

Efeito do Ácido Benzóico na Morfologia das Fibras de PET e Seu Mecanismo de Ação na Taxa de Absorção de Corantes Dispersos

Abigail Lisbão Simal

Resumo - Neste trabalho foram analisados o efeito da concentração do ácido benzóico na estrutura das fibras de PET com diferentes razões de estiramento (2x, 4x e 6x), bem como o seu mecanismo de ação na absorção de corantes dispersos. As fibras com razões de estiramento mais elevados (4x e 6x) se mostraram bastante estáveis à ação do ácido benzóico após tratamento térmico de 7 horas a 130°C, seguido por 1 hora em água em ebulição. No caso da fibra com razão de estiramento de 2x, o ácido benzóico promoveu inchamento com formação de vazios e aumento de cristalinidade, demonstrando grande instabilidade estrutural dessa fibra. Para todas as fibras, o ácido benzóico foi bastante efetivo em promover o abaixamento da T_g, acelerando assim o processo de tingimento. Foi mostrado também, que o mecanismo de ação do "carrier" na absorção de corantes deve ser controlado principalmente pela competição entre as moléculas de corante e as do ácido benzóico.

INTRODUÇÃO

De uma maneira geral, o processo de tingimento consiste na colocação do material textil em uma solução aquosa com um corante específico, de maneira que este seja absorvido preferencialmente pelo material textil (1).

Para melhor compreender o processo de difusão do corante até o centro da fibra, não podemos desvincular deste estudo, a importância da participação da estrutura da fibra na sua avaliação. Mas, o estudo da morfologia das fibras é um assunto não muito bem compreendido ainda. Vários autores propuseram modelos que possam descrever a morfologia das fibras de PET (2-5), sendo que Mocherla [6] discutiu os méritos desses vários modelos, e propôs o seu próprio modelo baseado em estudos com filmes orientados de PET. Bell, em outro trabalho (7) revisou os conceitos da estrutura das fibras de PET, e discutiu a importância de seu entendimento. Neste trabalho, ele salienta o fato de que os modelos pro-

postos para as fibras de PET não podem ser automaticamente estendidos a outras fibras, mesmo se fiadas pelo mesmo processo do PET e muito menos serem associados a fibras fiadas por outros processos. As razões para estas dificuldades são óbvias, uma vez que a morfologia final obtida é fortemente dependente do tipo e condições do processo de fiação, bem como das características do polímero a ser fiado.

De qualquer forma, para todos estes modelos propostos existe um consenso comum, ou seja, de que a fibra possui uma morfologia composta por regiões densas, empacotadas e orientadas convivendo com regiões amorfas menos densas. As quantidades relativas de material amorfo e cristalino dependem fortemente das razões de estiramento, bem como das condições de cristalização. Este modelo qualitativo de 2 fases, consegue prever com sucesso o comportamento da difusão de corantes, bem como várias propriedades mecânicas importantes (8).

As moléculas de corante, penetram até o centro da fi-

bra, movimentando-se através das regiões amorfas. A mobilidade das cadeias determinam a temperatura de transição vítrea (T_g) e conseqüentemente a taxa de difusão. Abaixo da T_g , a difusão é muito pequena, uma vez que a mobilidade das cadeias é praticamente inexistente. Nestas condições, a difusão se dá principalmente através de vazios ou fissuras eventualmente presentes na fibra.

A fibra de Poli (tereftalato de etileno), (PET), é semi-cristalina e possui uma estrutura morfológica muito compacta, a qual dificulta em muito o processo de difusão dos corantes. Além disso, a presença do grupo fenil na sua cadeia principal impõe uma maior rigidez à mesma, resultando em uma T_g relativamente alta. Além disso, esta fibra contém uma estrutura química que limita a escolha dos corantes utilizados no seu tingimento. Neste caso, os corantes mais utilizados são os do tipo dispersos.

