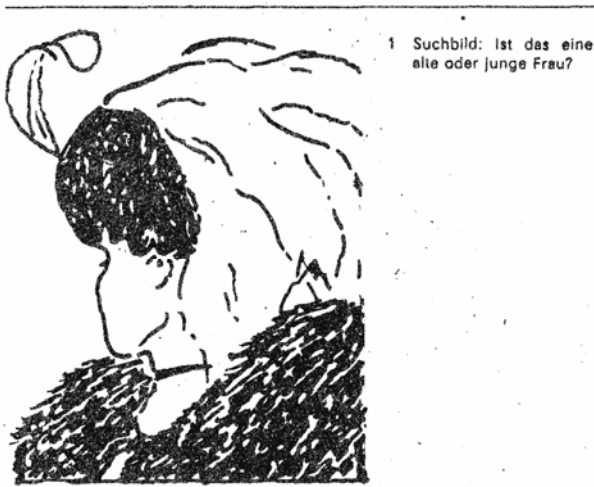


Färbetheorie - Vorurteile, Konflikte, neue Denkansätze

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

0. Einleitung

Mehr als zumeist bewußt, wird unser Denken durch Vorurteile beeinflusst. Die Vorurteile sind im Prinzip interne Modelle oder Denkmuster, die aus eigenen Beobachtungen abgeleitet, aus übernommenen Ansichten oder von gesteuerten Lernprozessen stammen können. An dem Denkmodell werden dann weiter hinzukommende Informationen bewertet, geordnet oder gebrochen. Die Subjektivität der Urteilsbildung hat McGregor /1/ recht anschaulich mit einem aus dem „Punch magazine“ entnommenen Suchbild (Bild 1) demonstriert. Es ist etwas ungenau gezeichnet, so daß die Phantasie zur „Konturenverschärfung“ herausgefordert wird. Ohne Wissen um die Doppeldeutigkeit der Zeichnung sieht man in der Regel entweder eine alte (im Halbprofil) oder eine junge Frau (schräg von hinten) und ordnet alle weiteren Bilddetails nach der spontan entstandenen „Leitidee“. Absolute Klarheit ist schwer herstellbar, bei jeder Variante verbleiben kleine Unstimmigkeiten.



Was hat dieses Vexierbild mit Färbetheorie zu tun? Wer erstmals einen Färbeprozess beobachtet, wird feststellen, daß der vorher im Bad gelöste Farbstoff nach und nach zum Substrat überwandert und dort fixiert wird. Er folgert daraus, daß offenbar Kräfte existieren, die den Farbstoff an das Substrat ziehen und dort festhalten. Wenn der Beobachter ferner erfährt, daß der Farbstoff im Bad nicht in Form von Einzelmolekülen, sondern polydispers vorlag, kann er zu einer weiteren Schlußfolgerung kommen: Weil sich auch die assoziierten Teilchen vor dem Übergang zum Substrat aufgelöst haben, sind vermutlich die für die Farbstoff-Substrat-Bindung verantwortlichen Kräfte stärker als die, auf denen die Bildung assoziierter Teilchen im Färbebad beruht. Damit ist schon ein binäres Denkmodell entstanden, in dem die unterschiedliche Intensität der Farbstoff-Farbstoff- und der Farbstoff-Substrat-Wechselwirkungen für den Ablauf des Färbeprozesses verantwortlich sind. Bei näherer Betrachtung ist es geradezu frappierend, wie stark und nachhaltig dieses simple Basismodell als Denkschema die Entwicklung der Färbereiwissenschaft beeinflusst hat. Es wurde und wird noch heute, gerade weil es so selbstverständlich erscheint, kaum ernsthaft in Frage gestellt. Andererseits bildet es die Quelle von Konflikten im Verständnis färberischer Phänomene. Dies an einigen Beispielen deutlich zu machen und neue Denkansätze zu diskutieren ist die Absicht des folgenden Beitrages.

1. Entwicklungsetappen der Färbereiwissenschaft

1.1 Das Diffusionsparadigma der Färbekinetik

Das binäre Denkmodell stellt die Frage nach den Farbstoff-Substrat-Wechselwirkungskräften ins Zentrum färbetheoretischer Untersuchungen. Um die Antwort bemühten sich bis in die vierziger Jahre alle mit der Färberei irgendwie verbundenen Wissenschaftszweige: Farbstoff- und Kolloidchemiker, Koloristen, Polymerwissenschaftler und Physikochemiker. Die fachspezifisch verschiedenen Denk- und Arbeitsmethoden führten zu einem seltenen Reichtum an Ideen und experimentellen

Beobachtungen, der natürlich auch an gegenseitigen Verständnisschwierigkeiten und Widersprüchen reich war.

