



Química en context:

**LES FIBRES I
ELS COLORANTS**

Rosalind Franklin

Agraïments	1
Introducció	2
Capítol 1: Introducció a la química orgànica	4
1.1 Classes de fórmules	5
1.2 Grups funcionals	6
1.3 Desplaçaments electrònics en les molècules orgàniques	7
1.3.1 Efecte de ressonància	7
1.3.2 Efecte inductiu	8
1.4 Parells d'electrons no enllaçants o lliures	10
Capítol 2: La química dels teixits	12
2.1 Què és un teixit?	12
2.2 Tipus de fibres tèxtils	12
2.2.1 Monòmers i polímers	13
2.2.2 Fibres naturals	14
2.2.2.1 D'origen vegetal: fibres cel·lulòsiques	14
2.2.2.2 D'origen animal: fibres proteiques	16
2.2.3 Fibres semi-sintètiques o artificials	19
2.2.3.1 Derivades de fibres cel·lulòsiques	19
2.2.3.2 Derivades de fibres proteiques	19
2.2.4 Fibres sintètiques	20
2.2.4.1 Polimerització	20
2.2.4.2 Policondensació	21
2.2.4.3 Poliaddició	23
Capítol 3: La química dels colorants	25
3.1 Què és un colorant?	25
3.2 Teoria del color	25
3.3 Colorants naturals	28
3.4 Colorants sintètics	30

Capítol 4: Interaccions fibres-colorants	37
4.1 L'enllaç químic.....	37
4.2 Forces intermoleculars.....	37
4.3 Forces de Van der Waals.....	38
4.4 Ponts d'hidrogen o enllaç d'hidrogen.....	39
Capítol 5: Estudi experimental fibra- colorant	40
5.1 Stain #1 i TIS Stain #2 de l'empresa Testsfabrics, Inc.....	42
5.2 Tint comercial "Iberia ".....	47
5.3 Colorants sintètics.....	54
5.3.1 Colorants àcids.....	51
5.3.2 Colorants directes.....	63
5.3.3 Colorants bàsics.....	68
5.3.4 Colorants de dispersió.....	72
5.3.5 Colorants a la tina.....	75
5.4 Colorants naturals.....	80
5.4.1 Colorants sobre mordents.....	80
5.4.2 Colorants sense ús de mordents.....	84
5.5 Resistència del color al rentat i al Sol.....	94
5.5.1 Resistència del colorant a la llum solar.....	94
5.5.2 Resistència del colorant al rentat.....	96
Conclusions	98
Bibliografia	100
Annexos	101

Agraïments

Abans que res, m'agradaria citar el nom d'algunes persones que han col·laborat en què aquest treball fos possible.

Agraeixo l'ajuda rebuda per part de:

· La Sra. Maria Mercè Ventosa, cap del laboratori físico-químic de l'empresa Defiber S.A., qui ens ha atès en la nostra visita explicant-nos el procés de tinció que segueixen per tenyir la poliamida 6,6 i ens ha aportat part dels colorants àcids amb els quals hem treballat.

· Al Sr. Josep Anton responsable del taller de tintoreria situat al carrer Penitents de l'Espluga de Francolí, per donar-nos informació sobre la tinció de les fibres de cotó, llana, seda i polièster i donar-nos diferents tipus de colorant.

· Al Sr. Sebastià Serra, que ens ha ajudat en la recerca d'algunes estructures químiques de colorants consultant les edicions del Colour Index.

· I finalment, a la tutora d'aquest treball de recerca, que m'ha ajudat en tot moment a realitzar aquest projecte.

A tot ells, gràcies.

En les primeres reunions establertes amb la tutora a finals del tercer trimestre, cal reconèixer que no teníem gaire clar el tema d'aquest treball. Vam començar proposant tres temes, i després d'estudiar el que podíem fer amb tots ells, els seus pros i contres, vam optar per estudiar la tinció de la fibra amb colorants naturals i sintètics.

El procés de tinció tèxtil porta molt de temps funcionant. Donar color a la roba és un tipus de decoració que crida molt l'atenció, com tot allò que té color. És per això, que des de temps remots, es tenyeix la tela. Però no sempre s'ha fet de la mateixa manera, sinó que amb el pas del temps han anat canviant els diferents processos i maneres d'aconseguir donar color a un teixit.

És una activitat interessant, perquè anant més lluny del simple fet de donar color a la roba, ens podem preguntar perquè aquest fet és possible. Darrere d'aquest procés s'amaga la química, una ciència que ens porta més enllà del que podem observar a ull nu, a les estructures i les transformacions que poden tenir lloc en un procés de tinció.

En definitiva, la motivació que vam tenir per investigar aquest tema va ser la curiositat per estudiar com es podia tenyir roba i que aquest color perdurés en ella.

Davant d'aquesta investigació, ens vam plantejar diverses qüestions:

- Quines són les millors condicions per tenyir un teixit?
- Tots els teixits es tenyeixen amb la mateixa facilitat?
- Quin és el tipus d'interacció que s'estableix entre el tint i la fibra, perquè el color perduri en ella després del rentat o la seva exposició del sol?

Per donar resposta a aquestes qüestions ens vam plantejar els següents objectius:

- Conèixer com es duu a terme la tinció d'una peça de roba.
- Estudiar quins paràmetres i com afecten (pH, temperatura, temps d'exposició al bany, addició de sals...) a què la fibra quedi tenyida amb una intensitat de color més alta.
- Saber quines són les interaccions que s'estableixen entre fibra i colorant per tal que el color quedi "atrapat" en la fibra.

Buscant informació per dissenyar els experiments que ens permetrien donar resposta a les nostres preguntes i així aconseguir els objectius plantejats, ens vam donar compte que necessitàvem conèixer bé la química orgànica i les interaccions que es poden donar entre les substàncies orgàniques, d'aquí que ens va sorgir la idea del títol "Química en context". Mitjançant aquest treball es fa un repàs de la química orgànica i de l'enllaç químic per poder entendre perquè un colorant és més afí a un teixit que no pas a un altre.

L'evolució del treball es podria explicar en tres fases:

1a fase (Juliol-Agost): Pensar quines fibres s'estudiarien i com aconseguir els colorants sintètics emprats.

2n fase (Setembre-Novembre): Dissenyar els experiments i fer recerca de les estructures químiques de les fibres i dels colorants.

3r fase (Desembre-Gener): Redactat del treball.

El treball està dividit en cinc capítols. En el primer capítol s'explica de manera molt abreujada els conceptes bàsics de química orgànica necessaris per entendre la

formulació de les fibres i colorants. Els capítols 2 i 3 es basen en conèixer les estructures químiques de les fibres estudiades i dels colorants seleccionats, respectivament. La descripció de les interaccions fibres i colorants està descrita en el capítol 4 i l'últim capítol conté tots els experiments que s'han realitzat i la interpretació dels resultats obtinguts.

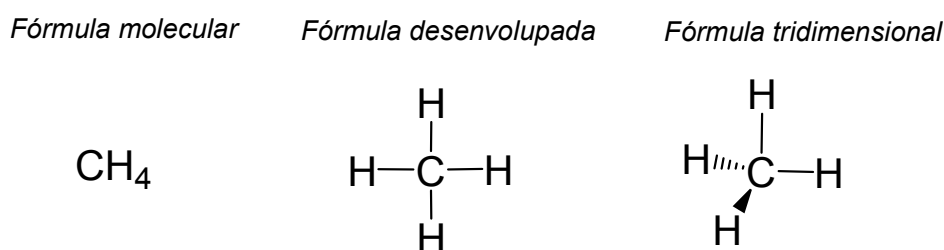
També hi ha un annex que correspon a la visita que es va fer durant el mes d'agost al museu de la Ciència i la Tecnologia situat a Terrassa (mNATEC).

Aquest primer capítol explica la química orgànica necessària per reconèixer els grups funcionals que formen part de l'estructura química dels colorants i de les fibres, conèixer les diferents maneres d'expressar les fórmules dels compostos orgànics, i entendre el fenomen de ressonància i l'efecte inductiu.

La Química Orgànica o la química del carboni s'encarrega d'estudiar aquells compostos que contenen carboni com a element principal, **com** aquests àtoms de carboni s'uneixen a altres àtoms (hidrogen, oxigen, nitrogen, etc.) per tal de formar estructures estables i la manera en què aquestes molècules canvien en el transcurs d'una reacció química.

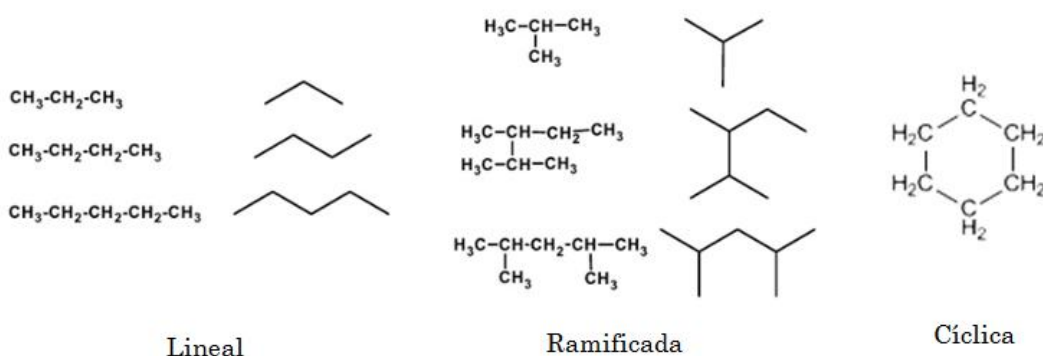
Com que l'àtom de carboni té 4 electrons a la seva última capa tendeix a fer 4 enllaços covalents, és a dir, a compartir 4 electrons amb altres àtoms per complir la regla de l'octet (tenir 8 electrons a la última capa, anomenada capa de valència). La molècula orgànica més senzilla és el metà (CH₄), on l'àtom de carboni conté quatre enllaços covalents C-H. El enllaços covalents es representen per guions, i el guió representa el dos electrons compartits.

Figura 1. La fotografia mostra les diferents formes de representar la molècula de metà: molecular, desenvolupada i la tridimensional.



Així mateix, el carboni manifesta una gran tendència a unir-se a altres àtoms de carboni, tendència que es tradueix en la formació de cadenes carbonades que constitueixen l'esquelet de les molècules orgàniques. Aquestes cadenes poden ser lineals, ramificades i cícliques.

Figura 2. La imatge representa les diferents cadenes carbonades que es poden trobar en els compostos orgànics.



Per començar, s'introduiran els diferents tipus de fórmules amb que es poden representar els compostos orgànics i posteriorment es comentaran alguns dels grups funcionals que es poden trobar dins de les cadenes carbonades.

1.1. Classes de fórmules

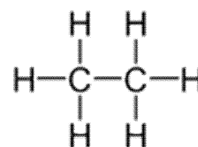
Les fórmules dels compostos orgànics es poden expressar de diverses maneres-empírica, molecular, semidesenvolupada, desenvolupada i tridimensional-, cadascuna de les quals proporciona algun tipus d'informació, tal com es pot veure, per exemple, en el cas de l'età.

- **Empírica:** Els subíndexs indiquen la proporció dels àtoms de cada element en una molècula: CH_3 (1 de C per 3 d'H)

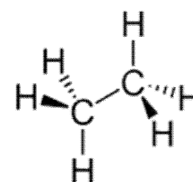
- **Molecular:** Els subíndexs indiquen el nombre d'àtoms de cada element en una molècula: C_2H_6 (2 de C i 6 d'H)

- **Semidesenvolupada o condensada:** Mostra tots els àtoms de la molècula i alguns dels seus enllaços: $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$

- **Desenvolupada:** Expressa la totalitat dels enllaços presents en la molècula, desenvolupats en un pla:



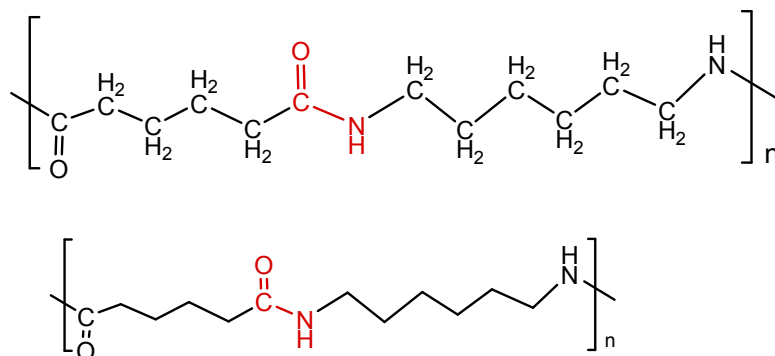
- **Tridimensional:** Indica, d'una manera convencional, la disposició dels àtoms i els enllaços en l'espai :



En el nostre treball les fórmules químiques que representen les fibres estudiades i els colorants, en la majoria dels casos es representen mitjançant la fórmula semidesenvolupada, és a dir, només es representen alguns enllaços covalents.

Per exemple, en la figura 3 es representa l'estructura química d'una fibra sintètica com la poliamida o niló 6,6, on es mostra la figura semidesenvolupada de dues maneres, en la figura inferior els vèrtexs de la cadena carbonada, indiquen la presència d'un àtom de carboni unit a tants àtoms d'hidrogen (màxim 4 àtoms d'hidrogen) fins completar els seus quatre enllaços.

Figura 3. Estructura semidesenvolupada de la poliamida 6,6.













1.2. Grups funcionals

Per tant, com es veu en la figura 3 les molècules orgàniques estan constituïdes per una cadena d'enllaços C-C i C-H (cadena hidrocarbonada) d'una gran estabilitat química i un o més grups d'àtoms, anomenats grups funcionals, que són àtoms units de

forma característica a la cadena. Aquests grups funcionals són els responsables de les propietats químiques d'aquestes substàncies.

En la taula 1 es descriuen de manera bàsica la nomenclatura dels principals compostos orgànics segons el grup funcional que contenen. Els símbols R i R' indiquen la resta de la cadena hidrocarbonada unida al grup funcional.

Taula 1. Classificació dels compostos orgànics segons el grup funcional que contenen.

Classe de compost	Grup funcional i estructura	Sufix del nom	Exemple
Alcans	No n'hi ha	...à	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ propà
Alquens		...è	CH ₂ =CH ₂ etè o etilè
Alquins	R-C≡C-R	...í	CH ₃ -C≡CH propí
Aromàtics		...benzè o noms propis	 metilbenzè o toluè
Derivats halogenats	R-X (X: F-, Cl-, Br-, I-)	Fluoro-, cloro-, bromo-, iodo-	CH ₃ Cl clorometà
Alcohol	R-OH	...ol	CH ₃ -CH ₂ -OH etanol
Èter	R-O-R'	...èter	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₃ etil metil èter
Aldehyd	R-CHO 	...al	CH ₃ -CHO etanal
Cetona	R-CO-R' 	...ona	CH ₃ -CO-CH ₃ propanona
Àcid carboxílic	R-COOH 	Àcid ...oic	CH ₃ -COOH àcid etanoic o acètic
Èster	R-COO-R' 	...at de ...il	CH ₃ -CH ₂ -COO-CH ₃ propanoat de metil
Amines	R-NH ₂ R'' R-NH-R' R-N-R' 	...amina	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂ etilamina
Amides	R-CONH ₂ 	...amida	CH ₃ -CH ₂ -CONH ₂ propanamida
Nitrils o cianurs orgànics	R-CN 	...nitril	CH ₃ -CN etannitril o cianur de metil

En la figura 3 s'ha representat en color vermell, el grup funcional de la poliamida 6.6, que justament és un grup amida.

En aquest treball quan es descriu la composició química dels colorants apareixen altres grups funcionals que no estan inclosos en la taula 1, que són:

- Grups sulfònics R-SO₃H i grups sulfonats R-SO₃⁻
- Grup azo R-N=N-R'
- Grup nitro R-NO₂

1.3. Desplaçaments electrònics en les molècules orgàniques

Les molècules orgàniques es caracteritzen moltes d'elles per la presència de desplaçaments permanents o temporals que experimenten els electrons d'enllaç. Aquests

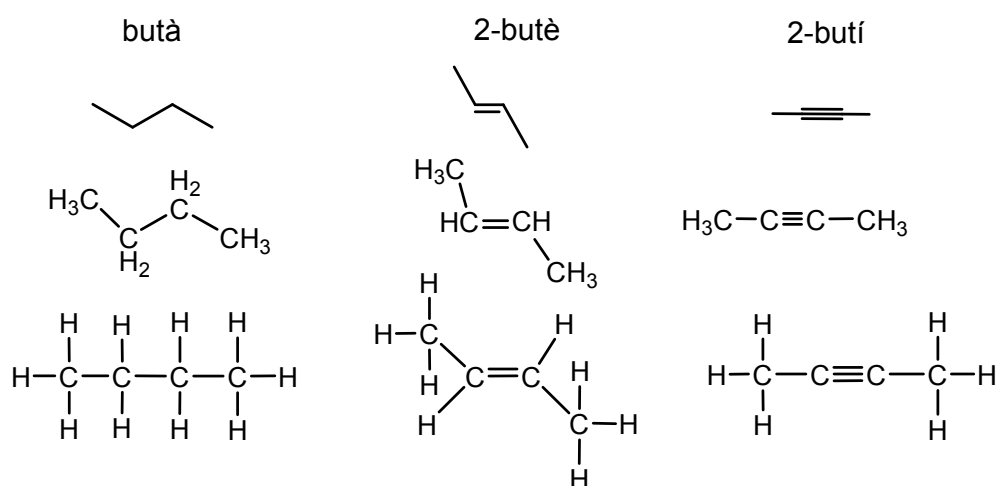
desplaçaments són conseqüències dels anomenats efectes electrònics, que poden ser de diverses classes. Aquí només s'explicarà l'efecte de ressonància i l'efecte inductiu.

1.3.1. Efecte de ressonància

En els compostos orgànics els enllaços entre àtoms de carboni poden ser :

- Senzills, com en el butà
- Dobles, com al 2-butè
- Triples, com al 2-butí

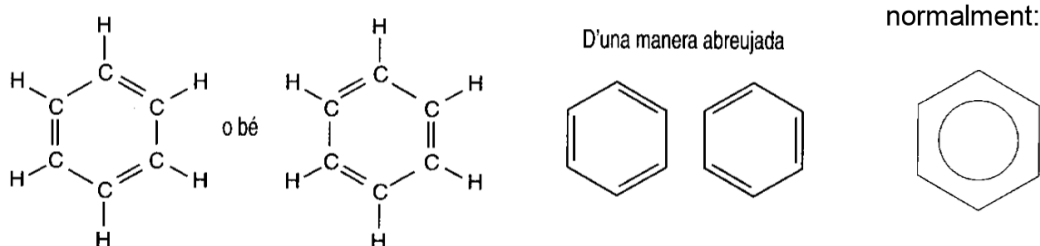
Figura 4. Exemples de compostos que contenen enllaços simples, dobles o triples.



La presència de dobles enllaços o triples enllaços en la molècula de forma alternants, permet que aquests estiguin deslocalitzats (*fenomen de ressonància*) i això causa una gran estabilitat a la molècula.

Un exemple típic d'aquest fenomen de ressonància és la molècula de benzè (C_6H_6) i els seus derivats. En la figura 5 s'han representat les dues formes ressonants del benzè, que es poden representar com una única forma, el que es coneix com un *híbrid de ressonància*, dibuixant un cercle a l'interior que significa que els dobles enllaços estan deslocalitzats a l'interior de l'anell.

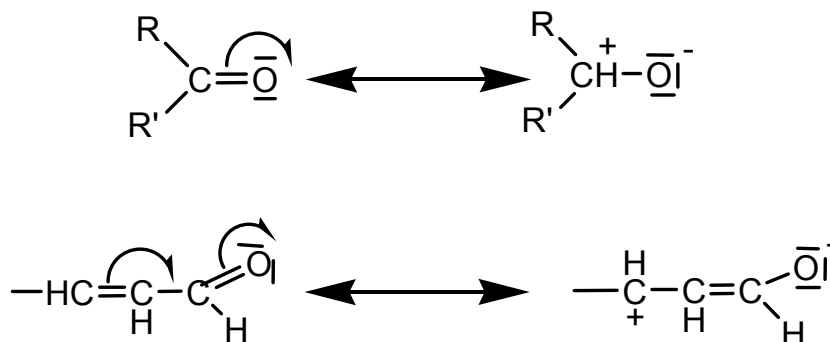
Figura 5. Representació de les dues formes ressonants del benzè.



Aquest fenomen de ressonància no només passa amb els dobles i triples enllaços carboni-carboni, sinó que també pot passar amb altres dobles i triples enllaços, com per exemple, l'enllaç doble del grup carbonil $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ (figura 6).

L'efecte de ressonància es transmet al llarg de la cadena carbonada, especialment, si hi ha enllaços dobles conjugats (figura 6). En el capítol 3, on es presenta l'estructura química dels colorants, s'observa que aquests contenen molts anells benzènics i cadenes hidrocarbonades on hi ha presents molts dobles enllaços conjugats (anomenats grups cromòfors). De fet, la presència d'aquests grups és la condició indispensable per tal que aquestes substàncies absorbeixin certes longituds d'ona de l'espectre visible i per tant tinguin color.

Figura 6. L'efecte de ressonància del grup carbonil (a dalt) i la ressonància a causa de la presència de dobles enllaços conjugats (abaix).



La deslocalització d'aquests enllaços, fa que algunes formes ressonants presentin una separació de càrrega.

1.3.2. Efecte inductiu

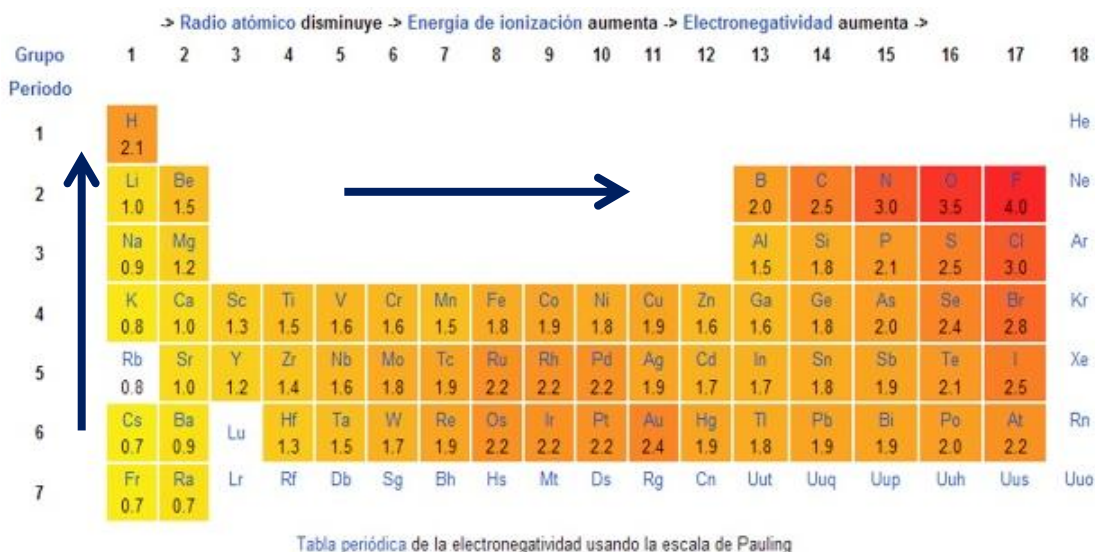
Un altre efecte causat pel desplaçament dels electrons que apareix en aquest treball és l'efecte inductiu. Aquest consisteix en el desplaçament permanent dels electrons compartits en un enllaç cap a l'element electronegatiu. Conseqüentment, es produeix la polarització de l'enllaç covalent.

L'electronegativitat d'un element es defineix com la tendència relativa dels seus àtoms per atreure els electrons d'altres àtoms amb els quals estan enllaçats. L'àtom més electronegatiu és el fluor (té un valor de 4,0), i a partir d'aquest s'assigna l'electronegativitat de tots els altres elements, tal i com es mostra en la figura 7.

Els àtoms més electronegatius són el fluor (F), l'oxigen (O), el nitrogen (N) i el clor (Cl).

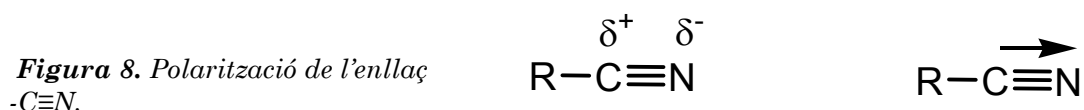
Tal i com es pot veure en la figura 7, és pot dir de forma general que, l'electronegativitat incrementa el seu valor d'esquerra a dreta dins d'una mateixa fila de la taula periòdica i de baix a dalt dins d'una mateixa columna. Per tant, els metalls, que normalment volen perdre electrons, tenen poca electronegativitat, mentre que els no metalls, que volen guanyar electrons (per omplir la seva capa de valència) són més electronegatius.

Figura 7. Electronegativitat dels elements de la Taula Periòdica.



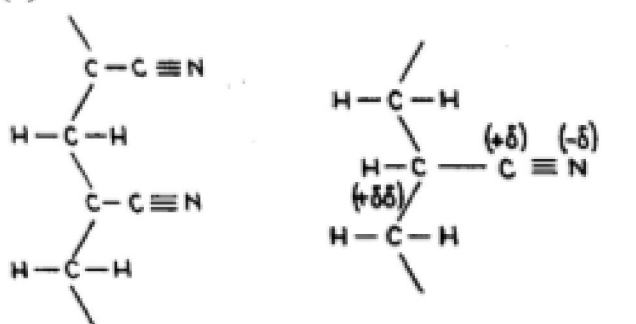
La diferent electronegativitat entre els àtoms que formen un enllaç covalent produeix la polarització de l'enllaç, una distribució asimètrica de la càrrega o una separació de càrrega. A conseqüència d'això, apareix sobre l'àtom més electronegatiu (que atreu cap a ell els electrons compartits) una càrrega parcial negativa, δ^- i sobre l'àtom menys electronegatiu (el que tendeix a cedir-los) una càrrega parcial positiva, δ^+ .

En la figura 8 es mostra l'enllaç triple $-C\equiv N$ del grup nitril, aquest és un enllaç polaritzat, on el nitrogen és més electronegatiu que l'àtom de carboni, per tant sobre el nitrogen apareix una càrrega parcial negativa, δ^- i sobre el carboni una càrrega parcial positiva, δ^+ . Aquesta separació de càrregues també es pot representar com un vector que indica el moment dipolar de l'enllaç polaritzat i sempre va de la càrrega positiva a la negativa.



Aquest efecte inductiu també es pot transmetre al llarg de la cadena carbonada, però es va debilitant. Per exemple, les fibres acríliques són cadenes carbonades que contenen grups nitrils, on el nitrogen atrau els electrons del carboni, i aquest a la vegada atreu els electrons de l'àtom del carboni veí, cosa que provoca l'aparició d'una separació de càrrega sobre aquest, representada en la figura 9 com δ^{++} , en què δ^+ és superior a δ^+ .

Figura 9. L'efecte inductiu al llarg de la cadena carbonada.



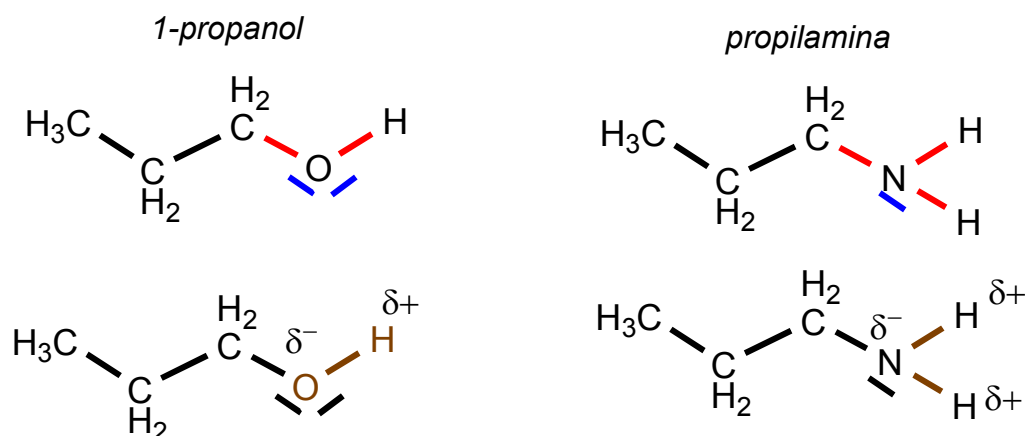
1.4. Parells d'electrons no enllaçants o lliures

Al principi d'aquest capítol s'ha parlat de que l'àtom de carboni sempre ha d'estar envoltat de quatre parells d'electrons per completar la seva última capa amb 8 electrons.

En els grups funcionals de la taula 1, apareixen altres àtoms no-metalls, com l'oxigen (O) i el nitrogen (N), aquests per completar la seva última capa, només necessiten compartir 2 i 3 electrons, respectivament, per tant es troben envoltats de 2 i 3 enllaços covalents respectivament.

En la figura 10 es troben dibuixades les estructures dels compostos 1-propanol i propilamina. Els guions vermells representen els enllaços covalents (electrons compartits) de l'àtom d'oxigen o de l'àtom de nitrogen amb altres elements menys electronegatius que ells (com el carboni i l'hidrogen) i en blau s'han representat els parells d'electrons no compartits, no enllaçants o lliures.

Figura 10. Representació dels parells d'electrons enllaçants (enllaços covalents) i parells d'electrons no enllaçants de l'àtom d'oxigen i nitrogen.



Aquests enllaços O-H i N-H són enllaços molt polars (dibuixats de color marró en la figura 10), la qual cosa permetrà la formació d'un tipus d'enllaç anomenat *enllaç d'hidrogen*, del qual es parlarà en els capítols 2, 4 i 5. La presència d'aquests electrons no enllaçants en els àtoms d'oxigen i nitrogen facilitaran la formació de ponts d'hidrogen amb altres molècules.

Aquest capítol es centra en explicar els diferents tipus de teixits que s'han utilitzat en aquest treball, i sobretot en examinar la seva composició química.

2.1. Què és un teixit?

Un teixit es defineix com qualsevol material que resulta de l'entrellaçament de fils o fibres. Però aquest mateix concepte pot fer referència a dues idees completament diferents segons el context on es situa: per una banda, es pot referir a la tela (per exemple a la llana), i per altra banda es pot estar parlant d'un conjunt de cèl·lules del mateix tipus i amb la mateixa funció (ex. teixit muscular).

En aquest treball, el concepte de teixit sempre farà referència a un conjunt de fibres tèxtils que formen la tela.

Els teixits es poden trobar en diferents formes: gruixuts, fins, delicats, suaus, transparents, etc. Poden estar formats per diferents tipus de fibres, que faran que tinguin unes característiques fisicoquímiques o unes altres.