Dentre os processos normalmente utilizados (8) para melhorar o tingimento das fibras de PET, destaca-se aquele que utiliza no banho de tingimento, agentes químicos de baixo peso molecular ("carriers"), os quais funcionam como um plastificante, como é o caso do ácido benzóico. A utilização do ácido benzóico reduz a temperatura de transição vítrea da fibra e permite que o tingimento ocorra em temperaturas normais, usualmente à temperatura de ebulição da água.

Neste trabalho, pretende-se estudar a influência da concentração do ácido benzóico sobre o processo de tingimento das fibras de PET tratadas termicamente. Como o efeito plastificante do "carrier" pode promover modificações estruturais nas fibras, o estudo da morfologia dessas fibras é de fundamental importância.

Mecanismos de Ação dos "Carriers" e os Efeitos Sobre Morfologia das Fibras

Uma extensiva revisão bibliográfica foi elaborada por Simal (8) sobre este assunto, e portanto neste trabalho serão destacados somente os pontos de interesse para a melhor compreensão desta pesquisa desenvolvida.

O mecanismo de ação dos "carriers" não é ainda bem compreendido e vários fatores têm sido postulados como sendo importantes para a aceleração do processo de tingimento. De qualquer forma, sabe-se que esta aceleração se dá principalmente devido ao efeito plastificante destes compostos sobre as fibras, o qual promove um aumento acentuado da mobilidade das cadeias poliméricas.

Dentre os vários compostos utilizados com esta finalidade para o poliéster, destacam-se aqueles que são solúveis em água, como o ácido benzóico por exemplo.

Muitos "carriers" para o poliéster são solventes, os quais podem induzir cristalização do polímero. Outros, não mudam a estrutura cristalina, mas podem induzir a desorientação e outros ainda quando utilizados em excesso (o-cresol e difenil, por exemplo) podem penetrar dentro da estrutura cristalina (8).

Alguns "carriers" podem promover o inchamento das fibras de poliéster, como é o caso do ácido benzóico, enquanto outros não provocam este inchamento. Dessa forma, o inchamento não é um fenômeno necessário para ação dos "carriers".

Alguns estudos (9), foram elaborados no sentido de se determinar se os efeitos destes compostos sobre o tingimento e as propriedades físicas do PET eram reversíveis ou não. Os resultados favorecem a conclusão de que as propriedades nunca se reverterem completamente ao seu estado original, com a remoção destes compostos. É muito difícil a avaliação de que a remoção efetuada tenha sido completa ou não. Em extrações abaixo da T_g da fibra, o tempo de extração é um fator determinante, enquanto que em temperaturas acima da T_g existe o risco de que ocorram mudanças morfológicas no substrato.

Diferentes "carriers" aumentam a taxa de tingimento de maneira diferenciada, ou seja, os solúveis em água necessitam geralmente serem utilizados em altas concentrações para que promovam a aceleração da taxa de tingimento.

Balmforth e outros (10) mostraram que existe uma concentração de "carrier" que fornece um máximo de absorção de corante pela fibra e que qualquer aumento de concentração acima desse máximo resultará em uma diminuição na quantidade de corante absorvido pela fibra. Eles sugerem que a concentração ótima corresponderia a quantidade de "carrier" necessária para saturar o sistema e que qualquer quantidade em excesso desse elemento estaria presente como uma terceira fase. As características de solubilidade e partição dos componentes envolvidos seriam responsáveis por esta terceira fase. Finalmente, eles sugerem que o ácido benzóico o qual não promove tingimento pelo aumento da partição do corante em favor da fibra, possivelmente opera pelo aumento da solubilidade do corante no banho.

Mas, outros autores (11), sugerem que esta queda de absorção do corante pela fibra em altas concentrações de "carriers" poderia estar associado não somente ao aumento da solubilidade do corante no banho, mas também a uma provável mudança na estrutura molecular das fibras.

