$  es la simple relación  $\frac{C_t}{\sqrt{t}}$ , la cual ha sido utilizada para definir las características sintéticas de estos sistemas tintóreos; como veremos más adelante, esta ecuación no define el sistema completamente, ya que es independiente de la concentración de colorante en la solución y ésta juega un papel importante en la cinética.

### Influencia de la temperatura

Las fibras acrílicas presentan a bajas temperaturas una estructura muy compacta que sólo permite oscilaciones de sus átomos, de mayor o menor amplitud alrededor de su posición de equilibrio. Cuando la temperatura se eleva y se alcanza

la de transición, la movilidad en los segmentos de las cadenas del polímero se aumenta y a partir de esta temperatura la permeabilidad de la estructura aumenta en función del incremento de la temperatura, permitiendo la difusión de los cationes del colorante desde la superficie de la fibra, en donde son nuevamente reemplazados por colorante existente en el baño, prosiguiendo así el ciclo de tintura. Dado que las fibras acrílicas poseen constituciones físico-químicas muy diversas, éstas influyen notoriamente en la temperatura o zona de temperatura en donde se produce la permeabilidad de la fibra por los colorantes y por consiguiente, la velocidad de tintura a una determinada temperatura es diferente según la fibra acrílica de que se trate; como ejemplo de este comportamiento podemos ver en la Fig. 14 el comportamiento de las fibras de Dralón y Courtelle a diferentes temperaturas de tintura.

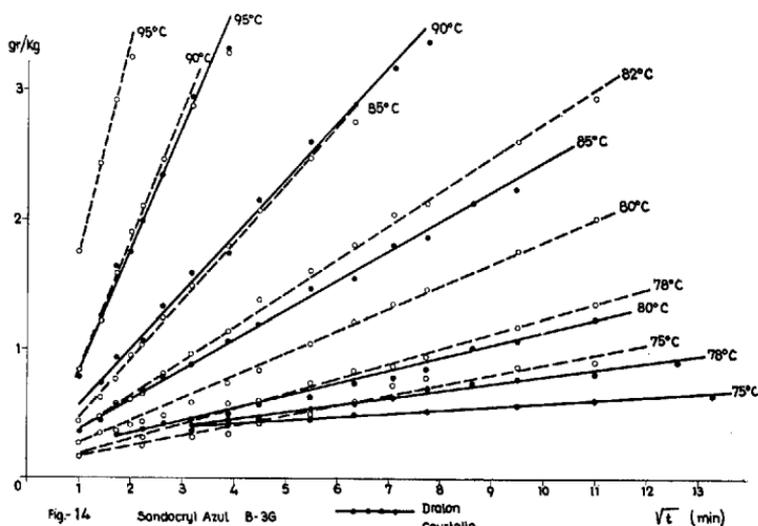


Fig. 14  
Sandocryl Azul B-3G

Esta explicación de la acción de la temperatura sobre la velocidad de tintura, con ser suficiente no llega a aclarar completamente todo el fenómeno. En nuestra opinión, el diferente comportamiento tintóreo de las fibras acrílicas en relación a la temperatura, puede provenir tanto de una mayor apertura de la estructura molecular en su aspecto meramente físico, como de la aparición en la fibra de nuevos grupos ácidos accesibles al colorante, a consecuencia de dicha mayor permeabilidad de la fibra; este aspecto del problema es actualmente objeto de estudio en nuestros laboratorios de investigación.

La dependencia entre la velocidad de tintura, definida por su constante de reacción K, y la temperatura se obtiene por la aplicación de la ecuación de Arrhenius

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

o bien por su expresión transformada para este caso concreto,

$$\log. K_t = \log. K_0 - \frac{E}{2.2,3RT} \quad (IV)$$

en donde  $K_t$  es la constante de la velocidad de reacción a la temperatura  $T$ ,  $R$  la constante de los gases,  $K_0$  una constante y  $E$  la energía de activación. Mediante la ecuación IV, puede encontrarse el valor de la energía de activación  $E$ , resultando valores comprendidos entre 60 y 85 Kcal./ml., tal como pueden verse en la tabla V, obtenida en nuestros laboratorios.

