

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

Diffusionstheorie als Wegweiser? - Farbtiefe und Farbstoffverteilung bei Polyesterfärbungen

Einleitung

Von einer Theorie erwartet man zu Recht, daß sie als Orientierungshilfe in der Alltagspraxis nutzbar ist. Ein Färber hat die Aufgabe, vorgegebene Farbtöne mit den geforderten Echtheiten so wirtschaftlich wie möglich zu erreichen. Wirtschaftlich heißt hier u.a. mit minimalem Farbstoffeinsatz und in kürzester Färbezeit. Ohne längeres Nachdenken würde die Mehrzahl der Fachleute meinen, daß das optimale Färbeergebnis bei gleichmäßiger Durchfärbung der Fasern erzielt wird. Dieser Meinung liegen zumindest zwei selbstverständlich erscheinende Annahmen zugrunde:

1. Die Farbtiefe wächst proportional mit der Zahl der vom Substrat aufgenommenen Farbstoffmoleküle und
2. nur der in die Fasern eindiffundierte Farbstoff kann als "echt" gefärbt gelten.

Diese Ansicht ist eine Folge des seit Jahrzehnten als Lehrmeinung etablierten "Diffusionsparadigmas" und wird auch von vielen Fachkollegen geteilt, die sich selbst noch nie eingehender mit Färbetheorie oder gar mit der komplizierten Diffusionsmathematik beschäftigt haben. Ziel dieses Beitrages soll eine kritische Hinterfragung der Diffusionslehre als "Kompaß" für die Praxis am Beispiel des Zusammenhanges zwischen Durchfärbung und Farbtiefe von PES-Färbungen sein [1].

1. Die Untersuchungen von Garrett und Peters

1956 veröffentlichten *Garrett und Peters* eine Studie über den Effekt der Faserdurchfärbung (Penetration) auf das Reflexionsvermögen gefärbter Textilfasern [2]. Nicht zufällig standen darin PESFärbungen im Mittelpunkt der Betrachtung. Vor Einführung der HT-Färbetechnik wußte man, daß die vollständige Durchfärbung von Polyesterfasern sehr lange Zeiten erfordert. Es galt daher nachzuweisen, ob sich das Streben nach möglichst vollständiger Faserdurchfärbung in der Praxis auch tatsächlich lohnt.

Die Autoren legten ihren Betrachtungen ein physikalisches Modell zugrunde, das die wichtigsten optischen Effekte (Reflexion, Transmission, Brechung) mathematisch zusammenfaßt. Sie kamen damit zum Ergebnis, daß das Voranschreiten der Diffusionsfront zwischen 10 und 100% des Faserradius mit einem etwa linearen Anstieg der Farbstärke um 33% verbunden sein mußte. Der Zeitaufwand für die gleichmäßige Faserdurchfärbung würde sich also dadurch bezahlbar machen, daß ein Drittel Farbstoff gegenüber einer Ringfärbung eingespart werden könnte.

Zur experimentellen Überprüfung des Modells gingen *Garrett und Peters* wie folgt vor:

Sie stellten eine Färbung mit 15% Duranol Violet 2R 350 auf Terylene-Garn während 20 min bei 95 -100°C her. Die Fasern zeigten danach im Mikrobild nur eine dünne Ringfärbung. Davon wurden Proben mit 8% Tumescal D (Carrier auf Diphenylbasis) in blinder Flotte zwischen 5 und 60 min bei Kochtemperatur behandelt. Das Garn wurde danach in Aceton gewaschen, gespült und nach dem Trocknen auf Karten gewickelt. Die Reflexionsmessung erfolgte mit einem *Hardy-Spektrophotometer*. Maß für die Farbtiefe war der K/S-Wert nach *Kubelka-Munk*. Die Bewertung der Penetration wurde mikroskopisch am Faserquerschnitt vorgenommen.

Leider ist das von den Autoren entwickelte Modell mathematisch ziemlich kompliziert. Es enthält eine Reihe von Annahmen, die willkürlich erscheinen. Ändert man diese, so ändern sich auch die Aussagen. Oft werden solche Modelle auch nachträglich den Versuchsergebnissen angepaßt, so daß sich Theorie und Experiment gegenseitig bestätigen. Die Grundprämisse ist aber die Diffusionshypothese, nach der die optischen Effekte als direkte Folge der voranschreitenden Faserdurchfärbung eintreten. Weil wir daran begründete Zweifel haben [3], erscheint eine Überprüfung angezeigt. Das soll zunächst so erfolgen, daß nach Möglichkeit die Sinneserfahrung als Kontrollinstanz eingesetzt werden kann.