Esta possibilidade de mudança estrutural da fibra quando o tingimento é efetuado na presença de altas concentrações de "carrier" é um fator muito importan-

te. Em nenhum dos trabalhos mencionados acima, os autores se preocuparam em estabilizar a estrutura da figura em relação aos "carriers" utilizados nas várias concentrações testadas. Dessa forma, neste trabalho o mecanismo da ação do ácido benzóico sobre o processo de tingimento será efetuado procurando-se preencher esta lacuna deixada pelos trabalhos acima mencionados.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

As fibras de PET utilizadas foram fornecidas pela American Enka Company dos Estados Unidos. Estas fibras possuem um peso molecular numérico médio da ordem de 18.600 g/mol e foram fornecidas em três razões de estiramento diferentes, ou seja, 2x, 4x e 6x. Estas razões de estiramento diferentes são necessárias para uma melhor avaliação do comportamento morfológico.

O ácido benzóico foi escolhido para este estudo para atuar como um "carrier", devido principalmente a sua propriedade atóxica, mas também por ser economicamente viável, ser bastante efetivo para a aceleração do tingimento e por ser considerado um composto de interação fraca, pelo menos a baixas concentrações, ou seja, que interfere muito pouco com a estrutura da fibra. O ácido benzóico foi utilizado nas concentrações de 10 a 50 g/l.

O corante utilizado foi do tipo disperso, ou seja, C.I. Vermelho Disperso 15. Este corante é considerado puro quando apresenta um coeficiente de Extinção e ≥ 44 (8) e experimentalmente obteve-se um $\epsilon = 44,83$.

Preparação de Amostras

Para se evitar mudanças estruturais durante o tingimento, todas as amostras foram tratadas termicamente por 7 horas a 130°C em um forno com temperatura controlada e à vácuo. Os tratamentos térmicos foram efetuados com as fibras livres para encolhimento. Após este tratamento térmico, as fibras foram fervidas por uma hora em água destilada com o objetivo de se evitar mudanças estruturais devido a presença da água durante o tingimento. Com este pré-tratamento pode se assegurar que se houver mudanças morfológicas estas serão devido à ação do ácido benzóico.

Tingimento na Presença do Ácido Benzóico em Várias Concentrações

Estes experimentos foram executados para a determi-

nação da influência do ácido benzóico na absorção do corante de acordo com os seguintes experimentos: (I) tingimentos por 2 horas em diferentes concentrações de ácido benzóico das fibras tratadas como descrito anteriormente; (II) o mesmo procedimento acima, mas com as fibras tratadas antes do tingimento na mesma concentração de ácido benzóico presente no banho de tingimento.

Todos os tingimentos foram executados em condições de banho infinito (8) com agitação e à temperatura de ebulição da água (100°C).

Para a determinação da quantidade de corante absorvida pelas fibras, foram executadas extrações em Dimetilformamida (DMF) como descrito por Simal (8). Estas determinações foram feitas com o auxílio de um espectrofotômetro de luz visível (8).

Medidas Estruturais

Para a análise das possíveis mudanças na estrutura da fibra nas diferentes concentrações de ácido benzóico foram feitas medidas de densidade e cristalinidade em uma coluna de Densidade Gradiente (DGC) na presença de n-heptano e tetracloreto de carbono. Para esta determinação, a densidade do PET amorfo foi considerado igual a 1,335 g/cm³ (8) e do PET 100% cristalino igual a 1,455 g/cm³ (8).

A Técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), foi utilizada para completar e comparar as informações de cristalinidade obtidas pelo método da densidade bem como com as informações sobre as Tg's obtidas através das propriedades dinâmicas e mecânicas. Para as medidas de cristalinidade, a entalpia de fusão de amostra totalmente cristalina de PET foi considerada igual a 28,1 cal/g (8). A taxa de aquecimento para este experimento foi igual a 10°C/min.

As medidas de inchamento foram feitas através das variações do diâmetro da fibra observadas em um microscópio ótico de luz polarizada.

As medidas de encolhimento ocorridas após os tratamentos térmicos à seco seguido do tratamento em água fervendo foram efetuadas através das variações observáveis de comprimento nas fibras. O grau de encolhimento longitudinal é definido de acordo com a seguinte equação:

$$\%S = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

onde L_0 e L são os comprimentos antes e após os tratamentos térmicos, respectivamente.