La síntesi de teixits i la seva tinció té lloc a la indústria tèxtil, és per això que cal esmentar-la en aquest treball.

La indústria tèxtil és el sector de l'economia dedicat a la producció de roba, tela, fil, fibra i productes relacionats. Inclou les indústries de filats, dels teixits, de la confecció, dels acabats i dels aprests.

Aquesta indústria s'ha pogut desenvolupar gràcies als importants avenços tecnològics que hi ha hagut en els últims anys. Durant la Revolució Industrial, per exemple, va aparèixer el teler (màquina per teixir), cosa que va suposar un gran avenç ja que aquest procés ja no s'havia de fer manualment, tal com es feia anteriorment. Aquesta màquina va permetre que la producció tèxtil obtinguda fos molt més elevada.

Però això no vol dir que abans de l'aparició de tota aquesta maquinària no existís el procés tèxtil. De fet, antigament, aquests processos es feien, però de forma manual.

La indústria tèxtil, acostuma a associar-se quasi exclusivament a la fabricació de roba, malgrat això, només el 60% de la producció tèxtil està destinada a la indumentària, el 40% restant la formen una àmplia gamma d'altres aplicacions com el tèxtil de llar (cortines, llençols), entre d'altres.

2.2. Tipus de fibres tèxtils

Durant la seva evolució biològica, l'ésser humà ha perdut gran part de la seva capacitat termoreguladora. És per això que ha hagut de cobrir la seva pell del medi extern, i d'aquesta manera millorar el seu benestar.

És evident que la indumentària que es té actualment no ha existit des de sempre, però d'alguna manera havien de cobrir-se la pell els nostres avantpassats.

La primera indumentària de l'espècie humana va estar formada per pells d'animals morts.

Amb el pas del temps van anar apareixent els productes tèxtils. Uns productes tèxtils que a l' inici eren únicament d'origen natural, però posteriorment també d'origen químic.

Les fibres tèxtils es classifiquen en dos grans grups: les fibres naturals i les fibres químiques, tal i com es veu en la taula 1.

Taula 1. Tipus de fibres tèxtils que hi troben segons el seu origen.

FIBRES NATURALS			FIBRES QUÍMIQUES	
Origen vegetal	Origen animal	Origen mineral	Fibres artificials o semi-sintètiques	Fibres sintètiques
Cotó	Seda	Amiant	Raió o seda artificial	Niló 6.6
Lli	Llana	Fibra de vidre	Raió acetat	Polièster
Jute	Moher	Fibra òptica	Raió triacetat	Acríliques
Cànem	Caixmir			Poliuretans
Capoc	Alpaca			Polipropilens
Rami				Poliamides

A la vegada, les *fibres naturals* es poden subdividir en tres categories: animals, vegetals i minerals, i després tenim les *fibres fetes per l'home o químiques* que es poden subdividir en dos grups: artificials o semi-sintètiques i fibres sintètiques.

Fins el S.XIX els teixits utilitzats procedien de fibres naturals (vegetal i animal). A finals del S.XIX es va aconseguir obtenir fibres per reacció química de productes naturals, com la cel·lulosa, i aleshores es va iniciar el procés de fabricació de fibres artificials o semi-sintètiques.

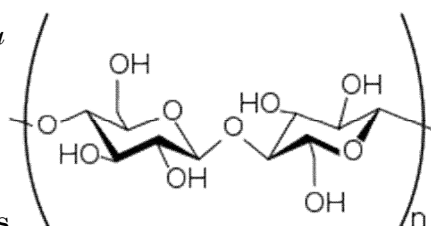
Al llarg del S.XX i gràcies al coneixement de les reaccions de polimerització es van començar a dissenyar les fibres sintètiques, és a dir, que ja no provenen de reaccions químiques amb productes d'origen natural.

2.2.1. Monòmers i polímers

Abans de passar a descriure les fibres tèxtils més importants, s'explica com són les molècules que constitueixen aquestes fibres.

I com exemple estudiarem la cel·lulosa, que és el principal constituent del cotó.

Figura 1. La imatge mostra l'estructura de la cel·lulosa.

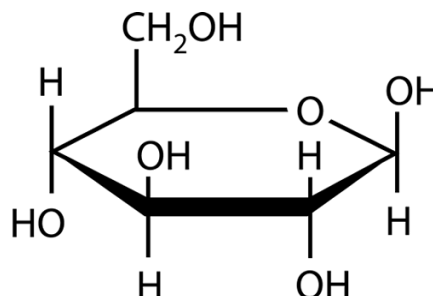


La fórmula molecular de la cel·lulosa és $(C_6H_{10}O_5)_n$ es tracta d'una macromolècula d'elevat pes molecular d'ordre de 10^5 a 10^8 , on es va repetint una estructura anomenada monòmer.

Aquest tipus de macromolècules es coneixen amb el nom de polímers. Un polímer és una molècula formada per la unió de molts monòmers. En funció del nombre de monòmers (n) que s'uneixen el pes de la molècula varia.

En el cas de la molècula de cel·lulosa el monòmer que es repeteix és la glucosa, $C_6H_{12}O_6$.

Figura 2. La imatge mostra l'estructura la glucosa.



Com s'aconsegueix passar del monòmer al polímer? Mitjançant una reacció química.

Per exemple, mitjançant la reacció de policondensació de la glucosa podem aconseguir la cel·lulosa.



La majoria de les fibres tèxtils sintètiques s'aconsegueixen per tres tipus de reaccions:

- *Reacció de polimerització*, per exemple les fibres de polipropilè s'obtenen per polimerització del propilè o les fibres acríliques.
- *Reacció de policondensació*, serà el cas de les fibres derivades de la cel·lulosa (com el raió viscosa), les de polièster, etc.
- *Reacció de poliaddició*, serien les fibres de poliuretà o elastòmers.

En aquestes reaccions els monòmers s'enllacen mitjançant enllaç covalent i un cop les macromolècules formades, entre elles també existeixen enllaços intermoleculars, del tipus forces de van der Waals i ponts d'hidrogen.

2.2.2. Fibres naturals

2.2.2.1. D'origen vegetal: fibres cel·lulòsiques

Totes les fibres naturals del regne vegetal (cotó, fil, jute, cànem, rami...) contenen com a component principal la cel·lulosa.

Les fibres de seda artificial o raió viscosa estan formades per cel·lulosa regenerada, és a dir, obtinguda per la dissolució i reprecipitació de la cel·lulosa natural.

Com de les fibres cel·lulòsiques la més important és el cotó, només s'explicarà aquesta.

El cotoner és una planta malvàcia que es cultiva a les zones tropicals (Amèrica, Egipte i l'Índia) i dona un fruit format per llavors i cada llavor està recoberta per una

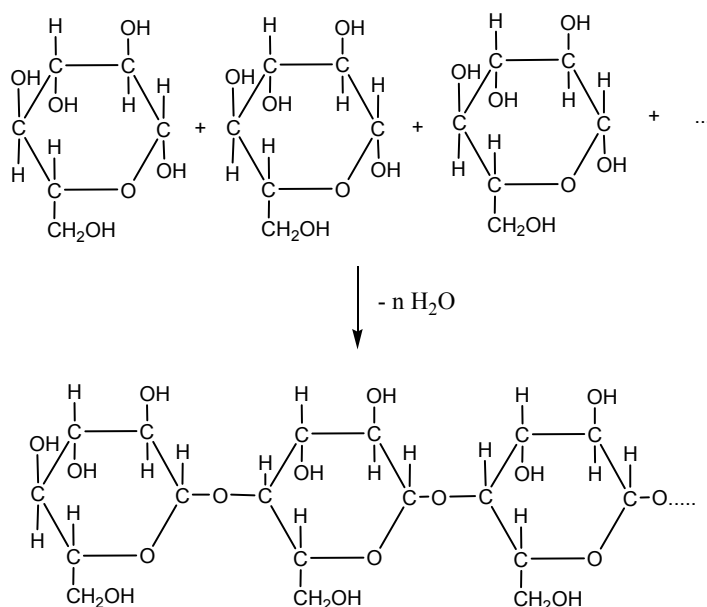
gran nombre de pèls o fibres. Aquestes fibres tenen una longitud d'1 cm a 5 cm i un diàmetre de 15 a 40 μm . Les fibres mitjanes i llargues són aptes per fer fil mentre que les fibres més curtes anomenades "linters" s'utilitzen per la fabricació de raió (fibra semi-sintètica que s'obté a partir d'una reacció química utilitzant la cel·lulosa).

Figura 3. La fotografia mostra la planta de cotoner.



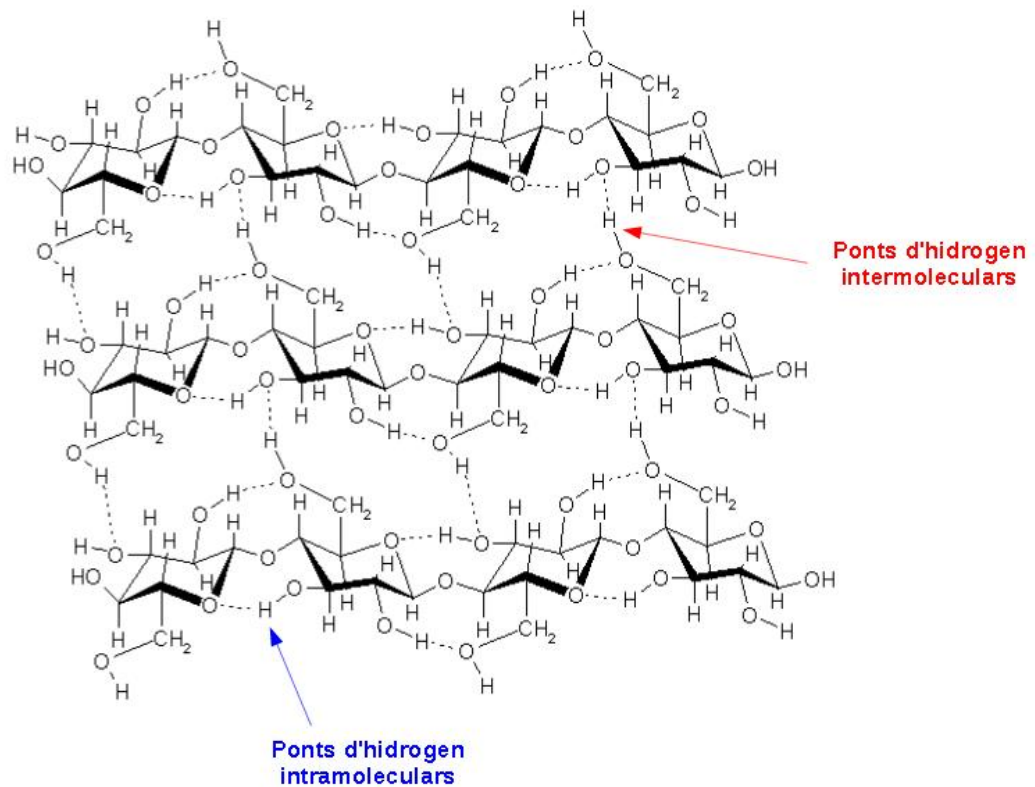
Com s'ha comentat en l'apartat anterior, la cel·lulosa químicament es descriu com un polisacàrid de fórmula empírica $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ format per la condensació de molècules de glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, tal i com es mostra en la figura 4.

Figura 4. Procés de condensació de la glucosa per obtenir la cel·lulosa.



En cada unió de dos monòmers es perd una molècula d'aigua. Aquests monòmers s'uneixen mitjançant un enllaç covalent entre el grup hidroxil del carboni 1 d'un monosacàrid amb el grup hidroxil del carboni 4 d'un altre monosacàrid. Per altra banda les molècules de cel·lulosa s'ordenen a causa de la seva tendència a formar ponts d'hidrogen entre l'hidrogen d'un grup hidroxil (-OH) i l'oxigen d'un altre grup hidroxil.

Figura 5. Ordenació de les macromolècules de cel·lulosa.



2.2.2.2. D'origen animal: fibres proteiques

Les fibres proteiques naturals més importants són la llana i la seda, i els seus components fonamentals són la queratina i la fibroïna, respectivament.

Les proteïnes són llargues cadenes d'aminoàcids units mitjançant enllaços peptídics. Es forma l'enllaç per la reacció entre el grup carboxil d'un aminoàcid i el grup amino d'un altre aminoàcid. En aquest procés s'allibera una molècula d'aigua.

Figura 6. Parts d'un aminoàcid.

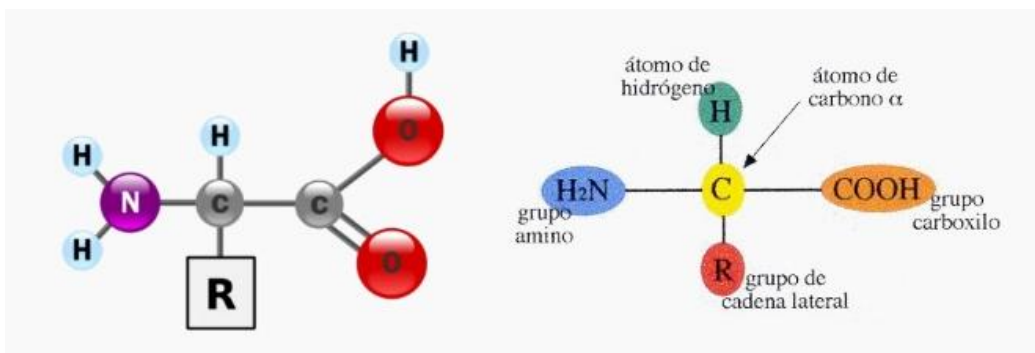
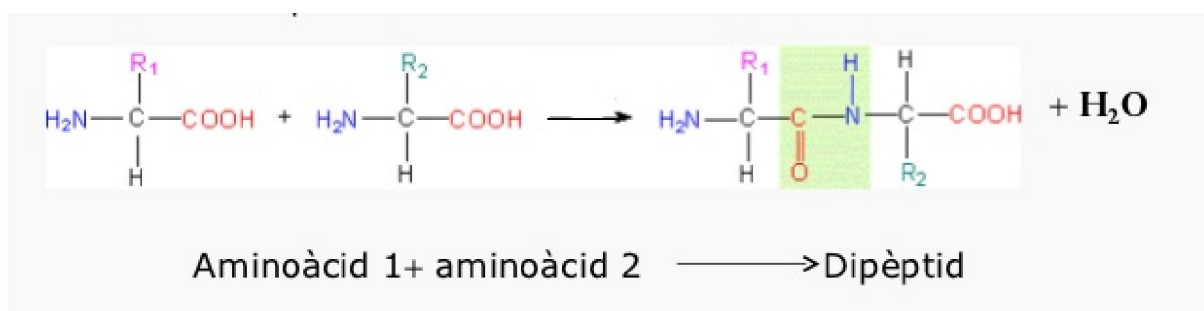


Figura 7. Unió d'aminoàcids, on s'allibera una molècula d'H₂O



2.2.2.2.1. La llana

La llana és una fibra proteica; la proteïna que s'hi troba s'anomena queratina. La llana és una fibra que creix en la pell de les ovelles. Quan la fibra no prové d'aquest gènere animal s'anomena amb altres noms, com és el cas de la cabra de Caixmir o la cabra d'Angora. La qualitat de la llana depèn de les característiques de la raça dels animals, de les seves condicions de vida, dels climes, de l'alimentació que segueixen i de la seva salut. Poden ser arrissades o llises. Les arrissades són les més fines. A causa de l'arrissat de les fibres, un teixit fabricat amb aquells materials presenta càmeres d'aire que el fan aïllant del fred i de la calor; i també li dona a la roba un aspecte més voluminós.

El color de la llana oscil·la des del blanc fins al groc crema, malgrat que també existeixen llanes grises, castanyes i negres. Normalment quan una llana és molt groguenca pot estar degradada.

Figura 8. Obtenció de llana a partir del pelatge de les ovelles.



Les fibres de llana són poc resistents però molt elàstiques, poden estirar-se fins un 30% de la seva longitud i recuperar la seva forma. L'arrissat en les fibres millora la seva elasticitat. Això fa que la llana sigui molt apreciada en les fibres destinades a la fabricació de moquetes, estores i farcits.

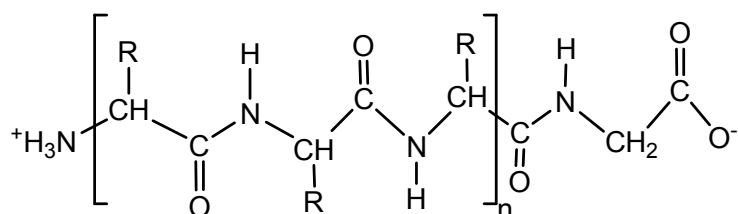
Una propietat característica de la llana és la seva elevada capacitat d'absorció de la humitat; això fa que no es carregui d'electricitat estàtica i és per això que s'embruta poc.

Finalment cal destacar que l'exposició de la llana a l'aire, la humitat i els canvis de temperatura poden alterar les seves fibres fent que esdevinguin grogues, perdin la

seva resistència i variïn la seva capacitat de ser tenyides pels diferents colorants. Aquest deteriorament de la fibra es produeix sobretot a les puntes.

Per tant, químicament la llana es pot considerar com una cadena d'aminoàcids, on els grups R poden ser grups iònics (aniònics o catiònics) o grups no iònics. La presència de molts grups carregats en l'estructura li proporciona llocs adients on podran unir-se les molècules dels colorants.

Figura 9. Representació esquemàtica de la llana i la seda natural.



2.2.2.2.2. La seda

La seda és una fibra que s'obté dels capolls que fabriquen les larves de l'insecte "Bombix Mori" (cuc de seda). Aquestes erugues segreguen, mitjançant unes glàndules, un líquid que en presència de l'aire es transforma en una massa enganxosa formada per dos filaments de fibroïna, que és la proteïna constituent de la seda, separats entre si per un material gomós anomenat sericina. La fibra bruta té una composició mitjana de 75% de fibroïna, 23% de sericina, 2% de grasses, pigments i altres substàncies minerals. La capa de sericina fa que la fibra bruta sigui dura i sense brillantor. Es pot eliminar mitjançant aigua sabonosa calenta, ja que la sericina és soluble en aigua i la fibroïna no. El fils de fibroïna obtinguts són molt resistents, aïllants i amb una bona presència, molt suaus i lluent.

Figura 10. El cuc de seda i la seda.



Químicament la seda natural és similar a la llana, una cadena d'aminoàcids on els grups R poden ser grups iònics (aniònics o catiònics) o grups no iònics

2.2.3. Fibres semi-sintètiques o artificials

Són aquelles fibres que s'han obtingut per dissolució o regeneració d'una matèria primera d'origen natural. Per tant, són unes fibres que s'aconsegueixen de la manipulació de fibres naturals, i és per això que no es consideren naturals.

2.2.3.1. Derivades de fibres cel·lulòsiques

Ja s'ha comentat en l'apartat 2.2.2.1 que els pèls més petits de la planta del cotoner s'utilitzen per fer raió o seda artificial juntament amb la cel·lulosa extreta de la fusta i de la palla. Existeixen diferents tipus de raió en funció del mètode d'obtenció:

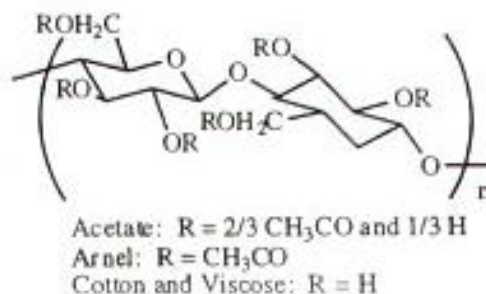
- Raió al nitrat (obtingut al 1884) i va ser el primer mètode utilitzat per aconseguir la seda artificial.

- Raió de coure

- Raió de viscosa o viscose, el 90% de la seda artificial s'obté per aquest mètode. El nom de seda artificial és motivat perquè té el mateix aspecte, brillantor i flexibilitat que la seda natural. Però, químicament no tenen res a veure, ja que la seda natural és una fibra proteica, mentre que la seda artificial o raió de viscosa és un polisacàrid, de la mateixa estructura que el cotó, perquè és cel·lulosa regenerada.

- Raió d'acetat, és el que s'obté a partir de l'acetat de cel·lulosa (i no de la cel·lulosa regenerada).

Figura 11. Estructura química del raió viscosa, raió acetat i raió triacetat



En els últims anys ha adquirit importància el raió de triacetat (el qual s'obté per reacció química a partir del triacetat de cel·lulosa), ja que permet fabricar articles que no necessiten planxa.

Una de les diferències principals entre el raió viscosa i el cotó (fibra de cel·lulosa) radica en l'estructura interna d'aquestes. En la primera la forma cristal·lina només constitueix el 40% mentre que en cotó representa el 70 o 80%. Això ajuda a l'adsorció del colorant, i per tant, facilita el seu tint.

2.2.3.2. Derivades de fibres proteiques

Exactament igual que en el cas anterior, a partir de reaccions químiques adients i utilitzant proteïnes, es poden aconseguir teixits semi-sintètics de gran interès industrial, com és el cas de les llanes artificials.

Les proteïnes utilitzades per obtenir fibres artificials són la caseïna de la llet, l'araquina del cacauet i la zeïna del blat de moro. Aquestes fibres regenerades no poden competir amb la qualitat de la llana natural.

2.2.4. Fibres sintètiques

Al llarg del S.XX es van començar a dissenyar les fibres sintètiques. Aquestes ja no provenen de productes naturals modificats químicament sinó a partir de compostos derivats del petroli i del carboni. Les indústries químiques inverteixen molts diners en el desenvolupament de nous materials tèxtils ja que la demanda de teixits cada cop és més gran.

Les fibres sintètiques es poden classificar tenint en compte la seva composició química i el tipus de reacció utilitzada per formar-les.

Aquestes fibres, químicament, també són polímers com les naturals i per tant, s'obtenen per la unió dels monòmers. Aquesta unió, pot ser a través d'una reacció de polimerització, de policondensació o poliaddició.

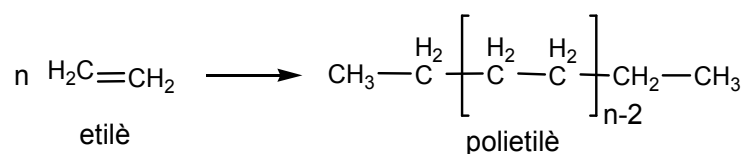
Les fibres sintètiques més importants són: poliamides, fibres acríliques, polièsters, fibres de polipropilè o fibres de poliuretà (o elastòmers)-

En aquest treball es classifiquen les fibres tèxtils segons la reacció utilitzada per obtenir les fibres i només es parlarà dels teixits utilitzats en la part experimental d'aquest projecte.

2.2.4.1. Polimerització

En la polimerització la unió dels monòmers no saturats es produeix per l'obertura dels seus doble enllaços (figura 12).

Figura 12. Reacció de polimerització de l'etilè.

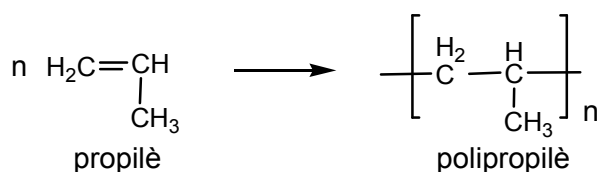


D'aquest tipus descriurem les fibres de polipropilè i les fibres acríliques.

Fibres de polipropilè

Les fibres de polipropilè s'obtenen per polimerització del propilè (CH₃-CH=CH₂).

Figura 13. Reacció de polimerització del propilè.

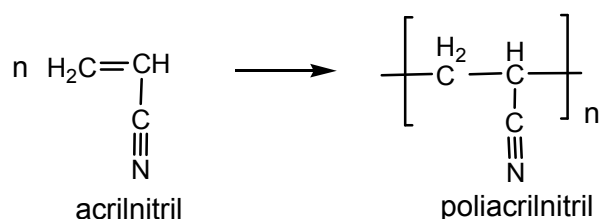


Aquestes fibres són difícils de tenyir (ja que no té enllaços polars en la seva estructura) i només s'aconsegueix tenyir-les quan el polímer està fos. Així que primer es tenyeix el polímer i després s'elabora la fibra. S'utilitza aquesta fibra per la fabricació de catifes i entapissats. Les marques comercials d'aquestes fibres són Merklon, Oletene, Cetryl...

Fibres acríliques

Les fibres acríliques s'obtenen a partir de la polimerització del cianur de vinil o acrilnitril o (CH₂=CH-CN).

Figura 14. Reacció de polimerització de l'acrilnitril.



Tal i com es veu en la figura 14, el grup funcional que es va repetint en cada unió és un grup nitril (-C≡N). Les fibres acríliques són molt importants en la indústria tèxtil a causa de les seves propietats, és la fibra sintètica que més s'assembla a la llana. Els noms comercials de les fibres acríliques són: Creslan, Redon, Dralon, Orlon, etc.

2.2.4.2. Policondensació

La reacció de policondensació, consisteix en què cada cop que s'uneixen dos monòmers es perd una molècula petita, com per exemple aigua.

En la figura 15 es representa de forma esquemàtica una reacció de condensació, on dos aminoàcids condensen i es perd una molècula d'aigua.

Figura 15. Reacció de condensació de dos aminoàcids.



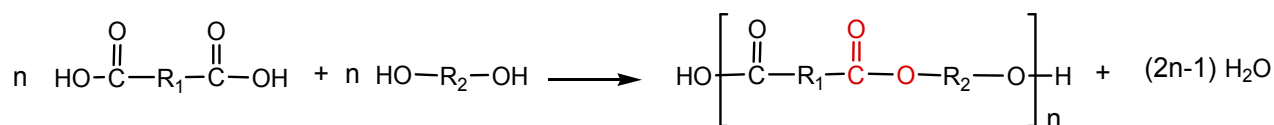
Les fibres de polièster i de poliamida corresponen a aquest tipus.

Fibres de polièster

Aquestes fibres, juntament amb les acríliques i les de poliamida constitueixen les fibres sintètiques més importants de la indústria tèxtil.

El material base d'un polièster correspon a la policondensació entre un àcid dicarboxílic i un dialcohol, tal i com es mostra en la figura 16.

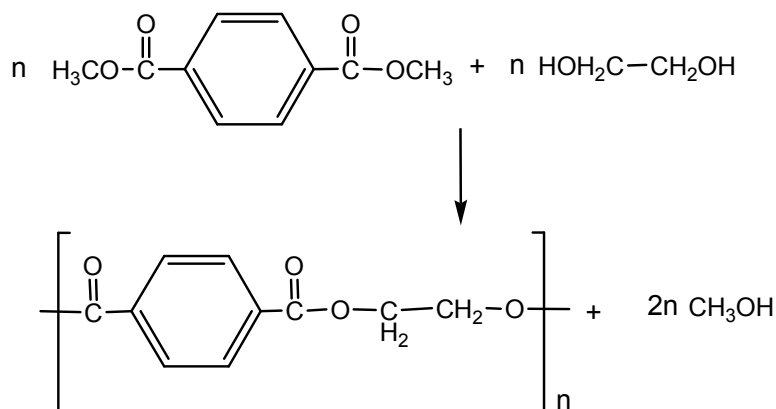
Figura 16. Reacció de policondensació entre un àcid dicarboxílic i un dialcohol.



La quantitat d'aigua separada és una mesura del grau de la polireacció; per exemple, quan el grau de policondensació assoleixi el valor de $n = 500$, el nombre de mols d'aigua formada per mol de polièster serà de 999.

Els principals polièsters per a fins tèxtils són els politereftalats, que s'obtenen per condensació del dimetilèster de l'àcid tereftàlic i el dietilenglicol. En aquest cas la molècula que s'extreu del medi reaccionant és el metanol (figura 17).

Figura 17. Reacció d'obtenció de les fibres polietilenterftalat (de polièster).



Aquestes fibres pertanyen també a diverses cases comercials com: Diolen, Trevira, Dracon, Fortel... i s'utilitzen per confeccionar teixits de punt i també es barregen amb altres teixits, per exemple amb llana per fer vestits, abrics i pantalons o amb cotó per fer teixits lleugers com camises, roba interior, camisons... Químicament, les fibres de polièster quasi no contenen grups polars en la seva estructura.

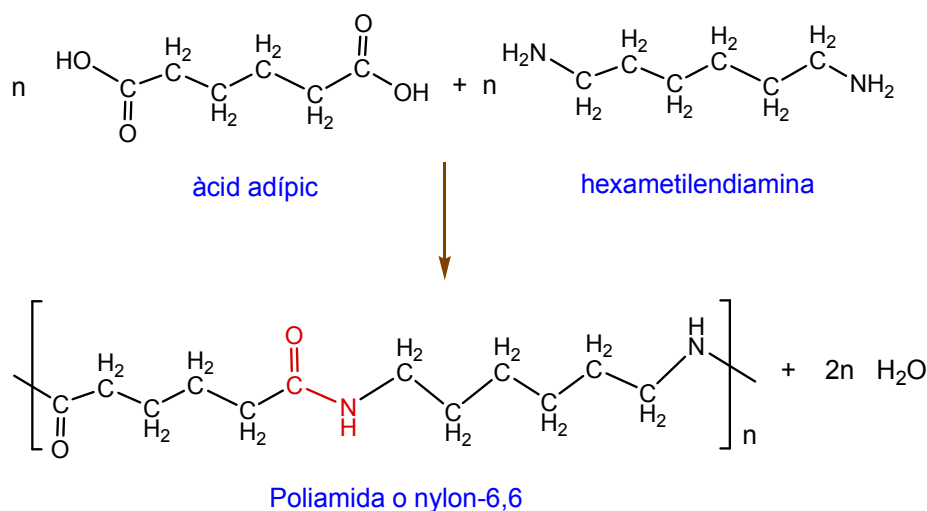
Fibres de poliamida

Les poliamides es poden obtenir per dos procediments de policondensació diferents.

Es comença explicant el primer mètode que consisteix en la policondensació de diamines amb àcids dicarboxílics que continguin tots dos com a mínim quatre carbonis en la seva cadena, ja que si els grups de carboni són inferiors, no es produeix condensació suficient per donar productes d'importància tèxtil. Les poliamides s'anomenen "poliamida x, y", on x i y són números que corresponen al nombre d'àtoms de carboni que contenen la diamina i l'àcid dicarboxílic, respectivament.

Per exemple, la poliamida 6.6, utilitzada en aquest treball, prové de la policondensació entre l'hexametildiamina i l'àcid adípic (o àcid hexandioic), totes dues substàncies contenen 6 àtoms de carboni, tal i com es mostra en la figura 18.

