

Cinética de la tintura de la fibra de poliéster por el procedimiento termosol

por los Dres. **J. Cegarra** y **P. Puente**

RESUMEN

Se ha realizado un estudio general de la cinética de la tintura de la fibra poliéster con colorantes microdispersados por el procedimiento termosol. Se han determinado calores de disolución, coeficientes de difusión, constantes de velocidad, energía de activación, energías libres y entropías de activación, en los sistemas colorante/fibra y colorante/urea/fibra.

Los coeficientes de difusión calculados con la ecuación de Hill, en los sistemas sin urea, disminuyen con el tiempo; por el contrario, los calculados con la ecuación de Crank permanecen constantes cuando se admite un agotamiento del colorantes del 50 %. En los sistemas con urea, la ecuación de Hill da buenos resultados.

Las isoterma's completas pueden representarse con la ecuación de Cegarra-Puente modificada con un exponente fraccionario sobre el tiempo, que le comunica suficiente flexibilidad para adaptarse a cualquier sistema tintóreo con o sin agotamiento.

La presencia de urea aumenta la velocidad de fijación del colorante y disminuye la energía y la entropía de activación: todo ello parece evidenciar el poder disgregante de la urea.

RESUME

On a réalisé une étude générale de la cinétique de la teinture de la fibre polyester avec colorants micro-dispersés par le procédé termosol. On a déterminé les chaleurs de dissolution, les coefficients de diffusion, les constantes de vitesse, l'énergie d'activation, les énergies libres ainsi que les entropies d'activation, dans les systèmes colorant/fibre et colorant/urée/fibre.

Les coefficients de diffusion calculés avec l'équation de Hill, dans les systèmes sans urée, diminuent avec le temps; par contre, ceux qui ont été calculés avec l'équation de Crank restent constants lorsqu'on admet un épuisement du colorant à 50 %. Dans les systèmes avec urée, l'équation de Hill donne de bons résultats.

Les isothermes complètes peuvent être représentées avec l'équation de Cegarra-Puente modifiée avec un exposant fractionnaire sur le temps, lequel lui confère la souplesse suffisante pour s'adapter à n'importe quel système de teinture avec ou sans épuisement.

La présence d'urée augmente la vitesse de fixation du colorant et diminue l'énergie et l'entropie de l'activation: tout semble rendre évident le pouvoir désagrégeant de l'urée.

SUMMARY

A general study of the kinetics of the dyeing of polyester fibre with micro-dispersed dyes by the thermosol process has been carried out. Heats of dissolution, diffusion coefficients, rate constants, activation energy, free energies and activation entropies in the systems dye/fibre and dye/urea/fibre have been determined.

The diffusion coefficients calculated by the Hill equation in the systems without urea decrease with time; on the contrary, those calculated by the Crank equation remain constant when a dye exhaustion of 50 % is admitted. In the systems with urea, Hill's equation proves excellent.

The complete isotherms can be represented by the Cegarra-Puente equation modified with a fractional exponent on time which confers it the sufficient flexibility as to adapt itself to any dyeing system with or without exhaustion.

The presence of urea increases the fixing speed of the dye and decreases the energy and the activation entropy: all that seems to prove the disintegrating power of urea.

1. INTRODUCCION

En la literatura técnica han aparecido numerosos trabajos sobre tintura por el procedimiento termosol. La mayor parte de ellos están desarrollados bajo un punto de vista industrial, siendo pocas las comunicaciones que tratan sobre aspectos teóricos de la cinética de tintura. Cabe destacar el trabajo de Buchholz (1) por su interés industrial, el de Bent, Flynn y Summer (2) que relaciona la velocidad de tintura con la presión de vapor de los colorantes dispersos, el de Milicévic (3) y colaboradores que da una visión de conjunto muy completa y el de Beckmann (4) que pone de manifiesto las diferencias entre velocidad de difusión y velocidad de fijación. Recientemente han aparecido dos trabajos que tratan ampliamente la cinética de la tintura del poliéster por el procedimiento termosol con colorantes dispersos. El primero de Gerber y Somm (5) que calculan coeficientes de difusión sobre lámina de poliéster, y el otro de Urbanik y Ethers (6) que, a partir de un interesante mecanismo de fijación del colorante, deducen una ecuación cinética que resulta de primer orden muy similar a la descrita por McGregor (7).

Nuestro trabajo efectuado con filamento continuo estudia ambos aspectos, coeficientes de difusión y ecuaciones cinéticas, utilizando las ecuaciones de Crank (8) y de Cegarra-Puente (9), respectivamente. Además, se ha estudiado la influencia de la temperatura calculando las funciones termodinámicas del estado activado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Material

Filamento continuo de poliéster de 20 deniers (Toyo Rayon Company) y colorantes comerciales: Azul Marino Forón S-2GL, Rubí Forón SE-GFL, Azul Forón S-BGL y Pardo Amarillo Forón S-2RFL (Sandoz). Como productos auxiliares se utilizaron Solidokoll K (Casella) y Urea.

Con objeto de conocer el efecto que el termofijado tiene sobre los parámetros

* Trabajo publicado en Textil Veredlung.

físicos de la fibra, ya que algunos son necesarios para el cálculo de los coeficientes de difusión, se analizó la influencia de las condiciones de termofijado a la temperatura de 200°C y diferentes tiempo, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla I.

TABLA I

T. seg.	% encog.		Diámetro		Resistencias		Alargamientos	
	sin tens.	cm 10 ³	% CV	gr/dens.	% CV	%	% CV	
0	—	4,81	2,5	4	3,24	7	30	
5	23	5,02	2,3	3,8	12	15	34	
10	24	5,06	2	3,9	14	15	23	
20	23,5	—	—	—	—	—	—	
45	23	—	—	—	—	—	—	
60	23,5	5,04	3,6	3,6	8	15	22	
120	22,5	—	—	—	—	—	—	
180	24	5,06	3,6	3,6	14	16	26	
240	23,5	—	—	—	—	—	—	
300	23	5,03	3,6	3,6	15	18,5	31	

Obsérvese que las propiedades físicas permanecen constantes a partir de 5 segundos de termofijado.

2.2. Impregnación

La impregnación del filamento continuo presentó algunas dificultades cuando se aplicaron recetas industriales, porque la cantidad de colorante depositada sobre la fibra no era uniforme; este inconveniente se eliminó en parte espesando el baño, que se consiguió aumentando las concentraciones de los ingredientes de la tintura utilizados en la industria. De este modo, una vez realizado el secado, quedaría sobre la fibra una capa de colorante con proporciones similares a las usadas en la industria pero mucho más gruesa. La impregnación de foulard tampoco dio los resultados adecuados; la única forma aceptable fue un procedimiento manual sencillo que consistía en impregnar el material en una cápsula petri, deslizando los filamentos con tensión sobre los bordes de la misma, hasta lograr una capa de baño sobre la superficie de la fibra autocontrolada por la tensión superficial propia del baño. Esta operación se repetía varias veces para evitar posibles burbujas de aire en el interior del haz de filamentos.

La composición de los baños, de impregnación, fue la siguiente:

Colorante	200	gr/l
Solidokol	90	gr/l
Fosfato Monosódico	4,5	gr/l

Además se realizaron experiencias con el Pardo Amarillo Forón S-2RFL añadiendo a los citados baños 150 y 300 gr/l de urea.

2.3. Secado y termosolado

El material impregnado se secó con tensión manual con un secador de cabello, se cortó en haces de unos 15 cm de longitud y se procedió a la termofijación en una estufa con ventilación interior, introduciendo la fibra sin tensión sujeta al extremo de un alambre a través de un orificio practicado en la estufa. Las temperaturas de fijado fueron, 170, 180, 190 y 200°C. La determinación del colorante en el interior de los filamentos se llevó a cabo con dimetil-formamida, practicando previamente los correspondientes lavados con detergentes y disolvente en frío para eliminar el colorante superficialmente adherido.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Reproductibilidad del método

Siguiendo el método descrito en la parte experimental, se realizaron una serie de ensayos para fijar las condiciones de trabajo, llegando a la conclusión de que cuando se utilizaban grandes cantidades de colorante alrededor de la fibra los resultados eran más consistentes. Además, de este modo existía la máxima probabilidad de reemplazar las moléculas de colorante difundido hacia el interior de la fibra, por otras procedentes de las partículas depositadas en su superficie, evitando así los inconvenientes que pudieran surgir de un agotamiento prematuro, sublimación de los colorantes, etc. Experiencias previas efectuadas con filamentos de 5,2 deniers, demostraron cierta dificultad en obtener resultados consistentes a altas temperaturas, por lo que se decidió el empleo de la fibra de 20 deniers, con la cual se obtuvo una buena reproductibilidad, con valores de coeficientes de variación aceptables como pueden apreciarse en las tablas V y VI.