Foram efetuados também medidas de birrefringência através do teste de Becke em um microscópio de luz polarizada como descrito por Simal (8).

As medidas das propriedades dinâmicas e mecânicas foram efetuadas com um aparelho Rheovibron, modelo DDV-II. A frequência utilizada nestas medidas foi de 11 cps e a faixa de temperatura foi de ambiente até 260°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do Ácido Benzóico na Morfologia das Fibras

Uma discussão sobre os dados estruturais obtidos antes e após os tratamentos efetuados com ácido benzóico é oportuna e será feita a seguir.

A tabela 1 mostra os valores obtidos das cristalinidades, porcentagens de encolhimento, temperaturas de transição vítrea e birrefringências das fibras antes e após o tratamento térmico à seco por 7h a 130°C seguido por tratamento em água fervendo por 1 hora como descrito no item Preparação das amostras da Parte Experimental.

TABELA 1 — PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE (%C), ENCOLHIMENTO (%S), TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg) E BIRREFRINGÊNCIA (Δn), ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO POR 7 H A 130°C SEGUIDO POR 1 HORA EM ÁGUA EM EBULIÇÃO.

Amostra	%C _(a)	%C _(b)	%S _(b)	Tg _(a) (°C)	Tg _(b) (°C)	$\Delta n_{(a)}$	$\Delta n_{(b)}$
2x	6	34	25	82	120	0.067	0.140
4x	25	42	12	95	120	0.161	0.148
6x	35	42	11	115	135	0.188	0.171

(a) Antes do tratamento térmico

(b) Depois do tratamento térmico

Pode-se observar nesta tabela que ocorreram mudanças substanciais na estrutura das fibras durante o tratamento térmico mencionado. Como esperado, o aumento na cristalinidade foi seguido por um aumento acentuado na Tg das fibras. As Tg's finais estão bem acima da temperatura do banho de tingimento de 100°C. O uso do ácido benzóico no processo de tingimento promove como descrito anteriormente um aumento na taxa de absorção do corante pela diminuição da Tg das fibras.

As amostras com razões de estiramento mais elevadas (4x, 6x) mostraram uma diminuição na birrefringência depois do tratamento térmico. Este fato indica que o aumento na cristalinidade não foi seguido por organização de cristais. O aumento substancial na birrefringência da fibra com razão de estiramento de 2x após o tratamento térmico indica exatamente o oposto, isto é, ocorreu organização dos cristais (alto grau de alinhamento molecular).

Dumbleton e Murayama (12) sugeriram que em tem-

peraturas baixas de tratamento térmico, a cristalização ocorrerá principalmente através da formação de novos cristaltos. Em temperaturas altas, a cristalização será pelo processo de difusão no qual os cristaltos já existentes crescem em tamanho com pouca ou nenhuma nucleação. Em temperaturas intermediárias pode ocorrer ambos processos. Estes autores mostraram também que as fibras de PET com diferentes razões de estiramento, quando submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas acima de 125°C, o máximo, do módulo de perda, E" max (Tg), ocorrerá em temperaturas progressivamente mais baixas, e este comportamento foi atribuído ao aumento do tamanho do cristal em altas temperaturas de tratamento térmico. O aumento do tamanho do cristal diminuirá a quantidade de cristais e permitirá uma maior liberdade de movimento das cadeias nas regiões não cristalinas e conseqüentemente abaixará a Tg. Esta teoria tem explicado com bastante sucesso a melhora do processo de tingimento de fibras de PET tratadas em altas temperaturas (13).

A temperatura do tratamento térmico, utilizada neste trabalho foi de 130°C, ou seja, apenas 5°C mais elevada do que a temperatura de 125°C mencionado e além disso, o tempo de tratamento térmico foi basicamente o mesmo. Assim sendo, pode-se esperar que o aumento de cristalinidade observado para as fibras de PET aqui estudadas após o tratamento térmico efetuado, se deu principalmente pela formação de novos cristais. Estes cristaltos nas fibras com altos graus de estiramento não estarão uniformemente distribuídos em suas matrizes.