TABLA V

Valores de  $E$  en Kcal/mol.

Colorante	Fibra	
	Dralón	Courtelle
Azul Sandocryl B-3	75,60	85,01
Amarillo brillante Sandocryl B-6	63,20	64,21

En la Fig. 15, puede apreciarse la representación gráfica de los valores anteriormente obtenidos.

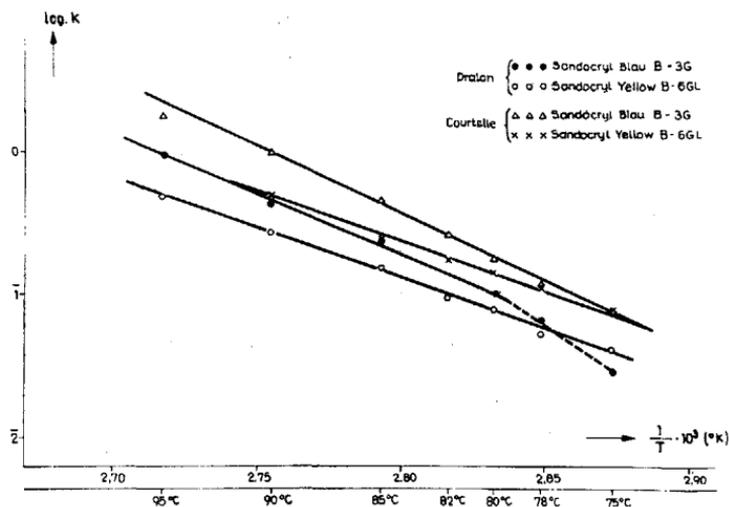


Fig. 15

Relación entre las constante  $K$  y las temperaturas para el Azul Sandocryl B-3G y el Amarillo Brillante Sandocryl B-6GL, sobre Dralón y Courtelle

En la Fig. 15, puede apreciarse que el valor de la energía de activación en el caso del Dralón, por debajo del inicio de la zona de transición es superior al determinado entre los intervalos de esta zona, lo que permite suponer que la cantidad de energía necesaria para efectuar la difusión del colorante a temperaturas algo más bajas que la de transición es más elevada a consecuencia de poseer la fibra una estructura más compacta, en el caso del Courtelte no se observa esa característica, lo que prueba, una vez más, el comportamiento individual de las fibras acrílicas.

Esta energía de activación tan elevada, la mayor en todos los sistemas tintóreos conocidos, da origen, en la zona de temperaturas próximas a los 100°C, a incrementos del orden del 30 % en la velocidad de tintura, al variar la temperatura 1°C. Ello obliga a controlar de forma muy estricta el aumento de la temperatura en los procesos industriales, a fin de obtener una regular distribución del colorante en todo el conjunto de fibra que se tiñe. En esta característica de la cinética reside una parte del fundamento de los procesos de tintura a temperatura constante y por control de temperatura.

### Influencia de la concentración del colorante

Además de la temperatura, la cantidad de colorante usado ejerce un efecto importante sobre la velocidad total de tintura y por ello se han buscado unas fórmulas, que de forma más o menos simple permitiesen establecer una relación entre ellas. La base fundamental reside en el hecho, experimentalmente observado de que las posibilidades de igualar una tintura con colorantes catiónicos sobre las fibras acrílicas aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante en la solución. Glenz y Beckmann (27) determinaron una expresión para la velocidad de tintura, según se indica en la fórmula  $V = a(C_1 + Z/a) (S - C_1) (V)$ , en la cual  $Z/a$  es una medida de la influencia del potencial zeta,  $S$  es la concentración del colorante para saturar la fibra,  $C_1$  concentración del colorante en la fibra y  $C_1$  concentración del colorante en solución. Aunque esta fórmula da valores con gran aproximación a los hallados experimentalmente, su evaluación resulta difícil y de poca aplicación práctica.