2. Elementare Überlegungen

Faserpolymere sind im unmattierten Zustand nahezu farblose, lichtbrechende optische Medien. Wir wollen mit einem simplen Gedankenexperiment beginnen. Dazu sollen in Bild 1 einige Farbstoffteilchen a) auf der Faseroberfläche, b) in der

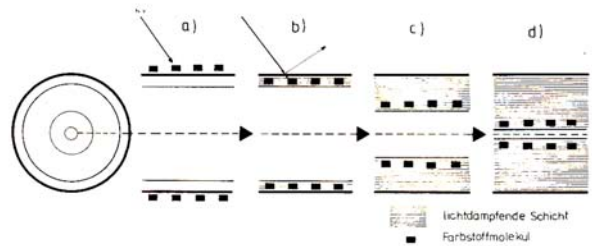


Bild 1 Aufenthaltsort und optische Wirkung farbiger Teilchen an/in einer Textilfaser

Faserrandzone, c) in einer tieferliegenden Schicht und d) nahe beim Fasermittelpunkt platziert werden. Es ist zu erwarten, daß die intensivste Wechselwirkung zwischen Lichtstrahlung und Farbstoffmolekülen, auf der die Farbwirkung beruht, im Fall a) eintritt. Bei b) wird schon ein Teil des auftreffenden Lichtes von der Faseroberfläche reflektiert und kann die Farbstoffmoleküle nicht mehr erreichen. Noch stärkere Dämpfungseffekte der Polymersubstanz sind in den Fällen c) und d) zu erwarten. Man kann das leicht nachprüfen, indem z.B. eine Färbung sukzessive in eine Folienrolle eingewickelt wird: Sie erscheint immer blasser und stumpfer, je mehr Folienschichten sie bedecken. Dieser Dämpfungseffekt muß sich noch verstärken, wenn die Polymersubstanz eigene Streuzentren (Mattierungspartikel, Gaseinschlüsse usw.) enthält. Daraus folgt: Die "optische Spur" eines Farbstoffmoleküls muß sich in dem Maße abschwächen, wie es in die Faser eindringt. Auf dem Weg in Richtung Fasermittelpunkt wird es also immer weniger sichtbar. Weshalb sollte deshalb die Umverteilung einer bestimmten Zahl farbiger Teilchen aus der optisch besonders vorteilhaften Oberflächenposition über den Faserquerschnitt ein Anwachsen der Farbstärke bewirken?

Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn die Ausgangsfärbung einen Teil des aufgenommenen Farbstoffes in einer nicht wahrnehmbaren Form enthält. Ein solcher Zustand liegt vor, wenn sich an der Faseroberfläche Farbstoffassoziate gebildet haben. Die von *Garrett und Peters* gewählten Färbebedingungen sind geradezu prädestiniert für die Erzeugung von Adsorptionsfärbungen, die fast quantitativ aus Oberflächenassoziaten bestehen. Das sind mehr oder weniger gut geordnete Molekülpakete, von denen nur die jeweils äußeren optisch wahrnehmbar sind. Die im Inneren vorhandenen Teilchen werden von den äußeren beschattet und sind somit unsichtbar. Oberflächenassoziate verraten sich durch "Assoziatbanden". Das sind durch interelektronische Wechselwirkung der chromophoren Systeme verursachte Absorptionsstellen, die das Absorptionsspektrum der molekular dispersten Farbstofflösung nicht enthält. Sie bewirken Nuancenverschiebungen, bei Blautönen oft in Richtung Violett, bei Gelbtönen nach Orange. *Scheibe* hat dieses Phänomen vermutlich erstmals beobachtet und in einer 1938 erschienenen Arbeit mit dem Titel "Reversible Polymerisation von Farbstoffen als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen" [4] beschrieben. Er wies damals schon darauf hin, daß die Farbstoffassoziation (als "reversible Polymerisation" aufgefaßt) durch die Anwesenheit fester Oberflächen stimuliert wird.

