

## Diffusionstheorie und Polyesterfärberei -Erfahrungen aus einem Jahrzehnt Forschung zwischen Theorie und Praxis

Dr.-Ing. GERD SCHREINER, KDT, und Dipl.-Chem. WOLFGANG KEMTER, KDT, VEB Chemiekombinat Bitterfeld

### Vorbemerkungen

Anlässlich des 10. Textilwissenschaftlichen Forums auf Schloß Elmau (BRD) im Oktober 1988 hielt der bekannte Schweizer Farbstoff- und Textilchemiker *Zollinger* einen interessanten Vortrag zum Thema "Färbetheorien - Modelle und Wirklichkeit der Diffusion von Farbstoffen in Textilfasern" /1/. Über lange Jahre standen sich zwei alternative Modelle gegenüber, mit denen man die Farbstoffdiffusion in Textilfasern interpretierte: Das Porenmodell und das Modell des freien Volumens. Beide unterschieden sich u. a. in der Rolle des Substrates und führten auch zu verschiedenen Konsequenzen. Das Porenmodell erschien eher zutreffend für poröse, quellfähige Fasern (Cellulose, Wolle), das andere für hydrophobe Fasern, die aus der Polymerschmelze ersponnen werden (Polyester, Polyamid). Bei den porösen, aber kaum quellenden Polyacrylnitrilfasern (PAN-F) lag offenbar ein Übergangsbereich vor. *Zollinger* kam anhand detaillierter Untersuchungen an PAN-F verschiedener Porosität zum Schluß, daß beide Diffusionsmechanismen zusammenwirken und je nach Färbesystem der eine oder andere stärker beteiligt ist. Sind damit nun alle Widersprüche zwischen Färbetheorie und Realität in einem höheren Sinne aufgehoben?

Wir haben daran starke Zweifel. Es ist zu befürchten, daß die Ursachen der Diskrepanz an anderer Stelle liegen. Der Titel von *Zollingers* Vortrag zeigt, daß der Autor Färbetheorie im Grunde nur als Suche nach der jeweils passenden Diffusionstheorie versteht. Wer das für sein Färbesystem zutreffende Diffusionsmodell - oder besser: die richtige Kombination der beiden Modelle - herausfindet, dem sollte sich das rechte Verständnis der färberischen Phänomene erschließen. Skepsis an dieser optimistischen Sicht der Dinge auszusprechen ist wohl ziemlich unpopulär. Deshalb erscheint es uns notwendig, die Gründe für unsere Überzeugung darzulegen. Sie sind das Fazit einer etwa zehnjährigen Beschäftigung mit Problemen der PE-Färberei.

### Die Ausgangssituation

Es begann 1969 mit der Aufgabe, einen "Egalisiercarrier" für Hochtemperatur-Systeme (HT) zu entwickeln, der u. a. das Reparieren von Fehlfärbungen wirksam unterstützte. Dabei erhofften wir uns von der Färbetheorie einen schnelleren Einstieg in die Thematik, und zwar auf das Niveau, wo bewußtes und zielgerichtetes Handeln möglich wird. Das ist doch im Grunde der Sinn aller Theorie.

Wie sah damals die Theorie der PE-Färberei aus? Zunächst erschien alles relativ übersichtlich /2 bis 7/: Die Dispersionsfarbstoffe lösen sich in der Polymerphase auf, wie das *Kartaschoff* bereits früher beim Färben von Acetatcellulose festgestellt hatte. Im Gleichgewichtszustand liegt der Farbstoff so zwischen Wasser und PE verteilt vor, wie das dem Verhältnis seiner Löslichkeit in beiden Medien entspricht. Daher kann das Gleichgewicht mit dem *Henry*- oder *Nernstschen* Verteilungskoeffizienten  $K = c_s/c_l$  charakterisiert werden. Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, also die Färbebeschleunigung, wird durch die Diffusion der Farbstoffmoleküle in der PE-F bestimmt. Bei Farbstoffkombinationen kommt es zur additiven Aufnahme im Gleichgewichtszustand, jedenfalls solange die Sorptionskapazität des PE-Substrates noch nicht erschöpft ist. Bezüglich des Aufziehverhaltens waren bisweilen bestimmte "Blockiereffekte" beobachtet worden. Kurz gesagt: Ein fast ideal einfaches Färbesystem, das Richtige für Anfänger. Verwirrender war dagegen die Vielfalt der Wirkungshypothesen für Carrier /7/. Mitunter meinten einige dasselbe, nur anders artikuliert. Andere widersprachen einander. Die von vornherein zweifelhafteste hatte dem Färbebeschleuniger den Namen "Carrier" hinterlassen: Carrier bedeutet im Englischen soviel wie Träger, Transporteur oder Schlepper. Die Beförderung von Farbstoffmolekülen im "Huckepack"-Verfahren durch die Polymerphase widersprach vielem, was man über Diffusionsvorgänge wußte. Um dazu eine eigene Meinung bilden zu können, entschlossen wir uns zu Grundlagenstudien. Diese sollten Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Wirksamkeit von Carrierverbindungen deutlich machen. Zwar gab es schon solche Untersuchungen, aber man hatte Carrier verglichen, die sich jeweils in mehreren Strukturmerkmalen voneinander unterschieden /8/.