Una buena demostración de la influencia de la concentración sobre la velocidad de tintura, la podemos obtener si determinamos el valor  $K_1 = \frac{C_1}{\sqrt{t}}$

para varias concentraciones de colorante inicial y trazamos la gráfica  $K_1/C_1$ , siendo  $C_1$  la concentración inicial del colorante en la solución tintórea. En la Fig. 16

puede apreciarse cómo el valor de  $K_1 = \text{tag. } \alpha = \frac{C_1}{\sqrt{t}}$  aumenta al principio

muy rápidamente, para después permanecer casi constante para posteriores aumentos de la concentración, adoptando la forma aproximada de una isoterma de Lagermuir.

Ello significa que cuando las cantidades de colorante en el baño son pequeñas, el agotamiento de éste se obtiene rápidamente y por consiguiente las dificultades para obtener una tintura igualada son mayores, ya que queda poco colorante en el baño para subsanar estas irregularidades; sin embargo, cuando la cantidad de colorante inicial fijado por la fibra, es ligeramente superior, pero en la solución queda todavía suficiente colorante para ser distribuido por todas las fibras y la probabilidad de obtener una tintura igualada es superior. Carbonell, Merminod y Hasler (23), han establecido una elegante teoría para demostrar la influencia

de la concentración en la velocidad de tintura, llegando a determinar para cada fibra, concentración de colorante y temperatura, las relaciones existentes entre la concentración inicial del colorante y la cantidad de colorante absorbido en la superficie en las primeras etapas de la tintura.

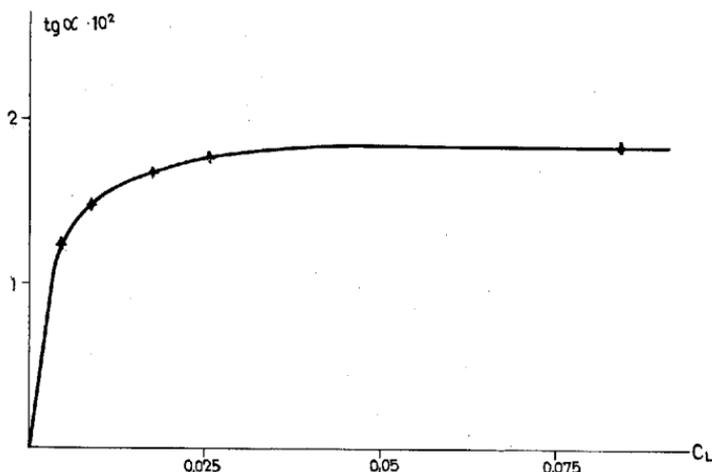


Fig. 16

Dependencia del valor de  $K_t = \text{tg } \alpha$  de la concentración inicial de colorante

El conjunto de información que se puede obtener mediante el estudio de las constantes de velocidad de tintura para cada una de las fibras acrílicas a diferentes temperaturas y concentraciones de colorante, ha sido la base para establecer unos procesos de tintura fundamentados en un adecuado estudio de la cinética, facilitando de esta forma la perfecta ejecución industrial de las tinturas de fibras acrílicas, que por ser un sistema tintóreo extraordinariamente sensible, requiere un control muy adecuado para obtener buenos resultados.

### Influencia del pH

Anteriormente hemos visto la influencia que el pH ejercía sobre la absorción del colorante al estado de equilibrio, habiéndose podido apreciar que su acción era más manifiesta con las fibras que poseen grupos aniónicos débiles. Un fenómeno similar se manifiesta en el caso del estudio de la cinética, si bien hemos de indicar que los límites entre los cuales interesa el estudio de la influencia del pH son bastante estrechos y están prácticamente comprendidos entre 4 y 5,5 ya que fuera de ellos se presentan fenómenos de destrucción de los colorantes catiónicos. En las Figs. 17 y 18 puede apreciarse cómo a medida que se aumenta el pH la velocidad de tintura tiende a aumentar, siendo este aumento mucho más notorio en una fibra que posee sólo grupos aniónicos débiles, Courtelle o Courtelle 4 C, que en una fibra poseyendo grupos aniónicos débiles y fuertes, Leacril 16.

De acuerdo con estos resultados, es evidente que el control del pH como medio de regular la velocidad de tintura es sólo efectivo en fibras acrílicas que poseen grupos ácidos débiles cuya ionización venga influenciada por la cantidad de protones existentes en el baño de tintura.