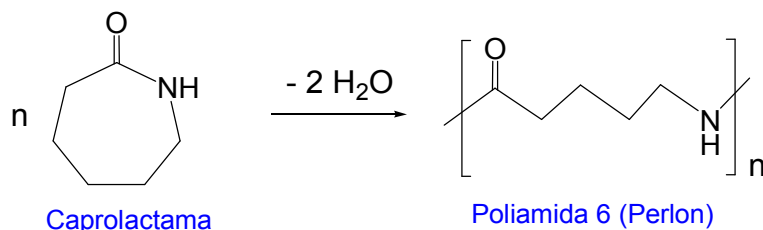
Figura 18. Reacció d'obtenció de la poliamida 6.6.



La poliamida 6.6 comercialment rep el nom de Niló 6.6, Astron, Quiana i altres. El grup representat en vermell en la figura 18, correspon al grup funcional amida (-CONH-) un grup altament polar que facilita la unió al colorant mitjançant ponts d'hidrogen.

El segon mètode d'obtenció d'una poliamida es basa en l'autopolicondensació de *w*-aminoàcids com a mínim de cinc àtoms de carboni. Aquestes poliamides reben el nom de "poliamides Z", on Z correspon als àtoms de carboni que conté el monòmer. Per exemple, la poliamida 6 prové de l'autocondensació de la caprolactama, tal i com es veu en la figura 19. Aquesta fibra comercialment rep el nom de Perlon, Amilan, Celon, etc.

Figura 19. Reacció d'obtenció de la poliamida 6 per policondensació de la caprolactama.

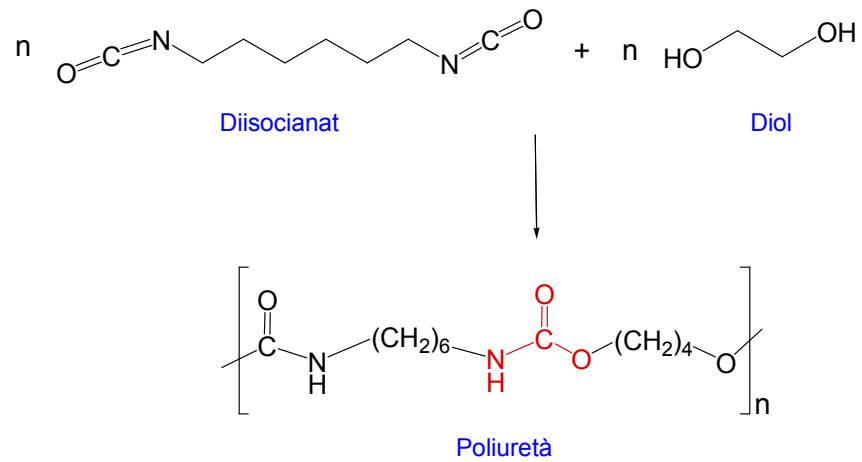


2.2.4.3. Poliaddició

La principal fibra tèxtil que s'obté per reacció de poliaddició són les fibres de poliuretà o elastòmers.

Aquestes fibres s'obtenen per poliaddició de diisocianats i dialcohols, per exemple en la reacció entre hexametildiisocianat i el butilenglicol. En aquest procés els àtoms d'hidrogen dels grups alcohols migren als àtoms de nitrogen del diisocianat, formant-se enllaços uretà (representats en vermell, en la figura 20).

Figura 20. Reacció de poliaddició entre un isocianat i un poliol.



Les fibres de poliuretà s'acostumen a emprar en combinació amb altres fibres per donar elasticitat a l'article confeccionat (banyadors, roba interior elàstica, mitges, pantalons elàstics, etc.). Noms comercials de fibres de poliuretà són: Dorlastan, Elastomer, Lycra, Sarlane, etc.

En aquest capítol es descriu què és un colorant, la diferència entre colorant i pigment, i els diferents tipus de colorants.

3.1. Què és un colorant?

Es defineix colorant com tota substància que té “color”. En primer lloc s’ha de mencionar la diferència entre colorant i pigment.

Els pigments, en general, són substàncies inorgàniques poc solubles en aigua que queden atrapades a la superfície que es vol teyir, però no estan lligades a ella mitjançant cap tipus d’enllaç químic. Normalment s’obtenen a partir de minerals o bé es sintetitzen artificialment. Les seves aplicacions més importants es troben en la indústria de les tintes d’impressores, pintures, plàstics i tenen poca utilitat en la indústria dels teixits.

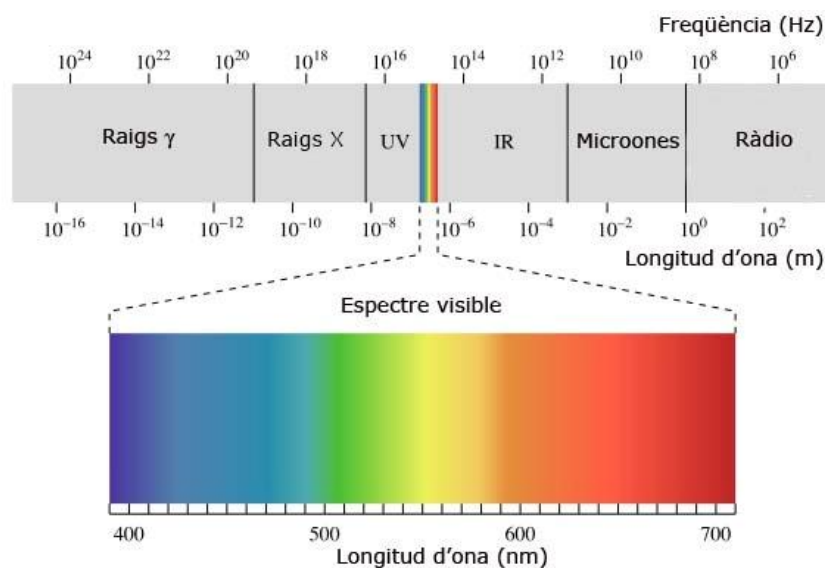
En canvi, els colorants són substàncies orgàniques o inorgàniques, generalment solubles en aigua i que interaccionen amb la fibra o superfície es vol teyir a través d’un enllaç químic (covalent, iònic o enllaços d’hidrogen i/o forces de Van der Waals). Tradicionalment s’utilitzaven colorants naturals, fins l’any 1856 quan el Sr. Perkin va sintetitzar el primer colorant sintètic, a partir d’aquest moment els colorants naturals van ser desplaçats per la fabricació sintètica. La principal aplicació d’aquests colorants es troba en la indústria tèxtil anomenats també tints.

3.2. Teoria del color

Abans de parlar de la classificació dels colorants, s’explica perquè les substàncies tenen el color que tenen.

Es diu que una substància té color o és acolorida, quan absorbeix selectivament radiacions lluminoses de longitud d’ona corresponents a la zona visible de l’espectre electromagnètic (400 nm – 700 nm).

Figura 1. La imatge mostra el conjunt de totes les ones electromagnètiques i en concret, l’interval corresponent de la llum visible (del vermell 700 nm al blau 400 nm).



Si una substància en qüestió absorbeix només radiacions corresponents a les regions ultraviolada o infrarroja de l'espectre, apareix a la nostra vista com "incolora". Si el cos absorbeix totes les radiacions lluminoses o visible apareix com "negre" i si, pel contrari, les reflexa totes, apareix a la nostra vista com "blanc".

El color que presenta un objecte és el corresponent a les radiacions que reflexa o transmet, i constitueix el color complementari a blanc d'aquelles radiacions de l'espectre visible que absorbeix.

Figura 2. Interacció de la llum visible amb l'objecte.



Per exemple, l'objecte taronja de la figura 2, absorbeix les radiacions de longituds d'ona corresponents al blau, i reflexa les longituds d'ona de la zona vermella. La suma de les radiacions absorbides més reflectides donaren lloc al blanc, així es diu, que el taronja és el complementari del blau.

En la taula 1 s'indiquen els colors espectrals absorbits de la regió visible i els complementaris reflectits o transmesos pels objectes acolorits.

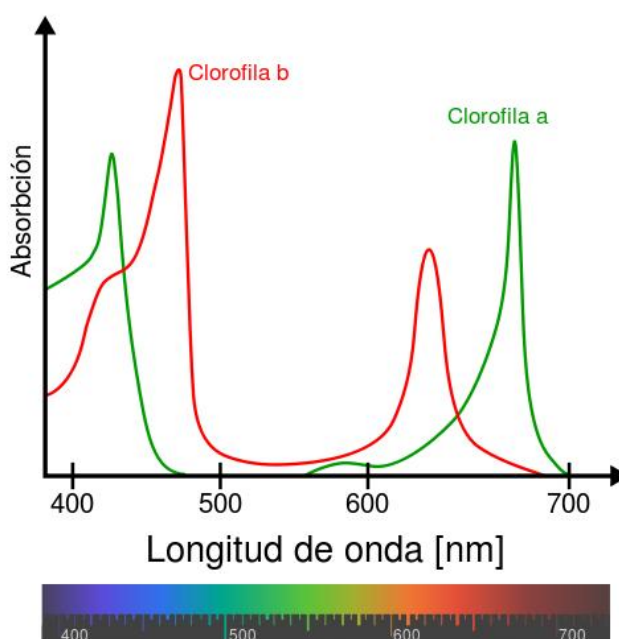
Taula 1. Longituds d'ona absorbides i el color observat

Regió de llum absorbida pel colorant	λ (nm) color de la llum	Color percebut
400-430	Violeta-blau	Groc
430-470	Blau	Taronja
470-500	Blau-verd	Taronja-vermell
500-540	Verd	vermell-púrpura
540-570	Groc-verd	Púrpura
570-590	Groc	Violeta
590-610	Taronja	Blau
610-700	Taronja-vermell	Blau verdós

Per entendre-ho encara més s'intentarà respondre la següent qüestió: Per què l'herba és verda? Això és degut a la presència d'un pigment verd anomenat clorofil·la, que contenen els cloroplasts de les cèl·lules vegetals.

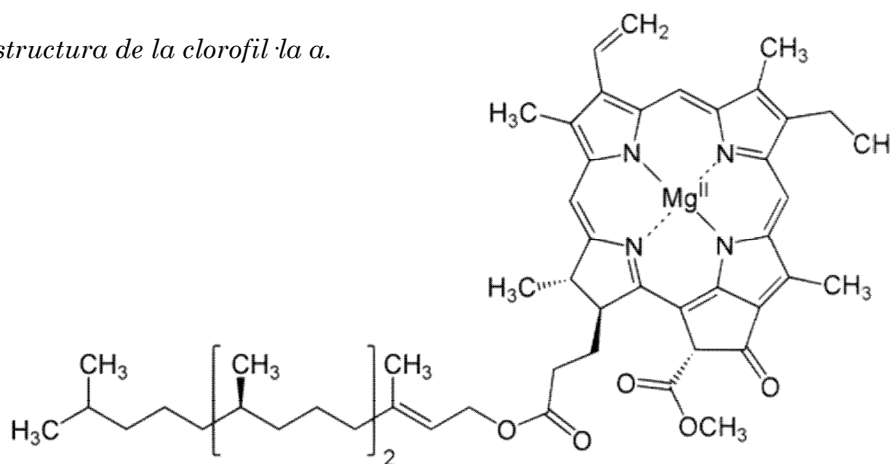
En la figura 3 es mostra l'espectre d'absorció de la clorofil·la *a* i *b* i s'observa que aquestes tenen dos pics d'absorció a l'espectre visible, un a l'entorn de la llum blava (400-500 nm de longitud d'ona), i l'altre a la zona vermella de l'espectre (600-700 nm); i reflecteixen la part mitja de l'espectre corresponent al color verd (500-600 nm). Aquesta és la raó per la qual les clorofil·les presenten color verd i el confereixen als organismes o a aquells teixits dotats de cloroplasts actius a les seves cèl·lules, així com als paisatges que formen.

Figura 3. La fotografia mostra l'espectre d'absorció de la clorofil·la.



Si ens fixem en l'estructura química de la clorofil·la *a* (figura 4), es veu que conté molts dobles enllaços conjugats. La clorofil·la tot i tenir un color verd, no serveix per tintar.

Figura 4. Estructura de la clorofil·la *a*.



L'absorció selectiva de la llum per una determinada substància va sempre lligada a la presència de grups insaturats en l'estructura química, és a dir, de dobles i triples enllaços, anomenats també grups *cromòfors*. És necessària la presència de molts dobles enllaços conjugats, com és el cas de les clorofil·les que contenen un anell porfirínic, el qual posseeix un gran nombre de dobles enllaços conjugats.

Per tal que una substància que tingui color serveixi de colorant o tint, és a dir, tingui la capacitat de teyir fibres, no és suficient que les molècules continguin molts cromòfors, sinó que també és necessària la presència, en determinades posicions de la molècula de grups addicionals, anomenats auxocroms, que donen a la substància afinitat amb els teixits. Els grups auxocroms, converteixen la substància acolorida en colorant. Els principals grups auxocroms són: -OH, -OR (grup alcohol i derivats); -NH₂, -NHR, -NR₂ (grup amino i els seus derivats), -COOH (grup carboxílic), -SO₃H (el grup sulfònic) i el sulfur (-SR).

3.3. Colorants naturals

En l'actualitat, els colorants utilitzats per la tintura de fibres són exclusivament sintètics, però fins mitjans del S. XIX només es coneixien els colorants naturals extrets del regne vegetal i animal, els quals eren difícils d'aconseguir i tant valuosos que estaven fora de l'abast de la majoria de la població. Entre els colorants vegetals més emprats destaquen:

- l'*indi* o l'*anyil*, matèria blava obtinguda de la planta *Indigofera tinctoria*.
- la *rubia*, coneguda popularment amb el nom de la *roja*, s'extreia de la planta *Rubia Tinctoria* i la substància responsable que donava el color vermell, era l'alitzarina.
- la *galda* (*Reseda luteola*), és una planta herbàcia que a la part superior es formen unes flors d'un color groc verdós, d'on s'obté un colorant, la luteolina. Les tintures obtingudes són d'un color groc.

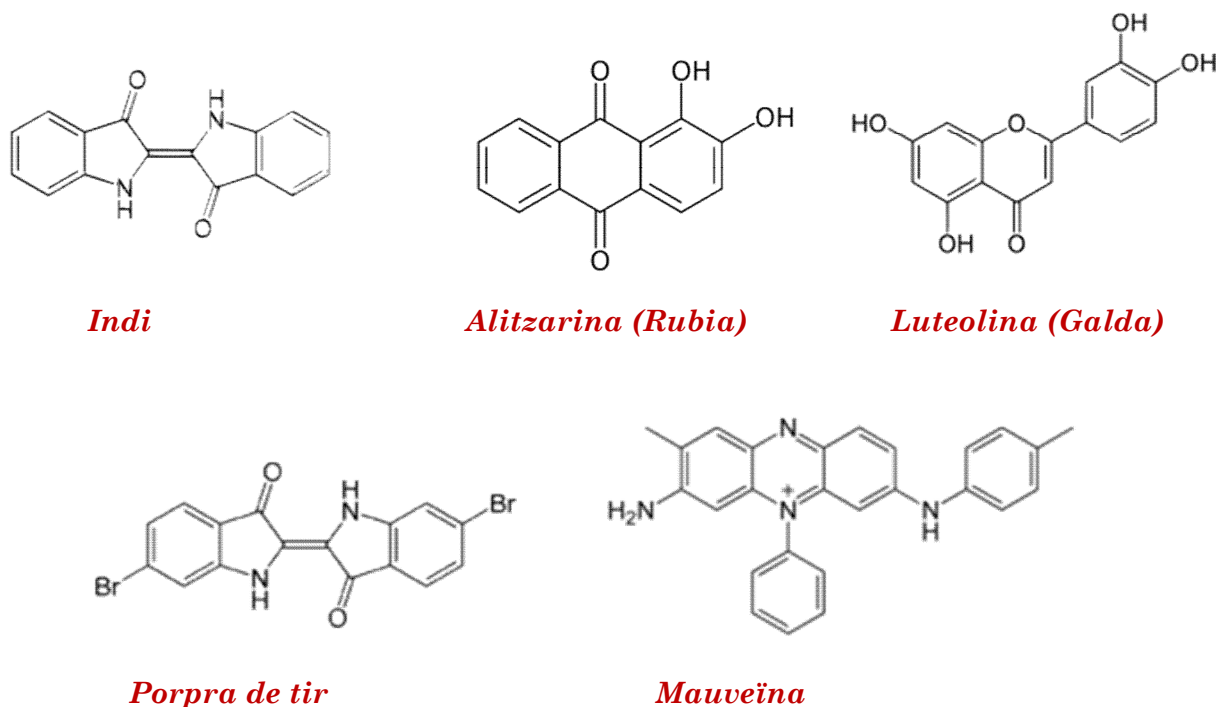
D'origen animal es cita el colorant *porpra de Tir* que s'extreia de les mucoses d'uns mol·luscs marins (*Murex Brandaris*) i que per la seva poca abundància era molt car. Les vestidures tenyides amb aquest colorant eres molt cares i constituïen un símbol de poder que es reservava a les autoritats civils, militars o eclesiàstiques.

A l'any 1856 el químic anglès William Perkin va sintetitzar el primer colorant sintètic: la mauveïna (malva). A partir d'aquí els químics de l'època centraren les seves investigacions en l'obtenció de colorants al laboratori; tenien especial interès a obtenir i fabricar artificialment els colorants naturals més emprats –el vermell i el blau–, per poder-los produir a gran escala i abaratir-ne el preu.

Actualment, els colorants naturals s'utilitzen molt poc. Fins i tot en països menys industrialitzats que els d'Europa, com Indonèsia, l'Índia i d'altres, els colorants químics han substituït o estan substituïnt gradualment els antics mètodes.

En la figura 5, es representen les molècules de les substàncies responsables del color en aquests colorants naturals i del primer colorant sintetitzat en el laboratori. Tal i com es pot veure, són compostos orgànics que contenen molts dobles enllaços conjugats i grups auxocroms, com s'ha comentat en l'apartat anterior.

Figura 5. Estructura química de les substàncies que donen el color en aquests colorants naturals: l'indi, la rubia, la galda i la porpra. També s'inclou l'estructura de la malva.



Els colorants naturals es poden dividir en dos grans grups. En un d'aquests grups es troba la porpra i l'indi, que són colorants que han de ser solubilitzats prèviament per un tractament reductor i llavors, en condicions adequades, tenyeixen directament les fibres i, per un procés posterior d'oxidació, agafen el color original. En el capítol experimental, s'explica el procés de tintura utilitzant el colorant indi sintètic. En el segon grup estan els colorants que s'extreuen de plantes com la galda o la rubia, que, si bé tenyeixen les fibres directament, ho fan amb molt poca intensitat, però, si són tractades les fibres prèviament amb uns productes anomenats mordents, s'obtenen tintures més intenses i sòlides.

En el capítol 5, es descriu l'efecte de tenyir un teixit prèviament mordentat. Els mordents acostumen a ser sals metàl·liques en les que el catió o l'anió fan de pont entre la fibra i el colorant, tot millorant la fixació d'aquest últim sobre el primer.

Entre els mordents més utilitzats es poden citar:

- l'**alum de potassa**, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, és un sulfat doble d'alumini i potassi. Els mordents d'alumini, en relació amb els mordents d'altres metalls, tenen l'avantatge que no alteren el color original que s'extreu de la planta. Aquest mordent juntament amb els mordents de crom, formen complexos molt estables amb els colorants i també amb les fibres.

- les **sals de ferro**, com el sulfat de ferro(II), FeSO_4 , al contrari del que passa amb els mordents d'alumini, canvien el color dels colorants, que es tornen més agrisats.

- el **sulfat de coure(II)**, CuSO_4 , seria un exemple de mordents de coure que a l'igual que els mordents de ferro modifiquen i enfosqueixen el color dels colorants naturals.

· Com a **mordents d'estany**, el més emprat era el clorur d'estany(II), SnCl_2 , els tintorers l'utilitzaven per canviar la tonalitats dels vermells carmesí a vermells més ataronjats.

· El **mordent de crom** més usat era el dicromat de potassi, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i es feia servir per a la tintura de la llana, especialment per a colors foscos.

· Els **tanins vegetals**, són un conjunt de substàncies solubles en aigua de composició diversa però caracteritzada per la presència de fenols. Estan presents en molts vegetals, generalment en les fulles, fruits immadurs i a l'escorça del arbres.

3.4. Colorants sintètics

Hi ha moltíssims colorants sintètics per a tenyir les diferents fibres sintètiques i naturals. A un bon colorant tèxtil se li demanen varies coses:

- que tenyeixi amb rapidesa,
- que el tenyit sigui permanent (i que no se'n vagi en rentar, per exemple).
- que sigui estable a la llum;
- que el tenyit sigui uniforme;
- que sigui barat i,
- que el colorant no presenti problemes de toxicitat.

Els colorants sintètics es poden classificar de varies formes. Per exemple, es poden classificar segons el tipus de fibra que tenyeixen (colorants per al cotó, colorants per a la poliamida 6,6, etc.). També es poden classificar segons el mètode d'aplicació (colorants directes, colorants reactius, colorants dispersos, etc.) Aquestes formes de classificació són molt apropiades des del punt de vista tecnològic i d'aplicació.

Com s'ha dit en l'apartat anterior, el fenomen del color radica en la presència de grups cromòfors dins de la molècula del colorant, per aquest motiu, no és estrany que una de les formes de classificació dels colorants sigui segons el tipus de cromòfor utilitzat en la seva producció o dit d'una altra manera, segons la seva estructura química.

El sistema de classificació que ràpidament es va convertir en el catàleg de colorants i pigments més internacionalment acceptat és el *Colour Index*. El *Colour Index* és un índex de colorants que conté informació sobre el colorant: classe química, constitució del colorant, nombres genèrics i comercials, fabricants, fórmules, característiques tintòries, aplicació, propietats, etc.

El *Colour Index* proposa la següent nomenclatura dels colorants:

C.I. (Colour Index) + Tipus de colorant segons la seva aplicació (nom genèric) + matís + número.

Exemples: C.I. Acid Blue 87; C.I. Direct Red 1; C.I. Disperse Yellow 23

Els noms genèrics (àcid, directe, etc.) correspon a la classificació dels colorants segons la seva forma d'aplicació.

El *Colour Index* proposa també dos sistemes de classificació dels colorants:

· **Segons l'aplicació dels colorants:** adient pels usuaris que necessiten conèixer les seves propietats tintòries.

· **Segons la constitució del colorant,** més adient per aquelles persones que volen obtenir informació de la seva estructura química.

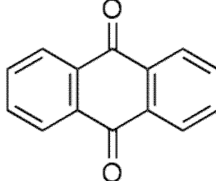
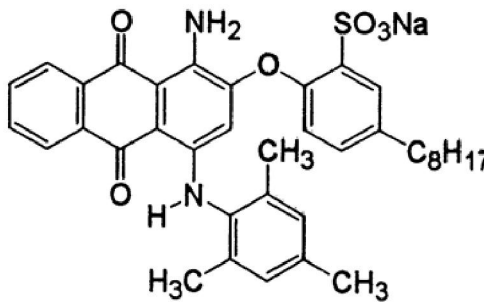
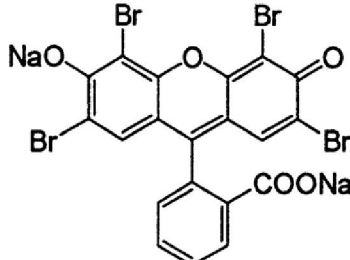
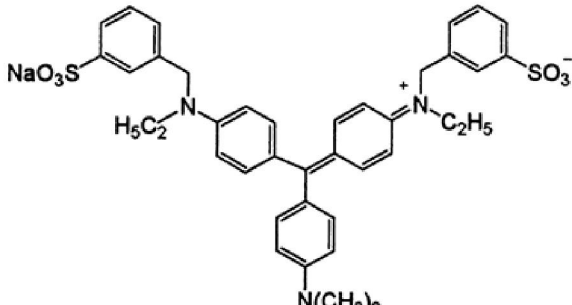
A continuació, s'exposen els colorants utilitzats tant naturals com sintètics en aquest treball segons la seva aplicació i la seva constitució química:

· **Colorants àcids:** contenen grups aniònics, són solubles en aigua i contenen en la seva estructura grups àcids, com el sulfònic (-SO₃H), el grup carboxil (-COOH) o el grup nitro (-NO₂).

En la taula 2, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

Taula 2. Colorants àcids utilitzats en aquest treball.

Nom del colorant	Constitució química	Fórmula del colorant
CI Acid Black 194	Colorant monoazoic (contenen un sol grup azo -N=N-)	
CI Acid yellow 220	Colorant monoazoic (-N=N-)	
CI Acid red 199*	Colorant monoazoic	

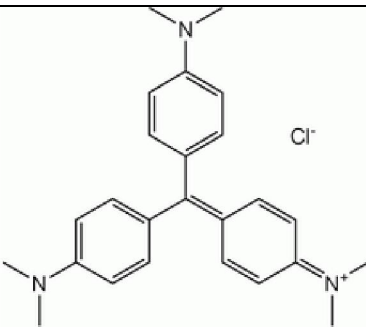
<p>CI Acid violet 48</p>	<p>Derivats de l'antraquinona</p> 	
<p>CI Acid red 87</p>	<p>Derivats del trifenilmetà</p>	
<p>Acid violet 49</p>	<p>Derivats del trifenilmetà</p>	

*No s'ha trobat en el *Colour Index* la composició química d'aquest colorant.

· **Colorants bàsics:** són colorants catiónics, solubles en aigua, que contenen en les seves molècules grups bàsics, com el grup amina (-NH₂. -NHR o -NR₂).

En la taula 3, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

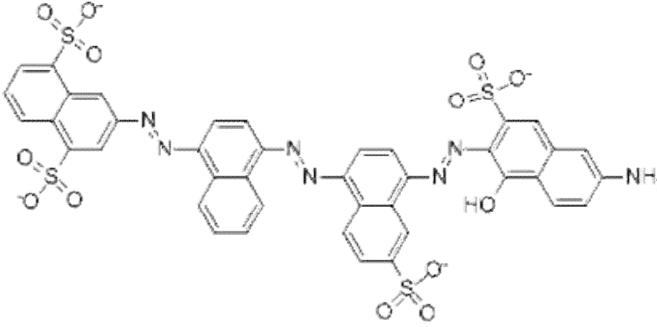
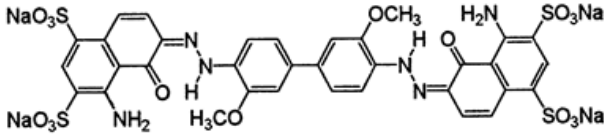
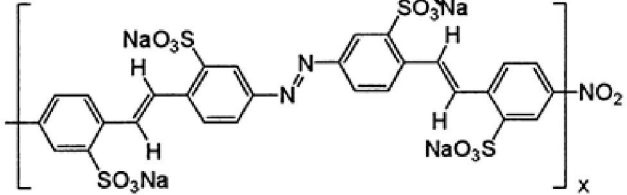
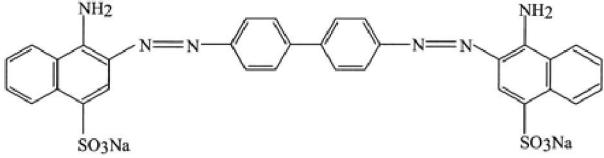
Taula 3. Colorants bàsics utilitzats en aquest treball.

Nom del colorant	Constitució química	Fórmula del colorant
<p>CI Basic violet 4, també anomenat CI 42600 o <i>violeta cristall</i></p>	<p>Derivats del trifenilmetà</p>	

· **Colorants directes o substantius:** Tenyeixen directament les fibres mitjançant forces de van der Waals (no hi ha interacció iònica). Normalment contenen grups sulfònics en forma de sal sòdica, potàssica o amònica.

En la taula 4, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

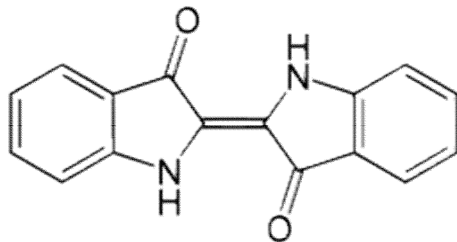
Taula 4. Colorants directes utilitzats en aquest treball.

Nom del colorant	Constitució química	Fórmula del colorant
CI Direct Blue 71	Colorant poliazoic (conté 3 grups azo, -N=N-)	Na^+ Na^+ Na^+ Na^+ 
CI Direct Blue 1	Colorant diazoic (conté 2 grups azo -N=N-)	
CI Direct yellow 11	Colorant monoazoic (conté un sol grup azo, -N=N-)	
CI Direct Red 28 o Congo Red	Colorant diazoic (conté 2 grups azo -N=N-)	

· **Colorants a la tina:** Aquests colorants són insolubles en aigua, però per reducció se'ls transforma en la sal soluble, l'anomenada "tina", amb la qual s'impregna la fibra i a l'exposar-la a l'aire té lloc l'oxidació del colorant sobre la fibra a la seva forma insoluble.

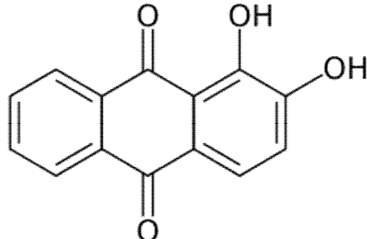
En la taula 5, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

Taula 5. Colorant a la tina utilitzats en aquest treball.

<i>Nom del colorant</i>	<i>Constitució química</i>	<i>Fórmula del colorant</i>
L'indi o CI 75780	Colorants indigoides	

· **Colorants sobre mordents:** Aquests colorants milloren la seva capacitat de tintar si la fibra és tractada abans amb sals metàl·liques solubles. Aquestes sals es dipositen sobre la fibra i milloren la fixació del colorant.

Taula 6. Colorant sobre mordents utilitzats en aquest treball.

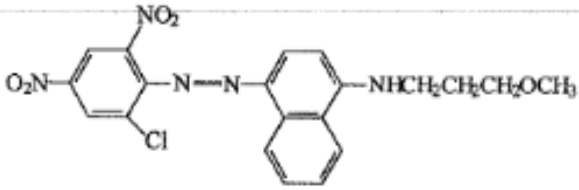
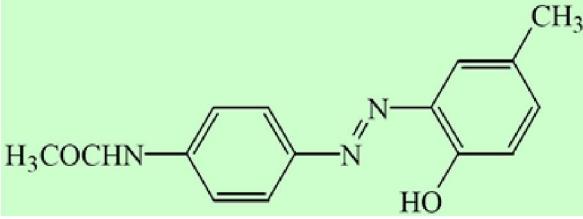
<i>Nom del colorant</i>	<i>Constitució química</i>	<i>Fórmula del colorant</i>
Colorant natural rubia (alitzarina) o CI 75330*	Colorant antraquinona	

* El colorant utilitzat ha estat natural, la substància extreta de l'arrel de la planta.