### Die ersten Konflikte

Wir stellten Reihen zusammen, die sich von bereits als wirksam bekannten Grundverbindungen (Naphthalen, Diphenyl)

ableiteten und von Glied zu Glied nur eine einzige Strukturänderung aufwiesen (-H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, usw.). Mit diesen Carrier-substanzen wurden parallel Färbversuche mit verschiedenen Farbstoffen an PE-Granulat und PE-Fasermaterial durchgeführt. Bei den Granulatteilchen konnte die Farbstoffdiffusion mikroskopisch direkt verfolgt werden, beim Textilmaterial wurden Reflexionsmessungen durchgeführt und die "scheinbaren" Diffusionskoeffizienten aus Aufziehungskurven mit Hilfe der *Hillschen* Gleichung berechnet. Das waren alles Methoden, wie sie von früheren und späteren Bearbeitern auch benutzt wurden.

Wie waren die Ergebnisse? Während die Untersuchungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Farbstoffen in PE-Granulat eine gut interpretierbare Systematik zwischen Struktur und Beschleunigungseffekt der Carrierverbindungen zeigten, ging es im Falle des PE-Textilmaterials ziemlich durcheinander. Vor allem paßten die direkt am PE-Granulat bestimmten Diffusionskoeffizienten (*D*) und die indirekt aus den Aufziehungskurven berechneten "scheinbaren" *D* absolut nicht zusammen. Wo lag der Fehler?

### Der "tote" Punkt

Ungeachtet der unbefriedigenden Ergebnisse hinsichtlich des Textilmaterials, war die Beschäftigung mit der Materie so anregend gewesen, daß wir damals parallel einen leistungsfähigen HT-Egalisiercarrier (Carrier EHT) entwickeln und in die Praxis einführen konnten. Nun existierten vier Erkenntnisquellen: a) die Fachliteratur, b) die relativ klaren Ergebnisse der Grundlagenstudien am PE-Granulat, c) die analogen Untersuchungen am Textilmaterial und d) die vielfältigen Facetten der Praxiserprobung mit dem neuen Carrier. Davon harmonisierten a + b am besten, bestimmte Parallelen waren zwischen c + d erkennbar, aber Theorie und Praxis gingen selten konform. Es blieben viele Widersprüche im Detail, die auf der Ebene unseres damaligen Theorieverständnisses nicht auflösbar schienen.

Das gestellte Ziel war erreicht - wenn auch in nicht vorhersehbarer Weise - und die eine Hälfte der Grundlagenuntersuchungen lieferte den Stoff für Vorträge, Publikation und eine wissenschaftliche Qualifikationsarbeit, die recht beifällig aufgenommen wurden (wohl deshalb, weil sie im Trend der Zeit lagen) /9/.

Die interessanten und anregenden Untersuchungen von *McDowell* und *Weingarten* /10/ ließen vermuten, daß sich auch profilierte Bearbeiter schon an solchen Widersprüchen festfahren hatten. Sie kamen bei der kritischen Analyse ihrer Diffusionsuntersuchungen an PE-F zum Schluß, „... daß außer den mehr trivialen Schwierigkeiten der Ungewißheit der Grenzbedingungen ... noch viele weitere Schwierigkeiten theoretischer Natur bewältigt werden müssen, ehe die Messung von Diffusionskoeffizienten von Farbstoffen in Polymeren eine exakte Wissenschaft wird.“

Falls die Widersprüche nur durch Fehlersuche im Bereich der komplizierten Diffusionsmathematik auflösbar waren, bedurfte es anderer Experten. An theoretischen Spekulationen, die von der praktischen Erfahrung wegführen und von dieser nicht mehr kontrollierbar sind, bestand wenig Interesse. Solche Wege hatten sich schon zu oft als unfruchtbar erwiesen. Eigentlich Grund genug, die Sache dabei bewenden zu lassen. Die aufgewandte Arbeit war nicht umsonst gewesen und hatte bestimmte Erfolge gebracht, wenn es letztlich auch nur Halbwahrheiten waren.