A discussão que se segue mostrará como os tratamentos com ácido benzóico poderão afetar estas estruturas.

A figura 1, mostra as mudanças na densidade depois do tratamento das fibras em diferentes concentrações de ácido benzóico e a tabela 2 mostra, as cristalinidades calculadas por DGC e DSC.

TABELA 2 — CRISTALINIDADES DAS FIBRAS DE PET APÓS TRATAMENTO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO BENZÓICO

Ácido Benzóico Conc. (g/l) (*)	Amostras					
	2x		4x		6x	
	%C _(a)	%C _(b)	%C _(a)	%C _(b)	%C _(a)	%C _(b)
0	34	33.9	42	38.5	42	39.4
13	38.3	35.1	42.5	42.4	45	40.8
15	38.3	37.2	42.5	43.1	44.6	41.5
35	45.8	48.5	44.2	43.3	47.9	42.7
45	64.6	—	47.9	42	—	42.5

(*) tempo do tratamento — 2 horas à 100°C

(a) cristalinidade à partir da coluna de densidade gradiente

(b) cristalinidade à partir do DSC

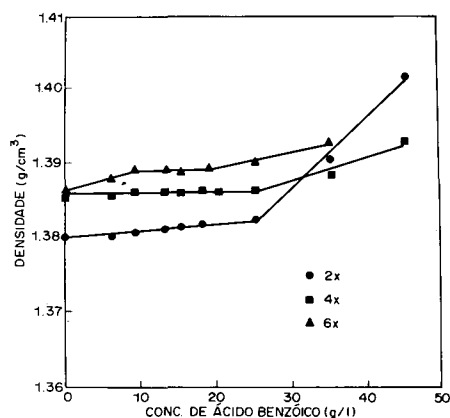


Fig. 1 - Densidade versus a concentração de ácido benzóico usado nos tratamentos das fibras de PET

O aumento na densidade calculada pela técnica DGC deve ser analisada com cautela uma vez que este aumento de densidade pode ter sido causado pela presença do ácido benzóico dentro das fibras. Entretanto, os resultados do DSC indicam que um aumento de cristalinidade está ocorrendo para a amostra de razão de estiramento mais baixo (2x), principalmente com os tratamentos em soluções acima de 15g/l de ácido benzóico. As fibras com razões de estiramento mais elevados (4x e 6x) não mostraram mudanças substanciais nas cristalinidades por este método.

A figura 2 mostra as variações no diâmetro (inchamento) depois dos tratamentos com o ácido benzóico em diferentes concentrações. Pode ser observado, que somente a amostra de razão de estiramento mais baixo (2x) mostra um aumento substancial no diâmetro. O inchamento ocorre rapidamente mesmo a baixas concentrações de ácido benzóico, alcançando um equilíbrio até a concentração de 18g/l aproximadamente. Um inchamento adicional foi detectado após o tratamento em concentrações maiores do que 18g/l.

Os valores da birrefringência calculados para as amostras com razões de estiramento mais elevados (4x e 6x) são mostrados na tabela 3.

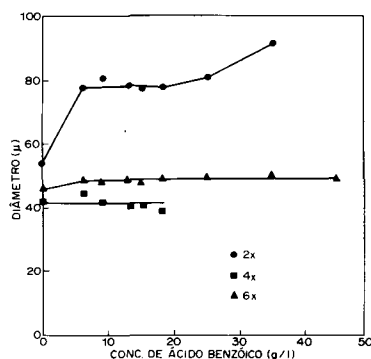


Fig. 2 - Diâmetro versus a conc. de Ácido benzóico usado nos tratamentos das fibras de PET.

TABELA 3 — BIRREFRINGÊNCIA DAS FIBRAS DE PET APÓS TRATAMENTO EM ÁCIDO BENZÓICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

Ácido Benzóico Conc. (g/l) (*)	Fibras	
	4x Δn	6x Δn
0	0.148	0.171
9	0.149	0.169
13	0.147	0.169
18	0.148	0.171
25	0.149	0.163
35	0.148	0.163
45	0.144	—

(*) Tempo de tratamento = 2 horas a 100°C.

