

DISKUSSION

Zur Polyamid-Färbetheorie

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

Im Januarheft 1987 der sowjetischen Hochschulmittellungen, Reihe Technologie der Textilindustrie, erschien von I. I. Zaslavski, G. E. Kritschevski und A. W. Senachov der Beitrag „Über die Diskussion zur Färbetheorie: Noch ein Gesichtspunkt“ /1/. Darin beziehen die Autoren - namhafte Wissenschaftler vom Lehrstuhl für Textilchemische Technologie der Textilhochschule Moskau (MTI) - eine kritische Position zu den in der Beitragsreihe "Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid-Färberei" /2/ angesprochenen Problemen und stellen einige Fragen. Der folgende Artikel setzt die Diskussion fort.

1. Vorbemerkungen: Wie „alt“ ist die moderne Färbetheorie?

Mit Freude können wir registrieren, daß es an verschiedenen Orten zur intensiven Auseinandersetzung mit den in unserer Beitragsreihe vorgestellten Ansichten zur PA-Färbetheorie gekommen ist. Die öffentliche Diskussion in der Fachpresse hat den großen Vorteil, daß sie für jeden offen ist, der etwas zum Thema sagen kann und will. Sie hat aber auch den nicht zu übersehenden Nachteil, daß der Dialog mit großer Zeitverzögerung vor sich geht. Zwischen dem Erscheinen eines Beitrages und der öffentlichen Reaktion darauf vergehen viele Monate, selbst wenn der Diskussionspartner seine Argumente sofort parat hat. Noch größer sind die Totzeiten, wenn Sprachbarrieren zu überwinden sind oder die Ergebnisse klärender Experimente abgewartet werden müssen. Obwohl der Zeitfaktor für die direkte Verständigung der Diskussionspartner spricht, halten wir den öffentlichen Dialog für ein besseres Mittel der Meinungsbildung. Warum?

In den fünfziger Jahren hat sich - eingeleitet durch Vickerstaffs berühmtes Buch „The Physical Chemistry of Dyeing“ /3/ - in der Färbereiwissenschaft so etwas wie ein „Großer Sprung“ vollzogen. Die vorher als Teil der Kolloidwissenschaft mit stark induktiv (aus dem Einzelnen das Allgemeine, Gesetzmäßige suchend) ausgerichteten Denk- und Forschungsmethoden arbeitende Färbereiwissenschaft wandelte sich in relativ kurzer Zeit in eine deduktive Wissenschaft: Von einigen wenigen, als wahr angenommene Prämissen werden auf mathematischem Wege Anwendungen für den jeweiligen Spezialfall abgeleitet. Ein solches Konzept ist besonders erwünscht für die Lehre und fordert zur mathematischen Formalisierung heraus. Vorbilder liefert die klassische Physik. Die spektakulären Leistungen der Weltraumforschung sind z. B. kaum durch neu entdeckte Wirkungsprinzipien, sondern durch computergestützte Anwendung längst bekannter Gesetze der Massenanziehung, Impulserhaltung usw. möglich geworden.

Stark vereinfacht könnte man sagen: Ein Wissensgebiet erscheint jung, dynamisch und interessant, solange hier mit viel experimenteller Arbeit und unorthodoxen induktiven Denkmethoden um die Erkenntnis der hinter den beobachteten Phänomenen wirkenden Gesetzmäßigkeiten (Invarianten) gerungen wird. Das ist wahrscheinlich die reizvollste Entwicklungsphase, durchsetzt mit Irrtümern und angetrieben von einem Wettbewerb, der alle wissenschaftlichen (und menschlichen) Leidenschaften aktivieren kann. In einem „alten“ Gebiet sind alte wichtigen Gesetze und die Art Ihres Zusammenwirkens bekannt. Es geht nur noch um deren deduktive Anwendung (ähnlich der Lösung von Physikaufgaben), gegebenenfalls mit kleineren Korrekturen im Quantitativen. Die aktive Phase der Erkenntnis ist abgeschlossen, man erlebt keine „Überraschungen“ mehr. Allenfalls wird versucht, die bekannten Prämissen durch immer ausgeklügeltere mathematische Deduktionsverfahren noch weiter auszubeuten. Daran hat aber nur noch ein kleiner Kreis hochspezialisierter Theoretiker Anteil, das Interesse der Öffentlichkeit und des Nachwuchses flaut ab. Ein Blick in die moderneren Darstellungen der Färbereiwissenschaft (z. B. /4/ oder /5/) erweckt den Anschein, als sei hier die „Altersphase“ schon erreicht. Mit dem Übergang vom induktiven (suchenden) zum deduktiven (ableitenden) Denken stagniert die Entwicklung des theoretischen Fundamentes, nur der formalistische Überbau wächst noch weiter.