3.2. Cinéticas

Una vez puesta la técnica a punto, se procedió a la obtención sistemática de datos a las temperaturas de 170, 180, 190 y 200°C y los tiempos que figuran en las tablas posteriores. Con los resultados se construyeron las gráficas de las figuras 1 a 6, presentando forma normal, excepto las del colorante Rubí Forón SE-GFL que se observó disminución de la cantidad de colorante fijada a partir de cierto número de segundos de termosolado, posiblemente debido a sublimación del colorante.

3.3. Concentraciones a tiempo infinito y calores de disolución

A partir de la concentración de los colorantes en las fibras para tiempos infinitos expresados en gr/kg, suponiendo que se hubiese llegado a la saturación, se podrían calcular los calores de disolución aparentes. Como no se tiene seguridad de que los datos encontrados sean precisamente las solubilidades, pues muy bien podría tratarse de puntos en los que el colorante del interior de la fibra estuviese en equilibrio con la fase externa, nos limitaremos a citarlos en la tabla II. Para el cálculo de los citados calores de disolución aparentes se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{Log S} = \frac{-\Delta H_0}{2,3 RT} + \text{Cte.}$$

TABLA II

Concentración a tiempo infinito (gr/kg) y calores de disolución

Temp. °C	Azul		Pardo		Pardo	
	Marino Forón S-2GL	Azul Forón S-BGL	Amarillo Forón 2RFL sin Urea	Amarillo Forón 2RFL Urea 150 gr/l	Amarillo Forón S-2RFL Urea 300 gr/l	Amarillo Forón S-2RFL Urea 300 gr/l
170	39	44	70	77,5	84,5	84,5
180	46,5	51	89	91,5	96,5	96,5
190	56	57	104	107	113	113
200	74	62	115	124	126	126
Kcal/mol	8,7	4,8	6,9	6,5	5,6	5,6
Coef. corr.	0,991	0,995	0,986	0,999	0,999	0,999

Obsérvese en la figura 7 que la urea aumenta la concentración del colorante a tiempo infinito, que los $\log S$ frente a $\frac{1}{T}$ dan rectas con coeficientes de corrección bastante buenos, y que los calores de disolución aparentes calculados son del orden de los encontrados por Patterson y Sheldon (10) en la tintura de la fibra poliéster en medio acuoso.

2.4. Coeficientes de difusión

Los coeficientes de difusión se calcularon en principio con la ecuación de Hill; sin embargo, en las tinturas sin urea, siempre se observó que los valores encontrados disminuían a medida que el tiempo aumentaba, como si existiese un agotamiento de la fuente que suministra el colorante, mientras que con la presencia de urea ocurría de otro modo, es decir, que los coeficientes de difusión aumentaban con el tiempo o permanecían constantes, como si la fuente de alimentación del colorante se reactivase; naturalmente, la urea por poseer propiedades dispersantes podría inducir sin duda al citado fenómeno (tablas III y IV).

Si se admite el citado agotamiento, para el cálculo de los coeficientes de difusión, podría utilizarse la ecuación de Crank (8) para cilindros en baño finito; en este caso, el baño lo constituiría la capa de material depositado sobre la fibra, la cual contendría el colorante con una determinada presión de vapor, que lógicamente disminuiría con el tiempo, sobre todo en la superficie de la fibra.

Siguiendo estas directrices, se calcularon los coeficientes de difusión para agotamientos distintos, y como control de los resultados se calcularon en cada caso los coeficientes de variación, presentando un mínimo aproximadamente hacia el 50 % de agotamiento. En la tabla V puede verse la evolución de los coeficientes de difusión para un solo caso, y en la tabla VI figuran los resultados encontrados con tres de los colorantes ensayados en ausencia de urea.

TABLA III

Coefficientes de difusión; Azul Marino Forón S-BGL fibra 20 deniers,
 $r^2 = 6,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$; $D \cdot 10^9$ sin Urea

<i>t</i> (seg.)	170°C	180°C	190°C	200°C
5	—	—	—	10,6
10	—	—	8,4	15,2
20	1,46	1,66	—	10,2
30	—	—	6,4	—
40	—	—	—	14,3
60	1,08	3,55	5,4	8,9
90	1,27	3,05	4,95	7,9
120	1,11	3,15	3,98	6,2
180	0,94	—	2,78	8,5
240	—	—	—	6,6
300	0,84	1,59	2,37	7,0
420	0,78	1,36	2,04	6,0
600	0,75	1,43	3,35	4,7
900	0,78	1,46	3,90	—
1200	0,97	1,75	—	—
2700	0,81	—	—	—

TABLA IV

Coefficientes de difusión. — Pardo Amarillo Forón S-2RFL; fibra 20 deniers,
 $r^2 = 6,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$; $D \cdot 10^9$ 300 gr/l de Urea

<i>t</i> (seg.)	170°C	180°C	190°C	200°C
10	0,249	0,700	0,747	1,56
20	0,220	0,615	1,400	1,27
40	0,820	1,07	—	1,49
80	0,523	1,23	0,735	2,45
120	0,745	1,14	1,27	2,04
250	0,515	0,91	—	—

TABLA V
 Coeficientes de difusión Azul Marino Forón 2GL 180°C, $r^2 = 6,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$

$$C_{\infty} = 10 \frac{\text{u.r.}}{\text{gr}}$$

<i>t</i>	<i>Ct</i>	0 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
<i>Seg.</i>	$\frac{\text{u.r.}}{\text{gr}}$	$D \cdot 10^8$					
10	3,5	1,82	0,550	0,384	0,220	0,186	0,0298
20	4,8	1,82	0,638	0,450	0,259	0,130	0,0358
40	5,5	1,23	0,482	0,335	0,200	0,098	0,0290
60	5,9	0,99	0,395	0,280	0,168	0,082	0,0254
90	6,9	1,01	0,425	0,310	0,195	0,100	0,0332
120	7,2	0,90	0,375	0,266	0,172	0,092	0,0352
180	8,0	0,77	0,372	0,275	0,182	0,102	0,0372
240	8,9	0,83	0,463	0,350	0,260	0,149	0,0735
% CV		36 %	19,8 %	19 %	17 %	20 %	37 %
Medias		1,17	0,463	0,331	0,207	0,107	0,0374

TABLA VI
 Coeficientes de difusión medios. — Agotamientos

<i>Agotamientos</i>	170°C		180°C		190°C		200°C		
	%	$D \cdot 10^8$	% CV	$D \cdot 10^8$	% CV	$D \cdot 10^8$	% CV	$D \cdot 10^8$	% CV
Azul Marino Forón S-2GL									
0	0,779	14,4	1,17	36	1,77	23	3,47	28,3	
30	«0,473»	«13,4»	—	—	«1,09»	«17»	2,11	16,9	
40	0,402	15,8	—	—	0,92	17,9	1,81	14,6	
50	0,314	21,7	0,463	20	0,738	18,8	1,48	11,3	
60	0,228	23,0	0,331	19	0,540	21	«1,06»	«10,3»	
70	—	—	«0,207»	17	—	—	0,72	12,5	
80	—	—	0,107	20	—	—	0,41	21,1	
90	—	—	0,0374	37	—	—	—	—	
Azul Forón S-BGL									
0	0,96	24,5	2,11	41	4,30	46	8,9	37,5	
30	«0574»	«23,5»	—	—	—	—	—	—	
40	0,47	25,8	1,05	34	2,12	34	—	—	
50	0,39	27,0	«0,764»	«29,8»	«1,65»	«32,7»	4,0	28	
60	—	—	0,559	31	1,19	34	«2,61»	«23,7»	
70	—	—	0,344	36	0,76	46	1,73	27,3	
Pardo Amarillo Forón S-2RFL									
0	0,35	38	0,688	33	1,34	41	2,01	26	
40	0,164	32,4	0,347	21,3	—	—	—	—	
50	«0,127»	«29,8»	«0,275»	«16,3»	0,573	39	«0,98»	«17,5»	
60	0,88	30,2	0,200	16,0	«0,431»	«37»	0,653	17,7	
70	—	—	0,131	19,8	0,295	39,6	0,430	21,3	

u. r. — Cantidad de colorante expresada en unidades relativas (u. r.)