Estes resultados revelam que a birrefringência sofreu alguma diminuição para os tratamentos em concentrações de ácido benzóico superiores a 25 g/l para a fibra com estiramento de 6x e na concentração de 45g/l para a amostra com estiramento de 4x. Assim sendo, deve estar ocorrendo algum grau de desorientação nestas fibras quando tratadas nestas concentrações. Mas, esta desorientação observada parece não ser suficiente para promover um aumento da cristalinidade nestas fibras como indicado na tabela 2.

Portanto, é possível afirmar baseado nestes resultados que as fibras com estiramentos elevados (4x e 6x) não estão sofrendo mudanças estruturais muito acentuadas quando submetidas a tratamentos em diferentes concentrações de ácido benzóico. No caso de fibra com estiramento de 2x, as medidas de birrefringência não foram possíveis de se avaliar devido a alta irregularidade no diâmetro apresentado por estas fibras após tratamento com ácido benzóico em diferentes concentrações. Mas, o acentuado inchamento apresentado por esta fibra (fig. 2) bem como os resultados da cristalinidade (tab. 2) são evidências claras de mudanças estruturais.

O efeito plastificante da solução aquosa com ácido benzóico sobre as fibras de PET é mostrado na tabela 4.

TABELA 4 — TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DAS FIBRAS DE PET ANTES E APÓS TRATAMENTO COM ÁCIDO BENZÓICO NA CONC. DE 13G/L.

Ácido Benzóico Conc. (g/l)	Tg(°C)		
	2x	4x	6x
0	120	120	135
13	80	100	120

Esta tabela compara as Tg's medidas antes e após o tratamento com ácido benzóico na concentração de 13g/l. Estes valores da Tg correspondem ao máximo das curvas do módulo de Perda (E" max) obtidos num ensaio dinâmico e mecânico.

Embora a fibra com estiramento de 6x não tenha apresentado inchamento, esta tabela mostra uma diminuição de 15°C no valor da sua Tg. Este resultado confirma o fato de que o inchamento não é necessário para a ação do "carrier" e que o ácido benzóico mostrou ser bastante efetivo para promover um abaixamento nas Tg's destas fibras.

Em outro trabalho, Simal e Bell (14) mostraram para estas mesmas fibras que o tratamento em solução com ácido benzóico promove formação de vazios principalmente na fibra com estiramento menor (2x). A presença desses vazios foram revelados através de estudos de raios-X de baixo ângulo. Estas observações estão de acordo com o inchamento acentuado mostrado pela fibra com estiramento de 2x. Portanto, o inchamento acentuado desta fibra produziu uma estrutura de vazios. As fibras de maior estiramento apresentaram menor quantidade de vazios. Este mesmo trabalho revela ainda que estas fibras tratadas com ácido benzóico, quando submetidas a um processo de extração em água destilada no ponto de ebulição por 1 hora, apresentam um colapso desses vazios.

Estes resultados permitem a conclusão de que as fibras com graus de estiramento mais elevados (4x e 6x) apresentam uma estrutura morfológica mais estável à ação do ácido benzóico. Mas, esta estabilidade estrutural não impede que o ácido benzóico seja efetivo em reduzir as Tg's dessas fibras, acelerando assim o processo tingimento. A fibra de estiramento mais baixo (2x), se apresentou menos estável morfológicamente e o ácido benzóico não só promoveu redução da sua Tg, como também acentuado inchamento e formação de vazios em sua estrutura. É claro que o fato do ácido benzóico não ser um "carrier" com capacidade de interações fortes pode ter contribuído à maior estabilidade das fibras com maiores razões de estiramento (4x e 6x) e é também bastante claro que o tratamento térmico prévio dado a essas fibras antes de submetê-las à ação do ácido benzóico, foi bastante efetivo em estabilizar essas estruturas.