Es gab aber noch einen anderen Aspekt. Wie sollte denn ein Berufsleben im Grenzbereich zwischen Färbereiwissenschaft und -praxis weitergehen, wenn man mit der Theorie als geistigem Arbeitsmittel schon beim einfachsten aller bekannten Färbesysteme scheitert? Wozu nützte dann das viele mit färbetheoretischen Arbeiten bedruckte Papier?

Um diese Zeit kam die statistische Versuchsplanung in Mode, die das Untersuchungsobjekt als "black box" ansah und bisweilen sehr erfolgreich war. Wir beschäftigten uns damals mit dem Egalisieren von PE-Färbungen. In der Praxis war es alarmierend, wenn die Quote an Fehlfärbungen über die 5 %-Marke stieg. Aber auch dann fielen im Mittel noch mehr als 90 von 100 Färbepartien qualitätsgerecht aus. Die statistische Versuchsplanung funktionierte nur mit klar bewertbaren Zielgrößen. Woher die hier nehmen, zumal unter Laborbedingungen?

Jedenfalls standen wir damals am Scheideweg: Die Färbetheorie fernerhin den Theoretikern zu überlassen oder mit ganzer Kraft

noch einen Versuch zu unternehmen, die Dinge im realen Färbesystem selbst geistig zu erfassen. Das war auch wichtig, um die eigene Leistungsgrenze auszuloten. Es ist gut zu wissen, welche Aufgaben man lösen kann und welche nicht. Viel Tragik kommt daher, daß zwischen Wollen und Können ein Mißverhältnis besteht. Verpflichtungen zur Lösung von Entwicklungsaufgaben und der selbstauferlegte Zwang, dazu eine wissenschaftliche Qualifikationsarbeit im Ausland vorzulegen, sorgten für den entsprechenden "Leistungsdruck". Da das Thema aus eigener Wahl kam, konnte auf keine allzu große Unterstützung von anderer Seite gerechnet werden.

### Der Ausweg: Ein Modell zum Anfassen!

Wir mußten die in der textilen PE-Färberei ablaufenden Vorgänge wirklich verstehen - nein: begreifen! "Begreifen" meint, die Vorgänge mit den Sinnen wahrnehmen, also geistig "anfassen" können. Die in jedem Menschen von Geburt an zunehmende Sinneserfahrung mußte zur Problemlösung eingesetzt werden. Mit dem Verhalten von Farbstoffmolekülen hat kein Mensch echte Erfahrungen, weil er sie nicht sehen oder anfassen kann. Er kann nur die durch sie hervorgerufenen Wirkungen erleben. Färbetheorie sollte das Brückenglied zwischen dem unsichtbaren Geschehen auf der molekularen Ebene und den beobachtbaren Färbephänomenen sein. Mit anderen Worten: Die Theorie muß für das Denken eine ähnliche Funktion haben, wie ein Mikroskop für das Auge. Moleküle sind keine hypothetischen Objekte, sondern physikalische Realität. Die Molekülphysik hat in unserem Jahrhundert enorme Fortschritte gemacht und geht mit Molekülen um, wie ein Optiker mit Linsen. Es gab seit langem Kalottenmodelle, die die Wirkungssphären von Molekülen maßstabsgerecht in unsere Erfahrungswelt übertrugen. Man kann sie dann mit einem Lineal vermessen. Um das ganze PE-Färbesystem vorstellbar zu machen, mußte eine geeignete Bezugsgröße gefunden werden. Aus 28 nachgebauten Farbstoffmolekülen ergab sich ein mittleres Molekülvolumen von  $0,63 \text{ nm}^3$ . Nimmt man der Einfachheit halber zunächst die Kugelform an (obwohl es in Wirklichkeit eher Plättchen sind), hätten diese einen mittleren Durchmesser von etwa 1 nm. Teilchen von 1 cm Durchmesser kann man schon recht gut beobachten, also mußten alle bekannten Daten um den Faktor 107 gedanklich vergrößert werden. Die am Färbeprozess teilnehmenden Moleküle sollten nunmehr ein Verhalten zeigen, das mit den Prinzipien der Mechanik erklärbar ist und mit der Alltagserfahrung verglichen werden kann.

