Migración de los colorantes catiónicos en fibras de Ultrapan

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

RESUMEN

Se analiza la influencia de la temperatura, tiempo, pH y electrolito en la migración de los colorantes catiónicos en la fibra Ultrapan mediante un plan factorial 2^4; así mismo se efectúa un estudio de la cinética de desorción-absorción del sistema, analizando la influencia de la temperatura y de un producto acelerante de tintura (Seikanol P. A.), calculando los valores de las constantes de velocidad, coeficientes de difusión, energía de activación, entalpía, energía libre y entropía en el estado activado. La temperatura y el tiempo son las variables que más influyen en la migración, manifestándose la acción del sulfato sódico sólo en un colorante y no mostrando influencia el pH. Las constantes de velocidad y el coeficiente de difusión aumentan con la temperatura, manifestándose la acción del Seikanol P.A. sólo a partir de 100°C; la energía de activación varía en el intervalo de temperaturas estudiado (90-120°), lo cual es indicio de modificaciones en la estructura de la fibra en esa zona de temperaturas.

SUMMARY

The influence of temperature, time, pH and electrolyte on the migration of cationic dyes in Ultrapan fibre is studied in this paper through a factorial plan 2^4; it also deals with the kinetics of desorption-absorption of the system by studying the influence of temperature and that of a carrier of the dye (Seikanol, P.A.) and calculating the values for the activating energy, enthalpy, free energy and enthropy in the activated state. Temperature and time are the variables which influence the most the migration, while the action of the sodium sulphate is only evident in one dye and the pH does not show any influence. The rate constants and the diffusion coefficients increase with temperature, although the action of Seikanol P.A. is only apparent above 100°C; the activating energy changes along the range of temperatures considered (90-120°C), which involves some modifications within the structure of the fibre in that particular area of temperatures.

RESUME

On analise l'influence de la temperature, de la duration, du pH et l'éléctrolyte dans la migration des colorants cationiques sur la fibre Ultrapan avec un plan factoriel 2^4; On étude la cinétique desorption-absorption du systeme en analysant

l'influence de la temperature et de l'accelérateur (Seikanol, P.A.), en mesurant la constant de vitesse, le coefficient de diffusion, l'énergie d'activation, l'entalpie, l'énergie libre et l'entropie dans l'état activé. La temperature et le temps sont les variables les plus influants sur la migration, tandis que l'action du sulfate de sodium seulement est manifestée sur un des colorants et le pH ne montre pas de l'influence. La constant de vitesse et le coefficient de diffusion augmentent avec la temperature, tandis que l'action du Seikanol P.A. se manifeste seulement à partir des 100°C; l'énergie d'activation varie dans l'intervalle de temperatures étudié (90-120°C), ce que montre des modifications dans la structure de la fibre dans cette zone de temperatures.

1. INTRODUCCION

Así como en otros sistemas tintóreos la migración juega un papel importante en la consecución de tinturas igualadas, en la tintura de fibras acrílicas no se puede contar con esta propiedad, dado que la migración es muy pequeña, dentro de los límites de temperatura en que se suelen efectuar las tinturas. Vogel y colaboradores (1) relacionaron las propiedades migratorias con la afinidad de los colorantes catiónicos por las fibras acrílicas, mostrando que con colorantes de baja afinidad la migración tiene lugar y juega su papel en la igualación. Por otra parte, el empleo de procedimientos de tintura con control de temperatura o mediante el uso de retardadores, ha permitido el efectuar un adecuado control de la velocidad de tintura, lográndose con ello tinturas perfectamente igualadas. Sin embargo, si la fibra no es completamente uniforme, tal como puede ser el caso de filamento continuo, es frecuentemente imposible el producir tinturas igualadas actuando sólo sobre la disminución de la velocidad de tintura, ya que al presentar la fibra zonas con afinidad diferente, el colorante es absorbido más rápidamente al principio en unas zonas más que en otras y en tales casos, es esencial la migración para llegar a conseguir una tintura uniforme; en tales casos, no se llega a un completo agotamiento del colorante y la tintura alcanza su estado de equilibrio, en el cual, la distribución del colorante en la fibra es bastante uniforme, aún para filamentos que presenten irregularidades de estirado o hilado (2).