Auerbach /2/ leitete seinen 1923 erschienenen Beitrag „Zur Kolloidchemie der Färbvorgänge“ mit den bezeichnenden Sätzen ein: „Es gibt nicht viele technische Disziplinen über deren theoretische Grundlagen derartig viel und von verschiedener Seite gearbeitet worden ist, wie über die Vorgänge der Färberei. Kaum ein anderes Gebiet hat auch derartig viele, z. T. schroff einander entgegengesetzte Meinungen hervorgebracht, wie das vorliegende“. Die auch heute noch anregende Fülle dieser Arbeiten krankte an einem wesentlichen Mangel: Jede Fachdisziplin untersuchte Färbeprozesse auf Ihre Weise, es wurden meist interessante Phänomene beschrieben, aber selten in quantitativ vergleichbarer Form dargestellt.

Eine neue Entwicklungsetappe der Färbereiwissenschaft begann Anfang der dreißiger Jahre in England. Stimuliert durch akute färberische Probleme mit VI-F wurden umfangreiche Forschungsarbeiten ausgelöst, an denen vor allem Koloristen der Firmen Courtaulds Ltd., der ICI sowie Wissenschaftler des Manchester College of Technology beteiligt waren. Zunächst ging es um die quantitative Charakterisierung der Färbeprozesse: Durch die Farbstoffaufnahme im Gleichgewichtszustand und durch die Geschwindigkeit, mit der sich das Färbesystem dem Gleichgewicht nähert. Als gute Möglichkeit zur Charakterisierung der Färbegeschwindigkeit erschien die Zeit, nach der 50 % der Gleichgewichtssorption erreicht waren. Diese Halbfärbezeit $t_{1/2}$ schwankte von Farbstoff zu Farbstoff unter standardisierten Bedingungen von einigen Sekunden bis zu mehreren Stunden /3/, und es ließen sich Zusammenhänge zwischen den $t_{1/2}$ und der Tendenz eines Direktfarbstoffes zum egalieren Anfärben von VI-F (levelling power) erkennen: Die Farbstoffe mit den kleinsten $t_{1/2}$ egalisierten in der Regel am besten.

Das waren zunächst systematische Untersuchungen mit färbepraktischer Zielorientierung. Die Brücke zur Theorie schlug 1933 Neale /4/ von der Universität Manchester. Aus dem Studium der Sorptionskinetik einiger Direktfarbstoffe an Viscosefolie leitete er ab, daß der hier zu beobachtende Färbeprozess auf einem einfachen Diffusionsvorgang des Farbstoffes durch die Folie beruht: „It has been found possible to explain the results obtained for the increase of dye absorption with the time in terms of the mathematical theory of diffusion.“¹⁾ Das war ein neuer Aspekt, denn vorher hatte mehrheitlich die Auffassung bestanden, daß das Wesentliche beim Färbeprozess die Adsorption ist. Die „Diffusionsidee“ läßt sich ohne weiteres mit dem binären Modell vereinbaren: Da die Farbstoff-Substrat-Kontaktverbindung offenbar das stabilste „Endprodukt“ des Färbeprozesses ist, sollte im Färbegleichgewicht der Zustand vorliegen, bei dem die gesamte äußere und innere Substratoberfläche mit einer monomolekularen Haftschrift von Farbstoffmolekülen belegt ist.

Diese Monoschicht formiert sich zuerst an der Oberfläche und breitet sich über den Substratquerschnitt in dem Tempo aus, wie die adsorbierten von mobilen Farbstoffmolekülen in einem ständigen Diffusionsstrom überwandert werden. Diese Gleichsetzung von Färb- und Diffusionsgeschwindigkeit kann natürlich nur funktionieren, wenn freie Farbstoffmoleküle wesentlich stabiler von der Celluloseoberfläche gebunden werden als von bereits dort haftenden Farbstoffmolekülen unter Assoziatbildung. Das binäre Denkmodell läßt einen solchen Verdacht aber kaum aufkommen. Nur im Falle extremer Färbbedingungen (viel Farbstoff, zu hohe Elektrolytmengen) hat man Assoziationserscheinungen in Betracht gezogen. Das waren aber eher Störgrößen in einem Bild, dessen Anschaulichkeit und Logik vom binären Modell her kaum zu bestreiten sind. Jedenfalls ergab sich damit erstmals die Chance, den zeitlichen Ablauf von Färbeprozessen mit Hilfe einer mathematisch fundierten Theorie zu beschreiben.

Sicher standen damals viele Wissenschaftler der Nealeschen Leitidee skeptisch gegenüber, aber als es gelang, eine gewisse Korrelation zwischen den auf VI-Folie ermittelten Diffusionskoeffizienten und den von Boulton /6/ angegebenen $t_{1/2}$ der gleichen Farbstoffe auf VI-F herzustellen, gewann diese an Überzeugungskraft.