Obsérvese en la tabla VI que los coeficientes de difusión calculados disminuyen cuando el agotamiento utilizado aumenta, y que los mínimos coeficientes de valoración no corresponden al mismo agotamiento. Por consiguiente, para comparar resultados deben elegirse valores de los coeficientes de difusión con el mismo agotamiento, y que en este caso hemos estimado como más adecuado el 50 %, que viene a ser la medida de los agotamientos con mínimo coeficiente de variación.

Es muy posible, tal y como indica Beckmann (4), que la difusión sea más rápida que la fijación del colorante, y en consecuencia los coeficientes de difusión calculados no sean los verdaderos. Este inconveniente no es fácil de suprimir porque el colorante depositado sobre la superficie de la fibra lógicamente no presentará la misma movilidad como ocurre en disolución acuosa, puesto que el colorante tiene que difundir a través de la capa depositada hacia la fibra y finalmente difundir en el interior de sustrato. No obstante, creemos haber superado, en parte, este inconveniente al realizar las tinturas con gran cantidad de colorante depositado sobre la fibra y también al admitir el citado agotamiento. Por otra parte, se realizaron cortes al microscopio y siempre se observaron tinturas anulares, lo que justifica en cierto modo el uso de las ecuaciones de difusión.

3.5. Constantes de velocidad

Es interesante disponer de ecuaciones cinéticas que definan la totalidad de un proceso de tintura. En el caso de termosol, los tiempos son excesivamente cortos y no permiten utilizar la ecuación reducida $C_t = K \sqrt{t}$. Se pensó en modificar la ecuación Cegarra-Puente (9) de modo que incluyese el factor agotamiento. La citada ecuación, en principio deducida para medio infinito, se planteó del siguiente modo:

$$\frac{d C_t}{dt} = \frac{K_1}{C_t} - K_{-1} C_t$$

siendo el primer término del segundo miembro la velocidad directa y el segundo término la velocidad inversa. Si la fuente que suministra el colorante varía en función del tiempo, ambas velocidades directa e inversa se verán modificadas por la citada variación, y así, ésta la hacemos proporcional a t^{a-1} , la ecuación anterior tomaría la siguiente forma:

$$\frac{d C_t}{dt} = \frac{K_2 t^{(a-1)}}{C_t} - K'_{-1} \cdot C_t \cdot t^{(1-a)}$$

Igualando la velocidad directa e inversa, sustituyendo C_t por C_∞ , despejando K' , sustituyendo, integrando y agrupando términos encontraríamos la siguiente ecuación:

$$\ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2} \right) = (K t)^a$$

o bien

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - e^{-(K t)^a}]^{1/2}$$

siendo K una constante arbitraria.

Esta ecuación, como puede verse en la tabla VII, se adapta bastante bien a los resultados experimentales y además presenta la notable ventaja de permitir el cálculo del exponente "a" para cada proceso. En efecto, tomando logaritmos encontraríamos:

$$\ln \left[- \ln \left(1 - \frac{Ct^2}{C_{\infty}^2} \right) \right] = a \ln K + a \ln t$$

ecuación de una recta de pendiente "a" y ordenada en el origen "a ln K".

TABLA VII
Azul Marino Forón S-2GL

200°C; y = 0,7928 X-3.013;				190°C; y = 0,857268 X-3,82265			
t	Ct (exp)	Ct (cal)	Dif	t	Ct (exp)	Ct (cal)	Dif
5	5,4	5,62507	-0,22	10	4,5	4,58002	-0,08
10	7,15	7,17838	-0,03	20	6,5	5,97774	+0,52
20	9,15	8,96986	+0,18	30	6,9	6,91643	+0,06
30	10,5	10,0717	+0,43	60	7,9	8,64332	-0,74
45	11,2	11,1478	+0,05	90	9,5	9,63708	-0,13
60	12,0	11,8558	+0,14	180	11,3	11,0425	+0,25
90	12,6	12,7143	-0,11	C _∞	12	—	—
120	13	13,1915	-0,19				
C _∞	14	—	—				

En las tablas VIII y IX se resumen los resultados de las pendientes "a" ordenadas en el origen «a ln K» y coeficientes de correlación de las rectas de regresión para los sistemas de termosolado sin urea y con urea respectivamente, y en la figura 8 pueden observarse las gráficas encontradas con el Azul Marino Forón S-2GL a las cuatro temperaturas ensayadas. Aunque en algunos casos los coeficientes de correlación no son muy buenos, ello no es debido a la validez de la ecuación, sino a que los resultados experimentales en el proceso termosol no son lo suficientemente precisos, sobre todo en los sistemas con urea en los que la dispersión de puntos experimentales fue mayor, debido muy posiblemente a la influencia de la urea.

TABLA VIII
Pendientes y ordenadas en el origen. — Sin urea

°C Temp.	Azul Marino Forón S-2GL			Azul Forón S-BGL			Pardo Amarillo Forón S-2RFL		
	"a"	a.ln K	Coef. corr.	"a"	a.ln K	Coef. corr.	"a"	a.ln K	Coef. corr.
170	0,793	-5,011	0,955	0,889	-6,606	0,985	0,794	-5,065	0,981
180	0,853	-3,653	0,990	0,856	-5,742	0,967	0,803	-4,419	0,994
190	0,717	-3,823	0,985	0,726	-4,534	0,966	0,889	-4,222	0,938
200	0,964	-3,013	0,995	0,823	-4,926	0,988	0,792	-3,423	0,985

TABLA IX

Pendientes y ordenadas en el origen. — Con urea
Pardo Amarillo Forón. — S-2RFL

°C Temp.	150 gr/l de urea			300 gr/l de urea		
	"a"	a ln K	Coef. corr.	"a"	a ln K	Coef. corr.
170	1,30	—7,16	0,980	1,26	—6,72	0,972
180	1,42	—7,29	0,971	1,14	—5,51	0,994
190	1,77	—5,55	0,946	1,14	—5,33	0,986
200	1,007	—4,52	0,992	1,23	—5,19	0,987

Obsérvese también que los exponentes "a" del tiempo de la ecuación integrada en los sistemas sin urea son menores que la unidad, lo que equivale a valores negativos del exponente "a-1" de la ecuación diferencial, que es tanto como decir que la velocidad, en relación con la que tendría en un baño de concentración constante, se amortigua a medida que pasa el tiempo.

No ocurre lo mismo en los sistemas con urea en los que los exponentes "a" son mayores que la unidad y por tanto los exponentes "a-1" son positivos, lo que significa que la urea influye en el sistema incrementando en función del tiempo la velocidad que tendría en un baño infinito.

Estas consideraciones parecen estar de acuerdo con los resultados de los coeficientes de difusión, que en los sistemas con urea aumentan con el tiempo, mientras que en los sistemas sin urea disminuyen como veíamos en la sección anterior.

3.6. Influencia de la temperatura

El problema del cálculo de las energías de activación en el procedimiento termosol resulta parcialmente indeterminado, porque las concentraciones de colorante al estado de equilibrio varían con la temperatura. Por otra parte, los coeficientes de difusión, con un mínimo en los coeficientes de variación, no corresponden al mismo agotamiento. Del mismo modo, los exponentes "a" de la ecuación Cegarra-Puente tampoco presentan el mismo valor. Con objeto de salvar este inconveniente se han promediado los coeficientes de variación mínimos de los coeficientes de difusión y los exponentes "a" de la ecuación utilizada, resultando «50 %» de agotamiento y "a" = 0,83 para los sistemas sin urea y el medio infinito y "a" = 1,28 para los sistemas con urea.