Hasta el presente, el estudio de la migración de los colorantes catiónicos en fibras acrílicas no ha sido tratado de una forma sistemática y las referencias en en la bibliografía técnica son prácticamente inexistentes. Ello nos ha inducido a estudiar algunos aspectos del problema que podemos dividir en dos partes:

a) Evaluación de la influencia de varias variables del proceso tintóreo en la migración.

b) Estudio cinético de la migración en función de la temperatura y de un acelerador de tintura.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materia y colorantes

Para realizar estos ensayos se empleó filamento continuo de Ultrapán, lavado con 0,5 g/litro de Sandozina NIA a 60°C durante 20 minutos.

La fibra de Ultrapán fue posteriormente teñida en bobinas en autoclave de circulación, empleando:

Colorante	1 % s.p.f.
Acetato sódico	1,5 % s.p.f.
Acido acético	pH = 4,5
Relación de baño	1/70

La tintura se inició a 83°C elevándose en 2,5 h a la temperatura de 104°C, manteniéndose 3 h a dicha temperatura y enfriándose a 60°C durante 3/4 h; con ello se perseguía obtener una tintura completamente penetrada.

Los colorantes empleados fueron:

a) Evaluación de la influencia de las variables:

Rojo Astrazon GTL	CI Basic Red 18 (CI 11085)
Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE	CI Basic Brown 13
Amarillo Basacryl 5RL	CI Basic Yellow 25
Azul Sandocryl B-3G	CI Basic Blue 3 (CI 51.004)

b) Estudio cinético:

Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE	CI Basic Brown 13

Mediante secciones transversales de la fibra teñida se comprobó que las tinturas eran completamente uniformes.

2.2. **Planificación de los ensayos**

Se planificaron dos tipos de ensayos de migración a fin de cubrir los diferentes objetivos del trabajo.

2.2.1. **Influencia de las variables del proceso tintóreo**

Los ensayos de migración se han llevado a cabo según una planificación factorial de experiencias del tipo 2^4, en donde se ha estudiado la influencia de las siguientes variables a los niveles que se indican:

	Niveles	
Variables	*Inferior*	*Superior*
Temperatura	105°C	120°C
Tiempo	30 minutos	60 minutos
pH	4	5
Electrolito (sulfato sódico)	5 % s.p.f.	15 % s.p.f.

Para cada colorante se efectuaron 16 experiencias, programadas según se indica en la Tabla I.

TABLA I

Notación del plan factorial	*Temperatura °C*	*Tiempo minutos*	*pH*	*Sulfato sódico % s.p.f.*
1	105	30	4	5
a	120	30	4	5
b	105	30	5	5
ab	120	30	5	5
c	105	30	4	15
ac	120	30	4	15
bc	105	30	5	15
abc	120	30	5	15
d	105	60	4	5
ad	120	60	4	5
bd	105	60	5	5
abd	120	60	5	5
cd	105	60	4	15
acd	120	60	4	15
bcd	105	60	5	15
abcd	120	60	5	15

2.2.2. **Estudio cinético**

Para estudiar la influencia de la temperatura se programaron los ensayos siguientes de migración:

Temperatura: 90 - 92 - 95 - 97 - 100 - 104 - 108 - 115 - 120°C.

Acelerador de tintura: Se empleó el Seikanol PA (SEIKEN Chemical Industries, Ltd.) a concentraciones comprendidas entre 1,40 y 15 g/l, observándose que sólo a esta última concentración se manifestaba alguna influencia. Se eligió la concentración de 15 g/l para efectuar las migraciones a las temperaturas de 90 - 92 - 95 - 100 - 104 - 108 - 120°C.