¹⁾ „Es hat sich als möglich herausgestellt, die erhaltenen Ergebnisse für die Zunahme der Farbstoffadsorption mit der Zeit auf Basis der mathematischen Diffusionstheorie zu erklären.“

Sie wurde in den vierziger Jahren methodisch und formalistisch

weiter ausgebaut und reifte zum Diffusionsparadigma der Färbekinetik. Unter einem Paradigma versteht man in der modernen Literatur die sich um eine Leitidee rankenden Anschauungen mit dem darauf gebauten Formelapparat. Besonders durch die Monographien von *Vickerstaff* /10/ und *Crank* /11/ breitete sich das Diffusionsparadigma seit den fünfziger Jahren weltweit aus und wurde zu einer der tragenden Säulen der heutigen Färbetheorie.

Es ist keineswegs so, daß sich alle der damals bekannten Färbephänomene mit dem Diffusionsparadigma zwanglos vereinbaren ließen. Das begann bereits beim Färben von Baumwolle, die sich in vielen Fällen anders als VI-F verhält. In einer 1940 erschienenen Übersichtsarbeit /7/ wurde darauf noch ausdrücklich hingewiesen. Auch dort angeführte Beispiele stehen im Widerspruch zu der nach dem Diffusionsparadigma angenommenen Identität von Färbe- und Diffusionsgeschwindigkeit: So hatte man bei Direkt- und Küpenfarbstoffen hoher Substantivität beobachtet, daß die Färbebäder bereits nach sehr kurzer Zeit ausgezogen waren, die gefärbten Fasern aber im Querschnitt nur Randzonenabsorption zeigten. Für die Durchfärbung wurde eine um Zehnerpotenzen längere Zeit als für das Aufziehen benötigt.

Während *Neale* angab, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Direktfarbstoffen auf VI-Folie durch Salzzusätze bis zu einer Optimalkonzentration wächst, wußten die Kolloidchemiker, daß durch Salz eine Verschiebung des Lösungszustandes in Richtung größerer Farbstoffteilchen eintritt. Diese diffundieren aber nachweislich schlechter. Das wurde mit Hilfe der 1911 von *Harrison* aufgestellten „elektrischen“ Färbetheorie erklärt: Danach ist die Celluloseoberfläche mit einer negativen elektrostatischen Barriere umgeben, die Farbstoffanionen abstoßt. Erst wenn diese „Sperr“ durch eine genügende Anzahl Gegenionen (aus dem zugesetzten Salz) elektrisch neutralisiert ist, kann verstärkt Farbstoff adsorbiert werden. Nach dem 1. Fickschen Gesetz (in vereinfachter Form) .

$$\frac{dc}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

wächst der ins Substratinnere abwandernde Diffusionsstrom dc/dt proportional zum Konzentrationsgradienten dc/dx . Mit zunehmender Farbstoffanreicherung an der Oberfläche kann damit auch mehr Farbstoff/Zeiteinheit ins Innere diffundieren. Formal erscheint das einleuchtend, und wer es nicht genauer wissen will, gibt sich damit zufrieden:

1.2 Der Umbruch in der Färbetheorie

Es ist verständlich, daß die am formalistischen Aufbau beteiligten Wissenschaftler vor allem die Daten auswählten, die in das neue Theoriekonzept paßten. Andere wurden entweder mit Hilfe weiterer Hypothesen adaptiert oder weggelassen. Die in England bis Mitte der vierziger Jahre durchgeführten färbetheoretischen Forschungsarbeiten hat erstmals *Vickerstaff* in dem Buch „The Physical Chemistry of Dyeing“ zusammengefaßt. Es war der Versuch, die neue Färbetheorie als „logisches und kohärentes Ganzes“ darzustellen /10/: „This book was written in six months of 1946 in a fit of enthusiasm, and is an attempt to present modern dyeing theory as a logical and coherent whole.“ Dieser Enthusiasmus des Autors gibt dem 1950 erschienenen Buch auch seine Wirkung und Ausstrahlung. Bemerkenswert ist dazu ein Vergleich mit dem 1951 erschienenen Alterswerk des Schweizer Koloristen *Haller* „Färberei und Zeugdruck. Die theoretischen Grundlagen“ /12/. *Haller* hat, geprägt vom kolloidchemischen Denken und Experimentieren, jahrzehntelang am Kampf um die Enträtselung färberischer Phänomene in vorderster Front teilgenommen und eine Reihe interessanter Beobachtungen und Aspekte eingebracht. In Darstellung und Inhalt besteht zwischen beiden Autoren eine Kluft, wie sie größer kaum denkbar ist: *Haller* berichtet (stellenweise in persönlicher Erzählform) über eine immense Fülle von Untersuchungen, Ergebnissen, Überlegungen mit Für und Wider usw. Es bleiben noch viele offene Probleme, Formeln und Vorschriften kommen im Text nicht vor. *Vickerstaff* entwickelt dagegen klar und zielstrebig ein geschlossen erscheinendes Theoriegebäude und bietet in verständlicher Form eine Anleitung zum experimentellen Handeln. Der nach wissenschaftlicher Führung suchende Nachwuchs erblickt wahrscheinlich in *Hallers* Buch keine bequem umsetzbare Lektüre, während er von *Vickerstaff* sofort gelenkt und mit Methoden für eigene Forschungsarbeiten ausgestattet wird. Er spürt die sichere Überzeugung des Autors und sieht allenfalls noch fehlende Daten, kaum prinzipiell offene Fragen. Während *Hallers* Buch heute leider kaum mehr erwähnt wird, ist das von *Vickerstaff* die auf dem Gebiet der Färbereiwissenschaft sicher populärste Monographie geworden, die in mehreren Auflagen