· **Colorants de dispersió:** Són substàncies poc solubles en aigua però solubles en dissolvents orgànics. Aquests colorants són finament dividits amb dispersants en un molí de boles, donant lloc a suspensions aquoses que serveixen per la tinció de fibres artificials i sintètiques. La fibra extreu el colorant de la dispersió aquosa, formant una dissolució sòlida.

En la taula 7, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

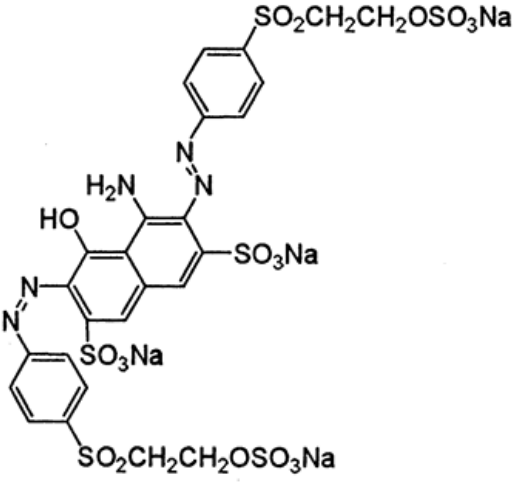
Taula 7. Colorants de dispersió utilitzats en aquest treball.

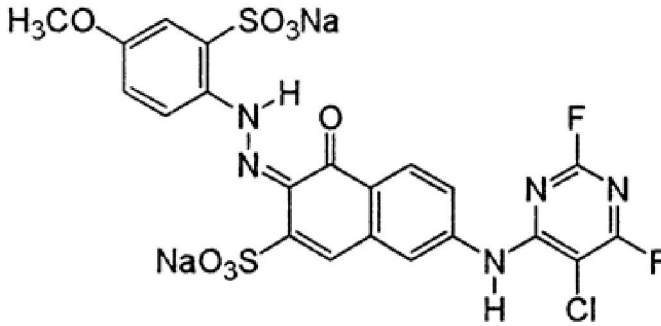
Nom del colorant	Constitució química	Fórmula del colorant
CI Disperse Blue 321	Colorant monoazoic (-N=N-)	
CI Disperse Yellow 3	Colorant monoazoic (-N=N-)	

· **Colorants reactius:** Aquests colorants, desenvolupats a partir de 1956, posseeixen en la seva estructura un grup reactiu mitjançant el qual s'uneixen a la fibra mitjançant enllaç químic. Així, per exemple les fibres cel·lulòsiques, com el cotó, es fixen per una reacció d'esterificació o eterificació.

En la taula 8, s'inclouen els que s'han utilitzat en aquest treball classificats segons la seva constitució química.

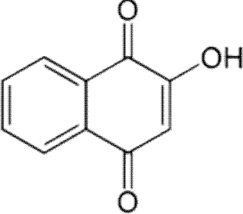
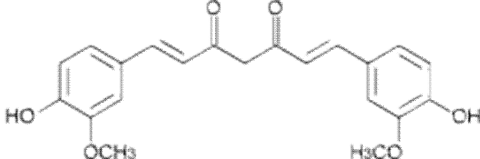
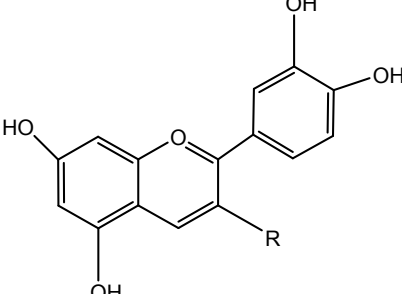
Taula 8. Colorants reactius utilitzats en aquest treball.

Nom del colorant	Constitució química	Fórmula del colorant
CI Reactive Black 5	Colorant diazoic (conté 2 grups azo -N=N-)	

<p>CI Reactive red 123</p>	<p>Colorant monoazoic (-N=N-)</p>	
----------------------------	-----------------------------------	--

En la taula 9 es mostren els colorants naturals utilitzats per tenyir la roba, però que tenen actualment altres usos.

Taula 9. Colorants naturals utilitzats en aquest treball.

<p>Henna o CI 75480 (Colorant tradicionalment utilitzat per tenyir el cabell i la pell)</p>	<p>Colorant derivat de la naftoquinona</p>	
<p>Cúrcuma o CI 75300 (colorant alimentari groc)</p>		
<p>Extracte de les mores morades</p>	<p>Colorant flavonoides (antocianines)</p>	

Per poder entendre el capítol 5 on es presenten els experiments i es fa una discussió dels resultats obtinguts al tenyir les fibres escollides amb els diferents colorants aconseguits, s'ha vist la necessitat de dedicar un capítol a explicar els diferents tipus d'interaccions que es poden trobar entre les molècules, àtoms o ions i per tant, que es poden trobar entre les fibres i el colorant.

4.1. L'enllaç químic

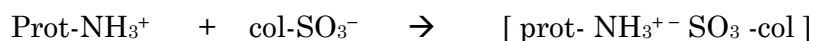
L'enllaç químic és la força pel qual dos o més àtoms o ions s'uneixen per a formar compostos químics, obtenint així una major estabilitat (menys energia).

Existeixen tres tipus d'enllaç:

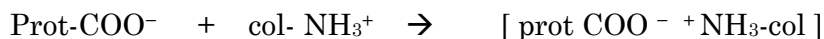
- **L'enllaç iònic:** Consisteix en la unió electroestàtica entre càrregues positives (anomenades cations) i càrregues negatives (anomenades anions). Per exemple el clorur de sodi, correspon a la unió entre l'ió sodi Na^+ i l'ió clorur Cl^- .

Un exemple d'aquest enllaç aplicat al nostre cas interacció fibra-colorant, seria el cas de la interacció de les molècules polipeptídiques (fibres proteiques) que constitueixen la llana i un colorant amb càrrega.

Per exemple si la proteïna té el seu grup amino terminal carregat positivament pot interaccionar amb un colorant que contingui grups aniònics, com el sulfonat ($-\text{SO}_3^-$).



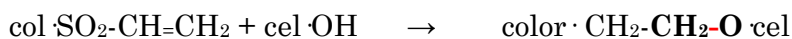
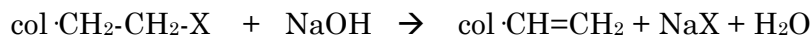
O a l'inrevés, el grup carboxilat de la cadena polipeptídica, R-COO^- , pot interaccionar amb un colorant catiònic.



- **L'enllaç covalent:** Consisteix en la compartició d'un o més parells d'electrons d'elements no metàl·lics.

Per exemple, el metà, CH_4 , conté 4 enllaços covalents C-H.

Un exemple aplicat a la fibra i al colorant, seria quan el colorant reacciona amb la fibra i queden units mitjançant un enllaç covalent. Per exemple, els colorants reactius són colorants que en medi bàsic donen un compost vinílic que s'uneix per exemple a l'oxigen del grup alcohol de la cel·lulosa (enllaç de color vermell).



- **L'enllaç metàl·lic:** És la força d'unió existent entre els àtoms dels metalls, concretament entre els ions positius (cations) del metall que han cedit els seus electrons de valència. Aquest tipus d'enllaç no apareix com un tipus d'interacció entre fibra i colorant.

4.2. Forces intermoleculares

Però a més de l'enllaç químic, entre les molècules s'estableixen interaccions, que en general són més febles, anomenades forces intermoleculares.

Les forces intermoleculares poden ser de dues classes: forces de Van der Waals i enllaç d'hidrogen.

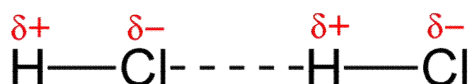
La intensitat de les forces intermoleculares d'una substància és generalment molt més dèbil que els enllaços iònics i covalents, i es veu reflectida en propietats tals com el punt de fusió i el punt d'ebullició. Com més fortes són les forces intermoleculares major són aquestes temperatures.

Per entendre les propietats dels diferents estats de la matèria, és necessari conèixer i comprendre els diferents tipus de forces intermoleculares. La Física i la Química mostren que la causa d'aquestes forces intermoleculares és la polaritat de les molècules.

4.2.1. Forces de Van der Waals

Amb el nom de forces de Van der Waals s'agrupen diferents classes d'interaccions intermoleculares de naturalesa electroestàtica entre molècules elèctricament neutres (tant polars com no polars): forces dipol –dipol, forces dipol – dipol induït i forces de dispersió o de London.

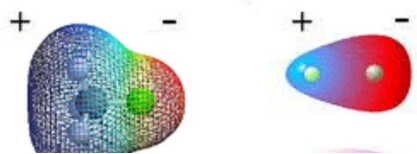
· **Forces dipol-dipol:** Són forces atractives que apareixen entre dipols elèctrics constituïts per molècules polars. Per exemple, la molècula clorur d'hidrogen, és una molecular polar, ja que l'enllaç H-Cl, està polaritzat, per la diferent electronegativitat que presenta l'hidrogen i el clor.



Quan es tenen dipols –molècules que disposen de zones carregades negativament i positivament degut a l'electronegativitat i concentració dels electrons en les molècules – la part positiva i negativa de diferents molècules tendeixen a atraure's i unir-se donant lloc a interaccions intermoleculares forces de Van der Waals, tipus dipol-dipol.

Un exemple de forces de Van der Waals dipol-dipol també es troba entre la fibra i el colorant, per exemple en la fixació dels colorants directes (com el Congo Red) a fibres com el cotó. Si el colorant és una molècula polar, és a dir, té un moment dipolar a causa de la presència d'enllaços polars, pot interaccionar amb fibres polars. La figura 1, representa la polaritat de la molècula de colorant i de la fibra. Aquestes dues molècules interaccionen mitjançant forces de Van der Waals dipol-dipol.

Figura 1. Interacció dipol-dipol (teixit-colorant).



A més dels enllaços iònics, en la fixació dels colorants sobre fibres proteiques intervenen també forces de Van der Waals, la intensitat de les quals augmenta amb la mida molecular del colorant.

· **Forces dipol-dipol induït:** Les molècules polaritzades properes a les molècules o àtoms neutres no polars poden provocar-hi un desplaçament de la càrrega electrònica i transformar-los en dipols induïts. Entre el dipol permanent i el dipol induït apareix una força atractiva feble.

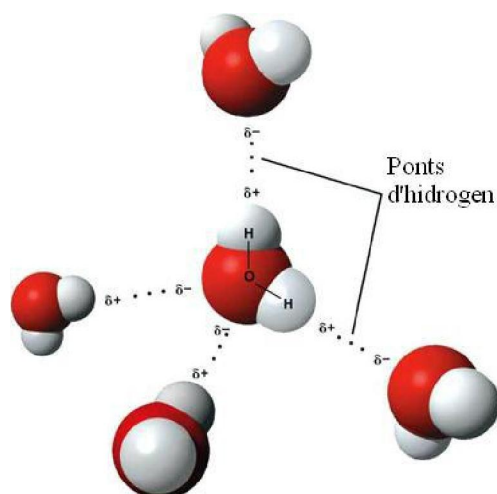
· **Forces dipol induït -dipol induït:** Fins i tot en molècules neutres i no polars hi ha forces d'atracció. Fritz London va ser qui es va adonar, l'any 1930, que es formen dipols induïts instantanis amb el moviment dels electrons en un àtom o una molècula. A causa de la formació d'aquests dipols s'estableixen atraccions dipol induït-dipol induït o també anomenades forces de dispersió de London. Per tant, aquestes forces són degudes a les pertorbacions periòdiques produïdes pel ràpid moviment dels electrons.

En general, com més gran és el pes molecular de les molècules major són les forces d'interacció de London.

4.2.2. Ponts d'hidrogen o enllaç d'hidrogen.

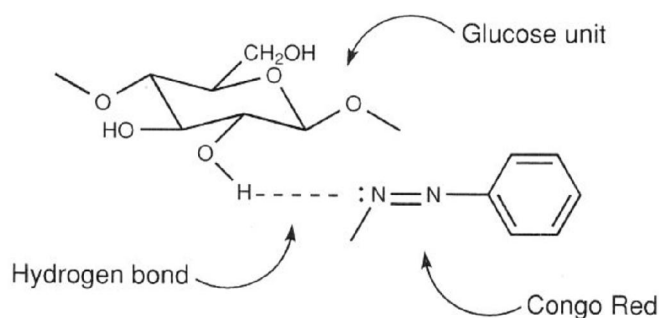
Algunes molècules polars contenen àtoms d'hidrogen enllaçats covalentment a àtoms molt electronegatius com el fluor, l'oxigen i el nitrogen (exemples de molècules són: HF, H₂O, NH₃). Si a més, aquest àtom electronegatiu té parells d'electrons no enllaçats o lliures, es donen les condicions idònies per tal que es formi una interacció d'enllaç o pont d'hidrogen entre aquestes molècules. Aquests enllaços és un tipus especial d'interacció dipol-dipol d'intensitat més forta que les forces de Van der Waals (figura 2).

Figura 2. Representació dels enllaços d'hidrogen presents en la molècula d'aigua (H₂O).



Aquesta interacció també es troba en les fibres que contenen grups alcohols -OH o grups amino -NH₂ i àtoms electronegatius (O i N) presents en el colorant o viceversa. En la figura 3, es representa l'enllaç d'hidrogen entre l'hidrogen del grup alcohol present en el cotó i l'àtom de nitrogen del grup azo (-N=N-) que conté el colorant Congo Red.

Figura 3. Representació de l'enllaç d'hidrogen entre el colorant i la fibra.



En aquest capítol s'explica tota la part experimental que s'ha dut a terme amb les fibres i colorants.

Aquest capítol pretén contestar a cadascun dels objectiu exposats en la introducció.

Qüestió 1. Com s'aconsegueix un color més intens del tint sobre les fibres?

Qüestió 2. Com funcionen els colorants que es venen a les droguerries?

Qüestió 3. Estudiar l'efecte de la fibra mordentada sobre alguns colorants.

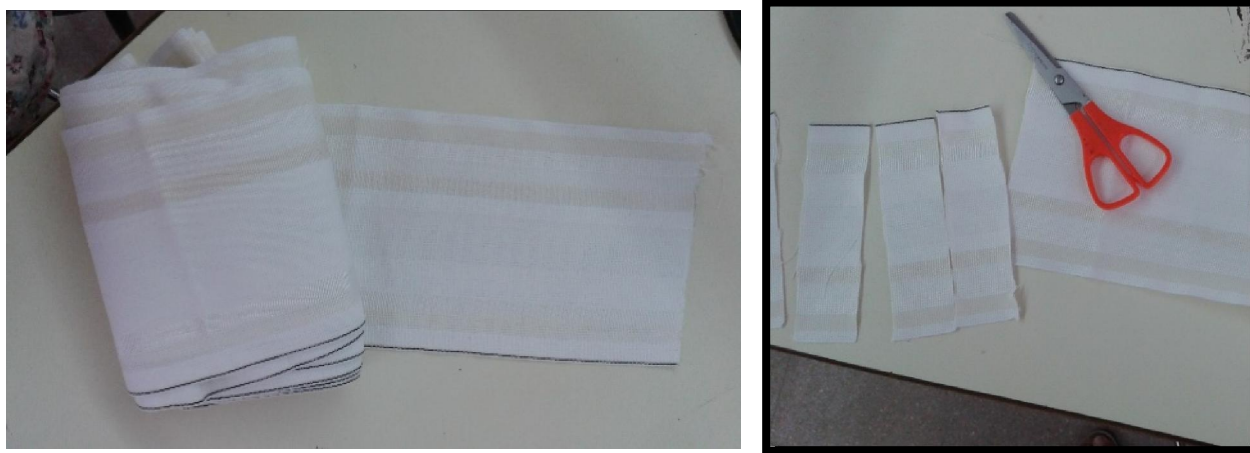
Qüestió 4. Què vol dir tints a la "tina"?

Qüestió 5. Quina és la interacció que s'esdevé entre la fibra i els colorants escollits?

Com el que es volia fer era estudiar diverses fibres davant d'un mateix colorant, es va buscar per internet si existien unes tires multifibres, és a dir, que continguessin a la vegada diversos teixits. Això ens permetria en únic experiment, per tant, condicions idèntiques de pH, temperatura i concentració de colorant, avaluar diverses fibres alhora.

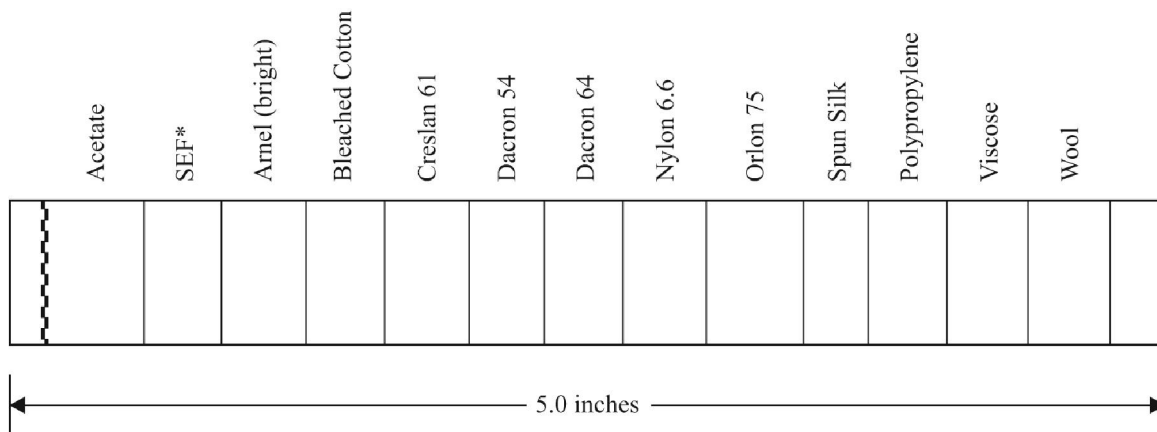
Buscant per internet es va trobar un producte anomenat Multi-fiberfabric #43 (figura 1) de l'empresa Testfabrics, Inc.

Figura 1. La imatge mostra el teixit multifibra (multi-fiberfabric #43).



Aquest producte es va comprar juntament amb dos tests per identificar teixits (s'explicarà en l'apartat següent). Multi-FiberFabric consisteix en una cinta blanca de 5 metre de llargada, com la que apareix a la imatge 1, que conté 13 teixits diferents. La seva funció és que es provin amb tints sintètics o tints naturals. Si es tallen tires de 2 o 3 cm d'amplada, cada tira contindrà els 13 teixits tal i com es mostra a continuació en la figura 2 i taula 1.

Figura 2. La imatge mostra els 13 teixits que conté la multifibra.



Taula 1. Descripció dels 13 teixits que conté la multifibra.

Fibra	Tipus de fibra
Acetate (raió acetat)	Fibra artificial o semi-sintètica que s'obté a partir de l'acetat de cel·lulosa regenerat
SEF (fibra modacrílica)	Fibra sintètica feta a partir del poliacrilonitril.
Arnel (raió triacetat)	Fibra artificial o semi-sintètica que s'obté a partir de l'acetat de cel·lulosa regenerat
Cotton (cotó)	Fibra natural d'origen vegetal
Creslan 61 (acrílica)	Fibra sintètica tipus acrílica
Dracon 54 (polièster)	Fibra sintètica tipus polièster (tereftalat de polietilè, PET)
Dracon 64 (polièster)	Fibra sintètica tipus polièster (tereftalat de polietilè, PET)
Nylon 6,6 (poliamida)	Fibra sintètica tipus poliamida
Orlon 75 (acrílica)	Fibra sintètica tipus acrílica
Silk (seda)	Fibra natural d'origen animal
Fibra de polipropilè	Fibra sintètica de tipus poliolefines
Viscosa (raió viscosa)	Fibra artificial o semi-sintètica que s'obté a partir de la cel·lulosa regenerada
Wool (llana)	Fibra natural d'origen animal

De forma general, es pot dir que tots els experiments que s'han fet tenen en comú els següents passos:

- Preparar la dissolució del tint amb que es vol teyir la tira multifiber, cosa que es farà barrejant-lo amb aigua en la major part dels casos.
- Submergir les tires multifiber a l'interior de la dissolució anteriorment preparada o bany del colorant.
- Extracció i neteja de les tires amb aigua abundant i posterior assecatge.

5.1. Estudi amb els tests d'identificació tèxtil Stain #1 i TIS Stain #2 de l'empresa Testsfabrics, Inc.

Els tests d'identificació tèxtil contenen unes barreges de colorants que tenyeixen la multifibra de diferents colors, d'aquesta manera una fibra desconeguda tenyint-la amb aquests tests permet identificar de quin teixit es tracta.

Es van utilitzar dues barreges de tints, tal i com es veu a la figura 3:

· TIS Number #1, es base en una barreja de dos colorants: CI Direct Blue 1 i CI Disperse Yellow 3, tots dos colorants des del punt de vista químic colorants azoics. La barreja està a l'interior d'una càpsula color marró.

· TIS Number #2, es base en una barreja de tres colorants: Direct Yellow 11, Acid red 87 i acid violet 49, colorants des del punt de vista de la seva composició, tipus azo el primer i els dos últims derivats del trifenilmetà. La barreja està a l'interior d'una càpsula color negra.



Figura 3. La imatge mostra els 13 teixits que conté la multifibra.

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vas de precipitats, vareta de vidre, proveta, aigua, pipeta, pera o pi-pump, tires Multi-FiberFabric #43, pinces, paper, matràs aforat, àcid acètic al 60%, comptagotes, tisores, TIS number #1 , TIS number #2 i cronòmetre.

Figura 4. La fotografia mostra el material i reactius utilitzats.



Procediment

A) TIS number #1

· S'afegeixen en una vas de precipitats 200 mL d'aigua destil·lada (mesurats amb una proveta) i s'escalfa el conjunt damunt d'una placa calefactora fins a portar a ebullició l'aigua.

· Es dissol el contingut de la càpsula marró en l'aigua. Quan la temperatura de la dissolució és de 80°C es submergeixen dues tires del teixit multifibra a l'interior durant 5 minuts i 10 minuts, respectivament. Per mantenir la temperatura constant, es poden fer dues coses, tapar el conjunt amb paper d'alumini o tornar-lo a introduir a sobre de la placa calefactora prèviament escalfada. De tant en tant i amb l'ajuda d'una vareta de vidre, es van remouent les tires.

· Passat el temps, es treu la tira del bany amb unes pinces i s'introdueix en un vas amb aigua a 40°C i s'agita suaument amb una vareta per eliminar la resta de colorant que no s'ha retingut a la fibra.

· Finalment s'eixuguen les tires amb paper.

· Quan la temperatura del bany es troba a 60°C es tornen a submergir dues tires al seu interior durant 5 i 10 minuts, i es repeteixen els passos anteriors.

· El mateix es fa quan la temperatura del bany és 30°C.

Per tant, es fan 3 experiments per veure com la temperatura del bany influeix i dins de la mateixa temperatura com afecta el temps en què es troba la fibra submergida dins del bany. Com a resultat final, s'obtenen 6 tires tenyides.

- Tinció a 30°C durant 5 i 10 min.

- Tinció a 60°C durant 5 i 10 min.

- Tinció a 80° C durant 5 i 10 min.

B) TIS number #2

En aquest test, s'utilitzen els mateixos passos que per al test anterior, l'única diferència és que a l'hora de preparar la dissolució del tint, s'han d'afegir 1 mL d'àcid acètic al 10%.

Com al laboratori es disposa d'àcid acètic del 60% en volum, en primer lloc s'haurà de preparar una dissolució d'àcid acètic al 10%.

Per fer això, primerament es calculen els mL d'àcid acètic al 60% que es necessiten per preparar una dissolució de 100 mL d'àcid acètic al 10%.

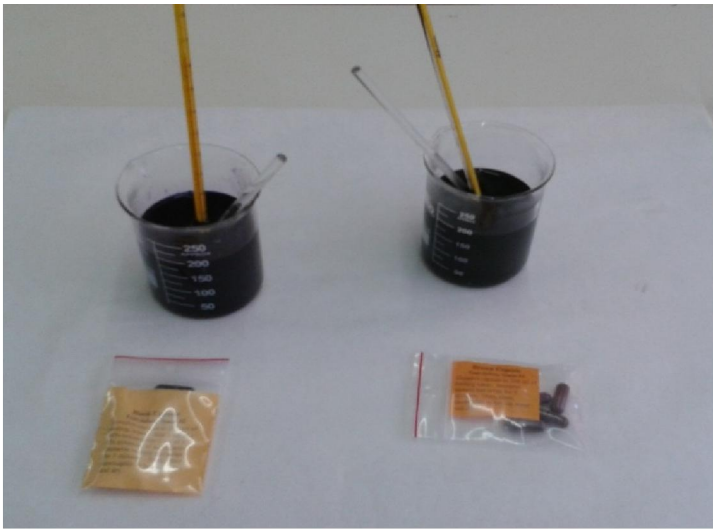
$$100\text{mLdissolució} \times \frac{10\text{mLCH}_3\text{COOH}}{100\text{mLdissolució}} \times \frac{100\text{mLdissolució}}{60\text{mLCH}_3\text{COOH}} = 0,17\text{mLdissolució}$$

Amb una pipeta d'1mL i amb l'ajuda d'una pera es pipetegen 0,2 mL de la dissolució d'àcid acètic al 60% i s'aboquen a un matràs aforat de 100 mL i a continuació s'omple amb aigua fins arribar a la línia d'aforament (les últimes gotes es poden incorporar amb un comptagotes).

De la dissolució del 10% d'àcid acètic es pipetegen 1 mL i s'afegeix al bany del colorant.

Figura 5. I) El banys de tint preparats a una temperatura determinada. II) Les tires extretes amb una pinça un cop han estat submergides uns minuts a l'interior de les dissolucions. III) Procés de neteja de la tira submergida en el bany Stain #1. IV) Procés de neteja de la tira submergida en el bany Stain #2.

I)



II)



III)



IV)

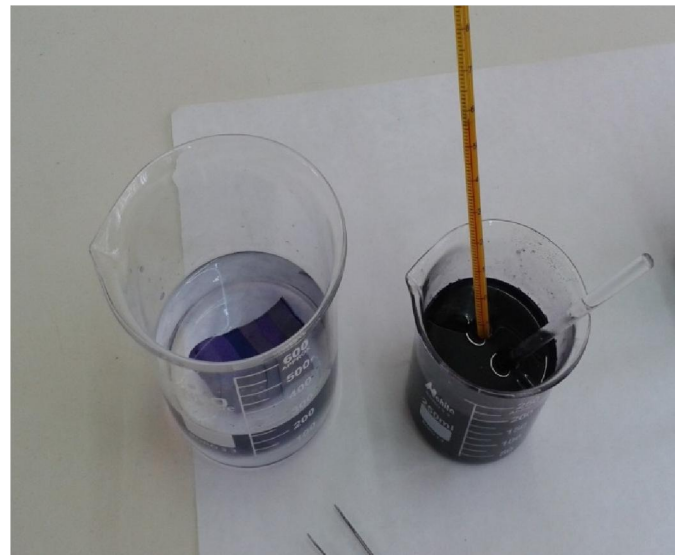
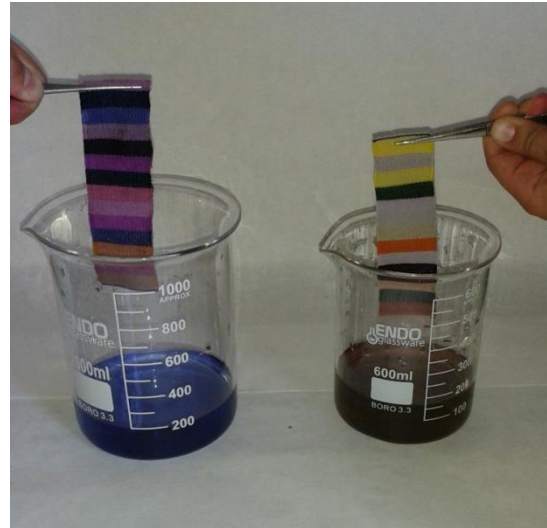


Figura 6. Tires extretes després de netejar-les amb aigua a 40°C.



Resultats

A) TIS number #1

30° - 5min



60° - 5min



80° - 5 min



B) TIS number #2

30° - 5min

60° - 5min

80° - 5min



...s obtingudes a 1...han inclòs ja que no hi ha una diferència significativa

A simple vista el que s'observa és una millor tinció a mesura que la temperatura del bany augmenta. També es pot veure que, depenent de la fibra, el color i la seva intensitat són diferents.

En la taula 2 es fa una descripció general dels resultats obtinguts a temperatura 80°C i temps de tinció 10 minuts per les tires tintades amb Stain #1 i Stain #2.

Taula 2. Resultats obtinguts al submergir les multifibres a l'interior del TIS Stain #1 i #2.

Fibra	Stain #1	Stain #2 (el que conté àcid acètic)
Raió acetat	Groc	Coloració groguenca
Fibra modacrílica	No es tenyeix	Morat
Raió triacetat	Groc	Coloració groguenca
Cotó	Verd	Blau
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix	Morat
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix	Pràcticament no es tenyeix
Nylon 6,6 (poliamida)	Taronja	Blau
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix	Morat
Seda	Granat	Blau
Fibra de polipropilè	No es tenyeix	No es tenyeix
Viscosa	Morat	Blau fluixet
Llana	Vermell	Blau

Segons les instruccions del fabricant, el TIS Stain number 1 és recomanable per tenyir fibres naturals. De fet, veiem que es tenyeix molt bé el cotó, seda i llana i les fibres artificials derivades de la cel·lulosa (raió acetat, raio triacetat i raio viscosa o viscosa). L'única fibra sintètica que s'ha tenyit és la viscosa i el niló 6,6 (o poliamida).

En canvi, el test d'identificació tèxtil Stain number 2, es recomana per tenyir fibres sintètiques i fibres naturals. De les fibres sintètiques les que es tenyeixen amb una lleugera coloració són les fibres acríliques (SEF, Creslan 61 i Orlon 75). Els teixits que agafen una coloració més intensa, blau fort, són les fibres proteiques (seda i llana) i la poliamida.

Observacions

Aquest primer experiment ens ha ajudat a fer algunes millores de cara als següents. A més de les temperatures que s'han descrit, també s'ha tenyit a 20°C i 50°C durant 5 i 10 minuts; i a 50° durant 3 minuts. Aquesta varietat de temperatura i temps ens ha servit per poder definir les temperatures i els temps que s'han de fer servir en la resta de proves. Veient els resultats, que entre els 5 i els 10 minuts s'observa poca diferència en la intensitat del color, a partir d'ara es tenyirà a 5 i 20 minuts, perquè es considera que amb aquest interval de temps hi ha prou marge per poder observar si el temps en l'interior del bany del colorant influeix en les tincions.

5.2. Proves de tint amb colorants comercials de la marca "Iberia"

En aquesta experiència s'utilitza per tintar els colorants de la marca Iberia corresponents al color vermell. En la figura 7 es mostra les dues bossetes que conté el producte al seu interior.