2.3. **Desarrollo de los ensayos**

Se empleó un aparato Tincontrol (Renigal, S. A.) adecuadamente termostatizado y equipado con tubos especiales Press-300, según se especificó en un trabajo anterior (3).

Los ensayos para el estudio del plan factorial se efectuaron de acuerdo con las especificaciones del plan (Tabla I) y con relación de baño 70/l. En el estudio cinético fueron elegidas las siguientes condiciones:

Fibra teñida y blanca	1 g de cada una
Relación de baño	70/l
Sulfato sódico	10 % s.p.f.
Acetato sódico	0,1 % s.p.f.
Acido acético	pH 4,5

Las migraciones se efectuaron en tiempos comprendidos entre 5 y 90 minutos, a cada temperatura.

2.4. **Determinación del colorante**

La valoración del colorante sobre la fibra previamente teñida y la fibra blanca, después de efectuar los ensayos de migración, se llevó a efecto por disolución de 0,1 g de fibra en 5,0 ml de NN'dimetil-formamida pura empleando en la cubeta de comparación una disolución de 0,1 g de fibra blanca en la misma cantidad de disolvente. Cuando en el baño de migración quedaba colorante, se determinó colorimétricamente en solución de acetona agua 1:1. Las determinaciones fueron efectuadas con un espectrofotómetro Zeiss modelo PMQ II. Los resultados han sido expresados en % de colorante inicial existente en cada fibra teñida y en el baño, después de las migraciones.

3. **RESULTADOS**

3.1. **Influencia de las variables del proceso tintóreo**

Los resultados encontrados en el estudio de la influencia de las variables especificados en la Tabla I, vienen expresados en la Tabla II.

TABLA II

Notación	*C.I. Basic Brown*	*C.I. Basic Yellow 25*	*C.I. Basic Blue 3*	*C.I. Basic Red 18*
1	12,25	27,0	28,75	6,75
a	15,75	36,0	53,50 *	11,75
b	13,50	15,5	32,25	10,75
ab	17,00	35,0	44,50	17,00
c	13,25	21,0	28,25	6,00
ac	21,75	41,0	39,25	9,75
bc	12,25	22,0	34,75	11,25
abc	18,00	37,5	35,75	15,25
d	14,00	31,0	32,25	6,25
ad	24,00	44,0	53,75 *	13,50
bd	15,25	31,0	46,75	8,00
abd	22,25	46,0	47,50	16,75
cd	14,25	33,0	39,75	8,50
acd	30,00	53,5*	54,00 *	11,75
bcd	15,75	35,7	37,75	8,75
abcd	28,75	51,0*	54,50 *	20,25

* Valores superiores al 50 % debido posiblemente a errores experimentales o a pequeñas diferencias entre las fibras blanca y teñida.

3.2. **Estudio Cinético**

Los resultados se indican en la Fig. 1 y Tabla III para las cinéticas sin Seikanol y en la Tabla III para las cinéticas con 15 g/l de Seikanol. Las concentraciones de colorante en baño residual se han omitido por ser inapreciables.

TABLA III

C.I. Basic Brown 13			*a diferentes temperaturas sin Seikanol*			
min.	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
	90°C		*92°C*		*95°C*	
5	0,—	100,0	0,15	99,8	1,54	98,4
10	0,62	99,4	0,62	99,4	1,54	98,4
20	1,54	98,4	2,47	97,5	2,93	97,1
30	2,70	97,3	3,39	96,6	4,01	96,0
45	3,52	96,5	3,86	96,1	4,87	95,1
60	4,01	96,0	4,32	95,7	5,86	94,1
90	4,78	95,2	6,48	93,5	7,87	92,1
120	6,17	93,8	7,10	92,9	8,64	91,3
	97°C		*100°C*		*104°C*	
5	1,7	98,3	1,85	98,1	2,16	97,8
10	2,16	97,8	3,01	96,9	3,38	96,6
20	3,72	96,3	3,70	96,2	4,01	96,0
30	4,37	95,6	4,94	95,0	5,25	94,7
45	5,78	94,2	6,02	93,9	6,64	93,3
60	6,17	93,8	6,64	93,3	8,11	91,9
90	8,02	92,0	9,41	90,6	9,82	90,1
120	9,88	90,1	11,10	88,8	12,10	87,5
	108°C		*115°C*		*120°C*	
5	2,31	97,7	2,62	97,3	3,24	96,7
10	3,69	96,3	4,24	95,7	4,47	95,4
20	5,40	94,6	5,94	94,0	6,48	93,5
30	6,40	93,5	7,10	92,9	8,02	91,9
45	7,75	92,2	8,02	91,9	10,70	89,3
60	9,26	90,7	11,40	88,5	13,00	86,9
90	11,77	88,1	14,50	85,5	18,00	81,9
120	14,40	85,5	17,30	82,7	22,20	77,4