Die Entwicklung dieses "Makromodells" gehört zu den schönsten Phasen unseres bisherigen Berufslebens. Nun konnten wir mit einiger Vorstellungskraft das "sehen", was wir bisher mit wachsender Lustlosigkeit aus der Literatur erhofft und immer wieder nur mathematische Diffusionsmodelle gefunden hatten.

### Das erste wichtige Ergebnis: Die Oberflächenassoziation

Mit Hilfe des Makromodells war es leicht möglich, die bekannten  $D$  mit der wenig anschaulichen Dimension Fläche/Zeit in verständlichere Geschwindigkeiten (in m/s oder km/h) umzurechnen /11 - Teil 1/. Natürlich führte ein Vergleich der einzelnen Etappen zu der bekannten Feststellung, daß die Farbstoffdiffusion in der PE-Faser der mit Abstand langsamste Teilschritt des Färbeprozesses sein muß. Während aber bei formal mathematischer Analyse dann nur noch die Diffusion in der Polymerphase betrachtet wird, lenkte das Makromodell die Aufmerksamkeit auf einen ganz anderen Aspekt. Die Farbstoffmoleküle kamen schneller zur PE-Oberfläche, als sie von dort ins Faserinnere abtransportiert werden konnten. Damit stellte sich automatisch die Frage: Was passiert mit den Molekülen im "kinetischen Stau" an der Phasengrenze? Weicher Vorgang sollte verhindern, daß sie dort mit bereits adsorbierten Molekülen zu Teilchenverbänden (Assoziat) zusammenwachsen, die gar nicht mehr diffusionsfähig sind? Ein solcher Hinderungsgrund war nicht zu erkennen. Die Blockierungsgefahr durch Assoziationsvorgänge mußte mit steigendem Farbstoffangebot zunehmen. Die daraufhin gezielt durchgeführten Untersuchungen bestätigten diesen Verdacht. Bereits von anderen Autoren war beobachtet worden, daß die reale Färbeisotherme von der *Nernst-Geraden* abweicht /10, 12/. Sie hatten das auf die in den Handelsfarbstoffen enthaltenen Formulierungsbestandteile zurückgeführt. Die Isothermenkrümmung war aber offenbar systematisch durch die Oberflächenassoziation verursacht. Diese Erkenntnis führte uns zur Ableitung einer neuen Isothermengleichung, die das Phänomen der Oberflächenassoziation einschließt /11 - Teil 1/. Wenn es gelang, diesen unerwünschten Vorgang zu unterdrücken, streckte sich die Isotherme. Es konnten dann höhere Sättigungswerte erreicht werden. Die Oberflächenassoziate waren durch Kaltextraktion mit organischen

Lösungsmitteln nachweisbar. Allerdings haben wir damals die tatsächliche Stabilität der Assoziat noch weit unterschätzt.

### Überarbeitung der Methoden

Anfangs benutzten wir die *Hillsche* Methode zur Berechnung "scheinbarer"  $D$  aus Aufziehkurven. Man benötigt dazu einige Sorptionswerte  $c_t$ , den Gleichgewichtswert  $c_\infty$  und den Faserradius. Problematisch ist der Gleichgewichtswert, weil er auf jeden Fall lange Färbezeiten fordert. Färbezeiten länger als 6 bis 7 h sind im Laborbetrieb kaum realisierbar. Um die Laborfärbearparate nicht unnötig lange zu blockieren, mußte eine bessere Methode gefunden werden. Das war die Hyperbelfunktion /11 - Teil 1/.

$$c_t = c_\infty \frac{t}{t+k} \quad (1)$$

Sie ist an keine Hypothesen gebunden und liefert den problematischen Gleichgewichtswert  $c_\infty$ . Er ergibt sich (so wie es die Natur fordert) als asymptotischer Grenzwert, auf den die  $c_t$ -Reihe zusteuert.  $k$  ist die Zeitkonstante und hat die Bedeutung einer Halbwertszeit. Man kann daraus auch "scheinbare"  $D$  erhalten, wenn man  $k$  in die *Hill-McBainschen* Gleichungen für  $c_t/c_\infty = 0,5$  einsetzt oder andere  $t$ -Werte für gegebene  $c_t/c_\infty$  berechnet.