## Influencia de los electrolitos

La adición de sulfato de sodio es recomendada por muchos productores de colorantes como medio para disminuir la velocidad de tintura, de los colorantes catiónicos sobre las fibras acrílicas. Esta recomendación está fundamentada en el supuesto de que los cationes sodio compitan con los del colorante en la ocupación de los sitios aniónicos libres de la fibra; la mayor movilidad de los cationes

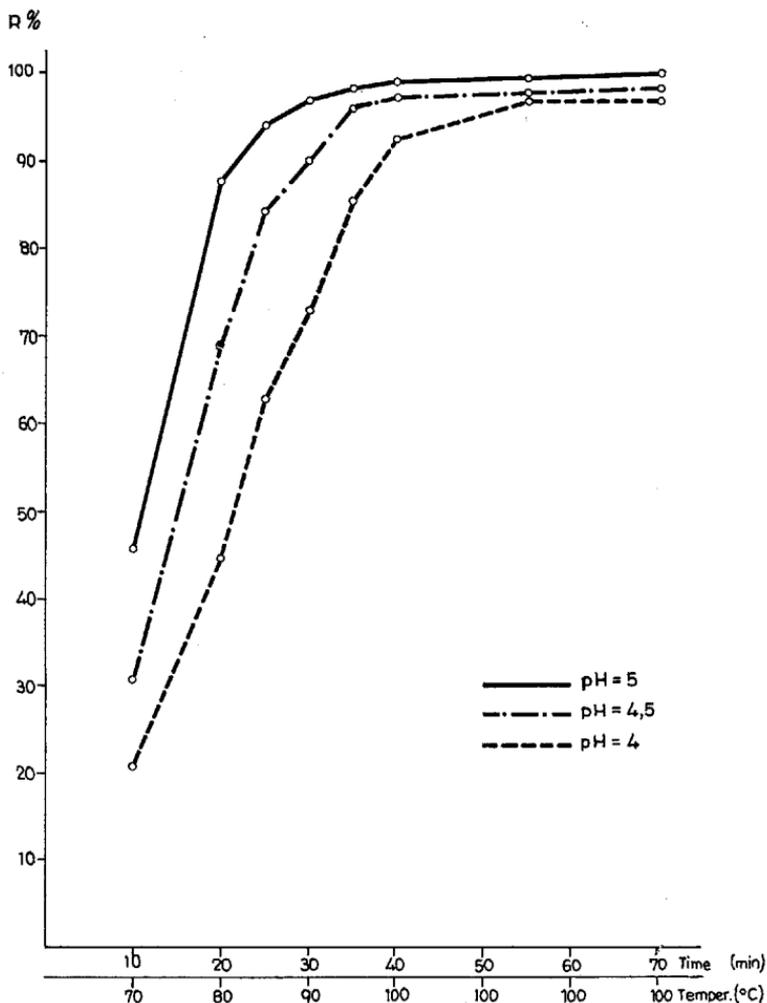


Fig. 17  
Influencia del pH en la velocidad de tintura del Courstelle 4C

sodio les permite ser absorbidos antes por la fibra, de la cual son posteriormente desplazados por los colorantes. Neary y Thomas (26) han indicado que los cationes sodio se comportan como un retardador catiónico moderado. Wurtz (29) admite la posibilidad de reemplazar el sulfato sódico por el cloruro sódico, lo cual es compartido por Beckmann (30) quién además indica que el sulfato sódico tiene un efecto importante sobre el potencial electronegativo de la superficie de la fibra.