und Übersetzungen erschien. Die englische Auffassung von Färbetheorie hat sich damit weltweit richtungweisend in Forschung und Lehre durchgesetzt, während die besonders in den älteren kolloidchemischen Arbeiten enthaltene Vielfalt an Fakten und Denkansätzen mehr und mehr in Vergessenheit geriet. Es ist unbestritten, daß eine geschlossene und mathematisch ausgestaltete Theorie besser zu vermitteln ist, als eine noch ohne zentrale Leitidee dastehende Faktenfülle mit offenen Fragen. Das englische Konzept ruht erkenntnistheoretisch im wesentlichen auf dem binären Denkmodell.

2. Adsorption oder Diffusion?

2.1. Die „vergessenen“ Beobachtungen von Traube.

Nach dem Diffusionsparadigma gliedert sich der Färbeprozess in die Schrittfolge

1. Diffusion der gelösten Farbstoffmoleküle zur Substratoberfläche
2. Adsorption an der Oberfläche
3. Diffusion in das Substrat hinein
4. Adsorption der Farbstoffmoleküle im Inneren.

Diese Aufgliederung verführt leicht zum Schematismus. Dieser wird den tatsächlich ablaufenden Vorgängen aber sicher oft nicht gerecht. Wird dazu noch die Prämisse an den Anfang gesetzt, daß der dritte Schritt der langsamste ist und damit die Färbekinetik steuert, ist der weitere Weg schon vorgezeichnet. So zweckmäßig eine geschlossene Theorie auch für den Prozeß der Wissensvermittlung ist, so hemmend kann sie für die Forschung auf diesem Gebiet sein: Schöpferisches Denken, das in Neuland führt, ist damit nicht möglich. Eine geschlossene Theorie kann zwar auf deduktivem Wege noch ausgestaltet, nicht aber über die vorhandenen Grenzen hinaus weiterentwickelt werden. Die Entwicklung kommt zum Stillstand, die Theorie wird zum Dogma.

Da uns frühere Erfahrungen mehrfach in unlösbare Konflikte mit dem Diffusionsparadigma führten /13/, erschien die Suche nach neuen bzw. anderen Zugängen sinnvoll. Man sollte in einem solchen Fall wieder bis zum Anfang zurückgehen, denn: „Wer das erste Knopfloch verfehlt, kommt mit dem Zuknöpfen nicht zu Rande“ (*Goethe*). Anregungen waren vor allem in der vor 1940 erschienenen Literatur zu vermuten, weil die spätere immer mehr durch das Diffusionsparadigma beeinflusst wurde. Das trifft besonders auf die zur Theorie der PA-, PE- und PAN-Färberei zu, die sich von Anfang an „diffusionsorientiert“ entwickelte.

Äußerst interessant war eine bereits 1915 von *Traube* publizierte Arbeit /14/, in der über einige auffällige Beobachtungen beim Überschichten von Gelatine-Gelen mit wässrigen Farbstofflösungen berichtet wurde. Gelatine-Gele sind durch Hydratation von hochpolymeren Eiweißmolekülen entstehende Raumnetzwerke, die in Ihren Hydrathüllen große Wassermengen festhalten und damit zur Erstarrung bringen können. Ihre Struktur besitzt gewisse Analogien zu den zwischenkristallinen Bereichen gequollener Fasern. *Traube* machte diese Untersuchungen im Zusammenhang mit der mikroskopischen Differenzierung biologischer Präparate durch Farbstoffe. Auch das sind letztlich Färbeprozesse, für die keine prinzipiell andersartigen Gesetzmäßigkeiten gelten, wie beim Färben von Textilsubstraten. Solche Untersuchungen an Gelen benutzte man in der Kolloidchemie oft, um Aussagen über Teilchengrößen in Farbstofflösungen mit Hilfe der Diffusionsgeschwindigkeit zu erhalten. *Traube* stellte fest, daß einige der untersuchten Farbstoffe entquellend auf das Gel, andere dagegen quellungsverstärkend wirken. Entquellung bedeutet, daß sich die Farbstoffmoleküle unter Verdrängung der anhaftenden Hydrathüllen (HH) an die Polymerketten anlagern. Im Falle der Quellung schieben sich die Farbstoffmoleküle mitsamt ihrer eigenen HH zwischen die hydratisierten Kettenabschnitte und dehnen so das Raumnetzwerk noch weiter aus.