Los coeficientes de difusión hay que calcularlos necesariamente punto a punto, mientras que las constantes de velocidad pueden obtenerse a partir de las rectas de regresión. Con objeto de comparar las energías de activación calculadas utilizando coeficientes de difusión ($D = D_{0,e} - E/RT$) y constantes de velocidad ($K = K_{0,e} - E/RT$) se han determinado estas últimas también punto a punto. De este modo se evitan los errores propios del método de cálculo utilizado o mejor dicho, los dos métodos llevarían el mismo tipo de error que afectaría de igual modo a las energías de activación calculadas. En la tabla X se presentan los resultados obtenidos; obsérvese que existe una buena correlación entre las energías de activación y coeficientes de correlación respectivos calculadas por ambos métodos.

TABLA X

**Coefficientes de difusión, constantes de velocidad y energías de activación
Kcal/mol**

<i>Colorante</i>	$^{\circ}C$	$D \cdot 10^8$	% CV	$K \cdot 10^2$	% CV	<i>E</i>	<i>Coef. corr.</i>
Azul	170	0,314	21,7	0,492	21	Difusión	0,988
Marino	180	0,463	20,0	0,715	21	21,2	
Forón	190	0,738	18,8	1,152	19	Cinética	0,988
S-BGL	200	1,48	11,3	2,288	10	21,1	
Azul	170	0,039	27	0,0545	33	Difusión	0,997
Forón	180	0,0764	29,8	0,125	34	32,2	
S-BGL	190	0,0165	32,7	0,243	34	Cinética	0,999
	200	0,40	28	0,559	24	31,9	
Pardo	170	0,127	29,8	0,191	31	Difusión	0,995
Amarillo	180	0,275	16,3	0,425	16	27,4	
Forón	190	0,573	39,0	0,995	26	Cinética	0,987
S-2RFL Sin urea	200	0,89	17,5	1,367	17	28,2	
Pardo	170	0,53	34,7	0,425	32	Difusión	0,997
Amarillo	180	0,65	43,4	0,599	29	15,9	
Forón	190	1,22	47	0,996	43	Cinética	0,994
S-2RFL 150 gr/l urea	200	1,54	19,1	1,29	29	16	
Pardo	170	0,51	48	0,515	30	Difusión	0,971
Amarillo	180	0,95	26	0,876	15	15,9	
Forón	190	1,05	33	1,07	23	Cinética	0,981
S-2RFL 300 gr/l urea	200	1,76	29	1,51	16	14,2	

Se puede apreciar que la urea aumenta la difusión del colorante, y como se anotaban en la sección anterior, acelera el ritmo de la cinética. Esto podría atribuirse fundamentalmente al poder disgregante que posee. Además, la urea a las temperaturas a las que se realiza el termosolado permanece fundida y puede descomponerse, permitiendo una mayor disgregación a lo largo de la tintura y un contacto más íntimo de la capa envolvente con la superficie de la fibra. Tampoco debe descartarse la posibilidad de su acción o la de sus productos de descomposición en la superficie de la fibra y en el interior de la misma facilitando siempre la entrada del colorante.

Las energías de activación son del orden de 20-30 Kcal/mol para los sistemas sin urea, mientras que para los sistemas en presencia de urea se reducen a la mitad, 15 Kcal/mol, dicho de otro modo: la urea reduce a la mitad la energía global mínima que necesitan las moléculas para entrar en el interior de la fibra. Podía

pensarse en un efecto catalítico o mejor aún en la influencia del medio que aumentase la plasticidad de las cadenas macromoleculares que circundan los huecos del sustrato por donde difunde el colorante.

Esta hipótesis viene apoyada por los resultados de las entropías de activación (tabla XI), calculados a partir de la ecuación de las velocidades absolutas de difusión (11).

$$D = \lambda^2 \frac{k T}{h} \exp (-\Delta G^*_o/RT);$$

de la función de Gibbs, $\Delta G^*_o = \Delta H^*_o - T\Delta S^*_o$; y de la relación entre la energía de Arrhenius y la entalpía de activación, $\Delta H^* = E - RT$.

TABLA XII

Entalpías, Energías libres y Entropías de activación respectivamente

$\lambda = 10 \text{ \AA}; T = 200^\circ\text{C}$			
<i>Colorante</i>	ΔH^*_o	ΔG^*_o	ΔS^*_o
Azul Marino Foron S-2GL	20,3	14,8	11,6
Azul Foron S-BGL	31,3	16,0	32
Pardo Amar. Foron S-2RFF	26,5	15,2	24
Pardo Amar. Foron con 150 gr/l de urea	15	14,7	0,6
Pardo Amar. Foron con 300 gr/l de urea	15	14,6	0,8

En la citada tabla puede observarse que las entropías de activación en los sistemas con urea son del orden de 24 Kcal/mol °K, lo cual indica que el estado de transición del colorante está más desordenado que el estado normal. Asimismo puede observarse que en presencia de urea las entropías disminuyen hasta 0,6-0,8 Kcal/mol °K, con lo que el desorden de ambos estados del colorante se hace similar. Este fenómeno puede haberse conseguido: o bien desordenando la fibra, o bien ordenando el estado de transición, o ambas cosas a la vez. De cualquiera de las maneras, si admitimos que la fibra en presencia de urea se plastifica, es tanto como admitir que las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las macromoléculas se debilitan, provocando la disminución del empaquetamiento de la fibra, esto es, aumentando el desorden. Por consiguiente, todo ello conduce a pensar que el colorante en su camino hacia el interior de la fibra, tendrá lugar por caminos más fáciles sin la necesidad de desordenar las cadenas vecinas.

4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado con los sistemas de tinción por el procedimiento termosol que han sido descritos, se deducen las siguientes conclusiones:

a) La concentración de colorante sobre fibra a tiempo infinito aumenta con la temperatura. La presencia de urea aumenta estas supuestas solubilidades.

Los calores de disolución aparentes permanecen constantes en el rango de temperaturas estudiado y son del orden de los encontrados por Patterson y Sheldon (10) sobre poliéster en baño acuoso.

b) Los coeficientes de difusión calculados por los métodos que describe Vickerstaff (8) presentan buena consistencia a lo largo del tiempo.

En los sistemas sin urea se adapta bastante bien el modelo de Crank con 50 % de agotamiento mientras que en los sistemas con urea el modelo de Hill es más adecuado. Esta diferencia creemos que sea motivada por las propiedades dispersantes de la urea.

c) La velocidad de fijación puede describirse en su totalidad por la ecuación de Cegarra-Puente modificada con el exponente «a» del tiempo, que le comunica la suficiente flexibilidad para adaptarse a cualquier modelo cinético con agotamiento para los sistemas sin urea, y con reactivación o aumento de las disponibilidades de colorante en la superficie de la fibra como ocurre en los sistemas con urea.

d) La influencia de la urea también se pone de manifiesto al calcular las energías de activación que se reducen a la mitad en su presencia, asimismo reduce considerablemente las entropías de activación. Todo ello hace pensar en que la urea o sus productos de descomposición en las condiciones de ensayo platifique ligeramente la fibra disminuyendo el empaquetamiento de las macromoléculas del substrato.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Buchhols, S.: Uber neuere Entwicklungen beim Thermosol Färben von Polyesterfasern und deren Mischungen. *Melliand Textilber.* 1077-1086 (1965).
- (2) Bent, C. J., Flynn, T. D. y Summer, H. H.: A New Insight into the Thermofix Dyeing of Polyester-Cellulose Blends *J.S.D.C.* **85**, 606, 613 (1969).
- (3) Datye, K. V., Kaugle, P. J. y Milicevic, B.: Experimentelle Beiträge Zur Phänomenologie der Färbung von Polyestersubstraten mit dispersions Farbstoffen bei temperaturen von 200°C. *Textilveredlung 2* (1967), **5**, S. 26, 3-275.
- (4) Beckmann, W.: Principles of Dry Heat Fixation of Disperse Dyestuff en Polyester (Thermosol Process). *Ca. Textil J.* **83**, 43, 48 (1966).
- (5) Gerber, H. y Somm, F.: Neue Erkenntnisse über den Thermosolprozess. *Textilveredlung.* **6**, S. 372-382 (1971).
- (6) Urbanik, A. y Eppers, J. N.: Rate and activation Energy of Dyeing in The thermofixation Process. **7**, 440-444 (1972).
- (7) Mc. Gregor, R.: Explanatory Paper in Modern Theory. *Theory of Dyeing I.* *J.S.D.C.* **82**, 450, 456 (1966).
- (8) Vickerstaff, T.: *The Physical Chemistry of Dyeing*, New York, 2.º Ed.
- (9) Cegarra, J. y Puente, P.: Consideraciones acerca de la cinética de la tintura de la fibra poliéster con colorantes dispersos. *Textile Res. J.* **37**, 343 (1967).
- (10) Patterson, D. y Sheldon: *The Dyeing of Polyester Fibres with Disperse Dyes.* *Trans Faraday Soc.* **55**, 1254 (1959).
- (11) Jost, W.: *Diffusion in solids, liquids, gases*, pág. 174 (Academic Proces Inc., Publishers 1960).

