

Dr. Gerd Schreiner, Dipl.-Chem. Wolfgang Kemter, Wolfen

Dialoge über Färbetheorie

Vorbemerkungen

Gleich vorab: Wir halten es mit „großen Worten“ wie der Maler *Carl Spitzweg*, der darüber einmal sinngemäß sagte: „Ich mag sie nicht. Mir bricht da immer die Bleistiftspitze ab“ Gemeint ist der Artikel „Revolution der Färbetheorie?“ (1), in dem *Flath* seine Einwände gegen unsere Auffassungen zur Polyamid-Färbetheorie (2) vorbringt.

Flath meint, die Diskussion müsse weitergehen, weil die Entgegnungen „so hervorragender Experten, wie...“ von uns nicht angenommen wurden. Wir stimmen darin überein, daß sich eine gesunde und praktisch nützliche Theorie am besten im Kreuzfeuer öffentlicher Kritik herausbilden kann (3). Dabei spielt es keine Rolle, aus welcher Richtung und Motivation die Einwände kommen. Basis der Auseinandersetzung sollten jedoch kontrollierbare Fakten sein und bleiben, nicht der Verweis auf „Autoritäten“. Gerade die jüngste Zeitgeschichte bietet ausgezeichneten Anschauungsunterricht wohin es führen kann, wenn dogmatisch erstarrte Lehren mehr Gewicht erhalten als nachprüfbare Sachverhalte. Seit Jahrzehnten ist es üblich (und wird von einigen Redaktionen direkt gefordert), daß Fachtexte in unpersönlicher Sprache abgefaßt werden. Was eigentlich heißen müßte „ich verstehe nicht“, lautet dann „Es ist unverständlich“. *Flath* meint, daß das Neue „überzeugender und anschaulicher“ sein sollte. Aber für wen? Was z.B. für uns ein klares Bild ergibt, kann einem Betrachter mit anderen „Sehgewohnheiten“ (oder einem, der so gar nicht sehen will) unverständlich bleiben - und umgekehrt. Läßt sich Subjektivität überhaupt vermeiden, solange Erkenntnisprozesse an individuelle Menschen gebunden sind? Das sollte dann auch eine angemessene sprachliche Form finden. Vermeidet man „ich“ und „wir“ in einem wissenschaftlichen Text, dann entsteht der Eindruck von Objektivität, als wären die Aussagen schon jenseits möglicher Irrtümer angelangt. *Roald Hoffmann*, Chemie-Nobelpreisträger des Jahres 1981, hat hierzu ein engagiertes Plädoyer für die Wiederbelebung des persönlichen Stiles in der Fachliteratur gehalten (4).

Flath hat aus unseren seit 1983 erschienenen Beiträgen eine Reihe von Thesen herausfiltriert und diese zum Gegenstand seiner Kritik gemacht. Leider spiegeln diese Thesen weder die Prioritätenfolge wider, noch sind sie mehrheitlich in seiner Fassung für uns akzeptabel. Wir haben längere Zeit über die Form einer Erwiderung nachgedacht. Wieder ein „Statement“? Das müßte selbst für interessierte und beteiligte Leser noch mehr Verwirrung stiften, zumindest aber die Aufmerksamkeit über Gebühr strapazieren. Wir haben uns deshalb entschlossen, einmal die Form des in der wissenschaftlichen Literatur heute nahezu vergessenen Dialoges zu probieren: Zwei fiktive Personen A und B tauschen darin ihre kontroversen Standpunkte im direkten Gespräch miteinander aus. Auf diese Weise zerfallen die in einem geschlossenen Artikel massiv und ermüdend wirkenden „Monologe“ der jeweiligen Autoren in kleinere und leichter nachvollziehbare Gedankengänge. Wir hoffen, daß Kernfragen, Hintergründe, Mißverständnisse - kurz: die eigentliche Dialektik eines Erkenntnisprozesses mitsamt der Irrtumsmöglichkeiten - so besser durchschaubar werden. Es würde uns freuen, wenn sich dadurch weitere Fachkollegen von der Diskussion angesprochen fühlen und daran teilnehmen. Schließlich kann es der Suche nach einer weiterentwickelten Färbetheorie nur dienlich sein, wenn die Meinungsbildung aus möglichst verschiedenen Quellen gespeist wird.

Die vom Diskussionspartner A vertretenen Ansichten entstammen nur z.T. aus (1), sie beziehen auch Argumente ein, die uns seit 1983 von verschiedener Seite entgegnet wurden. Wir hoffen, daß die stimulierende und produktive Rolle der Kritik aus dem folgenden Streitgespräch sichtbar wird und wünschen uns zugleich, daß B nicht in die Rolle des ewigen Rechthabers“ gerät.

Färbetheorie heute – Werk vieler Generationen?

A: Wenn ich davon ausgehe, daß das Gebäude der heutigen Anschauungen auf der Arbeit vieler Generationen von Wissenschaftlern beruht, dann erscheint mir Ihre Kritik ein wenig gewagt - um das einmal moderat auszudrücken.

B: Das mag zweifellos so erscheinen, wenn man die heutige Lehre als etwas in Jahrzehnten kontinuierlich Gewachsenes und Ausgereiftes ansieht. Das trifft aber so nicht zu. Diese Theorie

scheint uns vielmehr das Ergebnis eines „Groben Sprunges“ zu sein, zu dem man in den dreißiger Jahren Anlauf genommen hat. Verfolgt man die Entwicklungslinie der heute gelehrten Färbetheorie zurück, läßt sich da ein auffälliger Knickpunkt erkennen. Vorher hatten Experimentalforscher verschiedener Disziplinen die Entwicklung bestimmt, dann versuchte man in England eine durchgreifende Neuordnung der Färbewissenschaft auf der Grundlage physikochemischer Prinzipien.