Bemerkenswert erschien *Traube*, daß sich die entquellenden Farbstoffe (zu denen u. a. die Direktfarbstoffe Kongorot und Benzopurpurin gehörten) allmählich in Form einer dicken Kruste auf der Geloberfläche niederschlugen und nicht oder nur in geringen Anteilen in die Gelphase eindiffundierten. Er sah darin eine „vorzügliche Veranschaulichung des Färbeprozesses.“

²⁾ „Dieses Buch wurde im Jahre 1946 mit viel Elan innerhalb von sechs Monaten geschrieben und ist ein Versuch, die moderne Färbetheorie als ein logisches und zusammenhängendes Ganzes darzustellen.“

Die Gelatine wird echt gefärbt, ohne daß Farbstoff eindringt.“

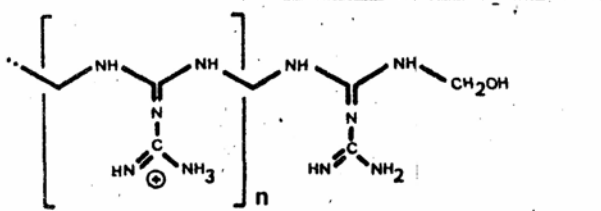
Weiter schien es so, daß die Entfärbung der wäßrigen Lösung unter Ausbildung der kompakten Farbstoffschicht an der Phasengrenze um so schneller erfolgt, je höher der Quellungsgrad des Gels ist.

2.2. Modellversuche zur PA-Färberei mit kationischen Harzgele

Die interessanten Mitteilungen von Traube regten uns zur Simulation von PA-Färbungen mit Hilfe kationischer Dicyandiamid-Formaldehyd-Harzgele an: Solche Produkte werden in großen Mengen zur Verbesserung der Naßechnheiten substantiver Cellulosefärbungen verwendet. Bei der Kondensation von Dicyandiamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen formieren sich polymere Kettenmoleküle mit kationischen Biguanidinium-Seltengruppen, die ein ausgeprägtes Gelbildungsvermögen besitzen (Bild 2). Um lagerstabile Flüssigprodukte (z. B. Wofafix WWSL) zu erhalten, müssen die Kondensate mit hydrotropen Verflüssigern versehen werden. Diese besetzen die Stellen der Molekülketten, wo sich sonst gegenseitige Haftpunkte ausbilden würden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Verflüssigermenge kann man Gele beliebiger Viscoelastizität erhalten. Läßt man ein solches Gel in Reagenzgläsern, Standzylindern o. a. erstarren, wäscht die mobilen löslichen Komponenten mit Wasser aus und überschichtet danach mit Farbstofflösungen, so lassen sich recht instruktive Färbephänomene beobachten. Kationische Farbstoffe reichern sich kaum an der Phasengrenze Wasser/Gel an und wandern ziemlich exakt nach der Einsteinschen Beziehung