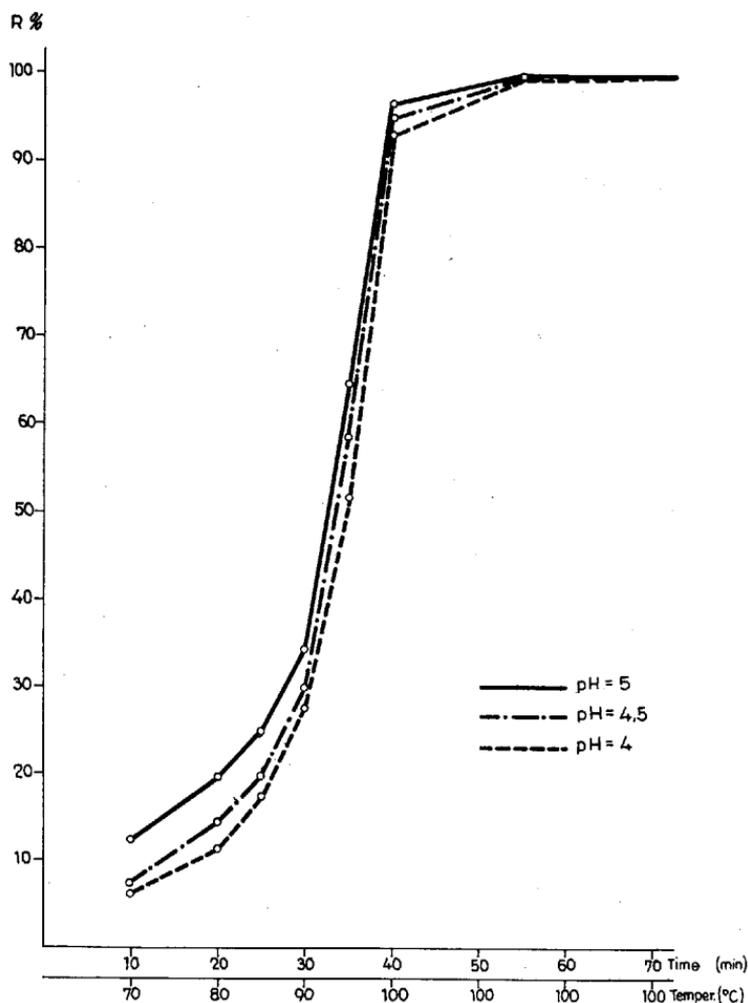


Fig. 18  
Influencia del pH en la velocidad de tinción del Leacryl 16

Recientemente, Bouche (31) ha efectuado un estudio sistemático de la acción de diferentes tipos de electrolitos sobre la velocidad de tintura, estudiando la influencia de la concentración de electrolito, tipo de acción y catión, así como su mecanismo de acción en la tintura.

La influencia de la concentración del electrolito, puede apreciarse en la tabla VI (31), en donde se hace patente que sólo se obtiene un efecto marcado en la disminución de la velocidad de tintura a partir de concentraciones del 20 % de sulfato sódico cristalizado; valores parecidos han sido constatados para el cloruro sódico y fosfato monosódico.

TABLA VI

Tiempo mn.	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120
Testigo	42	28	15	0	0					
NaCl	70	55	45	35	30	25	22	20	18	15
KCl	80	68	60	50	40	35	32	30	28	28
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	50	45	32	25	20	18	15	12	10
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	70	58	52	48	42	38	33	31	30
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	60	55	45	28	15	10	6	4	2	0
H <sub>2</sub> NaPO <sub>4</sub>	65	55	45	32	25	20	18	15	12	11
LiCl	60	60	42	30	20	16	12	10	8	6

0,1 % Amarillo Oro Astrazón GL, 85°C.

De los resultados obtenidos en dicho estudio (31), se puede apreciar que el catión potasio es más activo, en retardar la velocidad de tintura, que el sodio, tabla VII, lo cual es atribuido a su mayor electropositividad y a su inferior volumen iónico.

TABLA VII

Tiempo mn.	2	5	10	15	20	30	45	60
Testigo	21	2	0					
NaCl	55	37	27	17	16	11	8	6
KCl	60	55	40	32	25	21	17	15
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58	40	25	18	12	8	5	1
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	45	34	28	23	18	12	11
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	35	15	5	1	0			
N <sub>2</sub> NaPO <sub>4</sub>	40	32	20	15	11	8	5	
LiCl	55	20	11	8	7	5	2	1

0,1 % Amarillo Oro Astrazón GL, 100°C.