A: Die physikochemische Durchdringung der Färbeprozesse können Sie doch nicht negativ bewerten!

B: Keinesfalls, wenn die Zeit dazu gekommen ist. Theorie kann sich aber nur so entwickeln, wie es der real erreichte Stand experimenteller Forschung zuläßt. Man muß eben erst Klarheit über die molekularen Prozesse im Färbesystem gewinnen und kann dann zur mathematischen Formalisierung mit Hilfe thermodynamischer und kinetischer Prinzipien übergehen. Macht man den zweiten Schritt vor dem ersten - setzt also hypothetische Annahmen an die Stelle experimentell bestätigter Erkenntnisse kann dies in eine „Sackgasse“ führen, wenn nur eine der Basishypothesen falsch ist. Dem vorliegenden Faktenmaterial wird dann eine künstliche Ordnung von oben übergestülpt, die alle Defekte des tragenden Fundamentes verdeckt. Dann rätseln nachfolgende Generationen, warum die Theorie nicht recht funktioniert, obwohl sie immer komplizierter wird. So kam es auch: Seit den fünfziger Jahren trat deduktive Spekulation immer mehr an die Stelle erkundender Experimentalforschung, Theorie und Praxis liefen auseinander.

A: Das mag Ihre subjektive Meinung sein, immerhin ist sich die Mehrheit der Fachwissenschaftler heute darin einig, daß die Grundlagen der Färbetheorie gefestigt sind. Sicher gibt es zu manchen Fragen noch differente Auffassungen, aber von einer Fehlentwicklung kann man wohl kaum sprechen.

B: Leider sind einige kritische und warnende Stimmen aus den „Gründerjahren“ der heutigen Theorie von deren Eigendynamik überdeckt worden. *Neale*, einer der maßgebenden Initiatoren des Neubeginns, hat in späteren Jahren die Gefahren dieser Entwicklung sehr deutlich erkannt. In einem 1949 an den Herausgeber des *JDCS* gerichteten offenen Brief mit dem Titel „Physical Chemistry and Dyeing Theory“ appellierte er eindringlich für eine Beendigung der theoretischen Spekulationen und zur Rückbesinnung auf die experimentelle Basis der Färberei (5). Zu spät. Die gerufenen Geister waren nicht mehr zu bannen. Ein Jahr später erschien *Vickerstaffs* berühmtes Buch „The Physical Chemistry of Dyeing“, mit dem weltweit der Umbruch zur heutigen Färbetheorie einsetzte. Es war der Wandel vom induktiven zum deduktiven Forschen, von der Suche nach Wirkprinzipien zur Anwendung allgemeingültig angenommener Gesetzmäßigkeiten auf den konkreten Färbeprozess. Wurden vorher Hypothesen durch Experimente getestet, so dienten nunmehr die Experimente vorwiegend zur Gewinnung von Daten (Färbeenthalpien, -entropien, Diffusionskoeffizienten usw.) im Rahmen eines weitgehend feststehenden Theoriekonzeptes, das selbst nicht mehr in Frage gestellt wurde.

In den siebziger Jahren kam dann eine neue Generation von Darstellungen zur Färbetheorie heraus, die ihr Vorbild bei weitem übertraf. Man glaubt hier Lehrbücher eines besonders hoch entwickelten Zweiges der physikalischen Chemie vor sich zu haben. Ein Färber kann damit vermutlich wenig anfangen.

A: Es ist nichts Ungewöhnliches, daß die Beschäftigung mit der Theorie eines Wissensgebietes bestimmte Voraussetzungen verlangt. Die Flugbahnen kosmischer Körper lassen sich auch nicht mit einfacher Algebra berechnen. Sie äußern massive Zweifel, die ich natürlich nicht teilen kann. In den von Ihnen erwähnten Werken neueren Datums sind immerhin die Arbeitsergebnisse zahlreicher Autoren zusammengefaßt. Haben die Ihrer Meinung nach alle geirrt?

B: Das ist ein häufiges Argument. Natürlich kann man das so nicht behaupten. Es hängt ja stets von der grundlegenden theoretischen Sichtweise ab, wie Versuche geplant, durchgeführt, ausgewertet und interpretiert werden. Wer z.B. davon überzeugt ist, daß sich die Sonne um die Erde dreht, wird auch aus noch so sorgfältigen Messungen der (scheinbaren) Sonnenbahn kaum zur Erkenntnis kommen, daß es in Wirklichkeit andersherum geht. Sind seine Beobachtungen deshalb falsch? Läßt sich aber aus seinen berechneten Daten zur „Umlaufgeschwindigkeit“ der Sonne um die Erde ein Beweis für die Richtigkeit des zugrundeliegenden Modells ableiten?

Es scheint vielmehr so zu sein, daß man die grundlegenden Prämissen der Färbetheorie seit den vierziger Jahren nicht mehr kritisch überprüft, sondern immer wieder als vermeintlich gesichert übernommen hat. Eine wissenschaftliche Arbeit wird normalerweise mit dem Literaturstudium begonnen. In der Regel bevorzugt man dabei die neueren Quellen mit der momentan größten Akzeptanz. Das wirkt aber zugleich meinungsbildend - auch im Sinne von Vorurteilen. Jedenfalls solange niemand ernsthaft Kritik anmeldet.