3. Neue Untersuchungen

Da man bei PES-Färbungen relativ einfach die Farbstoffverteilung quantitativ nachweisen kann, haben wir einige Versuchsreihen in Anlehnung an die Verfahrensweise von *Garrett und Peters* durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial dienten jeweils reine Adsorptionsfärbungen, bei denen sämtlicher Farbstoff durch Kaltextraktion mit DMF oder Aceton ablösbar war. Sie wurden mit 15% Farbstoffeinsatz auf PES-F-Gewebe während 60 min bei 90°C im Linitest hergestellt. Davon wurden jeweils Proben zu 2 g in blinder Flotte bei 98°C mit 8% Carrier D-HT (Wirkstoff: Diphenyl-Diphenylether-Eutektikum) verschieden lange (5, 10, 20, 40, 80 und 160 min) behandelt. Die Muster wurden dann geteilt und ein Teil bei Raumtemperatur mit

Aceton erschöpfend extrahiert: Die Extraktion (1 g PES-Gewebe + 250 ml Aceton in einer Weithalsflasche) wurde fortgesetzt, bis die im Abstand mehrerer Tage gemessene Extinktion konstant blieb (in der Regel nach zwei bis drei Wochen). Die so extrahierte Färbung (E-Färbung), die nur noch den im PES echt gelösten Farbstoffanteil enthält, wurde zusammen mit der Gesamt (G)-Färbung am Farbmeßsystem "Micromatch 9000" (VEB CKB) bzw. "Micromatch 7000" im VEB Aprotex Limbach bewertet.

Bild 2 stellt die mit dem Farbstoff C.I. Disperse Blue 73 ermittelten Daten dar. Auf der Ordinate sind die Werte für die "sichtbare Stärke" (ein vom "Micromatch 9000" errechneter integraler Wert) aufgetragen, bezogen auf die Ausgangsfärbung (= 100%). Hier ist die Nuancenänderung von violettstichig nach klar blau entlang der Probenreihe zu ergänzen. Nach 40 min Behandlung im blinden Carrierbad wird das Farbstärke-maximum erreicht, das gegenüber der Ausgangsfärbung einen Zuwachs von 69% bringt. Zu diesem Zeitpunkt sind aber erst 30% des vorhandenen Oberflächenfarbstoffes echt in der PES-Phase gelöst. Der in die PES-Faser übergewechselte Farbstoffanteil bringt bei der E-Färbung eine Stärke von 66% der Ausgangsfärbung. Die weitere Umverteilung des Farbstoffes bewirkt zwar bei der E-Färbung einen weiteren Anstieg, aber bei der eigentlichen G-Färbung ist die Farbstärke wieder rückläufig. Analoge Effekte wurden bei fünf anderen Farbstoffen festgestellt. Da die Echtheiten von Ausgangsfärbung und den G-Proben der Reihe keine erkennbaren Unterschiede aufwiesen, ist die von der Diffusionstheorie herrührende Orientierung auf eine möglichst vollständige Faserdurchfärbung offensichtlich falsch. Der für die Praxis erstrebenswerteste Zustand wäre vielmehr der beim Farbstärkenmaximum, wo aber noch zwei Drittel des fixierten Farbstoffes durch Aceton ablösbar sind. Dieser Oberflächenanteil liegt, wie die geprüften Waschechtheiten (60°C) belegen, in einem sehr haftfesten Zustand vor. Die theoretischen Vorstellungen zum Ablauf des Färbeprozesses sind, worauf bereits mehrfach hingewiesen wurde [3], korrekturbedürftig.

4. Die Vorgänge im "Makromodell"

Garrett und Peters gründeten ihre Überlegungen auf die Annahme, daß sich der nach 20 min Färbezeit von den PES-Fasern fixierte Farbstoff bereits innerhalb der Polymerphase befindet. Sie spülten die Färbungen mit Aceton und meinten, dadurch allen labil an der Faseroberfläche anhaftenden Farbstoff entfernt zu haben. Unter dieser Voraussetzung waren ihre Folgerungen absolut logisch. Durch das allgemein anerkannte Diffusionsparadigma bestand keinerlei Verdacht, daß Oberflächenphänomene hier eine wesentliche Rolle spielen könnten. Erst wenn man diese "Theoriebrille" ablegt, können die gefundenen Fakten in einem neuen Bild verständlich werden. Wir wollen die Konturen unserer Auffassung mit Hilfe von einfachen Modellen veranschaulichen. In Bild 3a ist das "string-model" nach Statton zur Darstellung der übermolekularen Polymerordnung skizziert. Es gibt zwar detailliertere Strukturmodelle, deren Feinheiten hier aber noch nicht erforderlich sind. Man kann sich das Statton-Modell als Draufsicht auf einen kleinen Bezirk der Faseroberfläche vorstellen. Es zeigt ein Schachbrettmuster alternierender