Figura 7. La imatge les dues bossetes que conté el producte Iberia color vermell.



Una de les bosses conté els colorants per tenyir, bàsicament aquests colorants són una barreja de colorants reactius. I l'altra bossa conté el fixador que és una barreja de fosfat de sodi (Na_3PO_4) i metasilicat de sodi (Na_2SiO_3).

Per fer aquesta prova no només s'utilitzarà la tira que conté els 13 teixits sinó també trossos més grans de 4 fibres: 2 naturals (cotó i llana, de caràcter polisacàrid i

proteic, respectivament) i dues sintètiques (polièster i poliamida). D'aquesta manera es poden veure els resultats més clars.

Material i reactius

Tint vermell (IBERIA), vasos de precipitats, aigua destil·lada, placa calefactors, sal de cuina (NaCl), cullera sopera, termòmetre, vareta de vidre, Multi-Fiber Fabric #43, llana, cotó, poliamida 6,6 i polièster.



Figura 8. Material utilitzat per tenyir amb tints Iberia color vermell.

Procediment







Es segueix el procediment que s'explica en les instruccions del producte.

El producte en qüestió serveix per tenyir 350 g de roba aproximadament en sec. Com que no es tenyeixen peces de roba senceres, sinó trossets petits de tela, es calcula les quantitats de manera proporcional a 5 g (pes de les 5 peces seleccionades). El procés de tintura es farà a mà, és a dir, no utilitzant la rentadora.

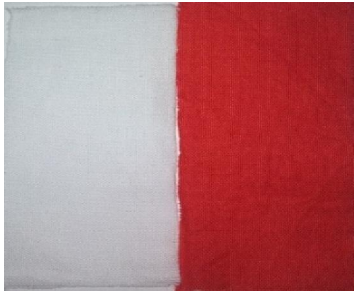
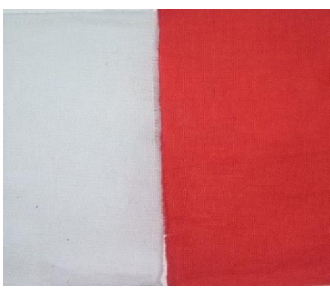
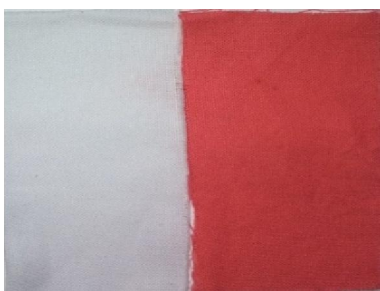
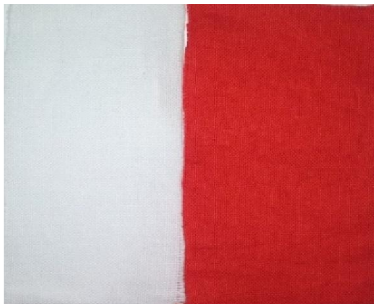
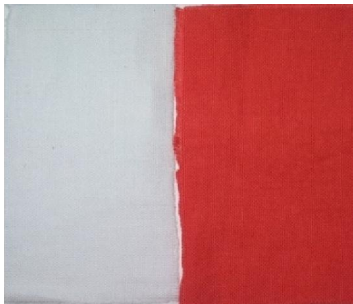
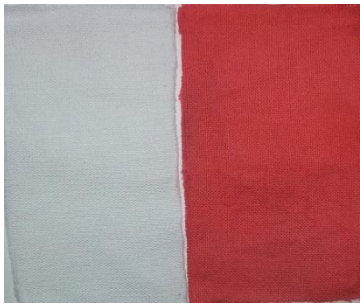
- S'omple un vas de precipitats amb 1/2 L d'aigua (la fibra s'ha de poder submergir totalment) i s'escalfa lleugerament fins a 30°C.
- Es barreja 1 g del fixador amb l'aigua.
- S'afegeixen 2 cullerades soperes de sal de cuina i s'agita la barreja.
- A continuació es posen 0,5 g del tint, i es torna a agitar molt bé.
- S'introdueix la fibra prèviament mullada en el recipient.
- Es deixa submergida durant 5 minuts.
- De tant en tant, es van movent els teixits a l'interior del bany.
- S'aclaren les peces amb aigua abundant.
- Es torna a repetir el procediment però ara deixant les mostres a tenyir durant 20 minuts.
- Es torna a repetir tot utilitzant dues temperatures diferents del bany: 60°C i 90°C.

Resultats





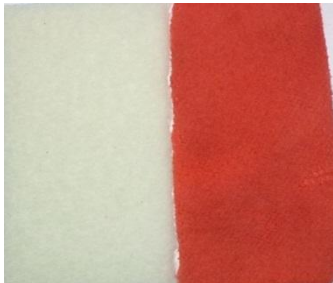

A) Multi-fiber fabric #43

30°C – 5 min	60°C – 5 min	90°C – 5 min
		
30° C – 20 min	60°C – 20 min	90°C – 20 min
		

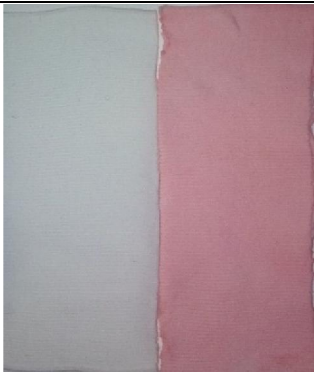


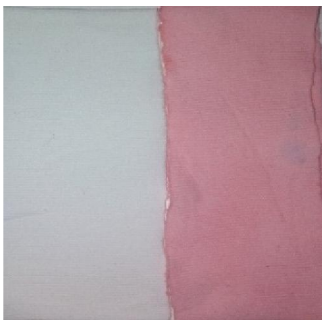

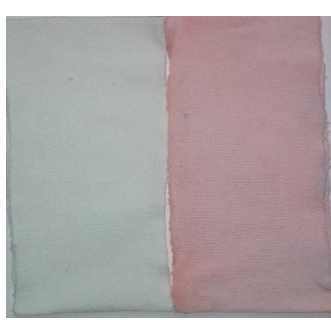
B) Cotó

30°C – 5 min	60°C – 5 min	90°C – 5 min
		
30° C – 20 min	60°C – 20 min	90°C – 20 min
		


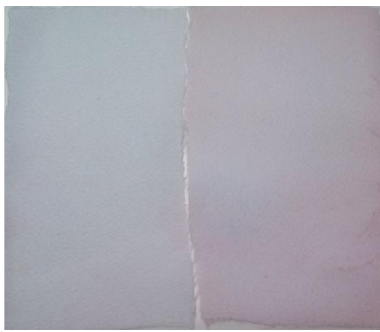
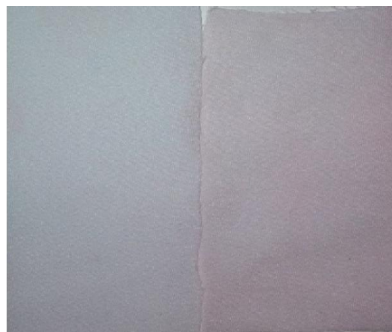

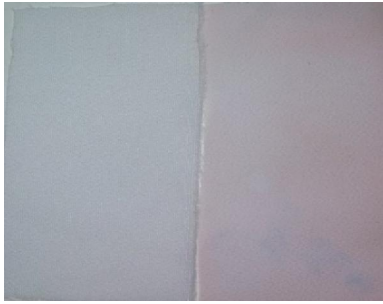

C) Llana

30°C – 5 min	60°C – 5 min	90°C – 5 min
		
30° C – 20 min	60°C – 20 min	90°C – 20 min
		

D) Poliamida

30°C – 5 min	60°C – 5 min	90°C – 5 min
		
30° C – 20 min	60°C – 20 min	90°C – 20 min
		

E) Polièster

30°C – 5 min	60°C – 5 min	90°C – 5 min
		
30° C – 20 min	60°C – 20 min	90°C – 20 min
		

En la taula 3 s'especifiquen els resultats obtinguts per la tira dels 13 teixits a 30°C i 20 minuts les peces submergides al bany a 90°C i 20 minuts.

Taula 3. Resultats obtinguts al submergir les peces a l'interior del tint vermell Iberia.

<i>Fibra</i>	<i>30°C i 20 minuts</i>	<i>90°C i 20 minuts</i>
Raió acetat	Lleugerament vermell	Vermell
Fibra modacrílica	No es tenyeix	No es tenyeix
Raió triacetat	No es tenyeix	Lleugerament rosa
Cotó	Vermell	Vermell
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix	No es tenyeix
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix	No es tenyeix
Nylon 6,6 (poliamida)	No es tenyeix	No es tenyeix
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix	No es tenyeix
Seda	Vermell	Menys vermell
Fibra de polipropilè	No es tenyeix	No es tenyeix
Viscosa	vermell	Vermell
Llana	Rosa	Vermell

A la taula 3 s'observa que les fibres que es tenyeixen a temperatura baixa (a 30°C) són el cotó, la seda i la viscosa i una mica la llana. Quan s'augmenta la temperatura fins a 90°C s'aconsegueix augmentar la intensitat del color de la llana, en canvi el color de la seda perd intensitat. La seda és una fibra que es pot tenyir molt bé a baixa temperatura.

Segons les instruccions del fabricant, aquests tints s'utilitzen per tenyir a baixa temperatura (temperatura no superior a 40°C) i serveixen per les fibres de **cotó**, fil, **seda**, **viscosa** però no per la llana, poliamida, teixits derivats de l'acetat i les fibres acríliques.

Per tant, els resultats obtinguts estan en concordança amb els resultats teòrics, i s'observa que un augment de la temperatura intensifica el color en la llana i la fibra raió acetat. Els teixits cotó, seda i viscosa, agafen molt bé el color i quasi no canvia la intensitat del color en funció de la temperatura i del temps d'exposició al colorant.

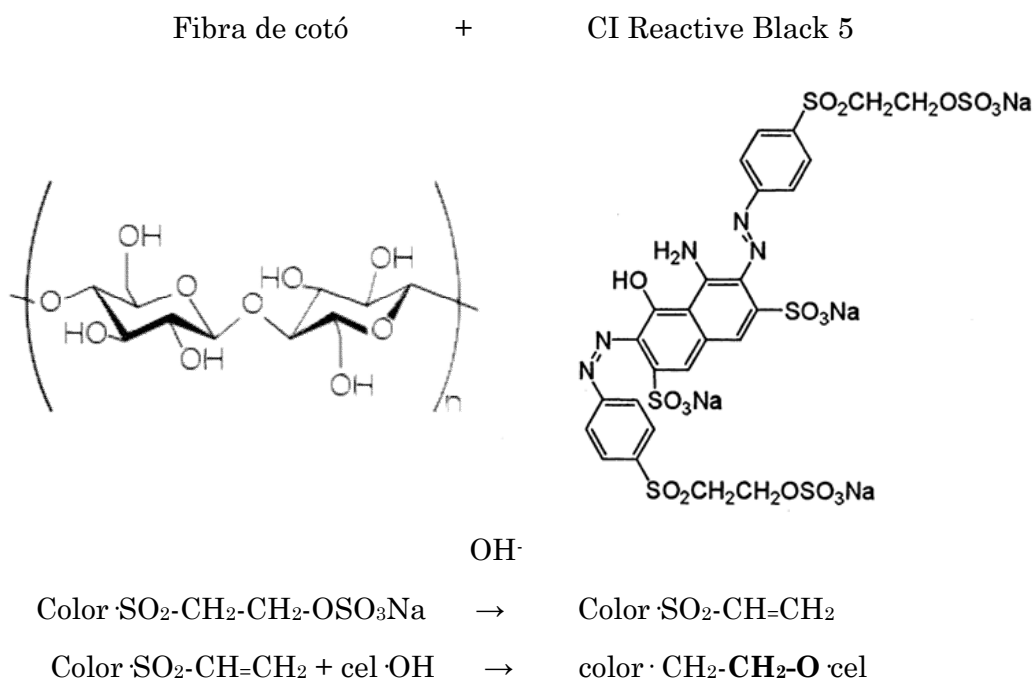
Per tant, aquests tints sintètics faciliten la tinció de les fibres cotó, seda i viscosa a temperatura baixa. La composició d'aquests tints és una barreja de colorants reactius, que es fixen a la fibra per **enllaç covalent** a causa d'una reacció química entre el colorant i la fibra. Per facilitar aquesta reacció és necessari medi bàsic, d'aquí la

presència del fixador, que és una barreja de dues sals bàsiques: fosfat de sodi (Na_3PO_4) i metasilicat de sodi (Na_2SiO_3).

La presència de sal comuna NaCl millora la fixació del color sobre la fibra, ja que ajuda a obrir la fibra, és a dir, a relaxar els enllaços intermoleculars que es formen entre les macromolècules que constitueixen la fibra.

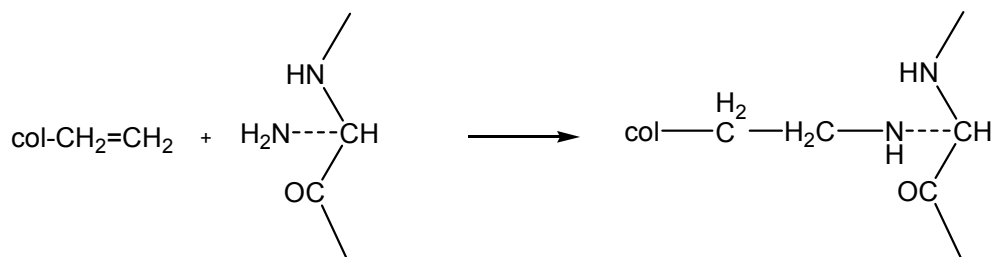
En la figura 9 es representa de forma esquemàtica la reacció que té lloc entre el colorant reactiu i la fibra de cotó. El colorant en medi bàsic es transforma en un compost vinílic (conté un doble enllaç) que s'uneix a la cel·lulosa (mitjançant una reacció d'eterificació) formant un enllaç covalent entre el carboni del colorant i l'oxigen del grup hidroxil de la cel·lulosa.

Figura 9. Reacció que es produeix entre el colorant reactiu i la fibra de cel·lulosa.



En el cas de la seda, el colorant reactiu s'uneix a la fibra mitjançant la reacció entre els grups $-\text{NH}_2$ i $-\text{SH}$ de les cadenes laterals de la proteïna (figura 10).

Figura 10. Reacció que es produeix entre el colorant reactiu i la seda.



Químicament, la seda natural i la llana són molt semblants, totes dues fibres proteïques, és a dir, una cadena llarga d'aminoàcids. Aleshores, per què en aquest cas es tenyeix millor la seda que no pas la llana? Per què la seda és més resistent a medis bàsics. La llana com es veurà a continuació es tenyeix millor en medis lleugerament àcids i temperatures elevades.

5.3. Proves de tint amb colorants sintètics

Els tints d'Iberia ens va sorprendre que fos una barreja de diversos colorants. Com un dels nostres objectius es basava en estudiar les interaccions de la fibra amb el colorant, es necessitava tenir un únic colorant i saber a quin grup pertanyia, és a dir, si era un colorant àcid, bàsic, amb mordent, etc.

Per aquest motiu es va fer una recerca per aconseguir colorants sintètics i es van tenir aquestes idees:

1. Visitar l'empresa Defiber, S.A, la qual està situada a Banyeres del Penedès.
2. Visitar un taller de tintoreria. La tintoreria visitada va ser la tintoreria Conxita situada a l'Espluga de Francolí.
3. Buscar en el laboratori de l'institut possibles colorants.
4. Comprar algun colorant per Internet. En particular, es va comprar el colorant indi (CI 75780), que és un tipus de colorant a la tina i, des del punt de vista químic, un colorant derivat de l'indol.

Defiber, S.A. disposa d'una de les plantes més modernes i avançades tecnològicament dins del camp de la fabricació de filatura amb fibres sintètiques, sent l'única empresa d'aquest tipus a Espanya. L'activitat principal de l'empresa consisteix en la fabricació i venda de filats texturats i torçats de fibra sintètica, concretament niló 6,6, partint del polímer de poliamida 6.6.

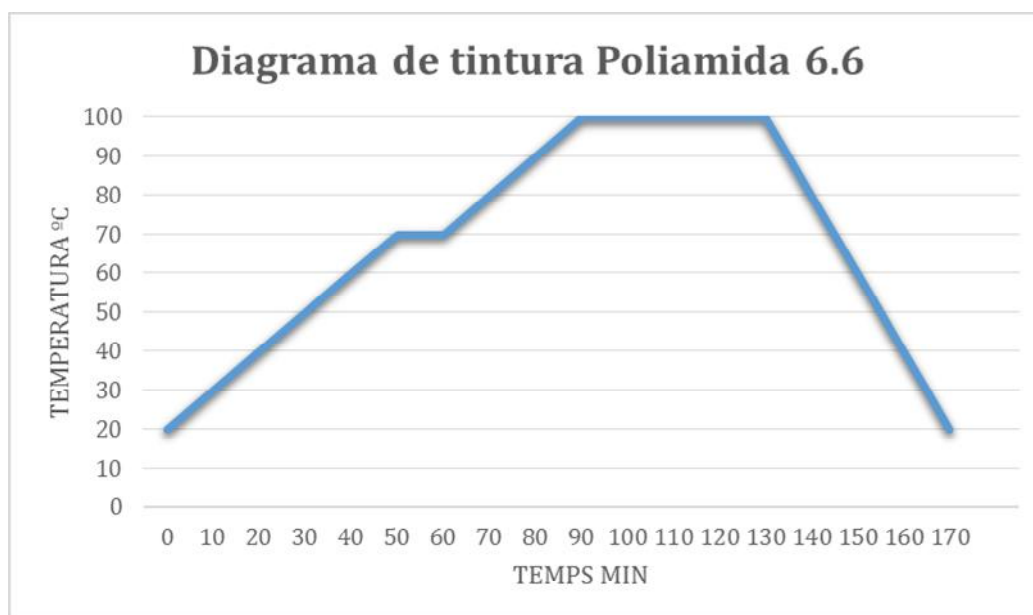


A Defiber vam estar atesos per la química i responsable del laboratori físico-químic de l'empresa Maria Mercè Ventosa. Un cop obtenen el teixit es realitzen diferents anàlisis per avaluar les característiques físico-químiques de la fibra. Una de les proves que es fan consisteix en veure que la fibra es tenyeix d'una forma homogènia. Com tenyeixen ells? Utilitzen un bany d'aigua obert (en les empreses dedicades al tint de fibres utilitzen autoclaus a pressió, d'aquesta manera poden augmentar la temperatura del bany a més de 100°C), que conté un bombó que serà on es col·locarà el teixit.

Figura 11. Aparell destinat per tenyir les fibres de niló 6,6 obtingudes en l'empresa Defiber

La Sra. Maria Mercè ens va explicar que per tenyir les fibres es segueixen unes rampes de temperatura, com la que es mostra en la figura 12.

Figura 12. Diagrama de temperatura que s'utilitza per tenyir la poliamida 6,6.



Tal i com es pot veure en el diagrama de la figura 12, la temperatura augmenta en 1°C/min, després durant 10 min es manté constant en 70°C, a continuació torna a pujar en 1°C/min, i és constant en 98°C durant 40 min, i finalment descendeix 2°C/min.

També ens va donar aquests tres consells:

- Per assegurar un tint perfecte, la temperatura ha d'anar augmentant lentament. Això ajuda a que la fibra absorbeixi millor el tint i que posteriorment, el tintat sigui més resistent a les rentades.
- La quantitat d'aigua que s'ha de fer servir va en funció del pes de la fibra. Es recomana una proporció de 1-10, és a dir per 100 g de fibra 10 L d'aigua.
- S'ha de remenar la fibra mentre s'està tenyint per assegurar que el color final sigui homogeni en tota la fibra.

Gràcies a aquesta visita, es van aconseguir 3 colorants sintètics :

- **CI Acid Red 199** (químicament un colorant azoic)
- **CI Acid yellow 220** (químicament un colorant azoic)
- **CI Acid violet 48** (químicament un colorant derivat de l'antraquinona)

A través d'una bugaderia del Vendrell ens vam posar en contacte amb el Sr. Joan Anton, propietari d'un taller de tintoreria situat a l'Espluga del Francolí que ens va permetre anar a visitar el seu taller i explicar-nos el procés de tinció que segueixen al seu establiment per tenyir bàsicament tres teixits: cotó, llana i polièster.

En la figura 13 es mostra la màquina que utilitzen per tintar la roba. Es tracta d'una rentadora de roba amb un volum de 400 litres. Hi caben 50 kg de roba si es fa servir per rentar, i 20 kg per tenyir.

Quan es programa per tenyir, la temperatura augmenta molt lentament fins arribar als 95°, on es manté constant durant un cert temps. I per altra banda, la màquina té una acció mecànica que fa girar la roba una vegada cada deu segons.

Aquí es troba una semblança entre la forma en que es tenyeix a Defiber S.A. i a la tintoreria perquè en tots dos casos la temperatura s'incrementa lentament i es manté constant al voltant dels 95°C.

Figura 13. Màquina que utilitzen per tenyir la roba en el taller de tintoreria de l'Espluga del Francolí.



Gràcies a aquesta visita, es van aconseguir 3 colorants sintètics:

- **CI Direct Blue 71** (químicament un colorant poliazoic)
- **CI Disperse Blue 321** (químicament un colorant monoazoic)
- **CI Acid Black 194** (químicament un colorant monoazoic).

En el laboratori de l'institut es van trobar dos colorants sintètics:

- **Roig Congo anomenat també CI Direct Red 18** (químicament un colorant diazoic).
- **Violeta cristal o CI Basic Violet 4** (químicament un colorant derivat del trifenilmetà).

I per internet, concretament en la botiga online "Tejo lo que hilo" es va comprar:

- **L'indi o el CI 75780** (colorant a la tina derivat de l'indol).

A continuació s'expliquen els experiments que es van fer amb aquests colorants.

5.3.1. Colorants àcids

I) Colorants àcids de l'empresa Defiber

Material i reactius

Vasos de precipitats, placa calefactora, balança electrònica, àcid acètic al 10% (preparada anteriorment en la utilització del test d'identificació de teixits número #2), CI Acid Red 199, CI Acid Yellow 220, CI Acid violet 48, aigua destil·lada, tira Multi-fiber fabric #43, vareta de vidre, pipeta, termòmetre, espàtula, pinces i pH-metre.

Figura 14. Material utilitat per tenyir amb els tints àcids de l'empresa Defiber.



Procediment

- Es pesa una tira Multi-Fiber fabric #43 i un tros de poliamida 6,6.
- Es prepara en un vas de precipitats de 500 mL el bany d'aigua utilitzant la proporció següent: 1 L d'aigua destil·lada – 10 g tela – una punta d'espàtula de tint – mL d'àcid acètic al 10%. Com tant el tros de multifibra com el de poliamida 6,6 pesen cadascun 2,5 g, el bany preparat contindrà 250 mL d'aigua, una punta d'espàtula petita del tint a estudiar, per exemple, el CI Acid Red 199 i 1,25 mL d'àcid acètic al 10%.
- Es submergeix la tira que conté els 13 teixits en el bany i es col·loca el vas damunt de la placa calefactors i es seguirà el procés indicat en la figura 12, és a dir, es tenyirà pujant la temperatura lentament (utilitzant unes rampes de temperatura).
- Un cop es treu la tira s'esbandeix amb aigua i es deixa assecar.
- Es repeteix el mateix procediment però emprant ara els altres 2 colorants: CI Acid Yellow 220 o CI Acid violet 48.
- Es repeteix tot exactament igual, però sense afegir àcid acètic.

Resultats

CI Acid Red 199		CI Acid Yellow 220		CI Acid Violet 48	
Amb àcid acètic	Sense àcid acètic	Amb àcid acètic	Sense àcid acètic	Amb àcid acètic	Sense àcid acètic

En la taula 4 s'especifiquen els resultats obtinguts per la tira dels 13 teixits utilitzant una rampa de temperatures i mantenint la tira submergida a 98°C durant 40 minuts.

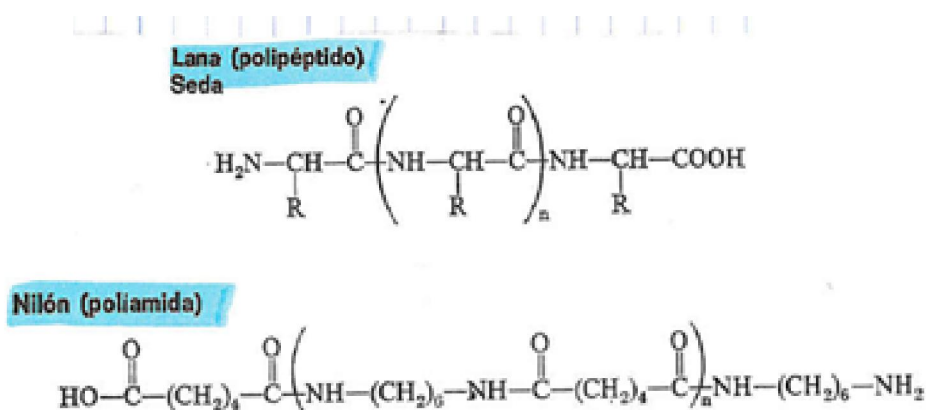
Taula 4. Resultats obtinguts utilitzant colorants àcids.

Fibra	CI Acid Red 199	CI Acid Yellow 220	CI Acid Violet 48
Raió acetat	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Fibra modacrílica	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Raió triacetat	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Cotó	Es tenyeix lleugerament	Es tenyeix lleugerament	Es tenyeix lleugerament
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Nylon 6,6 (poliamida)	Vermell fort	Groc fort	Violeta
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Seda	Vermell fort	Groc fort	Violeta
Fibra de polipropilè	Es tenyeix lleugerament	Es tenyeix lleugerament	Es tenyeix lleugerament
Viscosa	No es tenyeix	No es tenyeix	No es tenyeix
Llana	Vermell fort	Groc fort	Violeta

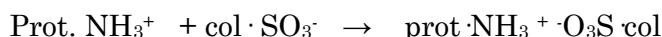
Com s'observa en la taula i en les tires multifibres, amb aquests colorants àcids els teixits que es tenyeixen millor són les fibres proteiques: la llana i la seda i la poliamida 6.6.

Si es recorda l'estructura química d'aquests teixits estudiada en el capítol 2, la llana i la seda contenen cadenes d'aminoàcids (figura 15) a l'igual que la poliamida 6.6, és dir, contenen enllaços peptídics, -CO-NH-. La diferència radica en què en el cas de la poliamida 6.6 els grups peptídics estan separats per una cadena d'àtoms de carboni, mentre que en les proteïnes no. A més, en el cas de les fibres proteiques naturals existeixen cadenes laterals amb grups amino o carboxil, mentre que en la poliamida només existeixen grups -NH₂ i -COOH terminals.

Figura 15. Estructura química de les fibres proteiques i de la poliamida 6.6.

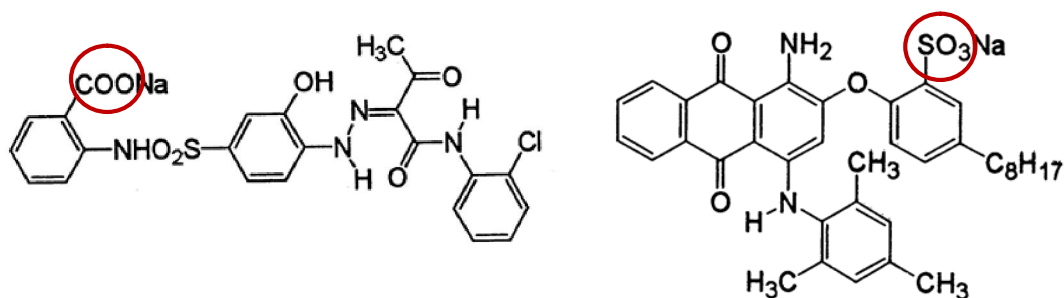


En el bany del colorant s'afegeix àcid acètic (CH_3COOH) per aconseguir que els grups amino terminals o els grups amino de les cadenes laterals (en el cas de la llana i la seda) estiguin carregats positivament i poder unir-se als grups aniònics dels colorants per **enllaç iònic** (interacció electroestàtica iònica entre el colorant i la fibra).

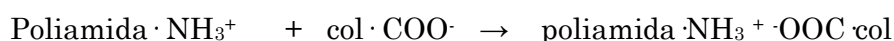
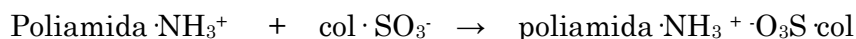
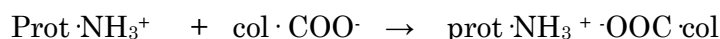


Els anions dels colorants són el grup sulfonat (R-SO_3^-) en el cas del CI Acid Violet 48 i el grup carboxilat (R-COO^-) en el cas del CI Acid Yellow 220 (figura 16). L'estructura química del colorant CI Acid Red 199 no s'ha trobat en el *Colour Index*, només s'ha trobat que pertany a la família dels colorants monoazoics.

Figura 16. Fórmula dels colorants àcids Yellow 220 i Violet 48.



La interacció iònica o enllaç iònic que existeix entre la fibra i el colorant es pot representar d'aquesta forma:



D'aquesta prova es pot concloure que els colorants àcids són colorants apropiats per les fibres proteiques i les fibres sintètiques tipus poliamida. I és important, disminuir el pH del bany, introduint àcid acètic, ja que d'aquesta forma la intensitat del color es veu augmentada.

II) Colorant àcid de la tintoreria de l'Espluga de Francolí: CI Acid Black 194

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vas de precipitats, vareta de vidre, espàtula, proveta, aigua destil·lada, pipeta, pera o pi-pump, tires Multi-FiberFabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster, pinces, paper de filtre, àcid acètic al 10%, comptagotes, tissors, CI Acid Black 194 i cronòmetre.

Procediment

· En un vas de precipitats de 500 mL es col·loquen 250 mL d'aigua, una punta d'espàtula del colorant i 1,25 mL d'àcid acètic al 10%, i s'escalfa el conjunt fins a 90°C.

· Un cop assolida la temperatura s'introdueixen en el bany del colorant una tira multi-fiber Fabric #43 i una peça de roba de cada teixit i es mantenen submergides en el bany durant 5 minuts.