Später beschriebene Erscheinungen bestärkten uns aber darin, von der Berechnung "scheinbarer"  $D$  prinzipiell Abstand zu nehmen. "Scheinbare"  $D$  sind offensichtlich keine Diffusionskoeffizienten, sondern komplexe kinetische Größen mit irreführendem Etikett. Die müssen aber nicht mit der Dimension Fläche/Zeit ausgestattet werden. Vor allem verleitet eine einfache Zeitkonstante nicht dazu, etwas auszusagen, was sie gar nicht aussagen kann.

Wertbeständig sind nur experimentelle Primärdaten. Wandelt man diese durch hypothesenbehaftete Umrechnungen in andere Größen um, können sie entwertet werden, falls sich die Hypothesen wandeln. Die Veränderung von Primärdaten durch Rechenoperationen verzerrt außerdem die "Stimme der Natur", wie Zöllinger sehr treffend in anderem Zusammenhang gesagt hat /1/.

### Ist der PE-Färbeprozess ein Diffusionsvorgang?

Dieser Auffassung waren wir lange Jahre verhaftet, auch dann noch, als es schon Indizien für ernsthafte Zweifel gab. Da dies in allen neueren Publikationen behauptet wurde, suchten wir zunächst, unsere Ergebnisse mit dieser einhelligen Meinung in Einklang zu bringen. Es konnte doch nicht sein, daß hier ein Irrtum vorlag. Aber unsere Resultate, an entscheidenden Stellen mehrfach wiederholt, sagten eindeutig etwas anderes. Normalerweise sollte zwischen den Zeitkonstanten  $k$  und den  $\sigma$  ein einfacher Zusammenhang bestehen /11 - Teil 1/:

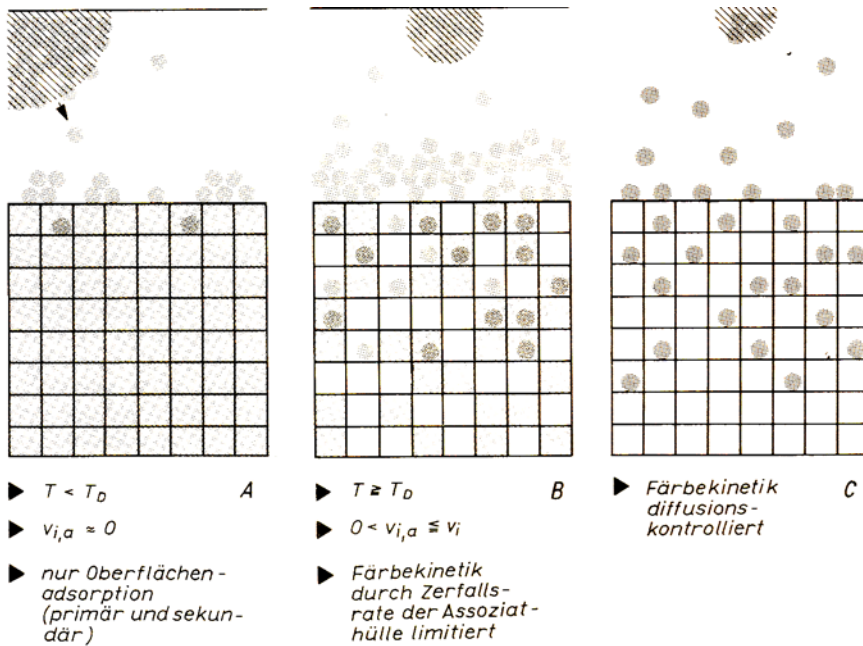
$$D = \frac{\sigma^2}{2k}$$

Die nach der *Hillschen* Gleichung berechneten  $D$  unterscheiden sich davon nur um einen konstanten Zahlenfaktor. Falls die Färbung diffusionskontrolliert abläuft, müssen die  $k$  oder  $D$  unabhängig vom Farbstoffangebot  $F$  sein. Tatsächlich nahmen die Zeitkonstanten fast linear mit  $F$  zu bzw. die  $D$  ab. In /11 - Teil 1/ ist dafür ein Beispiel (C. I. Disperse Orange 30 auf PE-S) angegeben, keineswegs ein wenig typischer oder gar extremer Fall: Bei  $110^\circ\text{C}$  wächst  $k$  um etwa 15 min/% F-Zunahme, bei  $120^\circ\text{C}$  sind es etwa 10 min/% und bei  $130^\circ\text{C}$  noch etwa 8,5 min/%.