A: Und woher stammt Ihre Motivation zur Kritik?

B: Zunächst einmal aus Frustration [6]. Wichtig ist dafür, wozu man sich überhaupt mit Färbetheorie beschäftigt. Für einen forschenden Praktiker muß die Theorie als geistiges Arbeitsmittel dienen. Sie wird aber erst dann produktiv, wenn sie klare Vorstellungen über die molekularen Vorgänge im Färbesystem erzeugen kann. Wenn man auf empirischem Wege rascher bei der Lösung konkreter Aufgaben vorankommt, als durch Nutzung des Werkzeuges „Theorie“, stimmt da etwas nicht. Jeder Handwerker, der immer wieder auf Probleme bei seinem Bearbeitungsobjekt stößt, überprüft doch nach mehreren Fehlversuchen sein benutztes Werkzeug und denkt über Verbesserungen nach. Kurioserweise geben manche Theoretiker dem Objekt selbst die Schuld für mangelhafte Leistungen (etwa den komplizierten, noch unklaren Abhängigkeiten) und halten ansonsten eisern an überkommenen Denkmustern fest.

A: Nun, im Falle der Polyamid (PA)-Färbetheorie scheint mir der von Ihnen beschworene „Notstand“ nicht gegeben. Es liegen hier entwickelte und gesicherte Anschauungen vor.

Ionenaustausch oder Lösungsmechanismus?

B: Gut, gehen wir den Dingen einmal nach. Vielleicht ist es sinnvoll, wenn wir zunächst die Fakten registrieren. Außer Zweifel steht, daß PA 6 und 6,6 sowohl anionische, als auch kationische Farbstoffe aufnehmen. Die Sorption beider Farbstoffklassen ist in der Regel stark durch den pH-Wert beeinflussbar und zwar im gegenläufigen Sinne.

A: Richtig. Hier fällt doch schon eine Analogie zum Färbeverhalten der Wollfasern auf, wo die Farbstoffionen salzartig an die ionischen Gegengruppen der Proteinmoleküle fixiert werden. Darauf lassen sich die Prinzipien des Ionenaustausches (Elektroneutralitätsprinzip, *Donnan*-Membrangleichgewicht, osmotischer Druck usw.) anwenden. Es gibt darüber viele Arbeiten, z.T. schon aus den zwanziger und dreißiger Jahren.

B: Die färberische Erfahrung lehrt ebenfalls, daß sich PA-Fasern recht gut mit Dispersionsfarbstoffen anfärben lassen. Hier weiß man, daß sich diese Farbstoffe (zumindest teilweise) in der Polymerphase lösen.

A: Das ist in Anbetracht des stärker hydrophoben Charakters von PA im Vergleich zur Wolle nicht verwunderlich. Die PA-Fasern nehmen eine Mittelstellung zwischen den hydrophileren Wollfasern und den hydrophoben Celluloseacetat-, Polyester- und Polypropylenfasern ein, bei denen der Lösungsmechanismus dominiert.

B: Dieses „sowohl, als auch“ läßt zwar eine Menge nachträglicher Erklärungen zu, liefert für mich aber kein klar faßbares Bild. Wie müßte denn ein Substrat beschaffen sein, das anionische Säurefarbstoffe in relativ großen Mengen nach dem Mechanismus des Ionenaustausches aufnehmen kann?

A: Es verfügt über ein mehr oder weniger durchgängiges Porensystem, das mit Quellwasser gefüllt ist. Die innere Oberfläche der Porensysteme adsorbiert den Hauptteil der Farbstoffanionen, während das Porenwasser die Farbstoffdiffusion innerhalb der Faser ermöglicht.

B: An dieser Stelle sollten wir ein wenig nachdenken. Aus eigenen Versuchen wissen wir, daß PA 6-Fasern z.B. über 2% reines Orange U aufnehmen können. Das ist ja einer der ersten und einfachsten Säurefarbstoffe überhaupt (Molmasse des Anions = 327). Bei pH-Werten unter 2 erreicht man Sorptionen über 5%. Der Flächenbedarf eines Orange II-Moleküls läßt sich aus *Stuart*-Modellen mit etwa $1,75 \cdot 10^{-18}$ m² bestimmen. Nach den Prämissen der von der Färbetheorie übereinstimmend angenommene *Langmuir*-Adsorption (= ein Farbstoffanion pro NH₃⁺-Gruppe) müßte je Prozent fixiertem Orange II mindestens eine Fläche von 30 m² PA belegt werden. Im Falle der Sorption in essigsaurer Flotte muß das interne Porensystem also zumindest eine Oberfläche von 60 m²/g PA aufweisen. Die oberen Grenzwerte im starksauren Milieu würden sogar Oberflächen erfordern, wie sie bei frisch koagulierten Polyacryl-Fasern im Gelzustand bestimmt wurden (7). Bei der Trocknung kollabiert dieses System hier auf Werte unter 1 m²/g. Woher sollte bei den aus der Polymerschmelze

ersponnenen PA-Filamenten eine derartige innere Oberfläche kommen?

A: Es ist bekannt, daß PA-Fasern schon aus dem Normalklima etwa 4% Feuchte aufnehmen und die Wasseraufnahme unter realen Färbbedingungen auf 20% ansteigen kann. Außerdem gibt es viele aufschlußreiche Untersuchungen, in denen Makro- und Mikrodefekte der Faserstruktur nachgewiesen wurden.