Efeito da concentração do ácido benzóico sobre a absorção do corante disperso em fibras de PET

A figuras 3 e 4 mostram a influência do ácido benzóico sobre a absorção de corante pelas fibras de PET.

Como já observado por alguns autores (10,11), a figura 3 mostra que um máximo realmente ocorre para um

certo valor da concentração de ácido benzóico para todas as fibras estudadas. Esta figura corresponde aos tingimentos feitos de acordo com o procedimento (I) descrito na parte experimental, ou seja as fibras não foram pré-tratadas em ácido benzóico antes do tingimento.

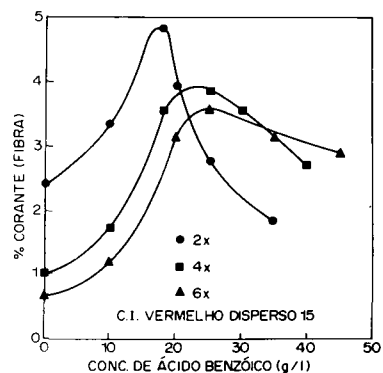


Fig. 3 - Porcentagem de corante na fibra versus conc. de ácido benzóico presente no banho do tingimento para as fibras sem tratamento inicial com ácido benzóico.

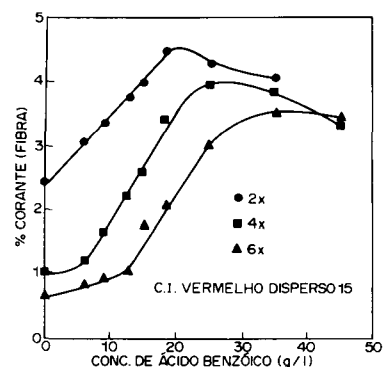


Fig. 4 - Porcentagem de corante na fibra versus conc. de ácido benzóico presente no banho de tingimento para as fibras pré-tratadas com ácido benzóico antes do tingimento.

A figura 4 descreve a situação onde as fibras foram pré-tratadas antes do tingimento na mesma concentração do ácido benzóico presente no banho (Procedimento II). Este pré-tratamento permitiu que as fibras alcançassem o equilíbrio com a solução de ácido benzóico antes do tingimento. Como pode ser observado, as curvas apresentam formas diferentes das observadas na figura 3.

Revisando os resultados da análise morfológica já discutidos parece que a estabilização estrutural apresentada principalmente pelas fibras com maiores razões de estiramento é um fator importante para a análise das curvas das figuras 3 e 4. Mas, este fato, não explica sozinho as diferenças observadas entre estas curvas.

Portanto, parece razoável que outros fatores podem estar envolvidos. Dessa forma, os resultados sugerem

que um dos fatores com maior contribuição para descrever a influência da concentração do ácido benzóico sobre a absorção de corantes pelas fibras de PET, é a existência de competição entre as moléculas de ácido benzóico e as moléculas de corante para penetrar na matriz polimérica.

A figura 3, representa o experimento, onde as fibras não estão em equilíbrio inicial com a solução de ácido benzóico. Desde que as moléculas de ácido benzóico são menores que as moléculas de corante, elas apresentarão uma maior taxa de difusão. Também, deve ser considerado que as concentrações de ácido benzóico são cada vez maiores que a concentração de corante utilizada (constante e igual a 1,5 g/l). Uma vez que as fibras não estão inicialmente em equilíbrio com a solução de ácido benzóico, a penetração do corante somente ocorrerá após uma plasticização parcial das fibras por este "carrier". O mecanismo de plasticização para facilitar a difusão do corante dependerá da concentração do "carrier". Este fato parece ser responsável pelo formato inicial das curvas até o ponto onde o máximo é alcançado. O ponto máximo parece corresponder a concentração ideal do ácido benzóico de maneira a permitir uma plasticização mais rápida e completa sem interferir com a absorção dos corantes.