Dem realen Verhalten des PE-Färbesystems lagen offenbar andere Prinzipien zugrunde, als wir bisher an Modellsubstraten erfaßt hatten. Untersucht man die Diffusionskinetik an PE-Folienwickeln, zeigt sich der genau umgekehrte Effekt: Dort steigt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Zahl einwandernder Farbstoffmoleküle.

Wir wären sicher in schnelleren Schritten vorangekommen, wenn die Befangenheit im "Diffusionsdenken" nicht immer wieder ihren Tribut gefordert hätte. Auch die zahlreichen Untersuchungen an PE-Folienwickeln trugen dazu bei, weil diese nur die Diffusionsphänomene hervorheben. Das war sicher für die eingereichte Dissertation von gewissem Vorteil /13/. Gutachter solcher Arbeiten werden in ihrem Urteil naturgemäß verunsichert, wenn sich der Inhalt zu weit von der anerkannten Lehrmeinung entfernt.

Die Konsequenzen der Oberflächenassoziation auf das Gleichgewicht wurden uns jedenfalls viel früher klar, als deren Auswirkungen auf die Färbekinetik. Endlich löste sich auch der Widerspruch auf und dann ging es schon recht übersichtlich in der PE-Färberei zu: Natürlich mußte die Oberflächenassoziation kinetisch retardierend in den Färbeprozess eingreifen! Sie immobilisiert die Farbstoffmoleküle an der Faseroberfläche in einer (zunächst) nicht diffusionsfähigen Form. Deshalb wird die



1 Die drei Bereiche des PE-Färbeprozesses.

Divergenz zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und realer Färbegeschwindigkeit mit wachsendem Farbstoffangebot immer größer. Anders gesagt: Die Diffusion im PE würde ein rascheres Aufziehen zulassen, wenn die Farbstoffmoleküle nicht an der Faseroberfläche durch Assoziationsvorgänge festgehalten würden.

Das mußte unverstänlich bleiben, solange die Diffusionstheorie den Blick auf die Transportvorgänge innerhalb der PE-Phase fixiert hatte. Versuche mit Modellsstraten zeigen nur die eine Seite der Wahrheit. Konzentrationsprofile sagen auch nichts darüber aus, wie groß der Anteil des aufgenommenen Farbstoffes ist, der wirklich an der Diffusion teilnimmt. Die Oberflächenassoziate selbst bilden einen submikroskopisch dünnen Ring, der aber viel Farbstoff enthalten kann /15/. Die Oberflächenassoziation ist ein Vorgang, der schnell startet, aber nur langsam voranschreitet. Es formieren sich wahrscheinlich rasch kleinere oligomere Assoziate, die zunächst den Übergang in die PE-Phase blockieren. Ihr weiteres Wachstum braucht aber mehr Zeit infolge der hohen Assoziationswärmen. Die eingangs gestellte Frage kann damit so beantwortet werden: Der reale Färbeprozess von PE-F ist leider kein einfacher Diffusionsprozess, sondern wird in weiten Bereichen bis zur Unkenntlichkeit überlagert durch Assoziationsvorgänge an der Faseroberfläche. Diese Erkenntnis ist das Resultat eines langen und mühsamen Weges, nicht der Ausdruck leichtfertiger "Besserwisseri".