B: Das will ich auch nicht bestreiten. Wenn das Färben der PA-Fasern nach dem Prinzip des Ionenaustausches ablaufen soll, muß doch eine Sorte von Ionen (Farbstoffanionen) eine andere, weniger fest gebundene (z.B. Acetationen) verdrängen können. Dies sollte, um die relativ hohen Fixierquoten von Säurefarbstoffen zu erklären, vor allem innerhalb der Faser, im internen Porensystem stattfinden. Das setzt voraus, daß die am Austausch beteiligten Ionenarten ungestört in das Porensystem ein- und auswandern können.

A: Ja. Triebkraft der Auswanderung der durch die Farbstoffanionen von ihrem Adsorptionsplatz verdrängten Acetationen ist der Anstieg des osmotischen Druckes im Porensystem durch die momentane Überkonzentration der Ionen im Vergleich zur äußeren Flotte.

B: All dies ist natürlich nur möglich, wenn es im Faserinneren überhaupt eine zusammenhängende Wasserphase gibt, die für Ionenreaktionen und -wanderung unabdingbar ist.

A: Richtig. Diese Funktion übt das im Faserinneren vorhandene Quellwasser aus.

B: Ich glaube, genau an dieser Stelle haben wir den zentralen Punkt des gesamten Problems zu lokalisieren. Sie sprachen eben vom osmotischen Druck, um die durch die eindiffundierenden Farbstoffanionen verursachte Auswanderung der Acetationen zu deuten. Wir sollten uns darüber klar sein, welche Elementarvorgänge tatsächlich den osmotischen Druck verursachen. In elementaren Lehrbüchern der physikalischen Chemie findet man oft noch die klassische Definition von *van't Hoff* in der Art: „Der osmotische Druck einer Lösung ist der Druck, den die gelösten Partikel bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen im Gaszustand ausüben würden“ (8). Diese historische Analogie zur Theorie idealer Gase (obwohl längst korrigiert) verleitet auch heute noch zu schematischem Denken auf der Basis falscher Vorstellungen. Aus molekularer Sicht geht es dabei um das Hydratationsbestreben der Partikel. Sie lagern verfügbares Wasser in Form von Hydrathüllen an und vergrößern dabei ihr Volumen. Eben dieser Volumenzuwachs ist die Ursache des osmotischen Druckes, der mit den üblichen Methoden auch nur ausgewiesen wird.

Wenn kein frei verfügbares Wasser vorhanden ist, kann sich auch kein osmotischer Druck aufbauen und irgendwelche Ausgleichsvorgänge bewirken. Die Schlüsselfrage für den zutreffenden Färbemechanismus muß also lauten: Gibt es im Inneren der PA-Fasern frei verfügbares Wasser oder nicht? Je nachdem wie die Antwort ausfällt, wird das strittige Problem: Porensystem - ja oder nein - gleich mit entschieden. Wir müssen den Sachverhalt experimentell eben so hinterfragen, daß eine möglichst definitive Antwort und kein diffuses „sowohl, als auch“ dabei herauskommt.

A: Und Sie glauben, daß ihr „Phenolphthalein-Experiment“ darauf die Antwort in der gewünschten Klarheit gegeben hat?

B: Ja. Wir gingen davon aus, daß es bereits Substrate mit solchen Eigenschaften gibt, wie sie die Färbetheorie bei den PA-Fasern annimmt: Schwachbasische Ionenaustauscher z.B. vom Typ des in Wolfen hergestellten Wofatit AD 41. Dieser Austauscher besitzt eine hydrophobe Matrix, die von einem Porensystem durchzogen ist. An den Wänden der Porenkanäle sind kationische Dimethylaminogruppen verankert. Im austausch-aktiven (gequollenen) Zustand sind diese Gruppen hydratisiert und das Porensystem ist mit Quellwasser gefüllt. So denken sich doch die Färbetheoretiker auch die PA-Faser. Nur sind diese Austauscher nicht faser-, sondern kugelförmig beschaffen. Jetzt benötigen wir noch Indikatoren, die ganz spezifisch auf freies Wasser ansprechen. Phenolphthalein (Ph) hat diese Eigenschaft. Die rote Anionenform kann nur in Gegenwart von frei verfügbarem Wasser auftreten. Wenn wir methyliertes PA in ammoniakalischem Bad gemeinsam mit Wofatit AD 41 färbten, erhielten wir stets farbloses PA, aber intensiv rote Wofatit AD 41 -Körner. Dabei hatte das methylierte PA nahezu 1 % reines Ph aufgenommen, jedoch ausschließlich in der undissoziierten Ph I-Form.

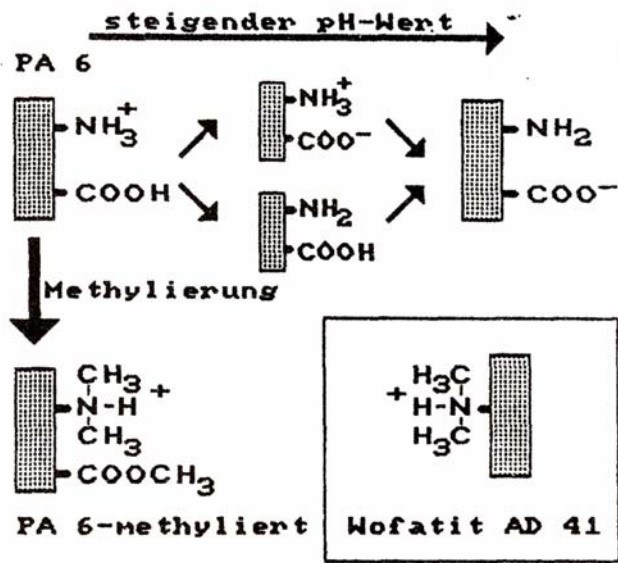


Bild 1 Modifizierung der austauschaktiven Gruppen am PA 6 durch Methylierung

Einwände, Kontrollversuche, Konsequenzen

A: Ich halte es für einen Fehler, daß Sie im ammoniakalischen Medium gearbeitet haben. PA verfügt unter solchen Bedingungen nicht mehr über kationische Ammoniumgruppen.