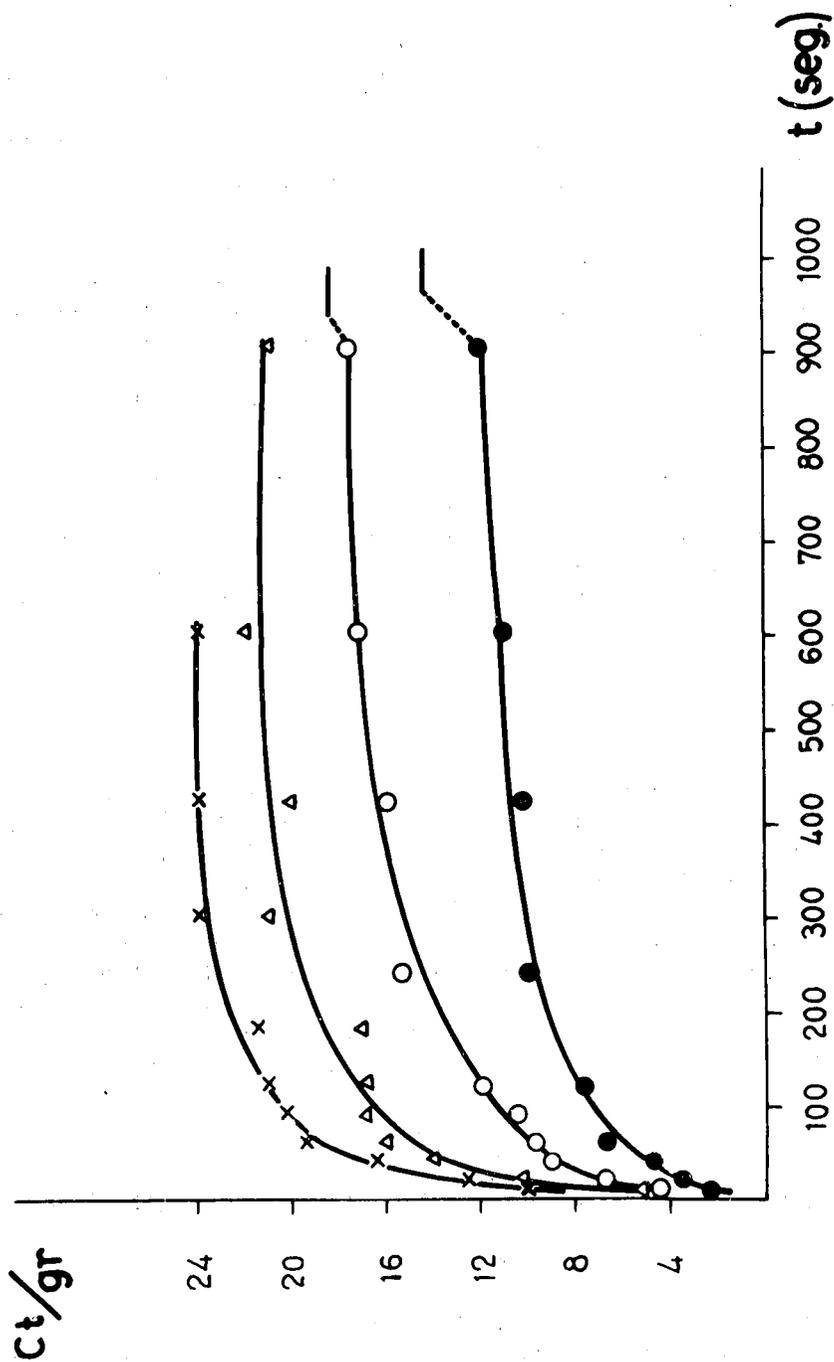


Fig. 1. Azul marino Forón S-2GL
 X 200°C
 Δ 190°C
 ○ 180°C
 ● 170°C

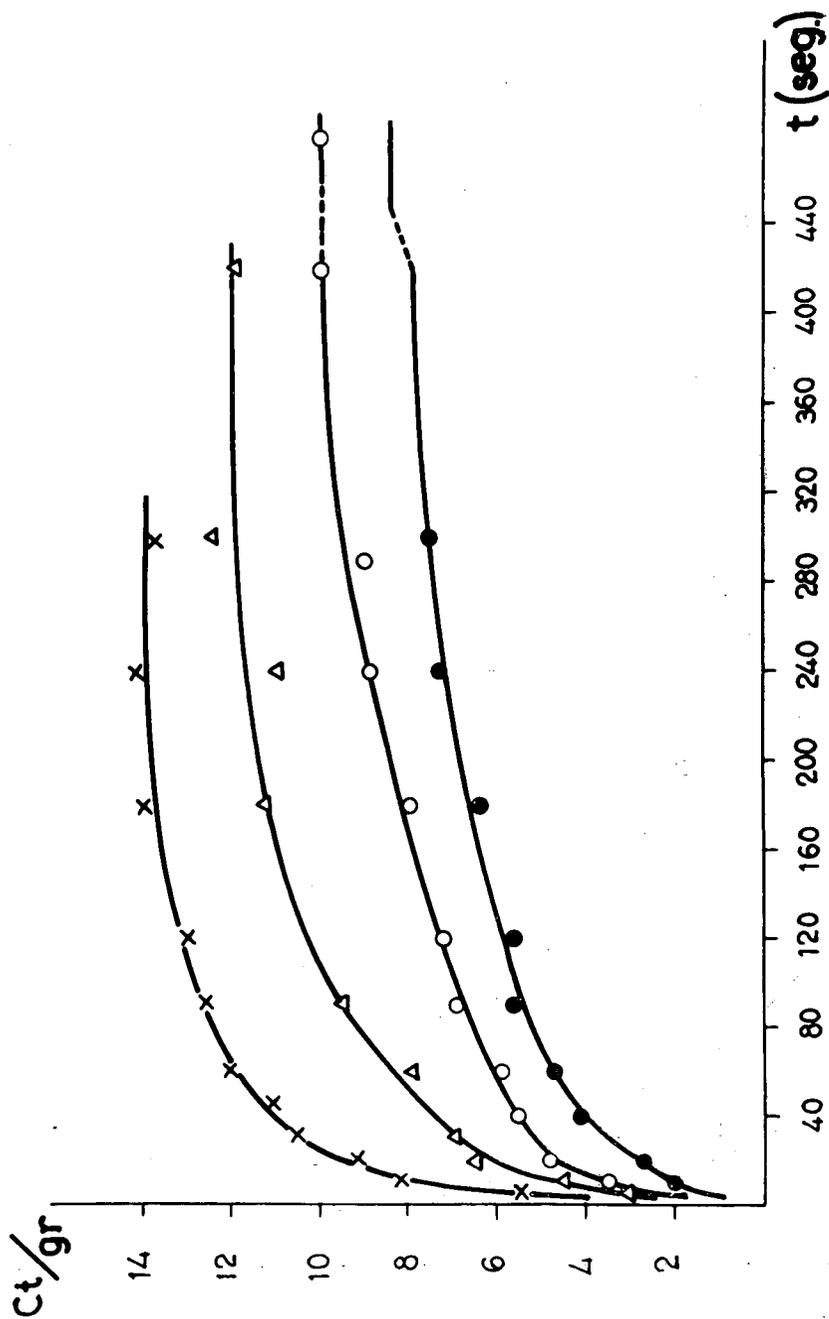


Fig. 2. Pardo amarillo Forón S-2RFL.