A = % de colorante en fibra blanca.
B = % de colorante en fibra teñida.

TABLA IV

C.I. Basic Brown 13 a diferentes temperaturas con 15 gr/l de Seikanol P.A.

	90°C		*92,5°C*		*95°C*		*100°C*	
5	0,—	100,0	0,00	100	0,0	100	2,9	97,1
10	0,—	100,0	0,30	99,7	1,75	98,2	3,8	96,2
15	0,5	99,5	0,95	99,0	2,50	97,5	3,8	96,2
30	1,0	99,0	1,60	98,4	3,70	96,3	4,5	95,5
60	2,25	97,7	2,73	97,3	6,50	93,5	6,9	93,1
90	3,50	96,5	4,51	95,5	8,00	92,0	10,7	89,3
	104°C		*108°C*		*120°C*			
5	1,75	98,2	1,29	98,7	3,2	96,8		
10	2,90	97,1	2,50	97,5	4,5	95,5		
15	3,90	96,1	3,54	96,5	6,0	94,0		
30	7,7	92,3	7,40	92,6	9,0	91,0		
60	9,6	90,4	10,40	89,5	14,0	86,0		
90	13,5	86,5	13,90	86,1	18,3	81,7		

A = % de colorante en fibra blanca.
B = % de colorante en fibra teñida.

4. DISCUSION

De acuerdo con los resultados obtenidos, se efectúa la discusión de este estudio subdividiéndola en dos partes fundamentales.

4.1. Influencia de las variables del proceso tintóreo

El análisis del plan factorial se efectuó por el método de Yates (4), determinándose la significación de la influencia de cada variable en la migración. En la Tabla V y en la VI se resumen los valores del estudio estadístico.

TABLA V

Cuadrados medios y grados de libertad de cada variable correspondientes a cada colorante

Notación	*g.d.l.*	*CI Basic Brown 13*	*CI Basic Yellow 25*	*CI Basic Blue 3*	*CI Basic Red 18*
		CUADRADOS MEDIOS			
A	1	280,5626	1.024,0000	653,47	154,62
B	1	0,3906	11,3906	1,12	0,03
C	1	25,0000	50,7656	14,53	1,71
D	1	102,5126	500,6406	297,20	71,23
AB	1	4,5126	0,7656	103,78	1,41
AC	1	22,5625	15,0156	16,50	8,64
BC	1	2,6406	3,5956	0,097	4,77
AD	1	37,5156	0,0156	1,12	7,89
BD	1	0,2500	17,0156	5,34	1,72
CD	1	2,6406	0,3906	44,72	2,44
ABC ABD ACD BCD ABCD	5	1,3563	9,7531	19,51	2,13

La influencia de cada factor, así como las influencias binarias se analizaron por separado, presentando cada una de ellas un grado de libertad; mientras que las influencias ternarias y cuaternarias se consideraron juntas por ser muy pequeñas, presentando entonces 5 grados de libertad.

A partir de los cuadrados medios, se calcularon los valores de la F de Snédecor; a partir de los valores de F se puede hallar la significación de la influencia de las variables en la migración, en las tablas estadísticas. Los valores de significación encontrados se indican en la Tabla VI.