B: Abgesehen davon, daß endständige NH₂-Gruppen als primäre Alkylamine normalerweise basischer als "nullärer" Ammoniak sind, wurde das PA-Material vorher methyliert. Ganz offensichtlich sind Zweck und Konsequenzen der Methylierung von einigen Kritikern übersehen worden. Deshalb erscheint es mir sinnvoll, den Sachverhalt noch einmal anhand des Schemabildes 1 deutlich zu machen: Während Wofatit AD 41 nur über Dimethylaminogruppen verfügt, liegen bei unmodifiziertem PA sowohl NH₂-, als auch COOH-Endgruppen vor. Damit kann PA in Abhängigkeit vom pH-Wert des Umgebungsmediums verschiedene Ionisierungszustände einnehmen, wie das im oberen Bildteil dargestellt ist. Die Interpretation von Versuchsergebnissen bekäme so einen relativ breiten Spielraum. Durch erschöpfende Methylierung des PA erzielen wir eine Angleichung der austauschaktiven Gruppen beider Substrate: Die NH₂- werden überwiegend in Wofatit AD 41-analoge Dimethylaminogruppen umgewandelt und die im alkalischen Medium sonst dissoziierenden COOH-Gruppen durch Veresterung blockiert. Wenn sich dann beide Substrate bei gemeinsamer Behandlung in ammoniakalischer Ph II-Lösung qualitativ unterschiedlich verhalten, läßt dies klare Folgerungen zu. Durch die Methylierung wird die substrateigene Struktur nicht verändert - es wird kein Wasserporensystem geschaffen, noch ein vorhandenes zerstört.

A: McGregor (9) zeigte, daß sich das beobachtete Phänomen auch theoretisch im Rahmen der bekannten Vorstellungen erklären läßt.

B: Ja, er leitete einen formalen Ansatz ab, der die Aufnahme undissoziierter Carbonsäuren wie Ph I oder Essigsäure durch das Verhältnis

$$P = K_A / K_{DH}$$

deuten könnte, worin K_A die Dissoziationskonstante der PA-eigenen COOH-Gruppen im Faserrinneren und K_{DH} die der jeweils aufgenommenen Säure sind.

A: Und? Das ist doch eine plausible Erklärung ...

B:... die allerdings hier wegfällt, weil die mit der äußeren Wasserphase im Kontakt stehenden COOH-Gruppen des PA durch die vorherige Methylierung ausgeschaltet wurden.

A: Trotzdem erscheint es mir ziemlich gewagt, von einem solchen Versuch derart weitreichende Folgerungen abzuleiten.

B: Selbstverständlich war das kein Einzelversuch. Sie vergessen die bereits in [2 Teil 1] beschriebenen Untersuchungen des Reduktionsverlaufes von PA-Färbungen. Solche Experimente sind einfach, vielfältig variierbar und klar in ihrer Aussage. Falls im PA ein Wasserporensystem vorhanden ist, muß eine alkalische

Reduktionsflotte (Na-Dithionit+NaOH) ins Substratinnere eindringen und den dort vorhandenen Farbstoff angreifen können. Es sollten sich ähnliche Reduktionsverläufe wie bei vorgefärbten Anionenaustauschern oder quellungsporösen Cellulosesubstraten (Cellophan-Folienwickel oder Fasermaterial) beobachten lassen. Fehlt dagegen ein solches Porensystem, kann der Farbstoff nur an der PA-Oberfläche reduziert werden, was zu einem qualitativ anderen Reduktionsverlauf führen muß (Bild 2). Leider hat sich die Kritik zu diesem Teil unserer Resultate mit keinem Wort geäußert, obwohl sie leicht und mit wenig Aufwand nachprüfbar sind. Wenn man so auf zwei voneinander unabhängigen Wegen zum gleichen Ergebnis kommt, sollte man doch in anderen Bahnen weiterdenken, um den PA-Färbeprozess besser verstehen zu können.

A: Nun ist Ph ja kein für die PA-Färberei typischer Farbstoff. Ich kann Ihnen einige Sulfo-phthalein-Indikatoren nennen, wo PA sowohl die undissoziierte Sulfo-phthalein-, als auch die Chinonform aufnimmt [1 in Tafel 1]. Ein einfacher Versuch widerlegt Ihre Behauptung, daß nur die undissoziierte Form der Farbstoffe Affinität zum PA hat: eine auf pH 3 gestellte Lösung von Bromphenolblau sieht gelb aus. Fügt man PA-Material hinzu und erwärmt, beginnt sich das PA aus der gelben Flotte blau zu färben. Damit ist jedoch eindeutig erwiesen, daß die anionische Chinonform bevorzugt adsorbiert wird [10].