Wird ein solcher Umbruch mit noch unreifem Basiswissen vollzogen, kommt es fast zwangsläufig zur Fehlentwicklung der Theorie. Wer soll später denn noch wissen, wo feste und wo nur vorläufig rein spekulativ eingebaute Stützpfiler des Fundamentes stehen? Es ist eine Fiktion, daß man von einmal installierten Basisprämissen auf deduktivem Wege zu neuen Erkenntnissen gelangen kann, die dort nicht bereits latent vorhanden wären.

Die traditionell in Erziehung und Ausbildung bevorzugten Denk- und Lehrmethoden offenbaren hier ihre Schattenseiten. Man neigt dazu, fundamentale Prämissen relativ kritiklos zu akzeptieren, um möglichst schnell wieder in gewohnte Denkbahnen mit „festen Leitplanken“ zu kommen: Sind die Prämissen wahr (das wird durch Autoritäten verbürgt) und treten bei Anwendung der mathematischen Logik keine Fehler auf, muß auch das erhaltene Resultat richtig sein. Unstimmigkeiten zwischen den Erwartungen des Theorie und der Praxis werden eher als Produkt unzulässiger Vereinfachungen oder experimenteller Mängel angesehen, kaum als prinzipieller Theoriedefekt infolge falscher Prämissen. Wir sind überzeugt, daß die heutige z. T. hochformalisierte Färbetheorie das Ergebnis eines „Großen Sprunges“ ist, der ein sehr engagierter Versuch zur „wissenschaftlichen Kultivierung“ des schon damals kaum noch zu übersehenden Faktenwissens war. Es ist aber leider durch einige zweifelhafte und deshalb unproduktive Basisprämissen kein wirklicher Durchbruch zu einer qualitativ höheren Entwicklungsstufe der Färbereiwissenschaft geworden - im Gegenteil. Hat man einen bestimmten Abstand von den Denkwängen der deduktiven Färbetheorie gewonnen, wird allmählich immer deutlicher, wie stark und nachhaltig diese die theoretische Weiterentwicklung retardiert. Das Infragestellen von Fundamentalannahmen - eigentlich ein der Forschung notwendigerweise inhärentes Attribut - wird in Fachkreisen heute fast als „Sakrileg“ gewertet. Hier muß die öffentliche Diskussion einsetzen und auch dem Nachwuchs bewußt machen, an welcher Stelle manifestierte Denkschablonen möglicherweise den Weg ins Abseits weisen. Eine solche immer wiederkehrende Schablone ist die Aufgliederung des Färbeprozesses in folgende Schritte:

1. Diffusion der gelösten Farbstoffteilchen an die Faseroberfläche
2. Adsorption an der äußeren Faseroberfläche
3. Diffusion der adsorbierten Teilchen ins Faserinnere
4. Immobilisierung der Teilchen irgendwo im Faserinneren.

Das findet sich so oder ähnlich in vielen Arbeiten, zumeist mit dem Postulat, daß der dritte der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ohne jeden Verdacht wird nun das Instrumentarium der Diffusionsmathematik eingesetzt - und alles dreht sich im Kreise. Wie fest diese Schablone im Denken verankert ist, erkennt man aus der Diskussion: Es wird gefragt, mit welchem Diffusionsmechanismus dieses oder jenes Resultat besser in Einklang zu bringen ist, aber nicht, ob der Diffusionsschritt tatsächlich die Färbekinetik steuert. Oder: Wie sieht denn die Immobilisierung im Faserinneren konkret aus? Was spricht dagegen, daß ein mehr oder weniger großer Farbstoffanteil bereits an der äußeren Faseroberfläche seine Endstation erreicht? Alle diese Fragen werden mit der Übernahme des Denkschemas von vornherein blockiert. Es gibt damit keinen qualitativen Wissenszuwachs im Hinblick auf eine bessere Aneignung des molekularen Geschehens im Färbesystem, sondern nur neue Diffusionskoeffizienten und -mechanismen und (wie fast jeder internationale Kongreß zeigt) immer weitere kinetische Gleichungen auf Basis der Diffusionstheorie kommen hinzu.