TABLA VI

Significación estadística de las variables

	CI Basic Red 18		*CI Basic Brown 13*		*CI Basic Yellow 25*		*CI Basic Blue 3*	
	Máx.	*Mín.*	*Máx.*	*Mín.*	*Máx.*	*Mín.*	*Máx.*	*Mín.*
% Colorante migrado	20	6	30	12	50	15	50	28

Significación estadística

Efectos	*F*		*F*		*F*		*F*	
Temperatura (T)	72,59	1 %	206,85	1 %	104,99	1 %	33	1 %
pH (pH)	0,01	—	0,29	—	1,16	—	0,06	—
Electrolito (E)	0,80	—	18,43	1 %	5,20	—	0,74	—
Tiempo (t)	33,44	1 %	75,58	1 %	51,33	1 %	15,23	5 %
T.E.	4,05	—	16,63	1 %	1,53	—	0,84	—
T.t	3,70	—	27,66	1 %	0,06	—	0,06	—
pH.t	0,80	—	0,18	—	1,74	—	0,27	—
E.t	1,14	—	1,95	—	0,04	—	2,29	—
T.pH	0,66	—	3,32	—	0,07	—	5,31	—

+ Valor de F: P-99 % ..... 16,30; P-95 % ..... 6,61.

Del examen de los resultados de la significación estadística de la Tabla VI puede deducirse lo siguiente:

— En la totalidad de los colorantes ensayados el efecto de la temperatura se manifiesta como el más importante en promover la migración, ya que los valores de F encontrados son para cada colorante los más elevados.

— El tiempo de migración también es significativo, si bien no tanto como la temperatura. El valor hallado para el CI Basic Blue 3, dada su proximidad al necesario para obtener la probabilidad del 99 % (16,30), puede considerarse incluido en la tendencia general.

— Entre los valores de pH ensayados, no se observa influencia de esta variable en la migración, en ninguno de los colorantes.

— El CI Basic Brown 13 es el único colorante sensible a la acción del sulfato sódico durante la migración, si bien la influencia de esta variable es menor que las otras dos indicadas anteriormente. En este colorante son importantes las interacciones de la temperatura con el tiempo y la concentración del electrólito.

4.2. **Estudio cinético**

Con los resultados obtenidos en las Tablas III y IV a través de la cinética de la desorción del colorante de la fibra teñida, se ha procedido a efectuar el estudio de la migración de colorantes catiónicos en la fibra de Ultrapán. La cinética de la absorción del colorante por la fibra blanca no se ha tenido en cuenta porque el baño permanece prácticamente incoloro, siendo en todo momento el colorante desorbido de la fibra teñida igual al colorante absorbido por la fibra blanca. Por consiguiente, en lo sucesivo nos referiremos a la desorción, de este modo tendremos una idea aceptable de la migración, ya que el valor de la velocidad inversa y su

variación con la temperatura están íntimamente ligados con la capacidad migratoria de los colorantes; por otra parte, el cálculo de los coeficientes de difusión no vendrá afectado por la cantidad de colorante al estado de equilibrio, puesto que es igual para todos los casos.

Los valores de las constantes de velocidad han sido calculados a partir de la ecuación reducida.

$$C_t = K\ t^{1/2}$$

y los coeficientes de difusión de la ecuación de Crank (5) para medio semiinfinito

$$\frac{C_t}{A\ C_\infty} = 2\left(\frac{D\ t}{r}\right)^{1/2}$$

siendo en ambas: C_t, la cantidad de colorante desorbida en un tiempo t; C_∞ la concentración de colorante de la fibra previamente teñida; A superficie específica y D coeficiente de difusión.