B: Ich fürchte, unsere Diskussion steuert jetzt auf ein „totes Gleis“. Wir bestreiten nicht die Adsorption von Farbstoffanionen an den NH₃-Gruppen der PA-Oberfläche. Das wird durch die pH-Abhängigkeit der Farbstoffsorption dokumentiert und ferner durch die Tatsache, daß eine Abspaltung von Aminogruppen einen Rückgang der Sorptionskapazität verursacht. In unserer Fragestellung spielt Ph die Rolle des Indikators für freies Wasser innerhalb des Substrates und nicht die des Repräsentanten praxisüblicher Säurefarbstoffe. Auch bei Ihren Sulfo-phthaleinen wird der Farbumschlag nicht durch die Dissoziation der Sulfo-gruppe verursacht, sondern durch Molekülmulagerung. Als Eignungstest eines Indikators für die Anzeige von freiem Wasser gehen wir so vor: Eine kleine Menge des Indikators wird zunächst mit etwa 0,5 ml Ammoniak in die Chinonform überführt und danach mit 10 ml Aceton vermischt. Aceton entzieht das aus dem Ammoniak stammende freie Wasser durch Eigenhydratation. Bleibt die Farbe der Chinonform erhalten, ist der Indikator ungeeignet. Schlägt sie um, läßt er sich zum Nachweis auf freies Wasser nutzen. Das zeigt sich schon darin, daß bei Wasserzugabe die Farbe der Chinonform zurückkehrt. Bromphenolblau ist nicht verwendbar, weil die chinoide Form auch in wasserfreien organischen Lösungsmitteln existenzfähig ist. Die Blaufärbung von PA beweist also nichts, außer daß sich die Chinonform ebenso gut oder gar besser als die gelbe Sultonform imPA löst. Dagegen ist das von Ihnen in die Diskussion gebrachte Thymolblau ein ausgezeichneter Indikator für freies Wasser.

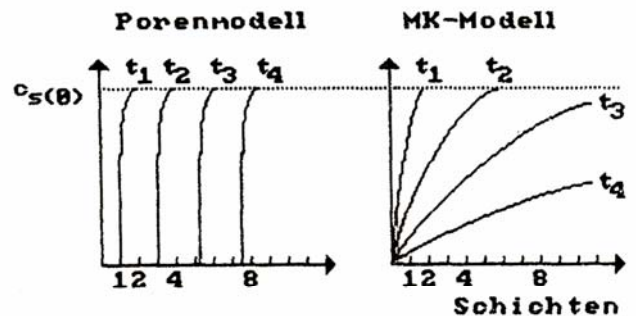


Bild 2 Reduktionsverlauf an vorgefärbten Folienwickeln

a) Porenmodell:

- Reduktionsmittel dringt ins Wickelinnere ein
- Entfärbungszone durchwandert den Wickel
- sprunghafte Änderungen der Farbstoffkonzentration am entrollten Folienstreifen

b) MK-Modell:

- Farbstoffreduktion nur an der Wickeloberfläche
- keine Konzentrations-sprünge, allmähliche Aufhellung

A: Und aus welchem Grund?

B: Sie stellen fest, daß Thymolblau PA bei normalen pH-Werten stets gelb anfärbt. Das ist bei methyliertem PA im ammoniakalischen Medium nicht anders. Andererseits sagt der Name schon, daß es sich hier um einen Blaufarbstoff handeln muß. Tatsächlich verhält sich Thymolblau ganz analog Ph, d.h. die blaue Anionenfarbe ist an die Existenz von freiem Wasser gebunden. Während man damit im alkalischen Medium Ionen-austauscher oder kationisiertes Cellophan tiefblau färben kann, gelingt das bei PA - normal oder methyliert, Folie oder Faser-material - in keinem Falle. Somit widerlegen Ihre Resultate unsere Auffassung nicht, sondern bereichern eher die Faktenbasis.

A: Daß PA auch undissoziierte Farbsäuren aufnehmen kann, ist ja keine neue Erkenntnis, sondern wird bereits seit Jahrzehnten diskutiert (*Elöd, Peters, Zollinger* u.a.).

B: Darauf erheben wir auch keine Priorität. Nur ist das eben kein „sowohl, als auch“, sondern die selektive Auswahl der polymerlöslichen Form, was den ins Innere des PA-Substrates eindringenden Farbstoffanteil betrifft.

Die Funktion des Wassers in der Polymerphase

A: Sie behaupten, daß nur die undissoziierten Farbsäuremoleküle in die PA-Phase eindringen können. Dann müßten sie dort in der trockenen Faser diffundieren. Wir haben diese These mit einem einfachen Versuch nachgeprüft (1 Abschnitt 7.): Gefärbte PA-Folie wurde im "Hydrotest" einmal zwischen zwei trockene, ungefärbte Folien, zum anderen mit Zwischenlagen aus angefeuchteten Filterpapier eingelegt. Der "Hydrotest" wurde dann längere Zeit bei 80 °C im Trockenschrank erhitzt. Während beim Direktkontakt Folie-Folie kein Farbstoffübergang festzustellen war, trat im anderen Fall nahezu Konzentrationsausgleich ein. Das entkräftet doch ihre Vorstellung, wonach der Farbstoff im trockenen PA wanderungsfähig ist.

B: Ich weiß nicht, wo Sie das mit der trockenen" Faser hernehmen, Wir haben so etwas zu keiner Zeit behauptet.

A: Aber ich bitte Sie! In den amorphen Regionen der Faser gibt es fluktuierende Hohlräume, die Sie als "Mikrokavernen" bezeichnen. Allgemein eingeführt ist der Begriff des freien Volumens. Wozu also dieser Terminus? Weiter glauben Sie nachgewiesen zu haben, daß innerhalb der Faser keine zusammenhängende Wasserphase existiert. Damit müssen die Mikrokavernen doch Leerräume bleiben.