X 200°C
 Δ 190°C
 O 180°C
 ● 170°C

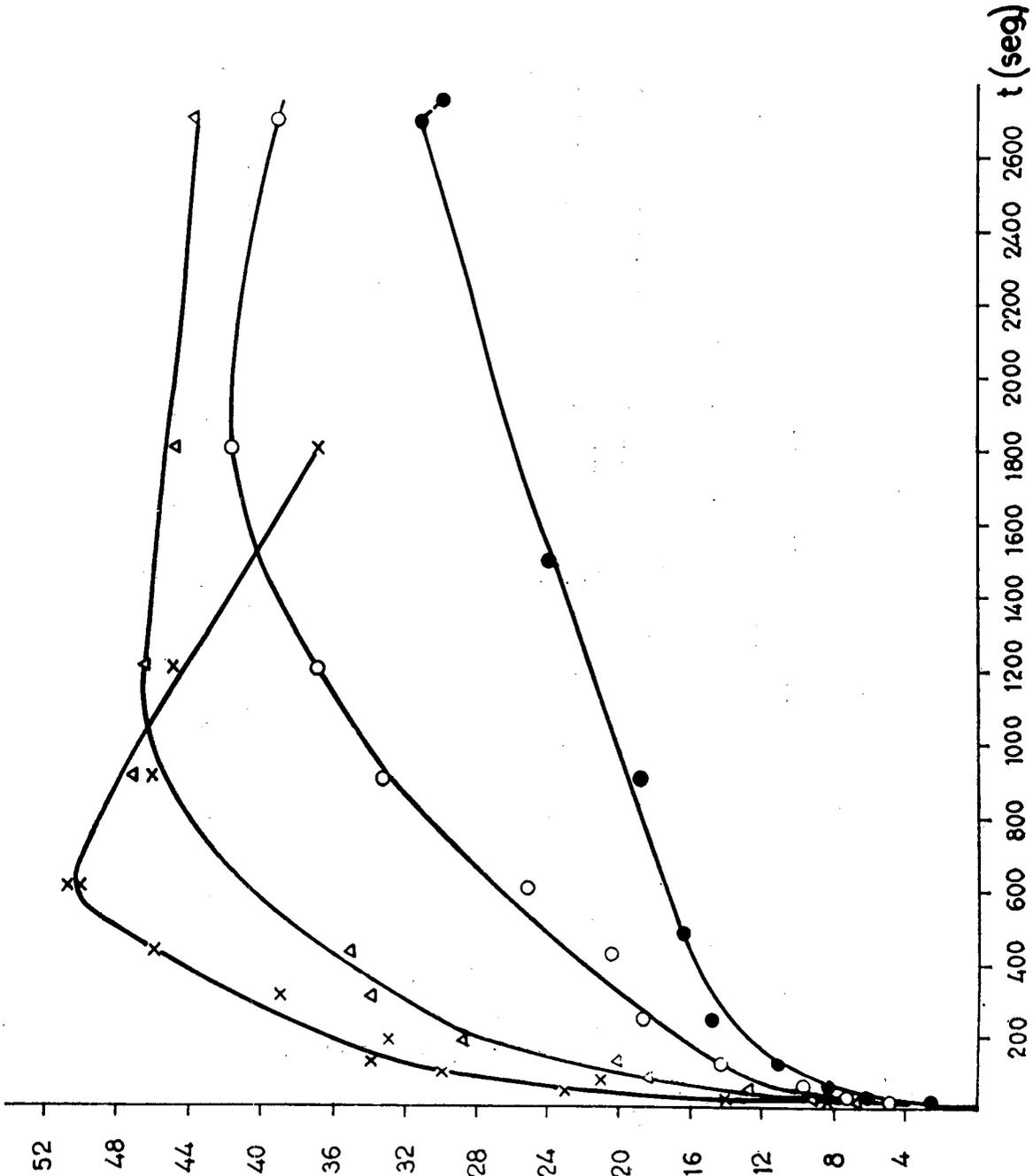


Fig. 3. Rubí Forón SE-GFL
 ○ Δ × ●
 200°C 190°C 180°C 170°C

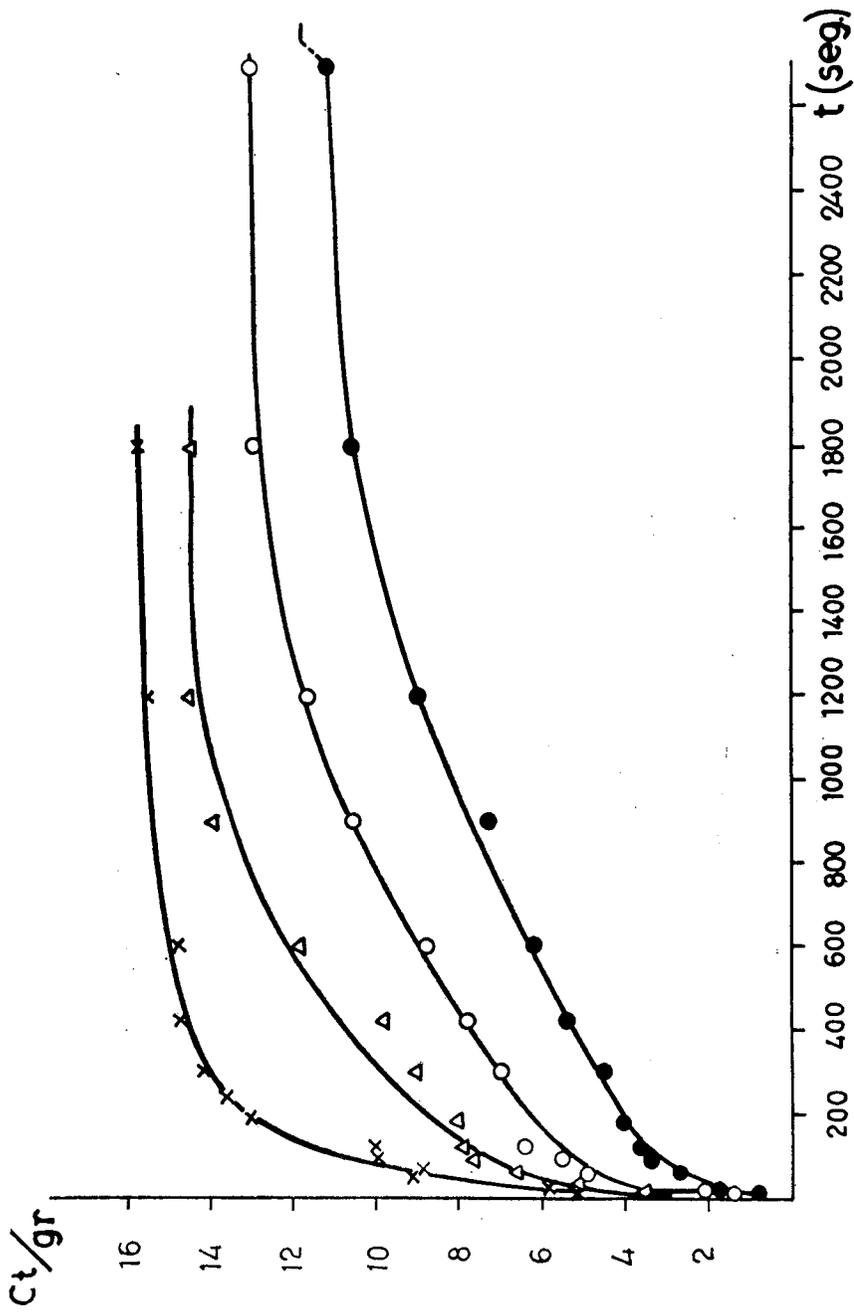


Fig. 4. Azul Forón S-BGL.
 X 200°C
 Δ 190°C
 ○ 180°C
 ● 170°C