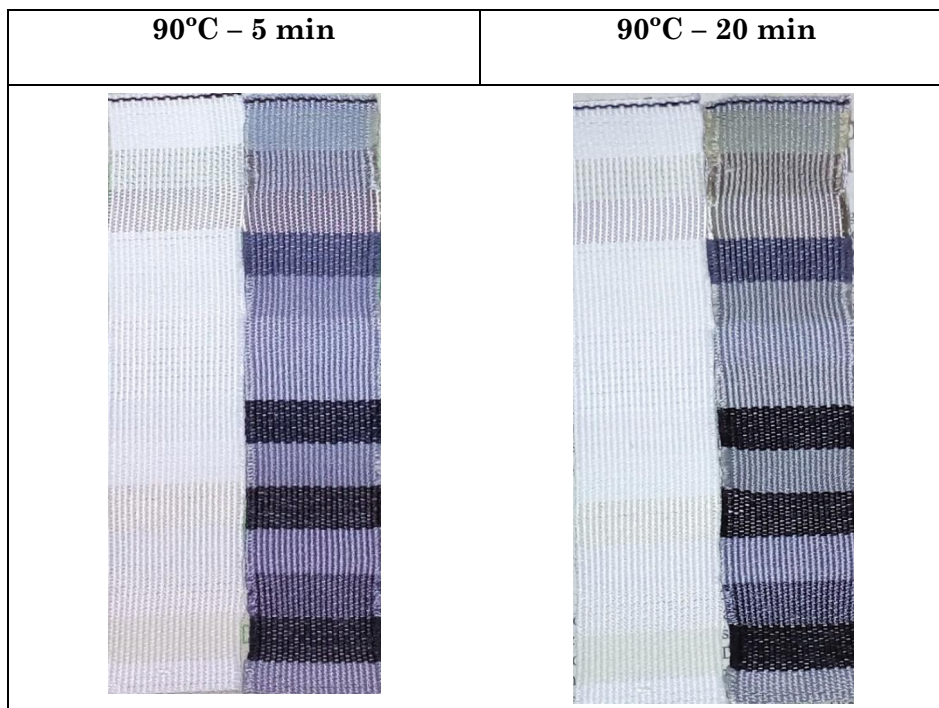
· Passat el temps, es treu la tira del bany amb unes pinces i s'introdueix en un vas amb aigua tèbia (a uns 30°C -40°C) i s'agita suaument amb una vareta per eliminar la resta de colorant que no s'ha retingut a la fibra.

· Finalment s'eixuguen les tires amb paper.




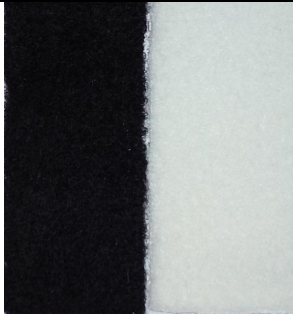
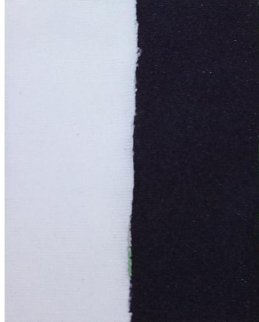
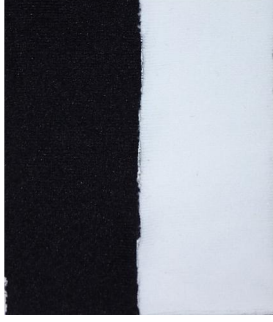

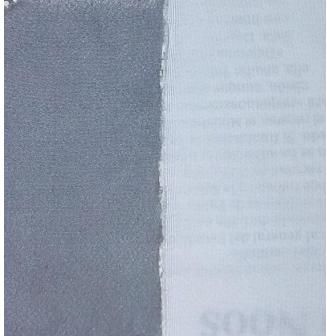
· Es repeteixen els passos anteriors però ara el temps en que les peces de roba estan submergides en el bany a una temperatura de 95°C és de 20 minuts.

Resultats

Multi-fiber fabric #43



Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	90°C – 5 min	90°C – 20 min
<i>Cotó</i>		
<i>Llana</i>		
<i>Poliamida</i>		
<i>Polièster</i>		

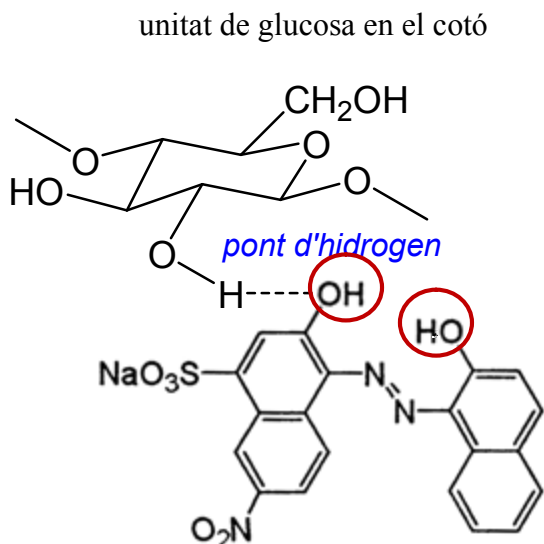
En la taula 5 s'especifiquen els resultats obtinguts per la tira dels 13 teixits submergint-la en el bany del colorant a 90°C durant 20 minuts. Tal i com es pot observar, els teixits que es tenyeixen millor són: el cotó, la poliamida 6.6, la seda, la viscosa i la llana. S'observa que un augment en el temps d'exposició al bany del colorant de la peça de roba els colors blaus augmenten lleugerament la seva intensitat.

Taula 5. Resultats obtinguts utilitzant colorants àcids.

Fibra	90°C i 20 minuts
Raió acetat	Blau molt pàl·lid
Fibra modacrílica	Blau molt pàl·lid
Raió triacetat	Blau molt pàl·lid
Cotó	Blau
Creslan 61 (acrílica)	Blau molt pàl·lid
Dracon 54 (polièster)	Blau molt pàl·lid
Dracon 64 (polièster)	Blau molt pàl·lid
Nylon 6,6 (poliamida)	Blau fort
Orlon 75 (acrílica)	Blau molt pàl·lid
Seda	Blau fort
Fibra de polipropilè	Blau molt pàl·lid
Viscosa	Blau
Llana	Blau fort

Com en el cas dels colorants àcids de l'empresa Defiber, el colorant CI Acid Black 194 s'uneix mitjançant **enllaç iònic** a les fibres: llana, seda i niló 6.6.

En canvi, amb aquest colorant es veu també la tinció del cotó i de la viscosa (és cel·lulosa regenerada i conté una barreja de cel·lulosa i xantogenat de cel·lulosa).



CI Acid Black 194 conté grups hidroxil (R-OH), per tant en la seva estructura conté àtoms d'oxigen, element electronegatiu, que conté dos parells d'electrons lliures. Aquestes dues condicions faciliten la unió del colorant a les fibres de cotó i viscosa per la formació de **ponts d'hidrogen** entre l'hidrogen del grup hidroxil de la cel·lulosa i l'oxigen del grup hidroxil del colorant (veure figura 17) o viceversa.

Figura 17. Formació de l'enllaç intermolecular: pont d'hidrogen entre la fibra de cotó i raió viscosa i el colorant CI Acid Black 194.

5.3.2. Colorants directes

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, proveta, aigua destil·lada, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster, pinces, paper de filtre, comptagotes, tissors, sulfat de sodi, carbonat de sodi, espàtula, Congo Red 0,1% o CI Direct Red 18, CI Direct Blue 71 i cronòmetre.

Figura 18. Material utilitat per tenyir amb el Congo Red 0,1%.



Procediment

A) Colorants + medi bàsic + sals

· Pel Congo Red: Es dissolen 70 mL del 0,1% de Congo Red amb 130 mL d'aigua destil·lada en un vas de 250 mL de volum.

· Pel CI Direct Blue 71: En un vas de precipitats es dissol una punta d'espàtula del colorant en 200 mL d'aigua.

· S'afegeixen 2 g de sulfat de sodi (Na_2SO_4) i 1,5 g de carbonat de sodi (Na_2CO_3) a cadascuna de les dissolucions anteriors i es mescla bé amb la vareta de vidre.

· S'escalfen les dues dissolucions de colorant sobre la placa calefactora fins arribar als 90°C , aleshores s'introdueixen les peces de roba i la tira Multi-Fiber Fabric #43 i es mantenen submergides durant 5 minuts.

· Amb l'ajuda d'unes pinces s'extreuen els teixits, s'esbandeixen amb aigua i s'assequen amb paper i després a l'aire.

· Es torna a repetir tot el procés anterior però ara el temps dins del bany serà de 20 minuts.



B) Colorant Congo Red

· El procediment és exactament igual que en l'apartat anterior pel Congo Red, excepte que no s'afegeix sulfat de sodi ni carbonat de sodi.





Resultats

A) Colorants + medi bàsic + sal

Multi-fiber fabric #43

Congo Red o CI Direct Red 18		CI Direct Blue 71	
90°C – 5 min	90°C – 20 min	90°C – 5 min	90°C – 20 min
			

Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	Congo Red o CI Direct Blue 18		CI Direct Blue 71	
	90°C – 5 min	90°C – 20 min	90°C – 20 min	90°C – 20 min
<i>Cotó</i>				

Llana				
Poliàmida				
Polièster				

Com els casos anteriors, s'observa que en incrementar el temps de les peces de roba a l'interior del bany, els teixits queden tenyits amb una coloració lleugerament més intensa.

En la taula 6 es mostren els resultats obtinguts tenyint les fibres amb els dos colorants directes.

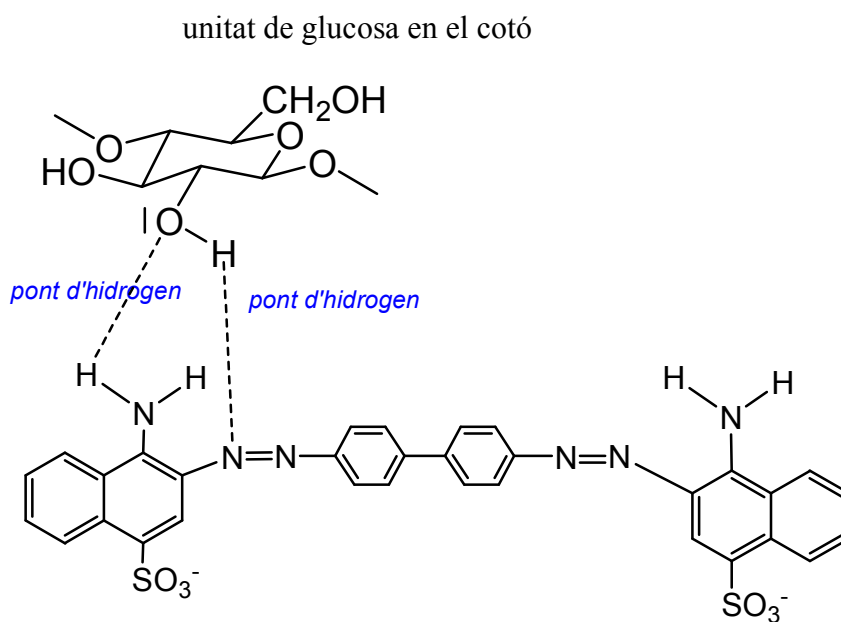
Amb els colorants directes també es tenyeixen les fibres proteiques: llana i seda i la poliamida 6,6, ja que aquests colorants directes en la seva estructura tenen grups aniònics (grups sulfonats $R-SO_3^-$) que mitjançant **enllaç iònic** s'uneixen als grups amb càrrega positiva de la cadena peptídica. Però també es poden unir a aquestes fibres mitjançant **ponts d'hidrogen**.

Aquest és el motiu pel qual, els colorants directes serveixen per tenyir millor les fibres de cotó i viscosa que no pas els colorants àcids. Ja que els colorants directes formen ponts d'hidrogen entre l'hidrogen dels grup $-OH$ de la cel·lulosa o la viscosa (que és cel·lulosa regenerada) i els àtoms electronegatius del colorant, como el nitrogen (figura 19) o entre l'oxigen dels grups $-OH$ de la cel·lulosa i els àtoms d'hidrogen dels grups amino del colorant.

Taula 6. Resultats obtinguts utilitzant colorants directes.

<i>Fibra</i>	<i>CI Direct Red 18 90°C i 20 minuts</i>	<i>CI Direct Blue 71 90°C i 20 minuts</i>
Raió acetat	Rosa pàl·lid	Lleugerament blau pàl·lid
Fibra modacrílica	No es tenyeix	Lleugerament blau pàl·lid
Raió triacetat	Lleugerament rosa	Lleugerament blau pàl·lid
Cotó	Vermell fort	Blau
Creslan 61 (acrílica)	Rosa pàl·lid	Lleugerament blau pàl·lid
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix	Lleugerament blau pàl·lid
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix	Lleugerament blau pàl·lid
Nylon 6.6 (poliamida)	Vermell	Blau fosc
Orlon 75 (acrílica)	Lleugerament rosa	Lleugerament blau pàl·lid
Seda	Vermell	Blau fosc
Fibra de polipropilè	No es tenyeix	Lleugerament blau pàl·lid
Viscosa	Vermell	Blau
Llana	Vermell fort	Blau fosc

Figura 19. Interacció entre el colorant Congo Red i el cotó mitjançant ponts d'hidrogen.

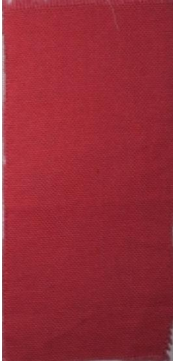





B) Colorant

Multi-fiber fabric #43

90°C i 20 minuts	
Congo Red + sal + medi bàsic	Congo Red
	

Peces de roba: Cotó i llana

Teixit	90°C i 20 minuts	
	Congo Red + sal + medi bàsic	Congo Red
<i>Cotó</i>		
<i>Llana</i>		

Quan es tenyeix utilitzant colorants directes es recomana per una major fixació del colorant a la fibra de cel·lulosa (cotó i raió viscosa o viscosa) la presència de medi alcalí, i l'addició de sals sòdiques com el clorur de sodi o el sulfat de sodi. Per aquest motiu en el procés de tinció s'han afegit 2 grams de Na_2SO_4 i 1,5 g de carbonat de sodi.

Per estudiar l'efecte d'aquests sals en el medi, s'ha fet la tinció de la tira multi-fiber fabric #43 amb el Congo Red sense afegir aquestes sals. Els resultats revelen que sota les mateixes condicions (90 °C i 20 minuts), les fibres de cotó i de viscosa queden millor tenyides (amb coloracions més intenses), quan en el bany són presents el carbonat de sodi (Na_2CO_3) i el sulfat de sodi (Na_2SO_4).

D'aquest experiment es pot concloure que els colorants directes són colorants importants per tenyir fibres cel·lulòsiques com el cotó i la viscosa.

5.3.3. Colorants bàsics

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, proveta de 10 mL, aigua destil·lada, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster, pinces, paper de filtre, Cristal Violet 1% o CI Basic violet 4 o i cronòmetre.

Figura 20. Material utilitat per tenyir amb el colorant bàsic CI Basic Violet 4.



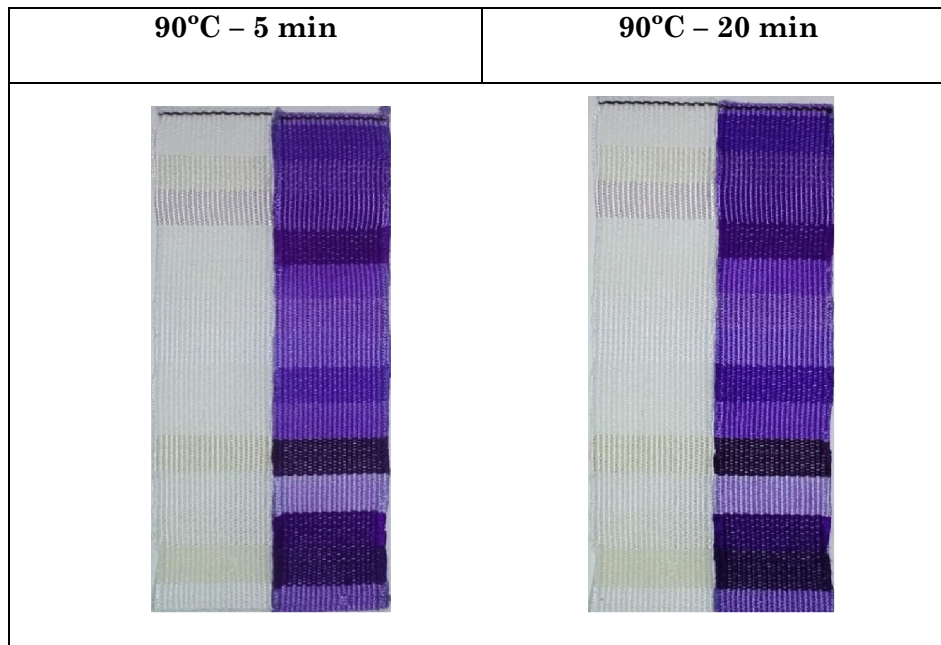
Procediment

- Es dilueixen 10 mL de Cristal Violet 1% amb 190 mL d'aigua destil·lada en un vas de precipitats.
- S'escalfa la mescla sobre la placa calefactora fins que arribi la temperatura a 90°C.
- A continuació s'introdueix una tira de cada tipus de fibra.

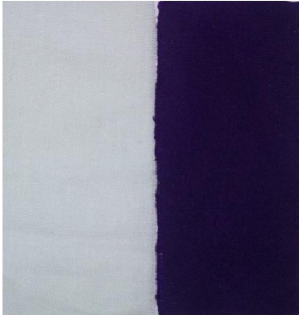



- Passats 5 minuts es treuen i es netegen amb l'ajut d'unes pinces.
- Es repeteix el procés per fer una tinció de 20 minuts a 90°C.

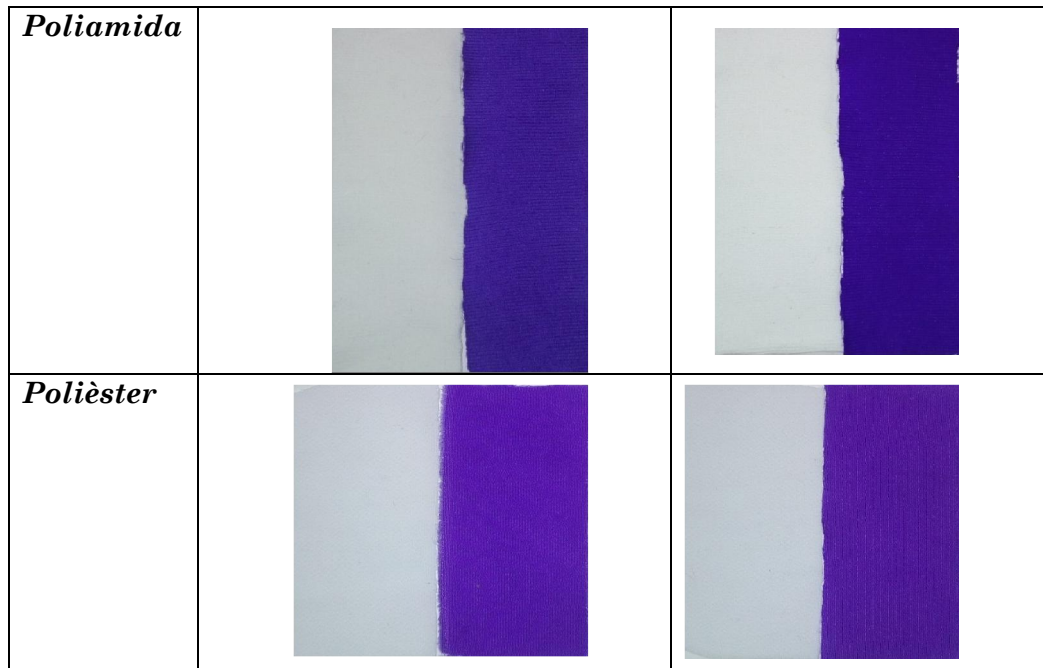
Resultats

Multi-fiber fabric #43



Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	90°C – 5 min	90°C – 20 min
<i>Cotó</i>		
<i>Llana</i>		



En la taula 7 es mostren els resultats obtinguts tenyint les fibres amb el colorant bàsic CI Basic Violet 4.

Taula 7. Resultats obtinguts utilitzant el colorant bàsic Cristal Violet.

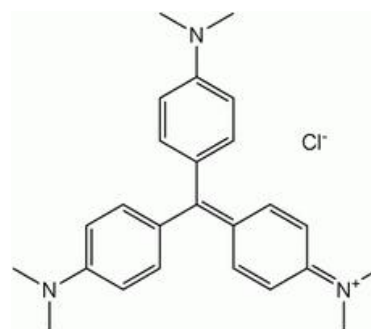
<i>Fibra</i>	<i>90°C i 20 minuts</i>
Raió acetat	Violeta
Fibra modacrílica	Violeta
Raió triacetat	Menys violeta
Cotó	Violeta fort
Creslan 61 (acrílica)	Violeta
Dracon 54 (polièster)	Lleugerament violeta
Dracon 64 (polièster)	Menys violeta
Nylon 6.6 (poliàmida)	Violeta
Orlon 75 (acrílica)	Violeta
Seda	Violeta fort
Fibra de polipropilè	No es tenyeix
Viscosa	Violeta intens
Llana	Violeta fort

Sorprenentment, amb aquest colorant s'han pogut teyir altres tipus de teixits que fins ara no s'havia pogut teyir amb intensitat amb els colorants àcids o directes.

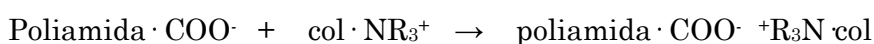
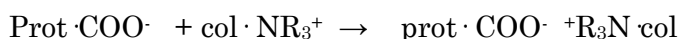
Els nous teixits que s'han pogut teyir amb una coloració intensa han estat el raíó acetat o triacetat i les fibres acríliques i en menor intensitat les fibres de polièster.

Els colorants bàsics són catiònics (carregats positivament, figura 21) i interaccionen amb els grups carboxil R-COOH terminals de les fibres proteiques i de la poliamida 6,6 (veure figura 15). A més, en el cas de les fibres proteiques existeixen cadenes laterals amb grups carboxil que també poden interaccionar amb el colorant.

Figura 21. Estructura química del colorant CI Basic Violet 4.



Normalment amb els colorants bàsics es treballa en medi neutre per afavorir la formació dels anions carboxil (R-COO⁻) en la proteïna i la poliamida i així la fixació del colorant catiònic sobre la fibra té lloc per **enllaç iònic**.



En el cas del cotó i del raíó s'uneix al colorant mitjançant **punts d'hidrogen** entre l'hidrogen del grup hidroxil (R-OH) i l'àtom de nitrogen del colorant (figura 22).

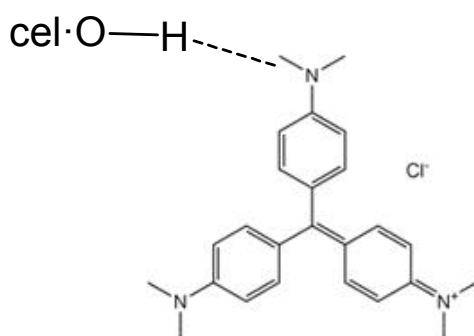


Figura 22. Unió entre el colorant bàsic i la fibra de cel·lulosa.

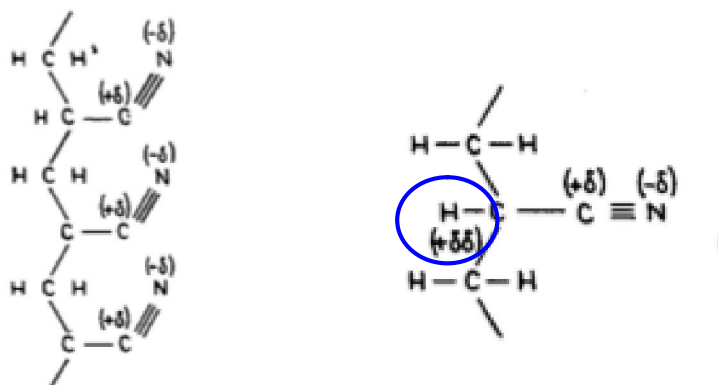
Aquest colorant també interacciona amb les fibres d'acetat (que no són cel·lulosa sinó èsters de la cel·lulosa) mitjançant **punts d'hidrogen**, ja que en el cas de les fibres raíó acetat, encara contenen grups alcohol sense esterificar.

En el cas de les fibres acríliques i de polièster que no contenen grups -X-H (on X = O o N) en la seva estructura no poden formar punts d'hidrogen amb els àtoms de nitrogen del colorant, però sí poden unir-se mitjançant forces de Van der Waals.

Les fibres acríliques (fibra modacrílica, Creslan 61 i Orlon 75) presenten una bona afinitat pels colorants catiònics, a causa de la presència dels grups nitrils (-R-C≡N), el nitrogen és un àtom més electronegatiu que el carboni, i per tant es produeix un desplaçament de la càrrega negativa cap al nitrogen (figura 23). Aquest efecte inductiu

es desplaça al llarg de la cadena hidrocarbonada, fet que provoca que l'hidrogen encerclat de color blau, tingui un caràcter àcid (tendència a cedir aquest protó), i per tant la fibra adquireix un caràcter aniònic que li permetrà interaccionar mitjançant **enllaç iònic** amb el colorant catiònic.

Figura 23. El caràcter electronegatiu del nitrogen produeix que l'enllaç $C\equiv N$ estigui polaritzat.



Les fibres de polièster són un tipus de fibra que presenten pocs grup polars, per tant són les que costen de tenyir més, junt amb les fibres de polipropilè. Amb els colorants catiònics s'observa una tinció, però més lleugera que la de les fibres acríliques.

5.3.4. Colorants de dispersió

Material i reactius

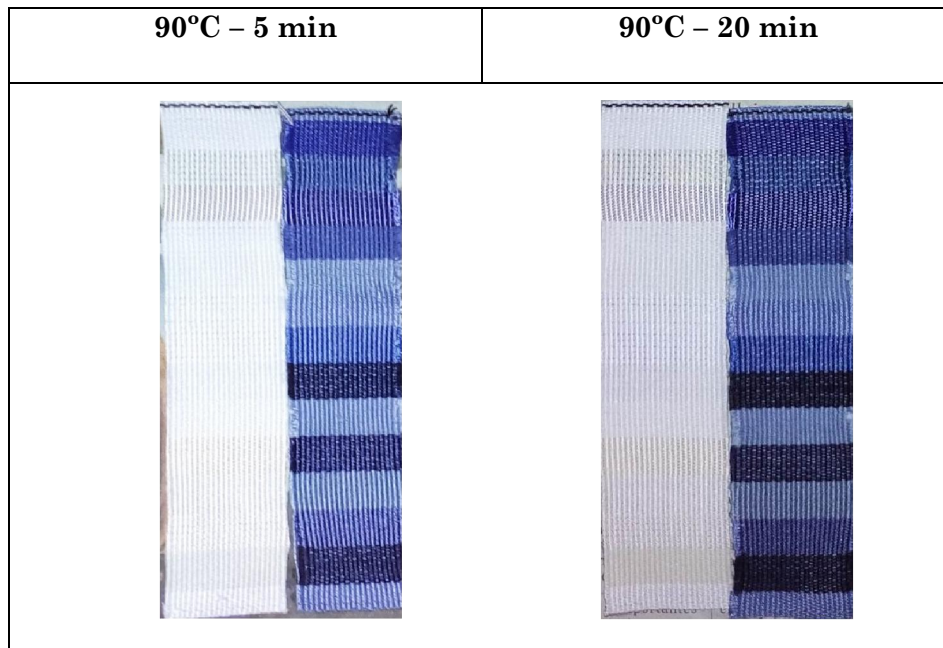
Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, proveta, aigua destil·lada, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster, pinces, paper de filtre, comptagotes, tisores, CI Blue Disperse 321 i cronòmetre.

Procediment





- En un vas de precipitats s'afegeix una punta d'espàtula del colorant en 200 mL d'aigua. S'observa que el colorant és insoluble i queda dispersat en l'aigua.
- S'escalfa la dissolució de colorant sobre la placa calefactora fins arribar als 90°C, aleshores s'introdueixen les peces de roba i la tira Multi-Fiber Fabric #43 i es mantenen submergides durant 5 minuts.
- Amb l'ajuda d'unes pinces s'extreuen els teixits s'esbandeixen amb aigua i s'assequen amb paper i després a l'aire.
- Es torna a repetir tot el procés anterior però ara el temps dins del bany serà de 20 minuts.
- Es repeteix el procés per fer una tinció de 20 minuts a 90°C.

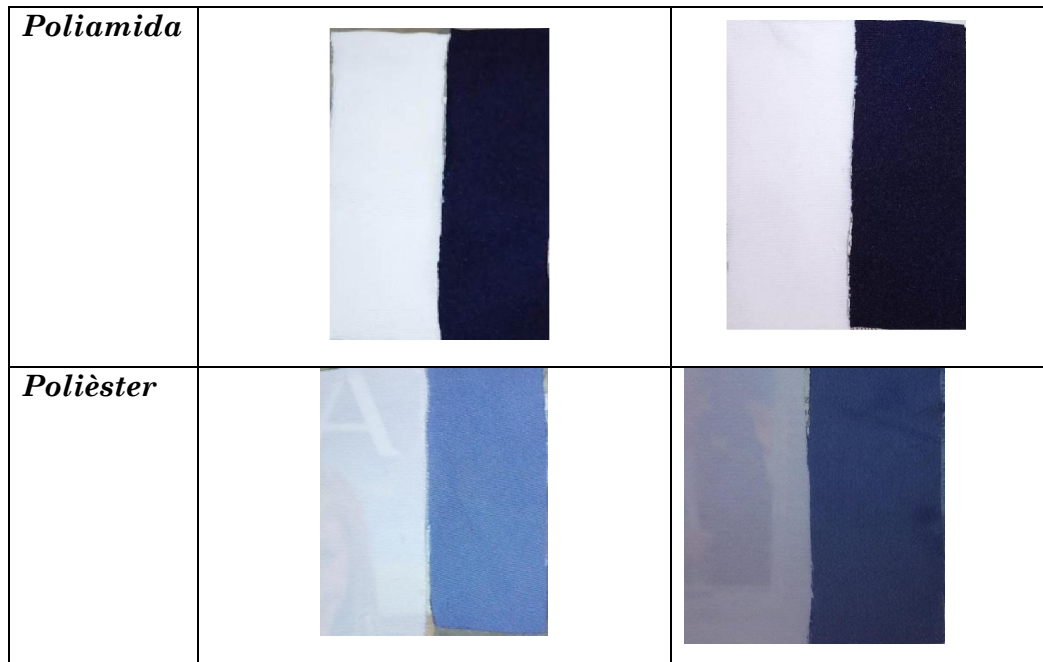
Resultats

Multi-fiber fabric #43



Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	90°C – 5 min	90°C – 20 min
<i>Cotó</i>		
<i>Llana</i>		



En la taula 8 es mostren els resultats obtinguts tenyint les fibres amb el colorant bàsic CI Disperse Blue 321.