B: Ganz und gar nicht. Unter einer Mikrokaverne (MK) verstehen wir ein durch Segmentumlagerungen ortsveränderliches Element des freien Volumens. Mit integralen Begriffen kann die Vorstellung schlecht umgehen. Wir halten es stets für nützlich, sich die Vorgänge auf der jeweils elementaren Ebene des Geschehens bildhaft zu veranschaulichen. Wo nämlich die Bilder fehlen, beginnt das schematische Denken. Natürlich ist es jedem selbst überlassen, ob er lieber mit summarischen Größen operiert, die eine Abstraktionsebene höher liegen. MK sind nur bezüglich der PA-Substanz leer. Sie können alle möglichen Fremdmoleküle enthalten, die großemäßig hineinpassen (Wasser, Säure, Farbstoff u.a.).

A: Dann schließen Sie also nicht aus, daß die MK mit Wasser gefüllt sind?

B: Das ist eine Frage nach dem physikalischen Zustand. Wenn Sie unter „mit Wasser gefüllt“ eine Flüssigphase meinen, so ist die experimentell gefundene Antwort „nein“. Es ist auch angesichts der hohen Grenzflächenspannung gegenüber apolaren CH₂-Gruppen (die immerhin etwa 66% der PA-Molmasse bilden) sehr unwahrscheinlich, daß sich das freie Hohlraumvolumen wie bei Cellulosefasern mit einer kommunizierenden Wasserphase füllen kann. Vielmehr ist anzunehmen, daß das analytisch und funktionell nachweisbare Wasser in verteilter Form (Einzelmoleküle, kleine Aggregate) als Hydratwasser an den polaren Gruppen der PA-Ketten (Endgruppen, Carbonamidbrücken) haftet. Es vermindert so die intermolekulare Kettenkohäsion und trägt ganz entscheidend zur Aktivierung der faserinternen Transportmechanismen bei. Entzieht man dem PA diesen wichtigen Wasseranteil, rasten die Kettenhaftpunkte ein und das Transportsystem erstarrt.

Wir müssen hier zwei qualitativ verschiedene Sachverhalte auseinanderhalten: 1. Wasser als zusammenhängende Phase, als eigenständiges Transportmedium für Ionen usw., wie wir es bei quellungsoporösen Substraten (Anionenaustauscher, Cellulose u.a.) antreffen, nicht aber bei PA und 2. verteiltes oder diffundierendes Wasser als plastifizierende Komponente,

deren Wirkung vor allem in einer Senkung der Einfrier- oder Glastemperatur T_g zum Ausdruck kommt. In dieser Form ist es nicht für Ionenstabilisierung und -transport innerhalb der Polymerphase verfügbar. Wir vermeiden deshalb, bei PA 6 oder 6,6 von quellbaren Fasern oder von Quellwasser zu sprechen, weil das zwangsläufig zu Konfusionen führt.

A: Wie erklären Sie sich aber dann, daß es bei unserem Versuch nur in Gegenwart einer Wasserphase zur Überwanderung von Farbstoff kam?

B: Zunächst einmal sehe ich da keinen prinzipiellen Unterschied zu einer extremen Wasser- oder Schweißechtheitsprüfung, für die der „Hydrotest“ ja auch da ist. Dabei spielen Desorptions-/Adsorptionserscheinungen an der Substratoberfläche eine maßgebende Rolle. Ich weiß nicht, wie man von hier auf Vorgänge im Inneren des Substrates schließen kann. Andererseits lehren zahllose Diffusionsuntersuchungen mit PA-Folienwickeln, daß es bei 80 °C auch ohne Wasserphase zwischen den einzelnen Schichten zur Farbstoffwanderung kommt. In ihrem Fall fehlen zwei Voraussetzungen dafür: a) das verteilte Wasser innerhalb der Folie und b) vor allem auch der ausreichende Flächenkontakt. Eine spannungslos gefärbte Folie knittert erfahrungsgemäß und läßt sich durch ein 5-kg-Messestück nicht genügend plan auf eine andere Folie aufpressen. Farbstoffmoleküle verhalten sich bei dieser Temperatur noch nicht wie „Springflöhe“. Würden Sie dagegen ein Stück Ihrer gefärbten Folie in einen Folienwickel einrollen, diesen seitlich verschmelzen und dann bei 80 °C in blinder Flotte behandeln, käme es ganz sicher zur Farbstoffwanderung. Durch die zunächst einsetzende Schrumpfung des Folienstreifens entsteht ein kraftschlüssiger Verbund zwischen den Schichten, so daß ein Überwandern von Farbstoffmolekülen möglich wird. Mit solchen Versuchen lassen sich die unterschiedlichen Funktionen des Wassers sehr gut demonstrieren.

A: Und wie sollten solche Versuche Ihrer Meinung nach aussehen?

B: Da gibt es viele Möglichkeiten, instruktive Experimente haben wir mit Cellophanfolien als Spendermaterial durchgeführt: Normales Cellophan mit C. I. Direct Blue 257 und vorkationisierte Cellophanfolie, alkalisch mit Thymolblau vorgefärbt. Wenn man Stücke dieser jeweils blauen Spendermaterialien in PA-Folienwickel einbringt und sie dann in blinder Flotte behandelt, zeigen die Farbstoffe beim Übergang ins PA jeweils den charakteristischen Farbumschlag zur dehydratisierten Form an - violett bei C. I. Direct Blue 257 und gelb beim Thymolblau. Führt man die Versuche dagegen in Siliconöl durch, dann stagniert der Farbstoffübergang. Die Folie versprödet zunehmend und der Farbumschlag erfolgt bereits im Spendermaterial.