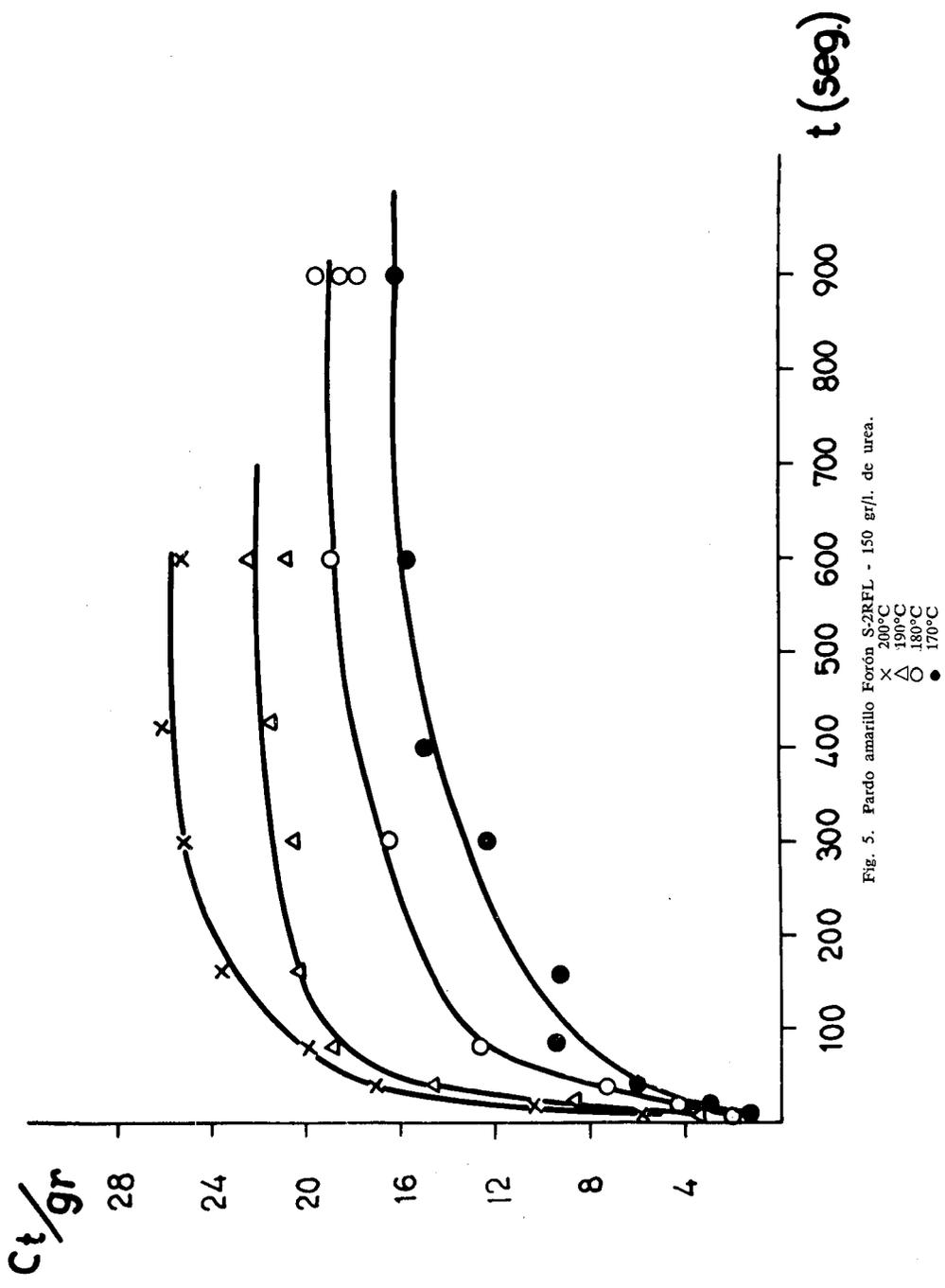


Fig. 5. Fardo amarillo Forón S-2RFL - 150 gr/l. de urea.

x 200°C
 △ 190°C
 ○ 180°C
 ● 170°C

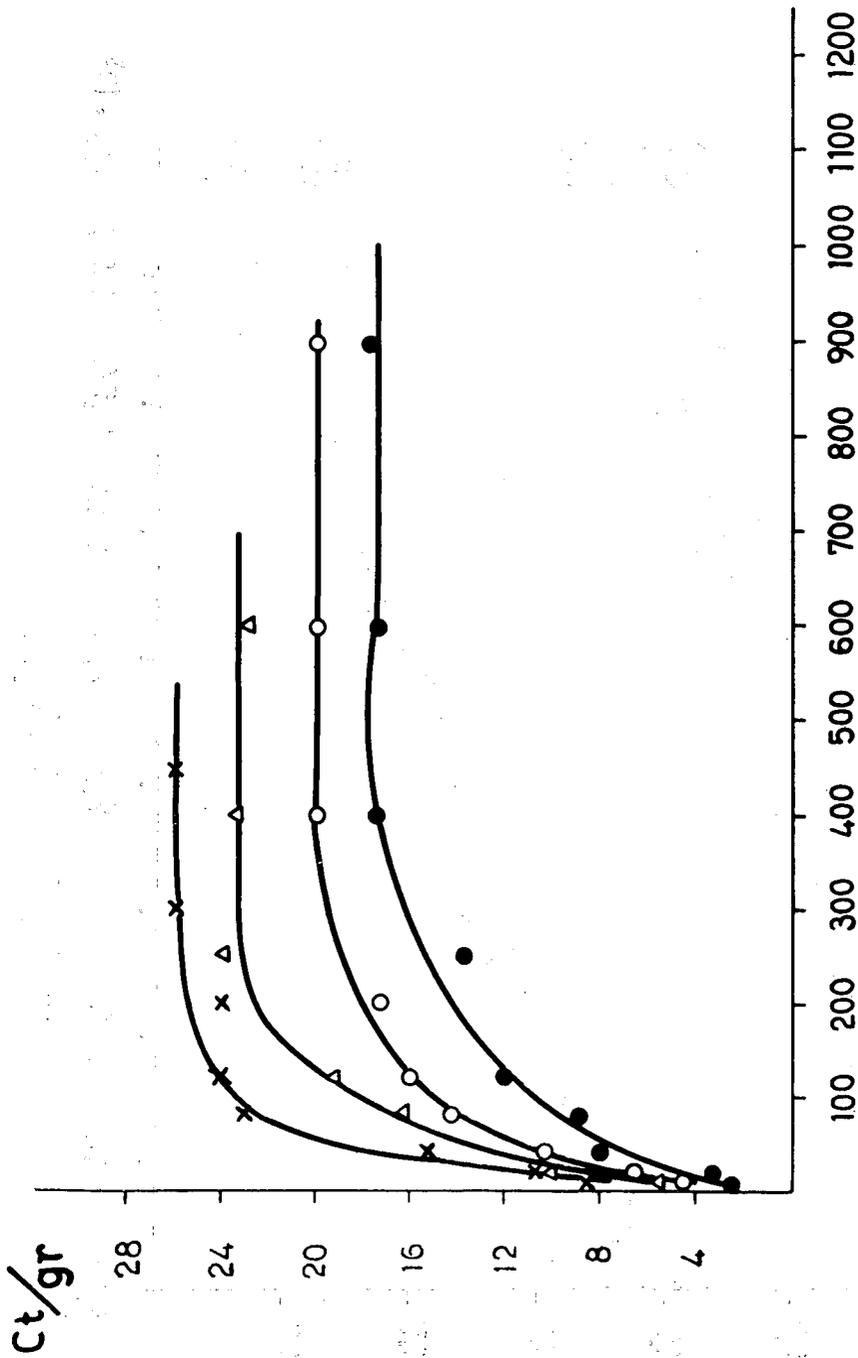


Fig. 6. Pardo amarillo Forón S-2RFL - 300 gr/l. de urea
 X 200°C
 Δ 190°C
 ○ 180°C
 ● 170°C