Taula 8. Resultats obtinguts utilitzant el colorant CI Disperse Blue 321.

Fibra	90°C i 20 minuts
Raió acetat	Blau
Fibra modacrílica	Blau
Raió triacetat	Blau
Cotó	Blau
Creslan 61 (acrílica)	Lleugerament blau
Dracon 54 (polièster)	Lleugerament blau
Dracon 64 (polièster)	Blau
Nylon 6.6 (poliàmida)	Blau fort
Orlon 75 (acrílica)	Lleugerament blau
Seda	Blau fort
Fibra de polipropilè	Lleugerament blau
Viscosa	Blau
Llana	Blau fort

El colorant CI Blue 321 és un colorant que no té càrrega i segons la bibliografia són apropiats per les fibres de polièster i per la tinció de fibres d'acetat (com el raíó acetat i el raíó triacetat).

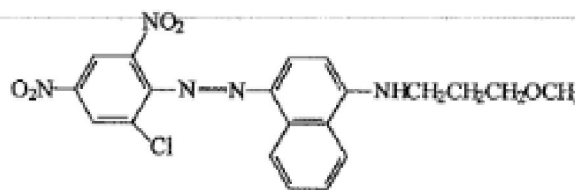


Figura 24. Estructura del CI Blue 321.

La taula 8 revela que tenyeix molt bé la llana, la seda i la poliamida 6,6. I en la mateixa intensitat les fibres cel·lulòsiques (cotó i raíó viscosa), les fibres d'acetat (raíó acetat i raíó triacetat), la fibra modacrílica i la fibra de polièster Dracon 64.

De les dues fibres de polièster (Dracon 54 i Dracon 64), la que es tenyeix millor és la fibra Dracon 64.

Per tant, aquests colorants de dispersió són adients per les fibres de raíó triacetat i les fibres de polièster, que són fibres normalment molt compactes pel seu mode de fabricació. Si es vol millorar la tinció d'aquestes fibres i així afavorir la difusió del colorant cap a la fibra, és necessari introduir en el bany una substància anomenada “*carrier*”. El que fan aquestes substàncies és disminuir les forces intermoleculares entre les fibres, de tal manera que ajuden a que la fibra s'infla i així facilitar l'entrada del colorant a la fibra i aquest quedi atrapat a la fibra per *forces de van der Waals o ponts d'hidrogen*.

5.3.5. Colorants a la tina

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats de 50 mL, vareta de vidre, proveta, aigua destil·lada, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster, pinces, paper de filtre, espàtula, hidròxid de sodi (NaOH), ditionit de sodi o hidrosulfit de sodi (Na₂S₂O₄) i el colorant indi o CI 75780.

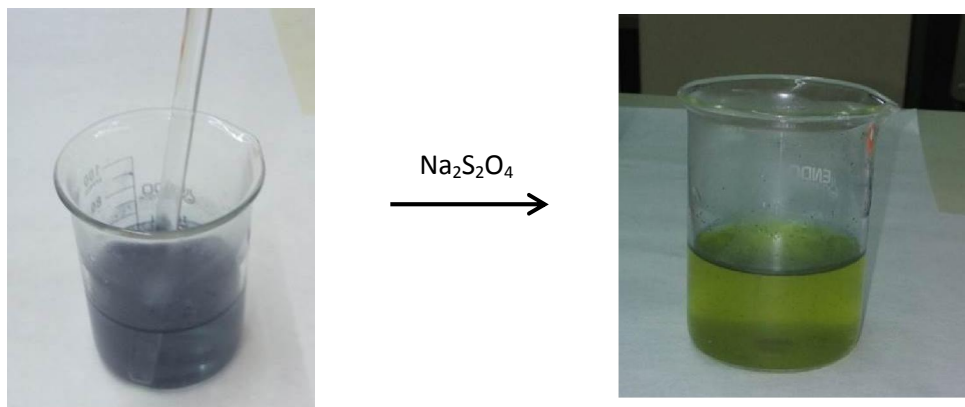
Figura 254. Material utilitzat per tenyir amb el colorant a la tina: l'indi.



Procediment

- En un vas de precipitats de 50 mL s'introdueixen 25 mL d'aigua i s'afegeix una lletia petita de NaOH.
- A la dissolució s'addiciona una punta d'espàtula (molt petita) d'indi comercial.
- S'escalfa la mescla insoluble sobre la placa calefactora fins a 70° C.
- A continuació, s'afegeixen un parell de puntes d'espàtula de ditonit de sodi ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) i es continua escalfant la mescla (s'observa un canvi de color de blau a groc-verdós) fins 90°C.

Figura 26. Canvi de color que experimenta la dissolució quan s'afegeix $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.



- En la solució formada s'introdueix la fibra a tenyir durant 5 minuts. Aquesta part es repetirà per cada tipus de fibra (cotó, Multi-Fiber Fabric #43, poliamida 6,6, llana i polièster).
- S'extreu el teixit amb ajut d'unes pinces, i s'introdueix en un altre vas amb aigua neta. El teixit tenyit i rentat es posa sobre paper perquè s'assequi.
- S'observa un canvi de color mentre el teixit s'asseca de groc-verdós a blau (figura 27).

Figura 27. Canvi de color que experimenta la peça de roba quan s'asseca a l'aire.



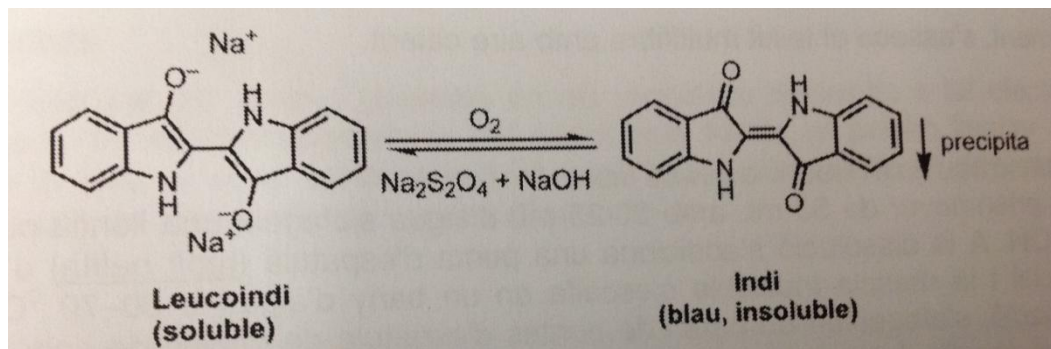
- Es repeteix el procés per fer una tinció de 20 minuts a 90°C.

Resultats

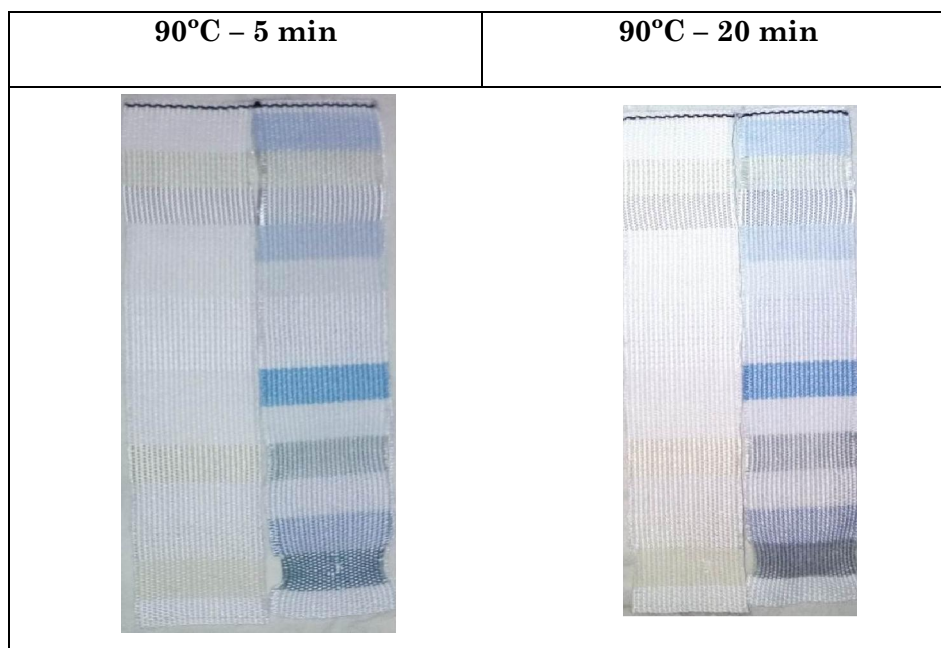
L'indi és un tint d'origen vegetal conegut a Àsia fa més de 4000 anys. S'obté de les fulles de la planta *Indigofera tinctoria* (anyil). Avui dia, normalment ja no s'obté de la fulla sinó que s'utilitza indi d'origen sintètic.

L'indi és un colorant anomenat de tina, i popularment és conegut com "blue jeans". El colorant és soluble en aigua en la seva forma reduïda, anomenada leucoindi (que s'obté per tractament de l'indi comercial amb ditionit de sodi, figura 28), i així pot introduir-se molt bé dins el teixit. Però quan el leucoindi s'oxida per acció de l'aire es torna a formar indi que precipita i queda atrapat en la fibra tot donant-li el seu color blau característic. Es diu colorant a la tina, perquè *tina* significa la transformació del colorant insoluble (l'indi) en colorant soluble (el leucoindi).



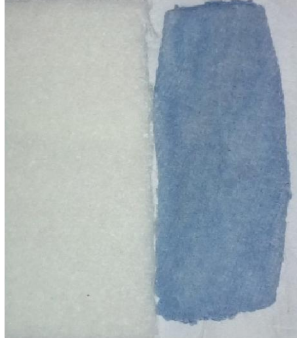
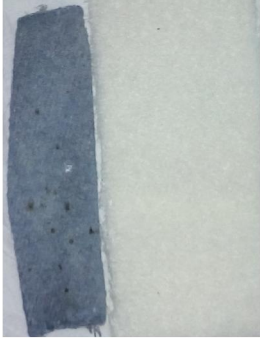
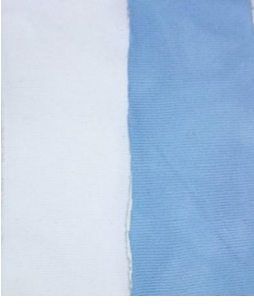
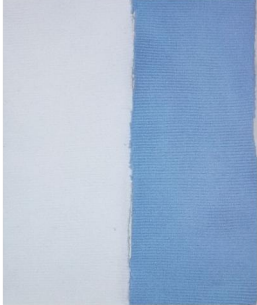
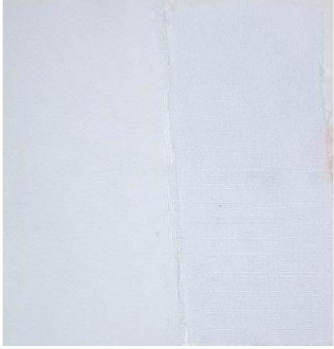

Figura 28. Reacció oxidació-reducció per obtenir el leucoindi i l'indi.



Multi-fiber fabric #43



Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	90°C – 5 min	90°C – 20 min
<i>Cotó</i>		
<i>Llana</i>		
<i>Poliamida</i>		
<i>Polièster</i>		

En la taula 9 es mostren els resultats obtinguts tenyint les fibres amb el colorant de tina CI 75780.

Taula 9. Resultats obtinguts utilitzant el colorant indi (CI 75780).

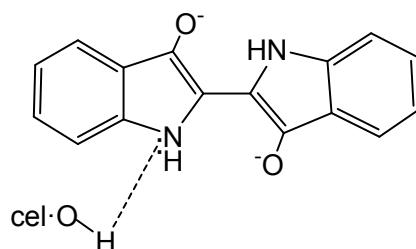
Fibra	90°C i 20 minuts
Raió acetat	Blau
Fibra modacrílica	No es tenyeix
Raió triacetat	No es tenyeix
Cotó	Blau
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix
Nylon 6,6 (poliamida)	Blau fort
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix
Seda	Blau
Fibra de polipropilè	No es tenyeix
Viscosa	Blau
Llana	Blau fosc

Amb l'indi els teixits que es tenyeixen són:

- La poliamida 6.6, la llana i la seda, ja que com són fibres polars que contenen grups carregats i per tant, interaccionen per **enllaç iònic** amb el leucoindi que té dues càrregues negatives (veure figura 28).

- Les fibres de cotó, raió acetat i viscosa, ja que en la seva estructura tenen grups polars, cel·OH, on l'hidrogen del grup hidroxil pot formar **ponts d'hidrogen** amb el nitrogen del grup amino del colorant (figura 29).

Figura 29. Presentació del pont d'hidrogen entre l'hidrogen del grup alcohol de la cel·lulosa i el nitrogen del grup amino present en el colorant.



5.4. Proves de tint amb colorants naturals

Com ja s'ha dit en el capítol 3 fins a mitjans del S. XIX tots els colorants eren naturals; s'obtenien a partir d'animals, minerals o plantes. Els més emprats eren els d'origen vegetal.

En aquest treball com a colorants naturals s'han fet servir: la *rubia* o *la roja*, la henna, la cúrcuma i el colorant extret de les mores morades.

En aquest apartat ja no es discuteix tant el tipus d'enllaç que es forma entre el colorant i la fibra a tintar, sinó que s'intenta explicar l'efecte que té l'ús d'unes substàncies anomenades *mordents* i quines són les millors condicions per tenyir amb alguns colorants naturals com, la henna, la cúrcuma i el colorant extret de les mores i estudiar quines fibres es tenyeixen amb ells.

5.4.1. Colorants sobre mordents

En aquest apartat s'explicarà la tinció amb la rubia, coneguda popularment també com a roja.

La rubia (*Rubia Tinctorum*) és una planta perenne amb tiges de fins a dos metres d'alçada, de rizoma vermellós o ataronjat. La principal matèria colorant que conté l'arrel de la roja és l'*alitzarina* (CI 75330). Amb la roja es tenyia la llana, prèviament mordentada amb alum, i també el cotó amb un procés llarg i complicat de preparació i mordentat del teixit.

Material i reactius

Placa calefactors, termòmetre, vasos de precipitats, colador, vareta de vidre, proveta, espàtula, aigua destil·lada, pinces, balança electrònica, crémor tàrtar o hidrogentartrat de potassi ($KC_4H_5O_6$), alum ($KAl(SO_4)_2$), rubia, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster.

Figura 30. Material utilitzat per tenyir amb el colorant natural CI 75330.



Procediment

Extracció del colorant :

- En un vas de precipitats de 250 mL s'addicionen 200 mL d'aigua destil·lada i 5 grams de Rubia (corresponent al 50% del pes de la fibra en sec, aquesta pesa 10 g).
- S'escalfa la mescla fins als 70°C aproximadament durant 20 minuts.
- A continuació, amb l'ajut d'un colador es cola la mescla, obtenint el bany del colorant (el filtrat) que es recull en un altre vas de precipitats.

Tinció sense mordent:

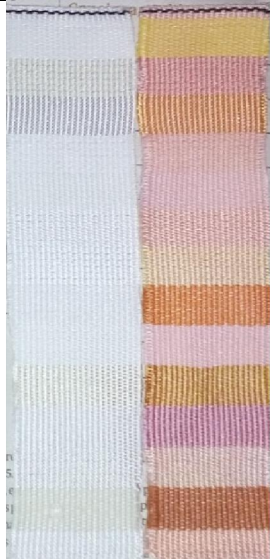

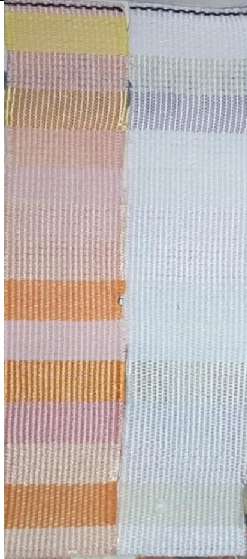

- El bany del colorant obtingut es col·loca sobre la placa, i s'escalfa fins a 80°C.
- Aleshores, s'hi introdueixen les fibres (multi-fiber Fabric #43, poliamida 6,6, cotó, llana i polièster).
- S'agita la mescla amb l'ajut d'una vareta de vidre.
- Després de 5 minuts es retiren les fibres amb unes pinces, i es netegen amb aigua.
- Es repeteix aquest mateix procés tenyint durant 20 minuts enlloc de 5 minuts.

Tinció amb mordent:




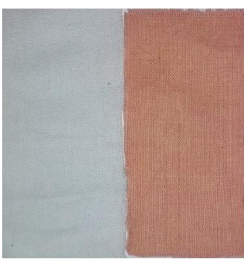


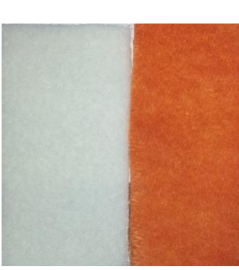




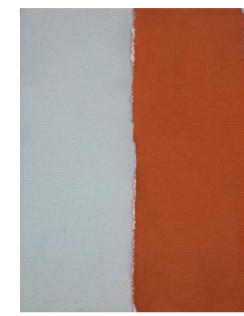
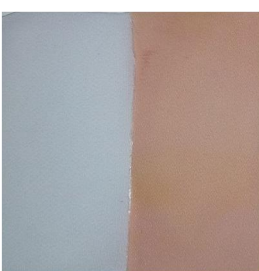


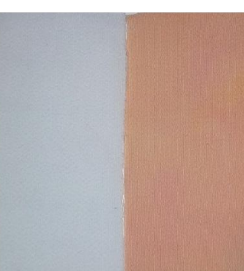
- En un vas de precipitats de 250 mL s'afegeixen 200 mL d'aigua destil·lada, 2,5 g d'alum (el 25 % del pes de la fibra) i 0,6 g de crémor tàrtar (el 6% del pes de la fibra).
- Es mescla la barreja amb una vareta de vidre i s'hi introdueixen les fibres (multi-fiber Fabric #43, poliamida 6,6, cotó, llana i polièster).
- S'escalfa sobre la placa calefactora fins al punt d'ebullició. Es deixa actuar durant 30 minuts.
- S'extreu la fibra amb unes pinces, s'escorre i es deixa refredar el teixit.
- A continuació es segueixen els passos de l'apartat tinció sense mordent.

Resultats

Multi-fiber fabric #43

Sense mordentar la fibra		La fibra mordentada	
80°C – 5 min	80°C – 20 min	80°C – 5 min	80°C – 20 min
			

Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	Sense mordentar la fibra		La fibra mordentada	
	80°C – 5 min	80°C – 20 min	80°C – 5 min	80°C – 20 min
<i>Cotó</i>				
<i>Llana</i>				
<i>Poliamida</i>				
<i>Polièster</i>				

En la taula 10 es mostren els resultats obtinguts tenyint les fibres amb el colorant natural rubia o roja.

Taula 10. Resultats obtinguts utilitzant el colorant la rubia (CI 75330).

<i>Fibra mordentada</i>	<i>90°C i 20 minuts</i>
Raió acetat	Groc
Fibra modacrílica	Lleugerament rosa
Raió triacetat	Groc
Cotó	Pràcticament no es tenyeix
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix
Nylon 6,6 (poliamida)	Taronja
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix
Seda	Taronja
Fibra de polipropilè	Rosa pàl·lid
Viscosa	Pràcticament no es tenyeix
Llana	Taronja

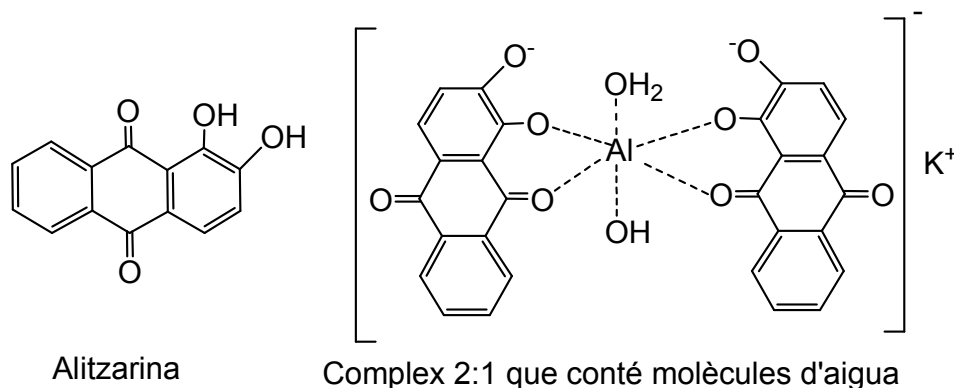
Amb el colorant rubia o roja, es tenyeixen les fibres naturals proteïques (llana i seda), les fibres semi-sintètiques de l'acetat de cel·lulosa (raió acetat i raió triacetat), i una mica les fibres de polipropilè.

Si es comparen els resultats obtinguts a la temperatura de 90° C i 20 minuts dins del bany del colorant amb la fibra mordentada i sense mordentar, s'observa que sense el mordent (l'alum) la roja tenyeix aquestes fibres però ho fa amb poca intensitat, però si les peces de roba són tractades prèviament amb el mordent, s'obtenen tintures més intenses i més sòlides (l'efecte es veu sobretot en les fibres de llana, seda i poliamida 6.6).

Com ja s'ha comentat en el capítol 3, els mordents són unes substàncies, normalment sals metàl·liques, que ajuden a fixar el colorant a la fibra, aquestes fan de pont entre la fibra i el colorant.

En la figura 31, s'observa com l'ió alumini(III), forma un complex 2:1 amb el colorant, d'aquesta forma aquest té càrrega, i es comporta com un "colorant àcid" que s'uneix mitjançant enllaç iònic a les fibres: llana, seda i niló 6.6. Per aquest motiu aquest colorant es fa servir per tenyir la llana i seda prèviament mordentades. Quan es fa servir com a mordent l'alum, s'acostuma a barrejar amb el crémor tàrtar.

Figura 31. Compost de coordinació que forma l'ió Al^{3+} amb el colorant i molècules d'aigua.



El que ens ha sorprès, és que amb aquest colorant natural s'ha pogut tenyir el teixit polipropilè malgrat ser una teixit molt apolar i per tant difícil de tenyir.

5.4.2. Colorants sense ús de mordents

A) La henna o CI 75480

La henna és un tint natural vermellós que s'utilitza per tenyir o pel mehendi, una tècnica de coloració per la pell. Aquesta tècnica és una decoració temporal, perquè s'apliquen pigments que descansen sobre la superfície de la pell.

Però en aquest cas, s'utilitzarà per tenyir roba, ja que se sap que quan aquesta substància taca una peça de roba, costa molt rentar-la, i de vegades es fa fins i tot impossible.

La henna s'obté de la fulla seca i triturada de la planta *Lawsonia alba Lam.*

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, espàtula, aigua destil·lada, pinces, henna, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster.

Figura 32. Material utilitzat per tenyir amb el colorant la henna (CI 75480).

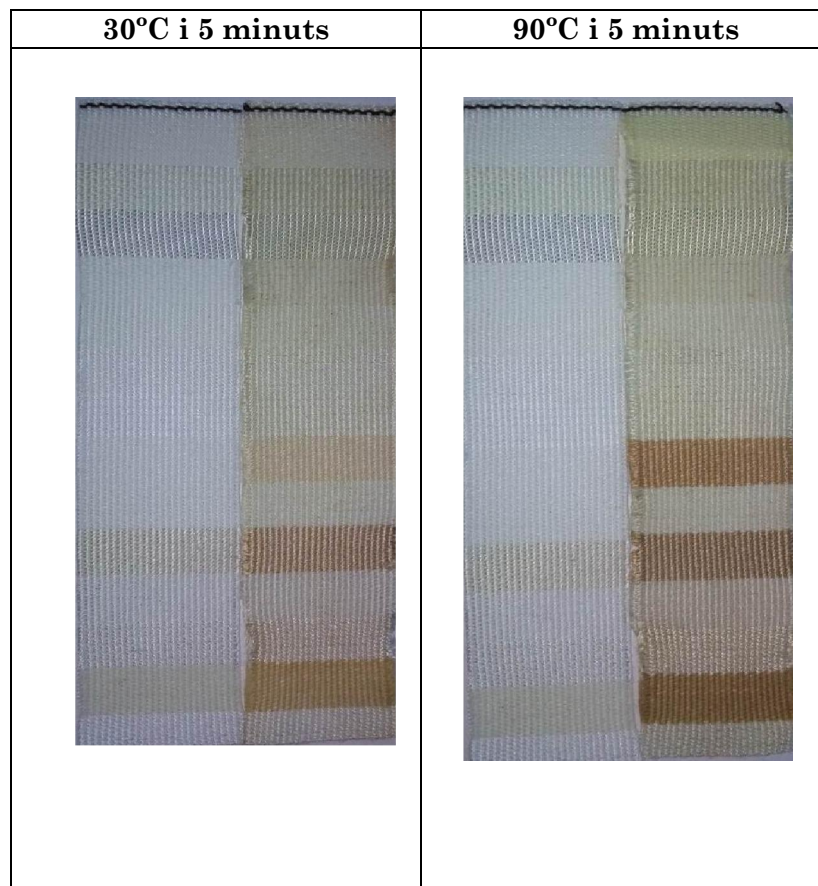


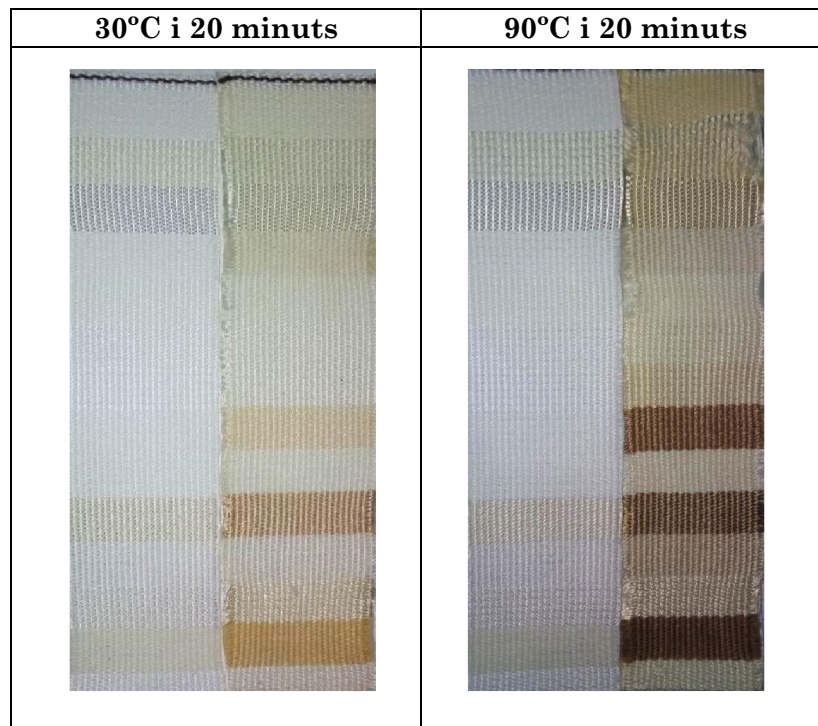
Procediment

- Es posen 100 mL d'aigua en un vas de precipitats que, seguidament es col·locarà sobre una placa calefactors i s'escalfa fins als 90°C.
- En un segon vas es posen 100 mL d'aigua i s'escalfa fins a una temperatura de 30° C.
- Es posen dues cullerades de henna en cadascun dels dos vasos de precipitats i s'agita amb l'ajuda d'una vareta de vidre.
- A continuació, s'introdueix una tira en cadascuna de les preparacions.
- Es posa un termòmetre en cada vas, per facilitar el control de la temperatura i intentar que sigui constant en tot moment.
- Una vegada ha passat el temps de tinció (5 minuts), es treuen les tires de roba amb l'ajuda d'unes pinces.
- Es renten amb aigua i finalment, s'eixuguen amb paper i es deixen assecar.
- Es repeteix el mateix procediment però ara el temps de tinció serà de 20 minuts.









Resultats





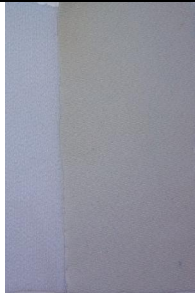
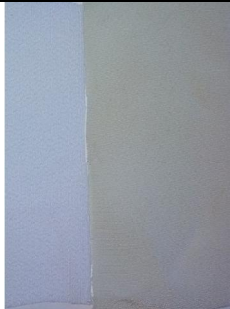


Multi-fiber fabric #43





Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	30°C i 5'	90°C i 5'	30°C i 20'	90°C i 20'
<i>Cotó</i>				
<i>Llana</i>				

Poliàmida				
Polièster				

Els teixits que es tenyeixen millor amb la henna són la llana, la seda natural i la poliamida 6.6. Segons la bibliografia, la henna s'utilitza per tenyir les fibres d'origen animal, per tant, els resultats experimentals estan en concordança amb els teòrics.

A diferència dels colorants sintètics, amb aquest colorant natural s'observa una major intensitat del color en la fibra quan s'augmenta el temps en el que la fibra està dins del bany del colorant. L'efecte de la temperatura és el mateix que amb els colorants sintètics, a major temperatura del bany, major intensitat de color.

B) La cúrcuma o CI 75300

La cúrcuma és una planta vivaç amb un rizoma del qual en surten les fulles i les inflorescències. El principal component actiu de la cúrcuma és la curcumina, una substància de color groc present als rizomes de la planta. El rizoma de la cúrcuma s'utilitza sec i reduït a pols com a espècie i també s'usa sovint com a colorant alimentari. També és utilitzada per tenyir (de color groc) teles.

Material i reactius

Placa calefactora, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, espàtula, aigua destil·lada, pinces, cúrcuma, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster.

Figura 33. Material utilitzat per tenyir amb el colorant la cúrcuma (CI 75330).


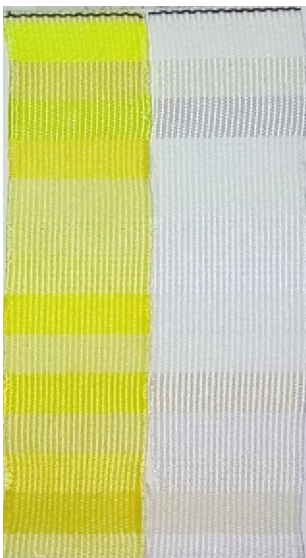






Procediment

Es fa servir el mateix procediment que s'ha utilitzat amb la henna, però s'ha fet també la prova a 60°C.

Resultats

Multi-fiber fabric #43

30°C i 5 minuts	60°C i 5 minuts	90°C i 5 minuts
		
30°C i 20 minuts	60°C i 20 minuts	90°C i 20 minuts
		

Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	30°C i 5'	60°C i 5'	90°C i 5'	30°C i 20'	60°C i 20'	90°C i 20'
<i>Cotó</i>						
<i>Llana</i>						
<i>Poliamida</i>						
<i>Polièster</i>						

La cúrcuma és un colorant que tenyeix moltíssimes fibres, però amb major intensitat es pot dir que són: la llana, la seda natural, la poliamida 6,6, el cotó i la fibra modacrílica. La resta de fibres també queden tenyides però d'un groc més pàl·lid, tal i com es recull en la taula 11.