À medida que a concentração do ácido benzóico aumenta, um excesso destas moléculas difundirão para dentro da matriz da fibra a uma taxa maior que a das moléculas do corante. Entretanto, o excesso de moléculas de ácido benzóico estarão ocupando os sítios que poderiam ser ocupados pelas moléculas de corante. Então, uma diminuição na absorção do corante será observado na presença de altas concentrações do ácido benzóico. Esta diminuição será agravado para o caso da fibra de mais baixo grau de estiramento (2x), cuja estrutura menos estável permitirá um acentuado aumento de cristalinidade em altas concentrações de ácido benzóico, como mostra a tabela 2. Um outro fator de contribuição na diminuição da absorção do corante, (embora em menor intensidade), pode ser o aprisionamento das moléculas do corante durante a sua extração na presença de DMF, devido a um provável colapso dos vazios presentes.

Esta discussão parece ser confirmada pelas curvas da figura 4, a qual representa o experimento onde as fibras entraram em equilíbrio com a solução de ácido benzóico, antes do tingimento na presença deste composto. Desde que o fator competição foi eliminado, pode-se observar nesta figura uma linha reta até o ponto de saturação para todas as fibras. No caso das fibras com razões de estiramento mais elevados (4x e 6x), estas linhas retas não se iniciam na concentração zero de ácido benzóico e sim em torno da concentração igual a 10 g/l.

Este comportamento pode ser atribuído à inabilidade deste "carrier" em promover uma plasticização mais efetiva destas fibras em concentrações muito baixas (< que 13 g/l). A tabela 4, mostrou que a Tg da fibra com estiramento de 6x abaixou cerca de 15°C para uma concentração de 13 g/l de ácido benzóico, enquanto que para a fibra com grau de estiramento de 2x, esta redução foi de 40°C.

Depois de alcançado o ponto de saturação era de se esperar que a absorção de corante permanecesse constante para todas as concentrações de ácido benzóico. Este equilíbrio ideal pode ser observado com maior clareza na figura 4 para as fibras com maiores razões de estiramento. A diminuição observada para fibra com razão de estiramento de 2x é novamente explicado por sua falta de estabilidade estrutural, bem como pelo provável colapso dos vazios durante extração do corante com DMF.

Este trabalho continua em desenvolvimento, com estudos mais elaborados sobre a morfologia e os processos de difusão com auxílio das propriedades dinâmicas e mecânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - — VICKERSTAFF.: "The Physical Chemistry of Dyeing", Interscience Publishers Inc., 1954.
- 2 - PETERLIN, A.; J. OF POLY. SCI., C-9, 61 (1965).
- 3 - HEARLE, J.W.S. AND GREER, R.; J. of Text. Inst., 61, 243 (1970).
- 4 - HESS, K. and KIESSING, K.A., PHYS, CHEM., 193. 196 (1944).
- 5 - DISMORE, P.F. AND STATTON, W.O.; J. of Poly, Sci., C-13, 193 (1969).
- 6 — MOCHERLA, K., "Morphology of Uniaxially Oriented PET", M.S. Thesis, UCONN, 1972.
- 7 - BELL, J. P. AATCC, Book of Papers, 121 (1981).
- 8 - SIMAL, A.L., "Relationships between, Morphology and Dye Leveling in PET fibers", Ph.D Thesis, UCONN, USA, 1984.
- 9 - INGAMILLS, W. and NARASIMHAM, K.V., J. of Appl. Poly. Sci., 20, 2271 (1976).
- 10 - BALMFORTH ET AL., J. Soc. Dyers Colour, 82, 405, (1966).
- 11 - INGAMILLS, W, and NARASHIMHAM, K.V., J. Soc. Dyers Colour, 93, 308 (1977).
- 12 - DUMBLETON, J. H. AND MURAYAMA, T., KOLLOID, Z.Z dur Poly., 220, 41 (1967).
- 13 - DUMBLETON, J. H.; BELL, J. P. and MURAYAMA, T., J. of Appl. Poly. Sci, 12, 2491 (1968).
- 14 - SIMAL, A. L. AND BELL, J. P., J. of Appl. Poly. Sci., 30, 1195 (1985). ●