La acción del anión es de menor importancia que la del catión, pudiéndose establecer tres categorías de acciones, según su acción retardante sobre la velocidad de tintura. La primera categoría está constituida por los aniones cloruro y sulfato, con una acción retardatriz superior a la de los otros grupos y con un

TABLA VIII

	<i>Rojo Amarillo GTL</i>		<i>Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE</i>		<i>Amarillo Besacryl SRL</i>		<i>Azul Sandocryl B-3G</i>	
	<i>Max.</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Min.</i>
% Colorante migrado	20	5	30	12	50	15	50	28

*Significación Estadística*

<i>Efectos</i>	<i>F</i>		<i>F</i>		<i>F</i>		<i>F</i>	
Temperatura (T)	72,59	1 %	106,85	1 %	104,99	1 %	33	1 %
pH (pH)	0,01	—	0,29	—	1,16	—	0,06	—
Electrolito (E)	0,80	—	18,43	1 %	5,20	—	0,74	—
Tiempo (t)	33,4	1 %	75,58	1 %	51,33	1 %	15,23	5 %
T pH	0,66	—	3,32	—	0,07	—	5,31	—
T E	4,05	—	16,63	1 %	1,53	—	0,84	—
T t	3,70	—	27,66	1 %	0,06	—	0,06	—
pH t	0,80	—	0,18	—	1,74	—	0,27	—
E t	1,14	—	1,95	—	0,04	—	2,29	—

Valor de F: p-99 % = 16,30; p-95 % = 6,61.



# AAQCT REPORTE

Boletín semanal de la Asociación Argentina de Químicos y Coloristas Textiles

efecto muy parecido entre ambos; en la segunda categoría se encuentran iones tales como el fosfato, de acción menos enérgica que los anteriores; en la tercera categoría aparecen los aniones sulfocianuro e ioduro de acción poco importante. En todos los casos se constata que la acción retardatriz se ve disminuida conforme se aumenta la temperatura de tintura.

Según nuestra experiencia, la acción de los electrolitos en el frenado de la velocidad de tintura, es más efectiva en la tintura de fibras con grupos aniónicos débiles, Courtelle y Courtelle LC, que en los otros tipos de fibras; así mismo, hemos podido apreciar que la acción retardatriz resulta eficaz a partir de concentraciones del 20 % de sulfato sódico cristalizado.

## Migración

Así como en otros sistemas tintóreos, la migración juega un papel importante en la consecución de tinturas igualadas, en la tintura de fibras acrílicas no se puede contar con esta propiedad, dado que la migración es muy pequeña, dentro de los límites de temperatura en que se suelen efectuar las tinturas. Vogel y colaboradores (18) relacionaron las propiedades migratorias con la afinidad de los colorantes catiónicos por las fibras acrílicas mostrando que con colorantes de baja afinidad la migración tiene lugar y juega su papel en la igualación. Por otra parte el empleo de procedimientos de tintura con control de temperatura o mediante el uso de retardadores, ha permitido el efectuar un adecuado control de la velocidad de tintura, lográndose con ello tinturas perfectamente igualadas. Sin embargo, si la fibra no es completamente uniforme, tal como puede ser el caso del filamento continuo, es frecuentemente imposible el producir tinturas igualadas actuando sólo sobre la disminución de la velocidad de tintura, ya que al presentar la fibra zonas con afinidad diferente, el colorante es absorbido más rápidamente al principio en más zonas que en otras y en tales casos, es esencial la migración para llegar a conseguir una tintura uniforme; en tales casos no se llega a un completo agotamiento del colorante y la tintura alcanza su estado de equilibrio, en el cual la distribución del colorante en la fibra es bastante uniforme aún para filamentos que presentan irregularidades de estirado o filado (27).

Hasta el presente, el estudio de la migración no ha sido tratado de una forma sistemática y las referencias en la bibliografía técnica son prácticamente inexistentes. Ello nos ha inducido a estudiar algunos aspectos del problema (32), empleando filamento continuo de Ultrapan y varios colorantes catiónicos y planificando las experiencias a través de un plan factorial  $2^4$ , estudiando la influencia de la temperatura (105-120°C) tiempo (30-60 m.) pH (4-5) y electrolitos (5-15 % s.p.f.) sobre la migración. Los resultados pueden apreciarse en la tabla VIII. Como puede apreciarse por los resultados obtenidos, la acción de la temperatura es la más importante para favorecer la migración, siguiendo después el efecto del tiempo; solamente en un colorante se aprecia que la acción del sulfato tiene un efecto significativo sobre la migración y en ningún caso la variación del pH afecta a las propiedades migratorias.