Bereiche hoher (kristalliner) und geringerer ("amorpher") Kettenordnung. Diese Bereiche werden heute immer öfter als "Domänen" bezeichnet. Wie groß ist der dargestellte Oberflächenbezirk? Vergrößert man die Verhältnisse gedanklich um den Faktor 107, dann wächst eine einzelne Faser auf 200 m Durchmesser und 1 cm Länge wird zur Distanz von 100 km. Die aufbauenden PES-Makromoleküle haben Längen zwischen 80 und 110 cm. Die kristallinen Domänen sind 8 bis 10 cm lang, und von vergleichbarer Größenordnung sind die amorphen Zwischenbereiche. Letztere schließen das innere Hohlraumvolumen v_i ein, das auch einzelne Farbstoffmoleküle aufnehmen kann. Die amorphen Bereiche sind die für das Färbegeschehen maßgebenden Orte. Während das hier skizzierte Statton-Modell die Aufsicht auf einen etwa 0,3 m² großen Teil der "PES-Makrofaser" darstellt, ist das Modell 3b als Längsschnitt einer amorphen Domäne aufzufassen. Es konzentriert den Blick noch stärker.

Mit diesem einfachen Modell soll demonstriert werden, was bei der Adsorption im einzelnen vor sich geht. Die in der Flotte molekulardispers gelösten Farbstoffteilchen - hier unter Verzicht auf komplizierende Details als Kugeln von etwa 1 cm Durchmesser angenommen - sind bewegt und verfügen über eine bestimmte kinetische Energie. Solange die Oberfläche der amorphen Domäne noch starr ist (unterhalb der Einfriertemperatur T_g oder T_D), werden die aufprallenden Teilchen zurückgeworfen. Es herrscht Impulsaustausch vor, symbolisiert durch die gerichteten Pfeile. Das ändert sich, wenn die Oberfläche beim Überschreiten von T_g erweicht und in den viskoelastischen Zustand übergeht. Nun kann Impulsübertragung einsetzen: Die auftreffenden Teilchen geben ihre Bewegungsenergie an die gleichsam wie ein Fangnetz wirkenden Kettensegmente ab, die die Impulse rückwirkungsfrei ins Innere weiterleiten. Dadurch können die Farbstoffmoleküle zur Haftung (= Adsorption) kommen. Für die Anlagerung weiterer Teilchen ist es nicht erforderlich, daß die vorherigen jeweils ihre Plätze verlassen und in die amorphe Domäne hineinwandern (diffundieren). Entscheidend ist nur, daß die kinetische Energie von den Teilchen getrennt wird. Das wird durch das Tempo der rückwirkungsfreien Wärmeableitung durch die viskoelastische Polymerphase reguliert. Tatsächlich vereinigen sich die Farbstoffmoleküle an der PES-Oberfläche lieber mit arteigenen Teilchen als mit den artfremden PES-Ketten.

In [5] wurde für den Farbstoff C.I. Disperse Blue 73 näherungsweise die molare Adsorptionswärme $\Delta H_{ads} = -116$ kJ/mol (= freigesetzte Wärme bei Anlagerung von 1 mol Farbstoffteilchen an PES) und die Assoziationswärme $\Delta H_{ass} = -280$ kJ/mol (Anwachsen von 1 mol an bereits adsorbierte Moleküle) bestimmt.

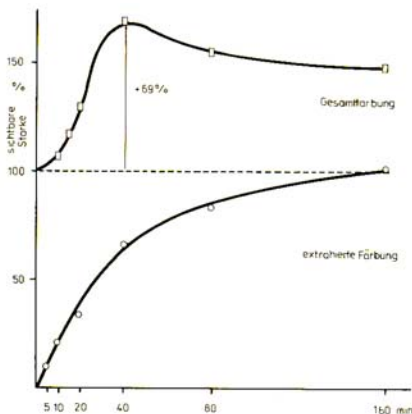
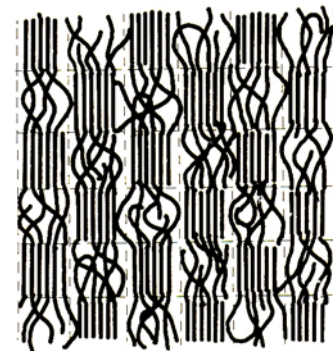