$$D = \frac{x^2}{2t} \quad (2)$$

beobachtete Strecke der Diffusionsfront im Gel nach der Beobachtungszelt t in s in die Gelphase ein. Rechnerisch erhält man Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung 10^{-6} bis $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, wie sie für eine durch das Gelnetzwerk leicht behinderte Farbstoffdiffusion in Wasser zu erwarten sind. Zu ähnlichen Aussagen kommt man auch, wenn die Abnahme der Farbstoffkonzentration in der überschichteten Farbstofflösung gemessen wird. Der Färbevorgang des Kationiegels vollzieht sich im Falle kationischer Farbstoffe bei Raumtemperatur diffusionskontrolliert (Bild 3, A). Ganz anders liegen die Dinge bei anionischen Farbstoffen. Diese reichern sich in kompakter Form an der Phasengrenze an, wie das Traube für entquellende Farbstoffe beschrieben hat. Die Gelstruktur an der Phasengrenze bricht zusammen, bei weicheren Gelen tritt dort lokale Verflüssigung auf. In jedem Fall ist der an der Phasengrenze multimolekular geflockte Farbstoffanteil um vieles größer, als der wirklich in die Gelphase eindringende. Letzterer bildet unter der kompakten Farbstoffschicht an der Phasengrenze nach mehrtägiger Standzeit nur einen schwachen farbigen Saum (Bild 3, B). Wir können anhand unserer Modellversuche auch die Traubesche Beobachtung bestätigen, daß die Formierung der multimolekularen Farbstoffschicht an der Phasengrenze um so schneller vonstatten geht, je viscoelastischer (weicher) die Gelphase ist. Hier wollen wir einmal bewußt spekulieren, welche Schlüsse ein im „Diffusionsdenken“ trainierter Beobachter ziehen würde, der den Färbevorgang des Wofafix WWS-Gels nur von der wäßrigen Phase her (wenn sich das Gel in einem undurchsichtigen Gefäß befinden würde) verfolgen kann. Das ist für den Textilfärber der Normalfall. Er hat verschieden weiche Gele vor sich und stellt fest, daß der Farbstoff aus der wäßrigen Lösung um so schneller auszieht, je weicher das Gel ist. Da er nichts über die Vorgänge innerhalb des Gels weiß, ist er auf Vermutungen (Hypothesen) angewiesen. Die ihm bekannte Theorie weist den Weg: Je viscoelastischer die Gelphase ist, um so geringeren Widerstand leistet sie gegen die eindiffundierenden Farbstoffmoleküle. Je leichter die Farbstoffmoleküle in die Gelphase eindiffundieren können, um so größer wird auch die Färbegeschwindigkeit sein.



2 Molekülstruktur gelbildender Kondensationsharze aus Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumsalzen (Typ Wofafix WWS - VEB Chemiekombinat Bitterfeld).

Die in durchsichtigen Glasgefäßen, durchgeführten Modell-
Textiltechnik 39 (1989) 9

versuche machen die Farbstoffverteilung sichtbar und widerlegen diese plausible Erklärung sofort und eindeutig: Die unterschiedlichen Färbegeschwindigkeiten resultieren daher, daß sich die Farbstoffschicht an der Geloberfläche verschieden schnell formiert! Das hat absolut nichts mit Diffusionsvorgängen zu tun. Der Zusammenhang zwischen Anfärbegeschwindigkeit und Gelelastizität muß auf einem ganz anderen Effekt beruhen (Prinzip der rückwirkungsfreien Energieableitung, siehe Anhang).

Zutreffend sind die Folgerungen der Diffusionstheorie dagegen bei kationischen Farbstoffen, die sich nicht an der Geloberfläche adsorptiv anreichern. Allerdings haben diese von Traube als quellend eingeordneten Farbstoffe keine praktische Bedeutung, weil es im Idealfall nur zum Konzentrationsausgleich zwischen Flotte und Substratphase kommt. In der Färbereipraxis hat man es ausschließlich mit dem entquellenden Farbstofftyp zu tun, der sich unter Dehydratation an der Phasengrenze konzentriert. Die Gelversuche zeigen, daß die Flockung an der Phasengrenze nicht spontan abläuft, sondern Zeit braucht. Dabei ist der Zeitbedarf um so größer, je härter die Substratphase ist.

Die vielfältig variierbaren Modellversuche lassen vermuten, daß bei den für die Praxis maßgebenden Färbevorgängen das Adsorptionsgeschehen an der Substratoberfläche ungleich wichtiger ist, als die Diffusion innerhalb des Substrates. Natürlich ist mit steigender Temperatur mehr und mehr mit einer Überlagerung von Adsorption und Diffusion zu rechnen, wobei die Diffusion für die faseradiale Durchfärbung des Substrates sorgt. Wahrscheinlich würde sich aber kein Färber, der zu Beginn seiner Ausbildung eine Reihe solcher Demonstrationsversuche erlebt hat, später von Theoretikern einreden lassen, daß das Wesentliche am Färbeprozess der Diffusionsschritt sein soll.

3. Zur Kombinierbarkeit von Säurefarbstoffen auf PA

Ein altes und scheinbar immer noch aktuelles Problem beim Färben von PA mit Säurefarbstoffen ist die Frage der Kombinierbarkeit. Kombinierbare Farbstoffe sollten in Mischungen stets proportional ihres Einsatzverhältnisses aufziehen, so daß sich von Anfang an die gewünschte Nuance einstellt und während des Färbeprozesses nur noch die Farbtiefe wächst. Bereits 1950 hat Meggy /15/ das Problem der Kombinierbarkeit (compatibility) von Säurefarbstoffen auf PA theoretisch behandelt:

Bei zwei verschiedenen aber in gleichen Konzentrationen eingesetzten Farbstoffen kommt es nur im Falle gleicher Affinität auch zur Adsorption am Substrat in gleichen Anteilen. Von hier diffundieren die Farbstoffe mit Geschwindigkeiten in die Faser ein, die von der jeweiligen Aktivierungsenergie der Diffusion abhängt. Die Farbstoffe ziehen dann mit gleicher Geschwindigkeit, wenn das Produkt belegter Oberflächenanteil x Diffusionsgeschwindigkeit für beide Farbstoffe (3) identisch ist. Wenn die jeweils belegten Oberflächenanteile und D_1, D_2 die zugehörigen Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe sind, kommt Meggy zu folgenden Ableitungen:

Affinitätsdifferenz

$$RT \ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2} = -(\Delta\mu_1 - \Delta\mu_2) = -\Delta G \quad (4)$$

Differenz der Aktivierungsenergien

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = C_1 - C_2 - \frac{(E_1 - E_2)}{RT} = \Delta C - \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

Aus der Kombinierbarkeitsbedingung

$$\Theta_1 D_1 = \Theta_2 D_2 \quad (6) \text{ folgt } \frac{\Delta G}{RT} = \Delta C - \frac{\Delta E}{RT} \quad (7) \text{ bzw. } \Delta G + \Delta E = RT\Delta C \quad (8)$$

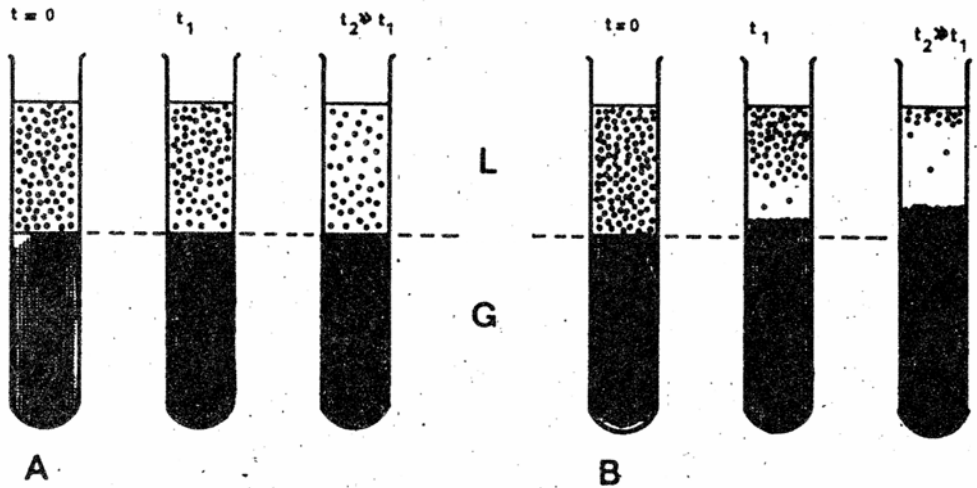
Setzt man die Differenz der Konstanten ΔC näherungsweise = 0, wird die Kombinierbarkeitsbedingung zu

$$\Delta G + \Delta E = 0 \quad (9) \text{ oder } G_1 + E_1 = G_2 + E_2 \quad (10)$$

Für beide Farbstoffe muß danach die Summe von thermodynamischer Affinität und Aktivierungsenergie der Diffusion gleich sein, damit sie auf PA beliebig miteinander kombiniert werden können.

Der thermodynamisch benachteiligte Farbstoff könnte danach seine Verluste bei der Platzverteilung an der Substratoberfläche durch schnellere Diffusion wieder wettmachen.

Auf dieser Grundlage hat man versucht, das Kombinierbarkeitsproblem durch farbstoffspezifische Kennzahlen (K-Werte) für das Färben von PAN mit kationischen Farbstoffen und das scheinbar inverse Färbesystem PA und Säurefarbstoffe zu lösen. Mit praxisnahen Adaptionen ist das im ersten Falle befriedigend, im letzteren weniger überzeugend gelungen /16, 17/.



3 Schema des Färbeverlaufs kationischer Gelharze (Basis Wofafix WWS) mit kationischen A und anionischen Farbstoffen B, L Farbstofflösung, G Gelphase

Die Säurefarbstoffe C. I. Acid Blue 129 und C. I. Acid Yellow 29 gelten als schlecht kombinierbar. Taucht man PA-Material bei z. B. 60°C kurz in eine Flotte, die je 0,2 g/l beider Farbstoffe enthält („Dip“-Test), läßt sich praktisch nur Blauadsorption registrieren. Bei einer Praxistest-Färbung (je 1 % beider Farbstoffe, PA-S-t-Gestrick, Flottenverhältnis 1:40, pH 4,5, Start bei Raumtemperatur mit etwa 1 K/min Aufheizgeschwindigkeit) zieht anfangs ausschließlich die Blaukomponente aus. Nachdem etwa 60 % des Blauanteils aufgezogen sind, setzt allmählich auch die Gelbsorption ein. Gegen Ende der Färbung ist die Flotte klar gelb, auch das Material wird zunehmend gelbstichiger.