A: Dies scheint mir eher zu dokumentieren, daß die Polymerphase mit Wasser gefüllt sein muß, damit die Farbstoffe diffundieren können.

B: Nicht „gefüllt“, weil das wieder die irreführende Vorstellung des klassischen Porensystems erzeugt. Die blaue Farbe beider Farbstoffe ist an ein bestimmtes Minimum an frei verfügbarem Wasser gebunden. Das ist zwar in der quellfeuchten Cellophanfolie, nicht aber in der PA-Folie enthalten. Deshalb der Farbumschlag beim Übergang zum PA. Andererseits läßt die rege Diffusion im PA schließen, daß dort genügend verteiltes Wasser zur Aktivierung des Transportsystems vorhanden ist. Dieser wichtige Anteil fehlt, wenn die Versuche im Siliconöl durchgeführt werden. Dort entzieht dann die PA-Folie dem Cellophan noch jene Spuren an freiem Wasser, das für die Erhaltung der blauen Form beider Farbstoffe notwendig ist.

A: Ich kann in Ihren Versuchen trotzdem keinen zwingenden Gegenbeweis erkennen, daß die Farbstoffdiffusion im PA nicht doch unter direkter Beteiligung der Wasserphase abläuft.

B: Vielleicht wird das noch deutlicher durch die Tatsache, daß im Siliconöl nicht einmal Dispersionsfarbstoffe durch die PA-Folie diffundieren. Immerhin lehren Thermosolfärberei und Thermodruck bei Polyester, daß diese Farbstoffe selbst kein Wasser als Transportmedium benötigen. Beide Verfahren funktionieren nicht bei PA - zumindest nicht reproduzierbar - weit es hier entscheidend auf die indirekte Funktion des verteilten Wassers zur Lösung des intermolekularen Haftpunktsystems (H-Brücken!) ankommt.

A: Mir scheint, Sie sehen die Dinge zu extrem. Wie Sie wissen, hat *Zollinger* [11, 12] in den letzten Jahren die allgemeine Anwendbarkeit des Porenmodells für wenig quellende Synthesefasern relativiert. Seiner Auffassung nach, die von vielen

Fachwissenschaftlern inzwischen geteilt wird, sind Poren- und Freivolumenmodell Extreme bei der Beschreibung des Faserzustandes und der darin ablaufenden Diffusionsvorgänge. Im Realfall sind Überlagerungen beider Mechanismen wahrscheinlich.

B: Dieser Meinung würden wir uns gern anschließen. Es darf aber kein Gemeinplatz für nachträgliche Erklärungen aller Art werden. Wir sollten im Blick behalten, wozu Färbetheorie da ist, gelehrt wird und für wen. Nehmen wir einmal an, daß PA-Fasern beim Färben eine „Zwitterstellung“ zwischen Poren- und Lösungsmechanismus einnehmen. Wie findet man heraus, welcher Grad an Überlagerung jeweils vorliegt? Durch Spekulation? Doch eher durch experimentelle Nachprüfung. Wir kennen nun einige Farbstoffe, die das Abstreifen ihrer exothermen Hydrathüllen durch Farbänderung anzeigen (Ph, Thymolblau, C. I. Direct Blue 257 u.a.). Wenn beide Modelle zusammen den richtigen Zustand beschreiben, müßte sich da nicht am gefärbten PA eine bestimmte Mischfarbe einstellen? Der im Wasserporensystem salzartig fixierte Farbstoffanteil sollte wie im Ionenaustauscher die Anionenfarbe, der in der Polymerphase gelöste dagegen die dehydratisierte Form anzeigen. Oder nicht?

A: Das könnte man zunächst erwarten,

B: Sehen Sie, damit sind wir wieder beim Ausgangspunkt unserer Diskussion. Wir fanden im PA bisher leider durchweg die Farben der dehydratisierten Farbstoffzustände.

A: Sie haben sich eine Sichtweise zu eigen gemacht, der ich mich nicht ohne Vorbehalte anschließen kann. Man müßte dazu sicher noch umfangreichere Untersuchungen anstellen, bevor eine derart ausgebaute Färbetheorie für ungültig erklärt werden kann.

Literatur

- (1) Flath, H.-J., *Textiltechnik* 40 (1990), 198.
- (2) Schreiner, G., Kemter, W., *Textiltechnik* 33 (1983), 433; 34 (1984), 144, 324, 502; 35 (1985), 661; 38 (1988), 380 437, 487.
- (3) Duschewa, M., *Deutscher Färberkalender*, 1989, 78.
- (4) Hoffmann, R., *Angew. Chem.* 100 (1988), 1653.
- (5) Neale, S. M., *J. Soc. Dyers Col.* 65 (1949), 115.
- (6) Schreiner, G., Kemter, W., *Textiltechnik* 40 (1990), 314.
- (7) Jenny, R., *Textilveredlung* 24 (1989), 266.
- (8) Näser, K.-H., *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, 12. Aufl., Leipzig, Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, 1973.
- (9) McGregor, R., *Text. Chem. Col.* 17(1985), 17.
- (10) Flath, H., -J., Vortrag zur VTCC-Sektionsveranstaltung in Hof am 16.3. 1991.
- (11) Meyer, U., Rohner R. M., Zollinger, H., *Melliand Textilber.* 65 (1984), 47.
- (12) Zollinger, H., *Textilveredlung* 24 (1989), 133.