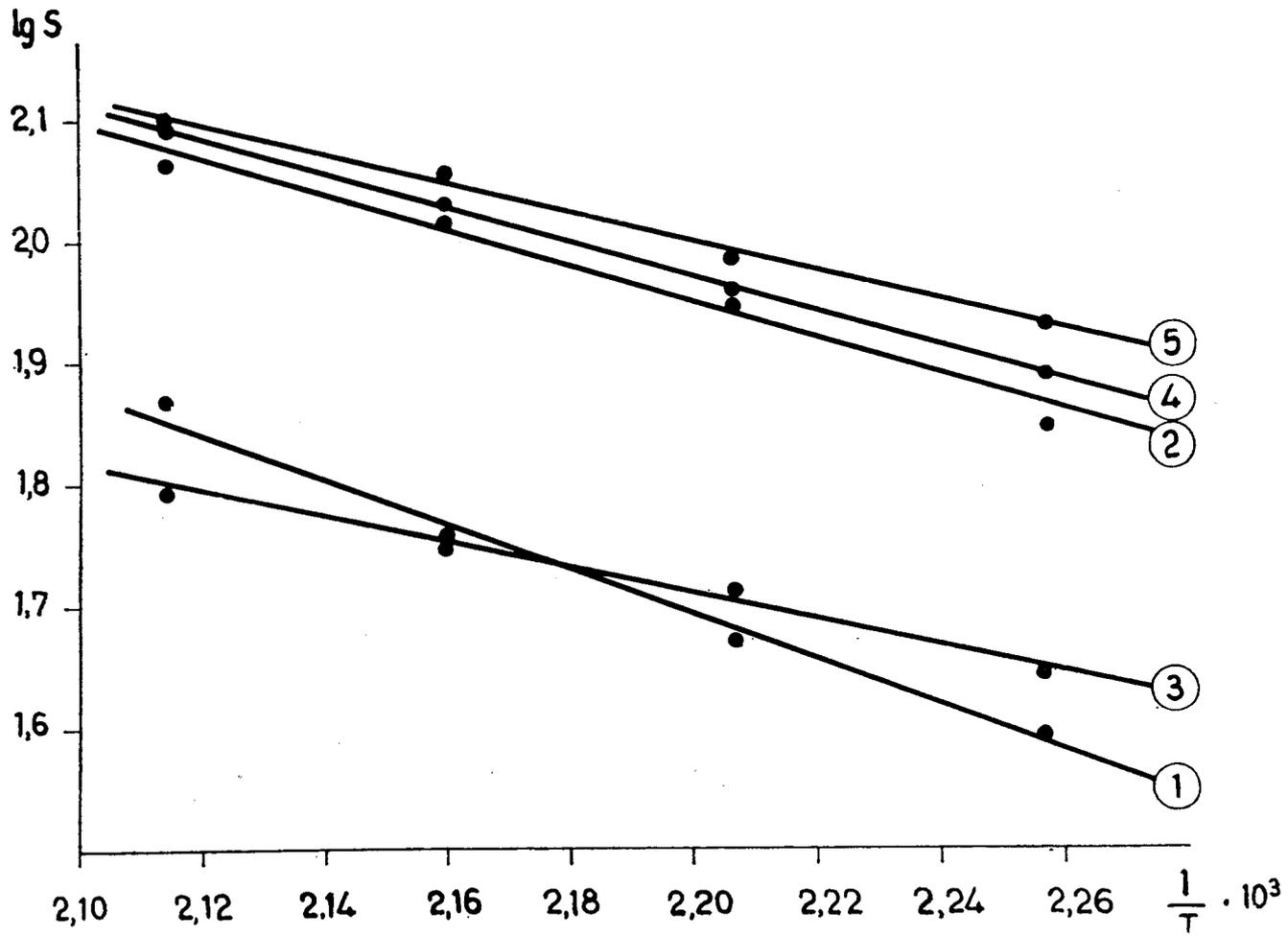


Fig. 7. Influencia de la temperatura sobre las concentraciones a tiempo infinito.

- 1) Azul marino Forón S-2GL.
- 2) Pardo amarillo Forón S-2RFL.
- 3) Azul Forón BGL.
- 4) Pardo amarillo Forón S-2RFL, 150 gr/l de urea
- 5) Pardo amarillo Forón S-2RFL, 300 gr/l de urea.

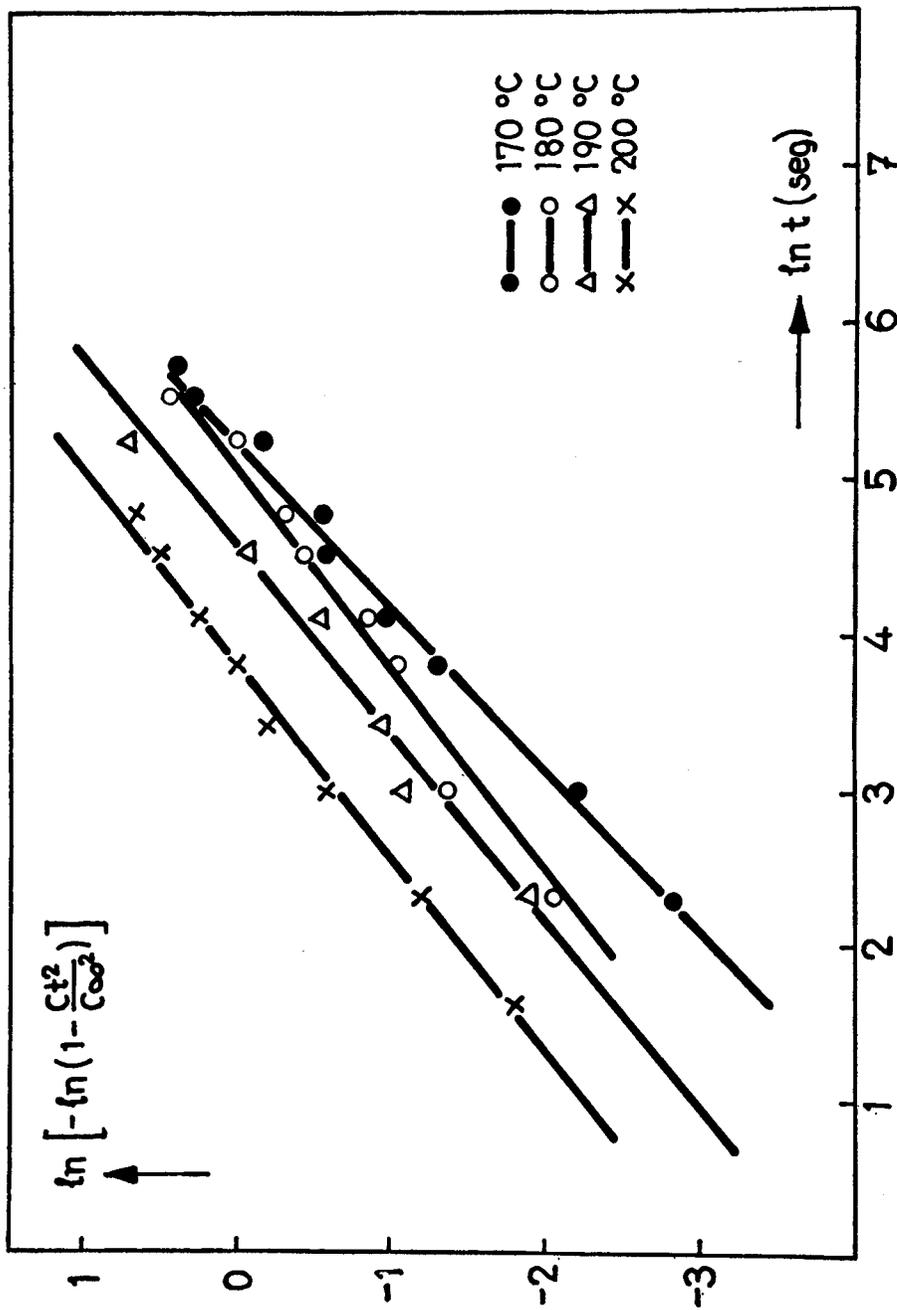


Fig. 8. Azul marino Forón S-2GL.

× 200°C
 △ 190°C
 ○ 180°C
 ● 170°C