El cálculo de las energías de activación se ha realizado a partir de la ecuación de Arrhenius en forma logarítmica.

$$\log\ K = \log \cdot K_0 - E/2\ x\ 2,\ 3\ x\ RT$$

y las gráficas de la Fig. 2

Finalmente, la energía libre de activación, la entalpía de activación y la entropía de activación se calcularon haciendo uso de la teoría de las velocidades absolutas aplicada a la difusión, cuyas ecuaciones fundamentales son las siguientes (6).

$$D^* = \lambda^2 \frac{k\ t}{h} e \uparrow (-\Delta G_0^*/RT)$$

$$\Delta H_0^* = E\text{-}RT$$

$$\Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\ \Delta S_0^*$$

en donde E = energía de activación; λ = distancia entre dos posiciones consecutivas del colorante en la coordenada de reacción $\simeq 10$ Å; k = constante de Boltzman; h = constante de Planck; ΔG_0^* = incremento de energía libre de Gibs entre el estado de transición y el normal; ΔH^* entalpía de activación; ΔS_0^* = = entropía de activación.

Los resultados encontrados se han resumido en la Tabla VII, para una superficie específica encontrada para el filamento de Ultrapán, A = 2.280 cm^2/g

TABLA VII

°C	K	$D \cdot 10^{11}$	E Kcal/mol	ΔH^*_o Kcal/mol	ΔG^*_o Kcal/mol	ΔS^*_o °Kcal/mol
			Sin Seikanol PA			
90	0,635	0,61	52,2	51,8	16,7	97
92	0,780	0,91	38,3	37,6	16,5	58
95	0,93	1,30			16,4	— 6,5
97	1,00	1,50			16,4	— 6,5
100	1,02	1,57			16,5	— 6,8
104	1,14	1,96			16,5	— 6,7
108	1,32	2,30	14,7	14	16,6	— 6,8
115	1,60	3,86			16,6	— 6,7
120	1,79	4,83			16,6	— 6,5
			Con 15 g/l de Seikanol PA			
90	0,573	0,498	55,9	55,2	16,9	108
92,5	0,705	0,750			16,7	106
95	0,975	1,4			16,4	106
104	1,58	2,5	30	29,3	16,4	35
108	1,77	4,73			16,1	— 1,5
120	2,12	6,80	16,3	15,5	16,3	— 2,0

Al analizar la evolución de los valores de la constante de desorción K, parámetro que mide la facultad de migración del colorante, puede apreciarse en ambos casos, el aumento de K al aumentar la temperatura; asimismo se observa, que a temperaturas inferiores a 95°C ambos sistemas presentan casi el mismo valor, siendo superior para el sistema en presencia de Seikanol PA a partir de temperaturas de 100°C, lo cual equivale a indicar que la acción de este producto sólo es eficaz a temperaturas superiores a los 100°C. Un comportamiento similar se observa con los coeficientes de difusión.

En la Tabla VII puede observarse que las energías de activación, tanto para las migraciones con Seikanol PA como sin él, disminuyen cuando se aumenta la temperatura, fenómeno observado por Rosenbaum en tintura directa de una fibra experimental de P.A.N. con verde Malaquita (7). Esto parece indicar que a temperaturas superiores a los 100°C, la permeabilidad de la fibra es bastante mayor que a temperaturas inferiores a 100°C. Si tenemos en cuenta que este tipo de fibras de poliacrilonitrilo suelen presentar un intervalo de transición vítrea aproximadamente desde 70 a 100°C (8), es lógico pensar que a temperaturas superiores al intervalo de transición, en vista de la disminución de la energía de activación o en su caso de la entalpía de activación, la fibra sufra algún otro tipo de transformación relacionada con la pérdida de las fuerzas de cohesión de las macromoléculas, aumentando con ello la movilidad de los segmentos de las cadenas dentro de la matriz mesomórfica del polímero. La presencia de Seikanol PA no modifica sensiblemente los valores de las energías de activación encontrados en la

desorción sin dicho producto; en cambio, aumenta la difusión del colorante hacia el baño a temperaturas superiores a los 100°C, en relación a la que poseía al operar sin él. Este aumento de la difusión no se ha observado a temperaturas inferiores a los 100°C, posiblemente porque en estas temperaturas la poca movilidad de los segmentos de la cadena del polímero impida el efecto propio del transportador.