**Drei charakteristische Phasen des PE-Färbeprozesses**

Nach dem jeweils dominierenden Geschehen lassen sich drei verschiedene Bereiche angeben (Bild 1):

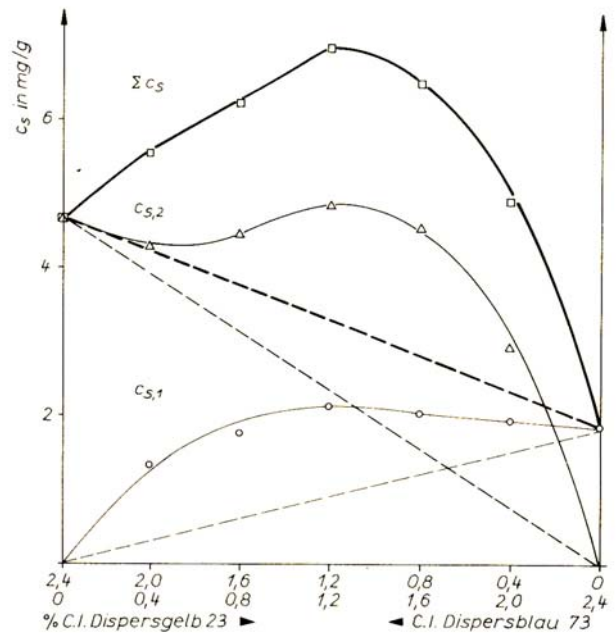
▶ Im Bereich A entstehen reine Adsorptionsfärbungen, an deren Aufbau kein Diffusionsvorgang beteiligt ist. Der Farbstoff haftet quantitativ an der Oberfläche und läßt sich durch Kaltextraktion mit organischen Lösungsmitteln restlos entfernen. Diese Färbungen entstehen unterhalb der üblichen  $T_D$ , langsam und in begrenzter Farbtiefe. Sie lassen sich in Aussehen und Echtheitsbild nicht ohne weiteres von "normalen" Färbungen unterscheiden. Typisch ist meist eine rotstichige Nuance, die durch "Assoziatbanden" verursacht wird. Die Färbungen im Bereich A dürfte es nach dem Diffusionsparadigma gar nicht geben.

▶ Der Bereich B ist erreicht, wenn die Auflösung des Farbstoffes in der Polymerphase einsetzt. Die im PE gelösten Farbstoffmoleküle werden nicht mehr von der Kaltextraktion erfaßt. Charakteristisch ist, daß die Färbegeschwindigkeit im Bereich B noch nicht durch die Diffusion in der Faser, sondern die mit der Oberflächenassoziation zusammenhängenden Vorgänge bestimmt werden. Deshalb nimmt die Färbegeschwindigkeit auch mit wachsendem Farbstoffangebot ab. Der Bereich B ist das Gebiet „färberischer Merkwürdigkeiten“, jedenfalls solange man die Dinge durch die Brille der Diffusionstheorie sieht.

▶ Der Bereich C ist endlich das Feld, wo die Diffusionstheorie regiert. Die Färbegeschwindigkeit erreicht das Tempo, das durch die Diffusionvorgänge im Faserinneren vorgegeben wird. Sie wird unabhängig vom Farbstoffeinsatz oder wächst sogar mit diesem.

**Farbstoffe, die sich gegenseitig beschleunigen**

Eine solche Merkwürdigkeit aus dem Bereich B erscheint hier erwähnenswert. In /11 - Teil 5/ wurden die bei der Kombination von Farbstoffen auftretenden Phänomene untersucht. Bei konstantem Gesamtfarbstoffangebot von 2,4 % wurden die Farbstoffe C. I. Dispersblau 73 und C. I. Dispersgelb 23 jeweils



2 Kombinationseffekte von C. I. Dispers blau 73 und C. I. Dispersgelb 23 bei 106°C (t = 20 min).

allein und in fünf verschiedenen Mischungsverhältnissen bei 110°C auf PE-S-t gefärbt. Im Bild 2 ist die nach 20 min Färbezeit erreichte Farbstoffaufnahme dargestellt. Normalerweise müßten die Sorptionswerte der Farbstoffe in dem Maße zu- oder abnehmen, wie sich ihr Einsatzverhältnis ändert. Tatsächlich tritt etwas anderes ein: Die Farbstoffe scheinen sich gegenseitig zu beschleunigen. Dieser Effekt ist hier am größten, wenn sie zu gleichen Teilen eingesetzt werden. Die 1:1-Mischung verhält sich wie ein schnellziehender Grünfarbstoff. Dieses Phänomen verliert sein Geheimnis, wenn man weiß, daß die Aufziehggeschwindigkeit durch Assoziationsvorgänge an der Faseroberfläche retardiert wird. Der dadurch verursachte Bremseffekt ist am größten, wenn die Assoziatbildung ungestört ist. Dieser Fall liegt vor, wenn die Farbstoffe für sich allein gefärbt werden. Rivalisieren dagegen verschiedene Komponenten um die gleichen Oberflächenplätze, stören sie ihre

Assoziation gegenseitig. Im Idealfall kann die Grenze zum diffusionskontrollierten Bereich C überschritten werden, wo die Aufziehgeschwindigkeit vom Farbstoffangebot unabhängig wird bzw. eine Tendenzumkehr einsetzt.