Bild 2 Farbstärkeentwicklung einer Adsorptionsfärbung von C.I. Disperse Blue 73 auf PES-Gewebe im Verlaufe der Carrier-Blindbehandlung



3a) Strukturmodell nach STATTON

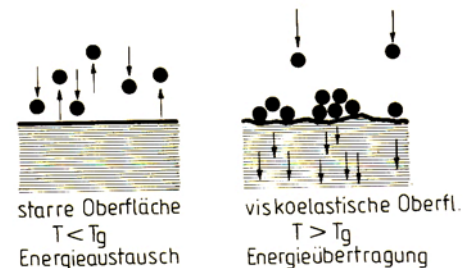


Bild 3 3b) Mechanisches Adsorptionsmodell

Falls ein aus der Flotte kommendes Teilchen also die Wahl zwischen einem freien Oberflächenplatz und der Anlagerung an ein bereits dort haftendes Molekül bzw. einen Molekülverband gleicher Art hat, bevorzugtes die assoziative Vereinigung. Die freigesetzte Wärme muß jedoch ohne Rückwirkung abfließen können. Die Bildung von Oberflächenassoziaten verläuft um so selektiver, je näher die Färbetemperatur am Erweichungspunkt T_g der amorphen Domänen liegt. Bei höherer Temperatur wird die Fähigkeit der amorphen Phase zur Wärmeableitung überfordert und die Assoziation gestört. Infolge der höheren Assoziationswärme weicht das Färbesystem dann nach dem *Le Chatelierschen* Prinzip des Kleinsten Zwanges zunehmend in Richtung der Farbstoffdiffusion in die Faser aus.

Die hier im mechanischen Analogiemodell den kugelförmigen Farbstoffmolekülen direkt zugeordnete Bewegungsenergie ist im Realfall überwiegend in den umschließenden endothermen Wasserhüllen gespeichert. Am Adsorptionsort wird deren Energieinhalt in Form anomal "heißer" Wassermoleküle freigesetzt. Das ändert aber prinzipiell nichts daran, daß das Zentralproblem der Adsorption (mono- oder polymolekular) im Abtransport der lokal freiwerdenden Wärme bestehen muß. Die untrennbare Kopplung von Adsorptionskinetik und Wärmeableitung, die aus dieser einfachen mechanischen Betrachtung der Mikroprozesse ganz zwangsläufig folgt, ist von der in den dreißiger Jahren formierten Färbetheorie übersehen worden. Man postulierte damals, daß die Adsorption schnell im Vergleich zur Diffusion abläuft. Als Indiz wurde meist die \sqrt{t} -Proportionalität der Farbstoffadsorption angesehen. Dieser oft - zumindest in Teilbereichen des Aufzuehvorganges - feststellbare Fakt findet seine Erklärung darin, daß Diffusion und Wärmetransport formal den gleichen Zeitgesetzen unterliegen [6]. Viele neuere Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Adsorption nicht rasch, sondern ab T_g selbst nach dem \sqrt{t} -Zeitgesetz abläuft. Der Grad der Überlagerung von Adsorption und Diffusion läßt sich nicht aus kinetischen Untersuchungen, sondern nur aus der Feststellung der Farbstoffverteilung am gefärbten Substrat ermitteln.

Die durch Assoziatbanden qualitativ und durch Kaltextraktion quantitativ nachweisbaren Oberflächenassoziate bilden den Schlüssel zum Verständnis der gefundenen Farbstärkemaxima. Bild 4 rekonstruiert die Vorgänge im Modell: Die amorphen Domänen von Gesamt(G)- und extrahierter (E) Färbung sind jeweils im Schnitt und in der Aufsicht gezeichnet. Die parallelen Ketten der Kristallite wurden symbolisch dargestellt, die weniger geordneten in den amorphen Domänen der Übersicht halber weggelassen.

Bei der Ausgangsfärbung liegt der Farbstoff quantitativ in Form von Oberflächenassoziaten vor, die auf der Faser ein submikroskopisches Punktraster konzentrierter Farbstoffmaterie bilden. Die Kaltextraktion entfernt dieses Raster rückstandslos.