Las energías libres de activación durante todo el intervalo de temperaturas estudiadas, permanecen prácticamente constantes para los sistemas de migración con y sin Seikanol PA. Si se tiene en cuenta que la energía libre de activación puede ser una medida de la constante de equilibrio entre el estado normal y el de transición, su valor nos dará una idea de la concentración de sistemas activados y por consiguiente de la rapidez del proceso, ya que la velocidad de cruce por la barrera es proporcional a la concentración de sistemas activados. Sin embargo, esta medida no presenta suficiente sensibilidad en los pequeños rangos de temperaturas estudiados. Este hecho ya ha sido puesto de manifiesto por Cegarra y Puente (9) en otros estudios, en los que se indicaba que las energías libres de activación no dejaban margen suficiente para detectar diferencias de la migración, debido a que dependen del logaritmo de los coeficientes de difusión (6).

Las entropías de activación encontradas en ambos casos, disminuyen cuanto aumenta la temperatura. Esto significa que, a bajas temperaturas, al presentar la entropía valores positivos, el desorden del sistema en el estado activado deberá ser superior al del estado normal, lo que está de acuerdo con la idea de que a temperaturas inferiores a 100°C, la estructura de la fibra permanece más cerrada, siendo necesario que el colorante y los segmentos de las cadenas adyacentes del polímero formen un complejo activado más desordenado; puede observarse que la presencia de Seikanol PA no tiende a mejorar la apertura de la fibra. Sin emmargo, al aumentar la temperatura, debido al mayor desorden de la fibra, la variación de los grados de libertad del colorante entre el estado normal y el activado ΔS^* es prácticamente nula, llegando incluso a alcanzar valores negativos, si bien no muy significativos. Por lo tanto, podría decirse que a bajas temperaturas la entropía de activación contribuye en mayor grado a la escasa migración del colorante que a temperaturas altas, en las que influye la apertura de la fibra, incrementando considerablemente la desorción del colorante. Dicho de otra manera; la entropía de activación compensa las variaciones de la entalpía de activación de modo que la energía libre de activación permanece prácticamente constante.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se infieren de este trabajo pueden resumirse de la forma siguiente:

— La migración de los colorantes catiónicos sobre fibra de Ultrapán viene fundamentalmente influenciada por la temperatura y el tiempo del sistema tintóreo; aumentando al hacerlo la temperatura y el tiempo; algún colorante es sensible a la acción del sulfato sódico, mientras que las variaciones del pH de la solución tintórea no ejercen influencia sobre la migración.

— Las energías de activación tienden a disminuir dentro del intervalo estudiado (90-120°C) conforme se aumenta la temperatura, indicio de que la fibra sufre una serie de transformaciones en su estructura mesomórfica, que producen una mayor movilidad de los segmentos de la cadena del polímero.

— El empleo de productos acelerantes de la tintura, tales como el Seikanol P.A. aumenta la migración, en relación al sistema sin el empleo de dichos productos sólo a temperaturas superiores a los 100°C, debido al aumento del coeficiente de difusión.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los alumnos de 5° Curso de la E.T.S.I.I. de las promociones 60 y 61 (Especialidad Textil-químico) por el desarrollo del trabajo experimental. Así mismo agradecen a las firmas Bayer Hispania, BASF, S. A. y Sandoz, S. A. la colaboración prestada en el desarrollo de este trabajo.

7. BIBLIOGRAFIA

(1) T. Vogel, J. M. A. de Bruyne, and C. L. Zimmerman American Dyestuff Reporter, August 25 (1958), pág. 581.
(2) J. Cegarra. Boletín I. I. T. y C. I. 42 abril-junio (1970) pág. 1-27.
(3) J. Cegarra, P. Puente y F. Tolosa, Migration of Disperse Dyes in Triacetate, Textilveredlung 7 (1972) 7, S 433-439.
(4) Barella A. Introducción a la Planificación de Experiencias en la Industria Textil.
(5) J. Crank. The Mathematics of Diffusion. Oxford 1957.
(6) W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press New York (1960).
(7) S. D. Rattee and M. M. Breuer. The Physical Chemistry of dye absortion. Academic Press London, 1974.
(8) J. Valldeperas, Tesis Doctoral E.T.S.I.I. Tarrasa 1973.
(9) J. Cegarra y P. Puente. No publicado.