Autoren, die sich später mit diesen Erscheinungen befaßten und sie allein auf Basis der Diffusionstheorie zu interpretieren versuchten, mußten zwangsläufig in Konflikte geraten /16, 17/. Da bleibt nur ein seltsamer "Carriereffekt" der Farbstoffe als des Rätsels Lösung. Daß die  $T_g$  einer PE-F sinkt, je mehr sie Farbstoffmoleküle enthält, ist die Folge verstärkter Farbstoffaufnahme, nicht deren Ursache. Man kann die Diffusionsmodelle hin- und herwenden, diesen oder jenen Volumenterm installieren - aus dem Faserinneren kommt schwerlich die Antwort auf die Frage: Warum besitzen die Farbstoffe für sich allein nicht diesen merkwürdigen "Carriereffekt"?

#### 10. Farbstoffe, die sich gegenseitig blockieren

Werden die zu kombinierenden Farbstoffe nicht gleichzeitig, sondern nacheinander zugesetzt, kann der entgegengesetzte Effekt eintreten. Die von den Assoziaten des ersten Farbstoffes belegte PE-Oberfläche steht nicht für die Adsorption des später zugesetzten Farbstoffes zur Verfügung, so daß er nur unvollständig aufziehen kann. Dieser Fall tritt häufig bei Nachsätzen zur Nuancenkorrektur auf /18/. Durch gezielte Maßnahmen zur Destabilisierung der blockierenden Oberflächenassoziate (Carrier und/oder farbstoffaffine Egalisiermittel) lassen sich die Verhältnisse wieder normalisieren /19/.

#### Literatur

- /1/ Zollinger, H.: Textilveredlung 24(1989) S. 133.
- /2/ Schuler, M.; Remington, W R.: Discuss. Faraday Soc. 16(1954) S. 201, 246.
- /3/ Bird, C. L.; Manchester, F.: J. Soc. Dyers Col. 71(1955) S. 604.
- /4/ Bird, C. L.: j. Soc. Dyers Col. 72 (1956) S. 343.
- /5/ Bird, C. L.; Harris, P.: j. Soc. Dyers Col. 73 (1957) S. 199.
- /6/ Remington, W. R.; Schroeder, H. E.: Textile Res. j. 27(1957) S. 177.
- /7/ Piedmont Section: Amer. Dyestuff Rep. 48(1959) S. 23,37.
- /8/ Glenz, O.; Beckmann, W; Wunder, W: J. Soc. Dyers Col. 75(1959) S.144.
- /9/ Schreiner, G.: Textiltechn. 24(1974)5, S. 300-306; 6, S. 353-359.
- /10/ McDowel, W.; Weingarten, R.: Melliand Textilber. 50(1969) S. 59, 814.
- /11/ Schreiner, G.: Physikalisch. chemische Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten. Textiltechn.: Teil 1 28(1978) S. 371-380; Teil 2 28(1978) S. 780-786; Teil 3 29(1979) S. 378-384; Teil 4 30(1980) S. 192-198, S. 257-263; Teil 5 31(1981) S. 180-189; S. 436-446.
- /12/ Beckmann, W; Brieden, H.: Chemiefasern 20(1970) S. 553.
- /13/ Schreiner, G.: Dissertation am MTI, Moskau, 1977.
- /14/ Schreiner, G.; Kemter, W.: Vortrag zur Interkolor 77 in Budapest.
- /15/ Schreiner, G.; Kemter, W: Melliand Textilber. (im Druck).
- /16/ Prikryl, J.; Ruzicka, J.; Burgert, L.: Colores (1983) 1, S. 5.
- /17/ Flath, H.-J. u. a.: Vortrag zur Interkolor '85 in Warna.
- /18/ Rieker, J.: Melliand Textilber. 70(1989) S. 358.
- /19/ Kemter, W.: VEB CKB: Koloristischer Bericht FF/CF 196 vom 11.8.1978, unveröffentlicht. DTA 9817