2. Zur Diskussion

Die Stellungnahme der Moskauer Autoren bezieht sich auf unsere bis September 1984 erschienenen Beiträge. Obwohl inzwischen weitere Fortsetzungen hinzugekommen sind, bleiben die Einwände durchaus aktuell. Sie begeben uns auch von anderen Seiten.

Wenn beim Vergleich von Theorie und Experiment Widersprüche auftreten - hier besonders zwischen den nach zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmten Diffusionskoeffizienten von Farbstoffen auf PA-Folie /2, Teil 2/2 Heft 6/84/ - dann kann man zwei Wege beschreiten: 1. Die Weiterentwicklung der Theorie auf der Basis allgemein anerkannter Vorstellungen unter Eliminierung

bestimmter unhaltbarer Thesen oder 2. die kardinale Revision der bestehenden Theorie. Die Autoren betonen, daß sie den ersten Weg bevorzugen.

Die Entscheidung zwischen „Reparatur“ und „Umbau“ ist eine Ermessensfrage. Wenn nur kleinere Teile im theoretischen Überbau schadhaft sind, lohnt sich natürlich ein Ausbessern. Man kann den größten Teil weiterverwenden, spart Kraft und hat weniger Gegner. Wenn der Schaden aber im Fundament sitzt, bleibt langfristig gar kein anderer Weg als der Umbau. In unserem Sinne heißt das: Man muß sich von deduktiven Denkwängen frei machen und erst einmal wieder induktive Denk- und Forschungsmethoden anwenden. Es geht um ein möglichst klares geistiges Abbild der Vorgänge auf der molekularen und übermolekularen Ebene im Färbesystem. Der Kampf um dieses Bild ist der eigentlich schöpferische Akt bei der Entwicklung einer adäquaten Theorie. Die Vorgänge müssen so scharfe Konturen annehmen, als würden sie von einem „molekularen Reporter“ miterlebt. Erst wenn dieses Bild klar und deutlich geschaffen und überprüft worden ist, kann die Formalisierung und damit die deduktive Phase einsetzen. Das ist dann eine Frage der Denkökonomie. Solange sich aber nur Formalismen ansammeln, die kein wirklich plastisches Bild ergeben, ist man von diesem Ziel noch weit entfernt. „Kein Mensch denkt in Formeln“, sagte Einstein. Die Autoren beschäftigen sich weiter mit unserer These, daß die Porendiffusion innerhalb des PA keine Rolle spielt, sondern nur unhydratisierte Farbsäuremoleküle im freien Volumen der Polymerphase transportiert werden. Sie beziehen sich auf die von McGregor /6/ angeführten Argumente, die für das von ihm entwickelte Ionenverteilungsmodell sprechen. Sie fragen, woher die Unterschiede im Egalisiervermögen zwischen Dispersions- und Säurefarbstoffen auf PA kommen und womit man die gegenüber Dispersionsfarbstoffen niedrigeren Sättigungsmengen der Säurefarbstoffe erklären kann.

Daß hier wieder die Frage nach den Diffusionsmechanismen im Vordergrund steht, ist nicht verwunderlich. Gerade am MTI wird intensiv über färbekinetische Probleme nachgedacht und Prof. Krütschevski hat ein lesenswertes Buch über die moderne Färbetheorie verfaßt /7/. Daß sich nach allem Gesagten, besonders zur Diffusionstheorie, hier kaum überbrückbare Kontroversen ergeben, ist zu verstehen. In /8/ und dem in den Heften 7 und 8/88 erscheinenden Schlußteil /9/ sind dazu Argumente angeführt. Das bessere Egalisiervermögen von Dispersionsgegenüber Säurefarbstoffen bezieht sich in erster Linie auf die geringere Markierung von Materialstreifigkeiten. Dazu soll auf den Abschnitt 5.6. in /9/ verwiesen werden. Die Unterschiede im Sättigungsvermögen erklären sich relativ einfach: Der überwiegende Teil der PA-Oberfläche ist apolar (bei pH 4 bis 5 etwa drei Viertel) und kann von Dispersionsfarbstoffen belegt werden. Für die Adsorption von Farbstoffanionen werden NH_3^+ -Gruppen benötigt und die Umwandlung zur freien, dehydratisierten Farbsäureform erfolgt dort. Damit wird die Zahl der NH_3^+ -Gruppen an der PA-Oberfläche zum Regulativ für die primäre Adsorptionsschicht (von der aus Farbsäuremoleküle in die Polymerphase einwandern können). Das gilt aber nur in allererster Näherung, weil Farbstoffe mit hoher Neutralaffinität überproportional in Form von Polyschichten an der Oberfläche immobilisiert werden. Die Autoren stimmen mit McGregor darin überein, daß die mit Phenolphthalein, Essigsäure u. a. schwach-sauren Indikatoren beschriebenen Phänomene keine eindeutigen Indizien für die These sind, daß PA nur undissoziierte Verbindungen aufnimmt. Zwingend wäre dies nur mit Verbindungen nachweisbar, wo die Dissoziation der Sulfogruppe von einer markanten Farbänderung begleitet wird. Dieses Argument müssen wir akzeptieren /8/. Leider ist uns keine solche Verbindung bekannt. Es gibt eine ganze Reihe anderer experimenteller Indizien, die in die gleiche Richtung weisen und beschrieben wurden bzw. werden /8, 9/.