Deseo expresar mi agradecimiento por la ayuda aportada en la parte experimental propia citada en esta conferencia a mi colaborador Dr. P. Puente y a los alumnos de la promoción de Ing. Ind. (Sección Textil-Química) de la Escuela de Ingenieros Industriales de Tarrasa. Asimismo mi agradecimiento a las firmas Bayer, B.A.S.F. y Sandoz, S. A., por su colaboración en el suministro de fibra y colorantes.

Instituto Investigación Textil y Cooperación Industrial  
Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales  
Tarrasa (España)



## BIBLIOGRAFIA

- (1) R. C. Hourtz: *Text. Research Journ.*, **20**, 786 (1950).
- (2) R. Stefani, M. Chvreton, M. Garnier y C. Eyraud: *Comptes Rendus*, **251**, 2.174 (1960).
- (3) H. Rath: «*Lehrbuch der Textilchemie*», Springer Verlag, 281 (1963).
- (4) P. A. Koch: *Teintex* **22**, enero (1957).
- (5) C. Y. Liang y S. Krimm: *J. Polym. Sci.*, **31**, 513 (1958).
- (6) J. Davidovits: *Teintex*, 254.
- (7) R. G. Quynn: *Text. Research Journ.*, **33**, 24 (1963).
- (8) J. Matsubara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1.624 (1960).
- (9) R. Gamadera: *J. Polymer Sec.*, **50**, 84 (1961).
- (10) D. Balmforth, C. A. Bowers y T. H. Guion: *J.S.D.C.*, 577 (1964).
- (11) M. Takahasi, Y. Nukushina y S. Kosvgi: *Text. Research Journ.*, **34**, 87 (1964).
- (12) O. Glenz y W. Beckmann: *Melliand Textilber*, **38**, 295, 783 y 1.152 (1957).
- (13) S. Rosenbaum: *Textile Research Journal*, 899 (1963).
- (14) H. Sand: *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **218**, 2, 124-128 (1957).
- (15) T. Wickerstaff y G. Weston, no publicado.
- (16) W. Beckmann: *International Congress on Surface active Agents*. Köln: Universitätodruckerei Mainz (1960).
- (17) C. Renard, no publicado. Conferencia Escuela Ingenieros Industriales de Tarrasa (1957).
- (18) T. Vogel, J. M. A. Bebruyne y Zimmerman: *Am. Dyest Rep.*, **25**, 581 (1958).
- (19) S. Rosembaum: *Text. Research Journ.*, **34**, 159, 291 (1964).
- (20) F. L. Goodwin y S. Rosembaum: *Text. Research Journ.*, mayo, 439 (1965).
- (21) H. Sand: *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **218**, 1, 30-33 (1957).
- (22) G. Martín-Guzmán: Cátedra de Físico-Química, Escuela Ingenieros Industriales de Tarrasa (España). No publicado.
- (23) J. Carbonell, J. P. Merminod y R. Hasler: *Boletín Instituto Invest. Textil*, 23-35 (1968).
- (24) Patterson-Sheldon: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1.254 (1959).
- (25) Hill: *Proc. Roy. Soc.*, **39**, 104 B (1928).
- (26) J. Cegarra y P. Puente: *Text. Research Journ.*, **37**, 343-350 (1967).
- (27) W. Beckmann: *J.S.D.C.*, **77**, 616-625 (1951).
- (28) T. Neary: *Am. Dyest. Rep.*, **47**, 325 (1858).
- (29) Wurtz: *Mell. Text. Bericht*, **7**, 827 (1957).
- (30) W. Beckmann: *Chem. Fasern*, marzo, 304 (1960).
- (31) M. Bonche: *Teintex*, **8**, 519 (1968); *ibid.*, **9**, 585 (1968).
- (32) J. Cegarra y P. Puente, no publicado.