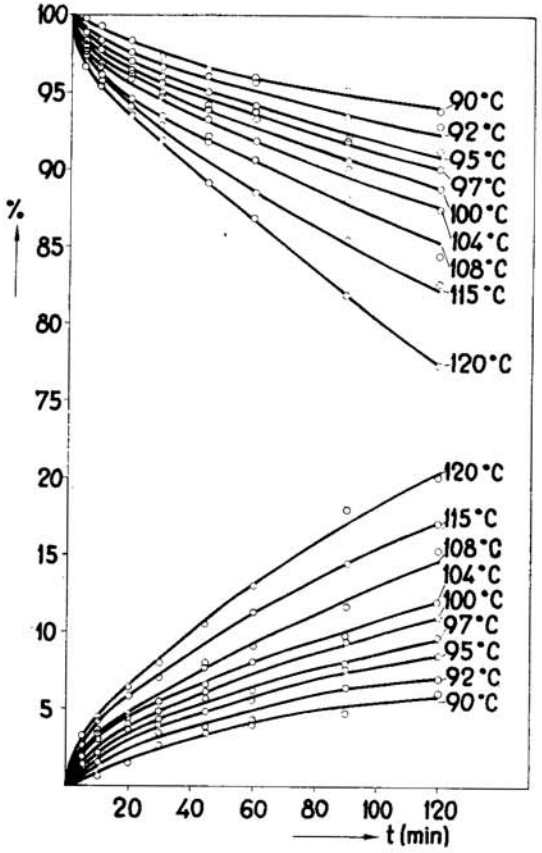

Fig. 1 Migración del C. I. Basic Brown 13 de la fibra de Ultrapan a diferentes temperaturas.

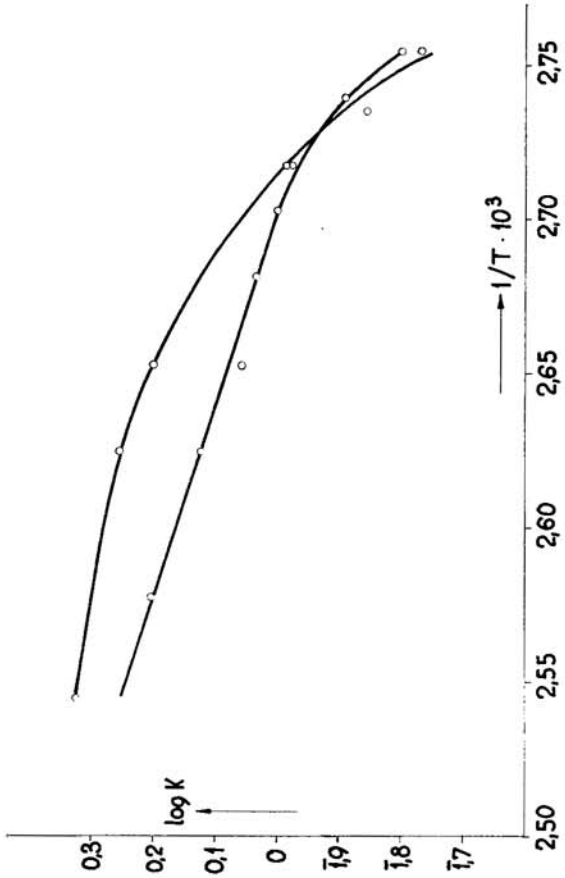

Fig. 2 Representación de la ecuación de Arrhenius a varias temperaturas para el C. I. Basic Brown 13 sobre Ultrapan.