Durch die Carrierbehandlung kommt es zur Zunahme der Viskoelastizität in den amorphen Domänen, wie sonst erst im HT-Bereich. Die Oberflächenassoziate beginnen sich in der Polymerphase zu lösen. Dabei entstehen Diffusionszonen um die Assoziate herum. Das bewirkt zum einen die Nuancenänderung, weil sich in den Diffusionszonen das Absorptionsspektrum des molekular gelösten Farbstoffes zeigt. Zum anderen ist ein Wachstum der Farbstärke feststellbar, weil die vorher farblosen Zwischenräume des Punktrasters zunehmend ausgefüllt werden. Dabei treten nunmehr die in den Assoziatteilchen eingeschlossenen Farbstoffmoleküle optisch hervor.

Das Farbstärkemaximum ist erreicht, wenn die seitlichen Diffusionszonen die Kristallitgrenzen berühren. In die Kristallite können die Farbstoffmoleküle nicht eindringen. Jetzt hat der Farbstoff die maximale Zahl seiner optisch wirksamen Elemente an der Faseroberfläche (Assoziatreste + polymergelöste Einzelmoleküle) entfaltet. Die E-Färbung liefert 66% der sichtbaren Stärke, die Farbwirkung der Restassoziate hat also noch nicht abgenommen.

Bei weiterer Auflösung der Oberflächenassoziate in der Polymer-substanz stagniert die Farbstärke und wird rückläufig. G- und E-Färbungen nähern sich einander an. Durch die nun vorherrschende radiale Diffusion werden immer mehr Farbstoffmoleküle in die optisch weniger effektiven Regionen des Faserinneren abtransportiert. Eine solche Farbstoffkonzentration wie in den Oberflächenassoziaten ist innerhalb der Polymerphase nicht mehr erreichbar (die Polymersegmente "verdünnen" optisch den Farbstoff).

Da die Umverteilung des Farbstoffes aus den Oberflächenassoziaten in den Lösungszustand innerhalb der PES-Phase bezüglich der 60-oC-Waschechtheiten keinerlei Effekt erkennen läßt, liegt beim Farbstärkemaximum offenbar die färberisch optimale Verteilung vor.

5. Fazit

Die hier vorgestellten Resultate belegen exemplarisch, daß die Diffusionstheorie kein sonderlich guter Kompaß für die Praxis sein kann. Der Idealzustand dieser Theorie - die gleichmäßig durchgefärbte Faser - markiert ein praktisch uneffizientes Ziel. Es erscheint notwendig, daß die Existenz der Oberflächenassoziate endlich von der Färbetheorie akzeptiert und konsequent verarbeitet wird.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei ihren Mitarbeiterinnen *V. Sturm* und *S. Zeidler* für die färberischen und analytischen Arbeiten, sowie den Kolleginnen *Richter (VEB CKB)* und *Winkler (VEB Aprotex)* für die Farbmessungen. Die rasche Durchführung der farbmetrischen Arbeiten ist *Dipl.-Chem. Montag (CKB)* und *Ing. Poppe (Aprotex)* zu verdanken.

Literatur

[1] *Zollinger, H.*, *Textilveredlung* 24 (1989), 133
 [2] *Garrett, D. A., Peters, R. H.*, *J. Textile Inst.* 47 (1956), T 156
 [3] *Schreiner, G., Kemter, w.*, *Textiltechnik* 40 (1990),314
 [4] *Scheibe, G.*, *Kolloid-Z.* 82/1938), 1
 [5] *Schreiner, G.*, *Textiltechnik* 31 (1981), 436
 [6] *Schreiner, G., Kemter, w.*, *Textiltechnik* 39 (1989),483

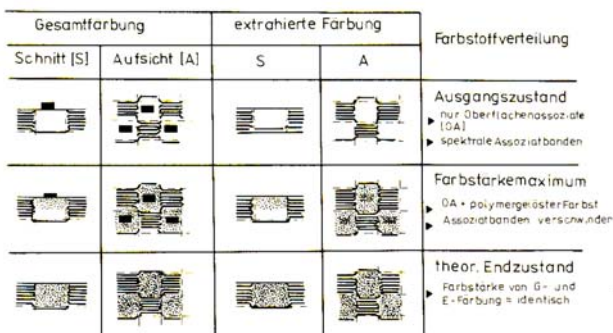


Bild 4 Farbstoffverteilung und optische Wirkung im Modell