Weiter wird darauf hingewiesen, daß die grundlegenden Versuche im alkalischen Medium durchgeführt wurden und sich auch bezüglich der Dissoziation der Carboxylgruppen des PA Unterschiede zu den üblichen Färbbedingungen im schwach-sauren Milieu ergeben. Gerade aus den Experimenten im alkalischen Medium würden wir unsere Hauptargumente gegen die bestehende Theorie beziehen. Nichts würde außerdem unseren Versuch unterstützen, die neuen Gesichtspunkte auf andere Farbstoffe/Fasern zu übertragen. Richtig ist, daß die ersten Versuche mit Phenolphthalein im ammoniakalischen Medium auf methyliertem PA durchgeführt wurden. Dabei liegen die Carboxylgruppen weitgehend verestert vor. Was unseren vermeintlichen Versuch zur Übertragung auf andere Färbesysteme anbelangt, müssen hier wohl Mißverständnisse durch Übersetzung vorliegen.

Alle in unserer Beitragsreihe beschriebenen Experimente und Folgerungen beziehen sich ausschließlich auf die PA-Färberei. Uns ist sehr wohl bewußt, daß voreilige Verallgemeinerungen der Färbereiwissenschaft in der Regel mehr geschadet als genützt haben.

Die Autoren behaupten in Übereinstimmung mit McGregor /6/, daß die Existenz der ionischen Form von Säurefarbstoffen in PA - zumindest im sauren Medium - außer Zweifel steht. Die Diffusion der Säurefarbstoffe im freien Volumen der PA- Phase könnte durchaus eine reale Erscheinung sein, müßte aber überzeugender nachgewiesen werden. Eigene experimentelle Nachweise für die Existenz von Farb- Stoffanionen innerhalb des PA werden von den Autoren nicht erbracht. Wir verweisen dazu auf die in /8/ beschriebenen Versuche mit C. I, Direct Blue 257. Die Diskussion über Diffusionsmechanismen halten wir insofern für unwesentlich, weil sich das für die Praxis maßgebende Färbgeschehen an der Faseroberfläche abspielt. Die entscheidenden Eigenschaften von PA-Färbungen (optischer Aspekt, Naßechtheiten) werden durch den polymolekular assoziierten Oberflächenfarbstoff geprägt /9/.

Abschließend versuchen die Autoren das Hydrathüllen-Konzept als Gegenargument zu verwenden: Es wäre denkbar, daß die Erhaltung der exothermen Hydrathüllen am Farbstoff die Porendiffusion begünstigt, weil die Diffusion im freien Volumen mit einer Umwandlung der exothermen in endotherme Hydrathüllen verbunden ist. Es wäre auch zu erwarten, daß sich je nach Färbbedingungen (Temperatur, pH-Wert) das Verhältnis zwischen, der Diffusion in den Poren und im freien Volumen ändert. Eine direkte Antwort darauf könnte nur durch eingehende Untersuchungen zur Thermodynamik des Färbeprozesses gegeben werden, die alle möglichen Energie- und Entropieeffekte berücksichtigt. Oder - für spezielle Fälle - durch experimentelle Studien zum Mechanismus des Farbstofftransportes in der Polymermasse.