La comparació dels resultats a diferents temperatures, revela que una intensitat del color més elevada s'aconsegueix a temperatures més altes.

Taula 11. Resultats obtinguts utilitzant el colorant la rubia (CI 75330).

Fibra mordentada	90°C i 20 minuts
Raió acetat	Groc
Fibra modacrílica	Groc fort
Raió triacetat	Groc
Cotó	Groc fort
Creslan 61 (acrílica)	Groc
Dracon 54 (polièster)	Lleugerament groc
Dracon 64 (polièster)	Groc
Nylon 6,6 (poliamida)	Groc fort
Orlon 75 (acrílica)	Groc
Seda	Groc fort
Fibra de polipropilè	No es tenyeix
Viscosa	Groc
Llana	Groc fort

La interacció que es produeix entre la fibra i el colorant són ponts d'hidrogen i interacció iònica.

interacció que entre la fibra i

C) Tinció amb mores morades

En el cas de les mores morades, la substància responsable d'aquest color és un derivat de l'antocianina (que pertany a la família dels flavonoides).

Material i reactius

Placa calefactors, termòmetre, vasos de precipitats, vareta de vidre, espàtula, aigua destil·lada, pinces, colador, mores morades, tires Multi-Fiber Fabric #43, peces de roba corresponents a cotó, llana, poliamida i polièster.

Figura 34. Material utilitzat per tenyir amb el colorant extret de les mores, que pertany a la família de les flavonoides.

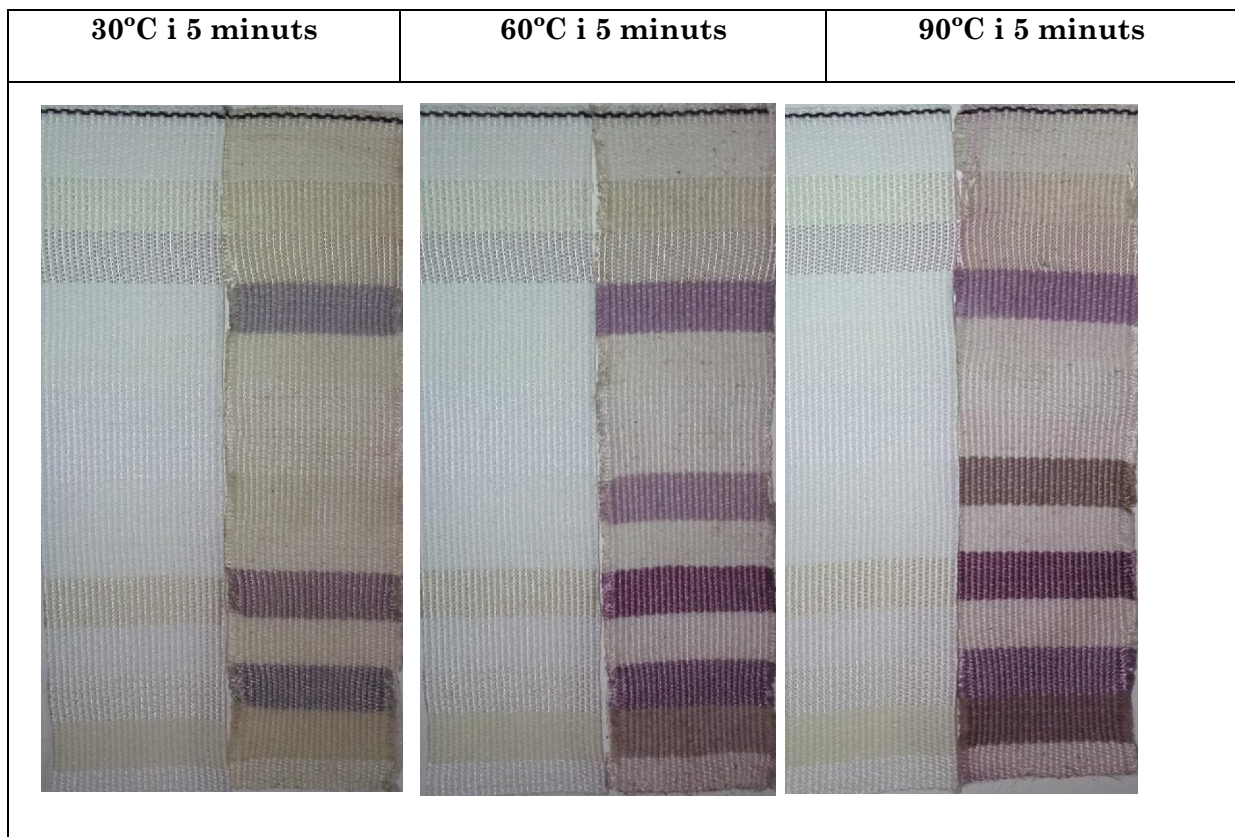


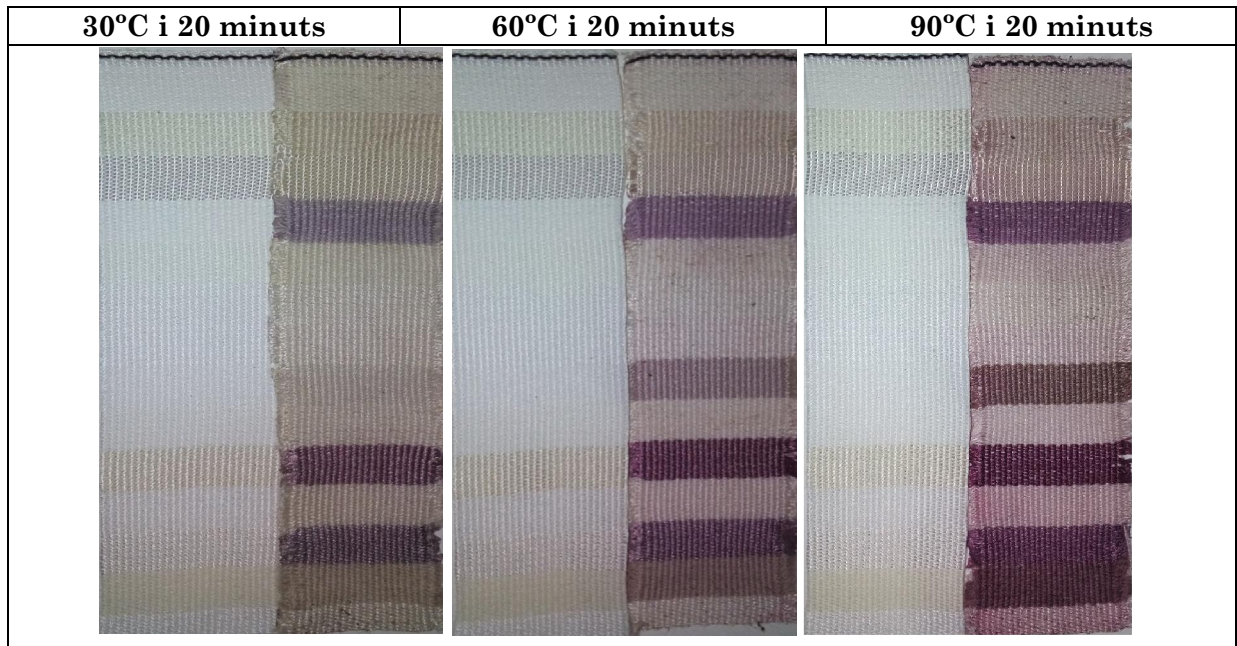
Procediment

- Amb l'ajuda del morter s'aixafen $\frac{1}{4}$ kg de mores.
- Amb l'ajuda d'un colador es separa la part líquida de les restes sòlides i es recull el filtrat en un vas de precipitats.
- Es reparteix el filtrat obtingut en tres vasos de precipitats.
- Es posen 3 culleres soperes d'aigua en cadascun dels vasos.
- Els tres vasos s'escalfaren fins que assoleixen les temperatures de 30°C, 60°C i 90°C, respectivament.
- Es submergeixen el teixit multifibra i les peces de roba: llana, cotó, poliamida 6,6 i polièster.
- S'agita amb la vareta de vidre i passats 5 minuts, s'extreu cada teixit de cadascun dels vasos.
- Es renten amb aigua, s'eixuguen amb paper i es deixen assecar.
- Es repeteix el mateix procediment però ara deixant les tires submergides en el bany 20 minuts.







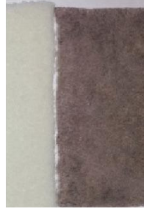

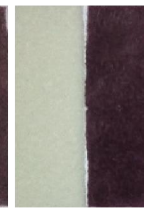
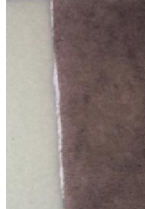








Resultats

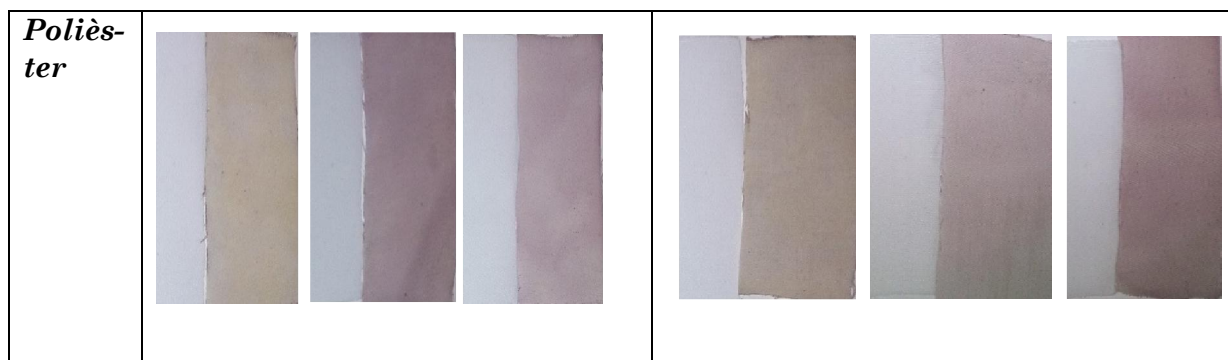
Multi-fiber fabric #43





Peces de roba: Cotó, Llana, Poliamida i polièster

Teixit	30°C i 5'	60°C i 5'	90°C i 5'	30°C i 20'	60°C i 20'	90°C i 20'
<i>Cotó</i>						
<i>Llana</i>						
<i>Poliamida</i>						



Tal i com s'aprecia en la taula 12, les fibres que es tenyeixen millor amb aquest colorant són el cotó, la viscosa, la llana, la seda i la poliamida 6.6.

Taula 12. Resultats obtinguts utilitzant com a colorant el pigment extret de les mores violetes.

Fibra mordentada	90°C i 20 minuts
Raió acetat	No es tenyeix
Fibra modacrílica	No es tenyeix
Raió triacetat	No es tenyeix
Cotó	Morat
Creslan 61 (acrílica)	No es tenyeix
Dracon 54 (polièster)	No es tenyeix
Dracon 64 (polièster)	No es tenyeix
Niló 6,6 (poliamida)	Morat-marronós
Orlon 75 (acrílica)	No es tenyeix
Seda	Morat
Fibra de polipropilè	No es tenyeix
Viscosa	Morat
Llana	Morat-marronós

A baixa temperatura (30°C) només es tenyeix el cotó, la seda i la viscosa. Un augment de temperatura fins a 90°C, s'aconsegueix tenyir també la llana i la poliamida 6.6.

Per tant, amb aquest tres colorants s'ha vist, que la henna només serveix per les fibres animals estudiades (la llana i la seda natural) i la poliamida 6.6 (per la semblança química amb les fibres proteiques), en canvi el colorant extret de les mores també tenyeix el cotó i la viscosa. La curcumina també tenyeix el polièster (Dracon 64), les fibres acríliques i les derivades de l'acetat de cel·lulosa (raió triacetat i el raio acetat).

5.5. Resistència del color al rentat i al Sol

Tal i com s'ha explicat en el capítol 3, a un colorant tèxtil se li demanen varies coses: que tenyeixi amb rapidesa, que el tenyit sigui permanent (i que no se'n vagi en rentar, per exemple), que sigui estable a la llum; que sigui uniforme; que sigui barat i, que el colorant no presenti problemes de toxicitat.

En aquest apartat s'estudiarà la resistència d'alguns dels colorants estudiats al rentat i a la llum solar.

5.5.1. Resistència del colorant a llum solar

Per estudiar la resistència del colorant a l'exposició del Sol, s'estudiaran les tires Multi-fiber Fabrics #43, les peces de roba: llana, poliamida, polièster i cotó tenyides amb la cúrcuma i amb el colorant sintètic CI Direct Blue 71 a 90°C i durant 20 minuts.

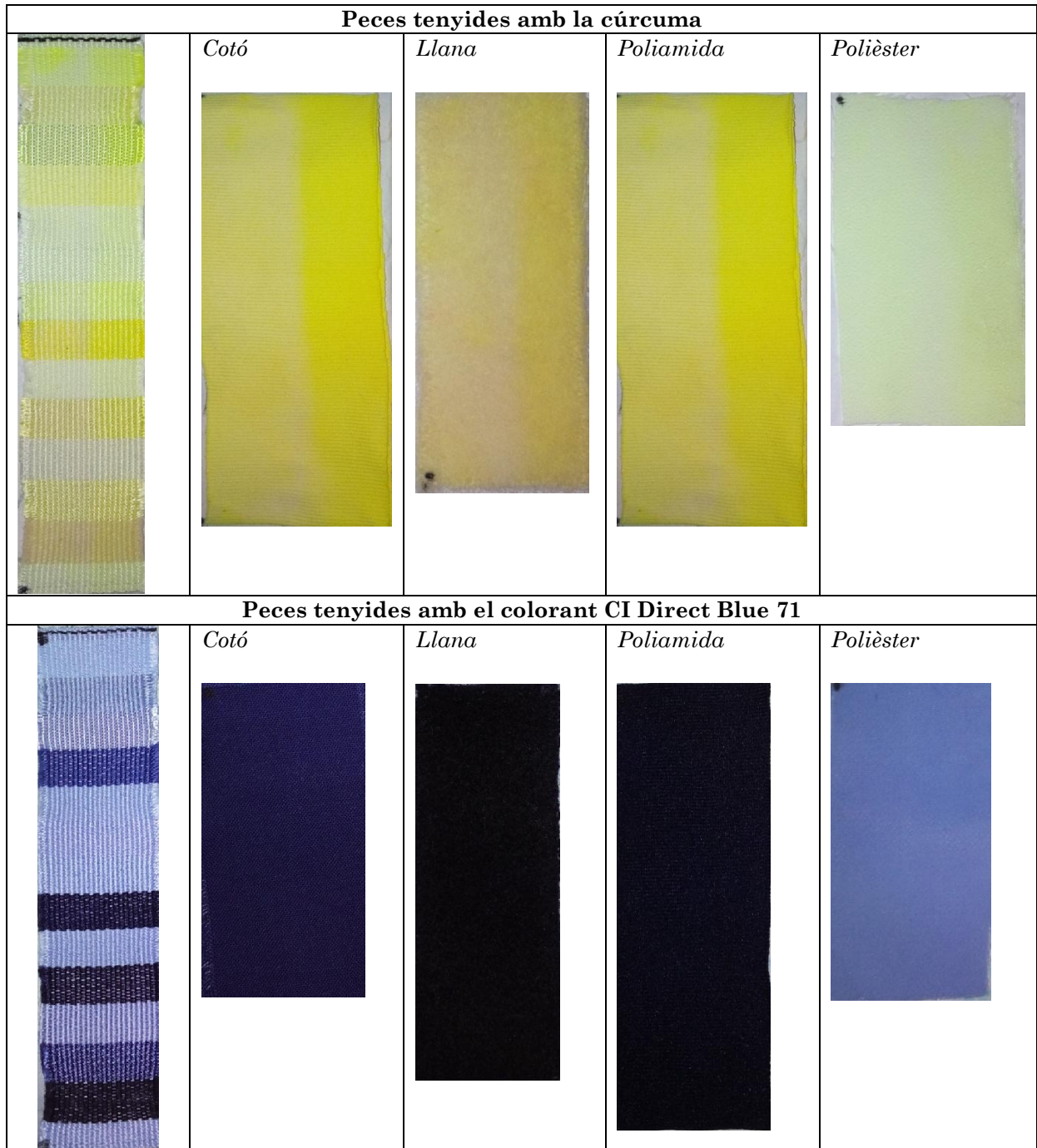
Per posar les tires al Sol, s'han doblegat per la meitat amb l'ajuda d'unes agulles, tal i com mostra la figura 35. Les tires han estat exposades al Sol durant una hora.

Figura 35. La fotografia mostra les tires tenyides amb el CI Direct Blue 71 doblegades per la meitat per estudiar l'efecte de l'exposició del Sol només per una banda.



En la figura 35 es mostren els resultats obtinguts amb la cúrcuma (CI 75300) i el CI Direct Blue 71. La meitat esquerra correspon a la part de la fibra que s'ha exposat al Sol i la meitat dreta correspon al tros del teixit que no s'ha exposat a la llum solar.

Figura 36. Efecte del Sol sobre les tires tenyides amb cúrcuma i amb el colorant CI Direct Blue 71.







Si es comparen les peces tenyides amb el colorant natural i el colorant sintètic, s'observa que en el primer cas (la tinció natural) la tinció no resisteix al Sol, i al cap d'una hora s'observa que la fibra ha disminuït la seva intensitat de color, fet que no succeeix amb les peces tenyides amb el colorant directe CI Direct Blue 71, on no s'observa cap canvi significatiu, és a dir, el color perdura després de la seva exposició al Sol.

5.5.2. Resistència del colorant al rentat

Per estudiar la resistència del colorant al rentat, s'han rentat en un programa de cotó a 40°C les tires de teixit multifibra tenyides a 90°C i 20 minuts amb la henna, la rubia, la cúrcuma, el colorant extret de les mores i el colorant sintètic CI Direct Blue 71.

En la figura 37 es mostren les fibres tenyides abans i després de ser rentades.

Figura 37. Comparació de les fibres tenyides abans i després de ser rentades.

<i>Colorant utilitzat</i>	<i>Fibra tenyida abans de rentar</i>	<i>Fibra tenyida després de rentar</i>
<i>La rubia (s'agafa la fibra sense mordentar)</i>		
<i>La henna</i>		

<p><i>La cúrcuma</i></p>			
<p><i>Colorant extret de les mores</i></p>			
<p>CI Direct Blue 71</p>			

Si es comparen les tires tenyides sense rentar i les rentades, s'observa pels colorants naturals una lleugera disminució de la intensitat del color, cosa que no s'observa amb el colorant sintètic.

En aquest apartat s'exposaran les conclusions d'aquest treball que donen resposta a les hipòtesis que s'havien formulat inicialment en la introducció.

- Un dels nostres primers objectius era saber com afectava la temperatura en la tinció. Una vegada fets els experiments es pot observar clarament que a més temperatura, més intensa és la coloració resultant.

Cal destacar que la seda és una fibra que es tenyeix molt bé a baixes temperatures, en canvi la llana per tenyir-se necessita temperatures elevades la qual cosa li produeix un encongiment. Com es pot veure en la fotografia 1 com en totes les fotografies del capítol 5 on apareix la llana tenyida a altes temperatures (90°C) s'observa com la llana ha quedat encongida pels extrems de la peça de roba.

Figura 1. La imatge mostra l'encongiment de la llana.



A nivell industrial es tenyeix amb rampes de temperatures i un cop s'arriben als 95°C la fibra es manté a aquesta temperatura durant 40-60 minuts, d'aquesta forma el colorant es fixa millor a la fibra.

- Però les condicions elevades de temps en el bany del colorant i de temperatura del bany no sempre garanteixen una bona tinció, ja que tot depèn de si es formen o no enllaços entre la fibra i el colorant. Aquestes interaccions poden ser: enllaç iònic, enllaços d'hidrogen o les forces de Van der Waals (dipol – dipol). Com més interaccions es produeixin entre la fibra i el colorant, millors resultats s'obtidran, és a dir, la intensitat del color sobre la fibra es veurà incrementada.

Pel que fa a les fibres:

- S'ha vist que les fibres que es tenyeixen millor són les d'origen animal (llana i seda), i la poliamida 6.6 perquè químicament aquesta fibra és semblant a la llana i a la seda. Aquestes fibres, en la seva estructura tenen grups carregats i grups polars, cosa que facilita les interaccions d'enllaç iònic i ponts d'hidrogen amb el colorant.

- Les fibres que també es tenyeixen amb facilitat són el cotó i la viscosa (cel·lulosa regenerada) ja que en la seva estructura tenen grups polars (com el grup alcohol, -OH) que interaccionen mitjançant ponts d'hidrogen amb àtoms electronegatius del colorant, com el nitrogen i l'oxigen que contenen electrons no enllaçants o lliures.

- Les fibres que es tenyeixen amb més dificultat són: les fibres acríliques < raió acetat < raió triacetat < polièster < les fibres polipropilè perquè en la seva estructura química no contenen tants grups polars, i en el cas de les fibres polipropilè són totalment apolars.

Pel que fa als colorants, es pot concloure que:

- Els colorants àcids són adients per la seda i la llana (fibres proteiques) i la poliamida 6.6.

- Els directes o substantius tenyeixen sobretot el cotó i la viscosa.

- Els colorants bàsics serveixen més per les fibres acríliques (degut a la presència dels grups nitrils $-C\equiv N$) i per les fibres proteiques (seda i llana) i la poliamida 6.6, a causa de la presència del grup carboxilat $-COO^-$, que com està carregat negativament pot interaccionar amb la càrrega positiva del colorant bàsic (catiònic).

- Els colorants de dispersió són adients per les fibres derivades de l'acetat de cel·lulosa i pel polièster.

- I per últim, els colorants reactius, que van ser desenvolupats els anys 50 i actualment tenen molta aplicació gràcies a la seva alta resistència al rentat, que formen enllaços covalents entre les fibres i el colorant. Aquests es troben en els productes que es poden comprar en les drogueries per tenyir la roba a casa a baixa temperatura i són adients per les fibres naturals tant d'origen vegetal (cotó i viscosa) com animal (seda). Si s'utilitzen a altes temperatures també tenyeixen la llana.

També en aquest treball s'ha vist que, a vegades, per tenyir només cal dissoldre el colorant en aigua, però altres vegades s'han d'afegir altres substàncies (anomenades fixadors) o bé tractar prèviament la fibra amb mordents per aconseguir colors més intensos. Referent a aquest punt, en aquest treball s'ha vist que:

- Amb els colorants àcids s'afegeix àcid acètic per tenir un pH entre 4 i 5 i així afavorir la interacció enllaç iònic entre la fibra catiònica i el colorant aniònic.

- Amb els colorants bàsics es treballa a pH neutre per facilitar la interacció iònica entre la fibra aniònica i el colorant catiònic.

- Amb els colorants directes s'afegeixen sals sòdiques com el carbonat de sodi (Na_2CO_3) per tenir un pH bàsic, i com el sulfat de sodi (Na_2SO_4) o el clorur de sodi ($NaCl$), que ajuden a què la fibra s'obri, ja que aquests ions fan disminuir les forces intermoleculars entre les molècules de la fibra i, per tant, facilitar l'entrada i difusió del colorant a l'interior de la fibra.

- Amb els colorants de dispersió s'acostuma a afegir una substància orgànica anomenada *carrier*, la funció de la qual també és disminuir les forces intermoleculars entre les fibres de polièster o les d'acetat, de tal manera que s'afavoreix l'entrada de les molècules del colorant en la fibra.

- Amb els colorants naturals, a vegades per aconseguir un millor grau de tinció sobre les peces de roba, cal tractar prèviament la roba amb mordents. Els mordents són sals metàl·liques (alum o sulfat doble d'alumini i potassi, sals de ferro(II) o de crom (VI)) que es fixen molt bé sobre la fibra i que també presenten afinitat pel colorant. Per aplicar el mordent s'ha de preparar una dissolució de la substància que es vol utilitzar com mordent i introduir la fibra durant uns minuts en calent. Seguidament se submergeix la fibra o el teixit mordentat en el bany que conté el colorant.

Per finalitzar és pot dir que un bon tint és aquell que tenyeix de manera que després del rentat i l'exposició al Sol la fibra segueixi tenint la mateixa coloració. En les proves que s'han fet de la resistència al Sol i al rentat s'ha vist que els tints naturals (sense mordent) perden la seva coloració, mentre que els sintètics la mantenen. D'aquí el canvi de la societat de deixar d'utilitzar els colorants naturals per passar a utilitzar els sintètics.

A continuació es citen tant els llibres com les pàgines web que s'han fet servir per fer recerca sobre el tema que s'ha treballat en aquest projecte. Aquestes fonts d'informació poden ser útils per aquells lectors que vulguin informar-se'n més.

Llibres consultats:

1. Química II. Pàgs. 42-61, 240-245. *Edebé*, **2003**. Barcelona (Espanya).
2. P. Martínez de las Marías, Química i Física de las fibras textiles. *Alhambra*, **1976**, Madrid (Espanya).
3. R. Enrich Gregori, S. Serra Rof, J.M Serracant Clermont, A. Vázquez Barrera, *Tints i colorants a Sabadell. Una història que va de lluny*, pàgs. 9-24. Ajuntament de Sabadell, **2013**.
4. R.M. Christie, *La química del color*. *Acribia*, **2003**.
5. K. Wells, *Teñido y estampación de tejidos*. *Acanto*, **1999**.
6. J. Dean, *Tintes naturales*. *Celeste*, **1998**.
7. A. Varichon, *Colores: Historia de su significado y fabricación*. Gustavo Gili SL, **2009**.

Pàgines web:

8. <http://www.tejoloquehilo.es/es/>
9. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5359775#section=Top>
10. <http://www.worlddyevariety.com>
11. <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/5923/Article01a.pdf?sequence=1>
12. <https://www.flinnsci.com/media/620609/91251.pdf>
13. J. Medina Fernández, P. Posse Hernanz, C. Guerra Retamosa, Educació química EduQ número 13, **2012**, pàgs. 47-53
14. <https://en.wikipedia.org/wiki/Wikipedia>
15. http://www.fundaciontierra.es/sites/default/files/web_antiga/ca/data/pa1_4.pdf
16. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOI>
17. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/89.pdf>
18. <http://redtextilargentina.com.ar/index.php/fibras/f-ennoblecimiento/405-insumos-para-el-ennoblecimiento-de-fibras/colorantes-textiles/colorantes-sinteticos/colorantes-directos/598-colorantes-directos>
19. <http://www.ehu.eus/biomoleculas/moleculas/fuerzas.htm#fu51>

En aquest treball de recerca s'han realitzat tres visites:

- 15/07/2015 Visita al taller físico-químic de *l'empresa Defiber*, situada a la carretera de Sant Jaume dels Domenys en el km 3,6.
- 05/08/2015 Visita a *la tintoreria i bugaderia Conxita de l'Espluga de Francolí*.
- 12/08/2015 Visita al *Museu de la Ciència i la Tècnica de Catalunya* (mNATEC, Terrassa), que ofereix una secció sobre la història del tèxtil i la maquinària necessària per confeccionar-lo.

Les dues primeres visites han estat explicades en el capítol 5, en aquest annex s'inclou la visitat al mNATEC.

El Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya és un museu nacional dedicat a fomentar el coneixement de la ciència i la divulgació de l'evolució tecnològica i la industrialització de Catalunya, preservar el patrimoni industrial, difondre els avenços i científics i fer-los accessibles a la societat.



Figura 1. Entrada al museu de la Ciència i la Tècnica de Catalunya.

La seu del mNATEC està ubicada en un dels edificis més emblemàtics del modernisme català, el vapor Aymerich, Amat i Jover, una antiga fàbrica tèxtil de la Rambla d'Ègara, dissenyat per l'arquitecte Lluís Muncunill i construït entre el 1907 i 1908. Aquesta antiga fàbrica és una de les fàbriques modernistes més belles d'Europa.

Figura 2. Façana de la fàbrica tèxtil.

A més de les exposicions sobre La Fàbrica Tèxtil, al museu també es poden veure exposicions sobre energies, transport o el cos humà.

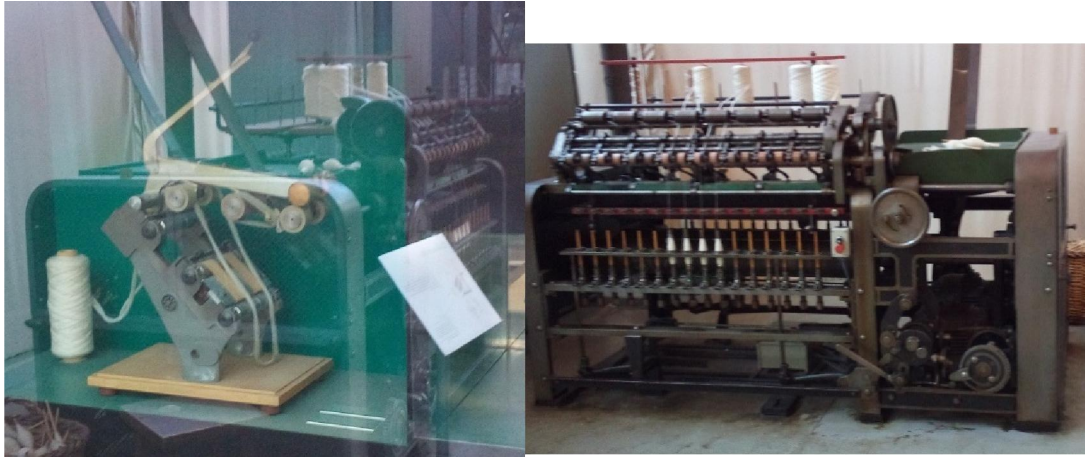


La fàbrica tèxtil es divideix en tres parts: filats, teixits i els tints.

Filatura:

La Selfactina i la Contínua de Filar són dues màquines que s'utilitzaven per filar. La diferència que tenen és que la primera funciona amb dos moviments, mentre que la darrera ho fa amb un de sol.

Figura 3. La fotografia de l'esquerra mostra la Selfactina i la de la dreta la màquina anomenada Contínua de Filar.



Teixit:

L'acció de teixir es fa al teler en creuar uns fils disposats longitudinalment- l'ordit-amb uns altres de transversals- la trama. Al llarg de la història el teler ha anat evolucionant: destaquen el teler mecànic de garrot, el teler d'espasa, el teler Barrau i el teler Jacquard.

Figura 4. La fotografia de l'esquerra mostra el Teler de Garrot i la de la dreta el Teler Barrau.