Diese Interpretationsmöglichkeit der Hydratationserscheinungen erscheint uns ein wenig abwegig, weil es höchst unwahrscheinlich ist, daß sich beim Eintritt in die Polymerphase exotherme Hydrathüllen zu endothermen umbilden. Darauf wird in /9/ ausführlich eingegangen.

Zutreffend ist, daß sich unter bestimmten Bedingungen Veränderungen im Sorptions- und möglicherweise auch Diffusionsmechanismus ergeben können. So läßt sich mit Hilfe des Farbstoffes C. I. Direct Blue 257 bei pH-Werten um und unter 1 auch die Adsorption der blauen hydratisierten Form erkennen. Hier wird das PA-Substrat offenbar z. T. quellungsporös. Mit fortschreitender Färbzeit verändert sich aber auch hier (mit steigender Temperatur immer schneller) der Farbton in Richtung violett-bordorot, der die dehydratisierte Form anzeigt.

Über die Anwendung der Thermodynamik als Quelle neuer Erkenntnisse denken wir ähnlich wie über die Diffusionsmathematik. Bevor damit nützliche Aussagen erhalten werden können, muß erst das „molekulare Szenarium“ im Färbesystem genau bekannt und viel präziser als bisher experimentell erfaßbar sein. Einen unaufgelösten Komplex ineinander greifender Elementarvorgänge mit verschiedenen Temperaturabhängigkeiten thermodynamisch charakterisieren zu wollen, ist sinnlos. Ohnehin ist die Thermodynamik ihrem Wesen nach eher eine „Kontrollinstanz“ als ein Instrument zur Schaffung tieferer Einsichten. Wir bezweifeln sehr, daß aus den bis heute publizierten „Färbeenthalpien“ und „-entrophien“ irgendwelcher theoretischer oder gar praktischer Nutzen hervorgegangen ist. Das liegt nicht an der Thermodynamik, sondern an den gegenwärtig noch unzureichenden Detailkenntnissen der molekularen Vorgänge im Färbesystem, großen methodischen Problemen im experimentellen Bereich und einer Überschätzung des prinzipiellen Leistungsvermögens deduktiver Methoden. Wir glauben nicht, daß fortwährende mathematische Modellierungen das in der Färbetheorie noch fehlende Basiswissen hervorbringen können: „Mathematik ist die einzige perfekte Methode, sich selbst an der Nase herumzuführen“ (A. Einstein). Man ist damit wohl in der Lage, konkrete technologische Probleme zu lösen, aber keine übersprungene Entwicklungsphase des wissenschaftlichen Fundamentes nachträglich auszugleichen. Dazu müßte erst einmal wieder von Denkschablonen freie experimentelle Basisarbeit geleistet und öffentlich zur Diskussion gestellt werden. Das programmatische Schlußwort soll Alexander von Humboldt haben: „Entschleierung der Wahrheit ist ohne Divergenz der Meinungen nicht denkbar.“

Literatur

- /1/ Zaslavski, I. I.; Kritschevski, G. E.; Senachov, A. W.: izv. vyss. uc. zav. Technol. tekstil, prom. (1987) 1, S. 67-69.
- /2/ Schreiner, G.; Kemter, W.: Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid Färberei. Textiltechn. 33(1983) 7, S. 433-440; 34 (1984) 3, S. 144-149; 6, S. 324-328; 9, S. 502-509; 35 (1985) 12, S. 661-667.
- /3/ Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing. New York: Interscience Publ., 1954.
- /4/ Peters, R. H.: Textile Chemistry, Vol. III; The Physical Chemistry of Dyeing, Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sct. Publ. Comp., 1975.
- /5/ Bird, C. L.; Boston, W. S. (Ed.): The Theory of Coloration of Textiles. London: Dyers Comp. Publ. Trust, 1975.
- /6/ McGregor, R.: Textile Chemist and Colorist 17 (1985) 1, S. 17-23.
- /7/ Kritschevski, G. E.: Diffusija i Sorbzija w procesach kraschenija i petschat-anija. Moskau: Legkaja Industrija, 1981.
- /8/ Schreiner, G.; Kemter, W.: Polyamid-Färbetheorie kontrovers - ein Diskussionsbeitraq. Textiltech.. **36** (1986) 9, S. 490-494.
- /9/ Schreiner, G.; Kemter, W.: Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid-Färberei. Textiltechn. 38 (1988) 7 und 8 (im Druck).

DTA 9374