Aus der Sicht des binären Modells (das auch den Überlegungen von Meggy zugrunde lag) erklärt sich das so: Das Blau hat die viel größere Affinität und belegt zunächst die PA-Oberfläche nahezu vollständig. Erst wenn die Blaukomponente durch Diffusion soweit ins Innere des Substrates abgewandert ist, daß wieder Oberflächenplätze frei werden, können Adsorption und Diffusion des schwächer affinen Gelbfarbstoffes einsetzen. Hinsichtlich der Farbstoffverteilung mußte man danach das Blau fast vollständig in der Polymerphase vermuten, während bei der Gelbkomponente vielleicht noch Anteile auf der Oberfläche zurückgeblieben sein können (wenn die Färbezeit zu kurz war).

Extrahiert man die Färbung in der in /13, Teil 5/ beschriebenen Weise, zeigt sich das verblüffende Resultat, daß weit über 80 % des fixierten Anteiles beider Farbstoffe polymolekular an der Substratoberfläche haften! Auch durch Verlängerung der Färbezeit bzw. Erhöhung der Färbetemperatur tritt keine wesentliche Veränderung der Farbstoffverteilung ein. Wie läßt sich dieser merkwürdige Sachverhalt erklären?

Er läßt sich auf der Grundlage des traditionellen Denkschemas mit seiner gedanklichen Ausrichtung auf Farbstoff-Substrat-Wechselwirkungen und Diffusionstheorie überhaupt nicht erklären! Ganz offensichtlich ist dieses unvollständig und die fehlenden Elemente setzen erkenntnistheoretische Grenzen. Das hat im Grunde schon das Intermezzo des Färbens in organischen Lösungsmitteln Anfang der siebziger Jahre gezeigt. Obwohl Farbstoffe und Substrate die gleichen blieben, wollte plötzlich vieles nicht mehr so ablaufen, wie Jahrzehntlang gewohnt. Man hatte übersehen, daß alle bekannten Handelsfarbstoffe (empirisch aussortiert nach dem „trial-and-error“-Prinzip) eigentlich nur in Gegenwart von Wasser funktionieren. Leider kam damals kein spürbarer Umdenkungsprozeß auf dem Gebiet der Färbetheorie zustande.

Unsere Ansicht, wie die von der Theorie entweder übersehene oder zumindest nicht konsequent genug integrierte Systemkomponente Wasser in das färberische Geschehen eingreift, wurde in /13, Teile 3 bis 5/ ausführlich dargestellt. Damit kommt man zu einem „ternären“ Basismodell, mit dem viele Phänomene zwanglos erklärbar werden.

In diesem Fall ergibt sich folgender Ablauf: Der Färbeprozess beginnt grundsätzlich damit, dass sich an der viscoelastischen Substratoberfläche ein lockerer, polymolekularer Mantel aus hydratisierten Farbstoffteilchen formiert (Präadsorption). Die Arbeit zur Anreicherung der Farbstoffmoleküle in der Kontaktzone Flotte/Substrat leistet ausschließlich die Wasserphase. Deshalb ist die Präadsorption unspezifisch und bei allen Polymeren mehr oder weniger ausgeprägt nachweisbar, wenn diese oberhalb ihrer Glastemperatur T_g (oder T_b) in

einen partiell viscoelastischen Zustand übergehen. So lässt sich eine scheinbare Blauadsorption bei der genannten Kombination um 40 °C bei Baumwolle, bei PAN oberhalb 70 °C (je nach Fasertyp) und bei PE-S-t um 95 °C registrieren. Bei allen Materialien, die keine kationischen Oberflächengruppen für die Dehydratation der exothermen HH an den Farbstoffmolekülen besitzen und damit nicht zur stabilen Adsorption fähig sind, ist der Effekt bei weiterer Temperatursteigerung wieder rückläufig. Die Kontaktzone zwischen Flotte und Substrat füllt sich jedenfalls nur mit C.I. Acid Blue 129-Molekülen, die hier eine Art Gelfilm bilden. Die Tendenz zur Bildung gelartiger Zustände lässt sich auch in höher konzentrierten Lösungen beobachten. Der Gelfilm ist offenbar für die Gelbmoleküle undurchlässig und isoliert diese von der Substratoberfläche. Beim Färben von PA kommt der Gelfilm an den NH_3^+ -Gruppen der Substratoberfläche zur Haftung und schrumpft dort unter fortwährender Dehydratation zu polymolekularen Adsorptionsinseln. In dehydrierter Form nehmen die Farbstoffmoleküle nur noch einen kleinen Bruchteil des Volumens wie im Gelzustand ein. Das Tempo der Verdichtung („Kondensation“) hängt wesentlich vom Abfluß der lokal freigesetzten Adsorptions- bzw. Assoziationswärme in der Polymerphase ab und folgt anfangs dem \sqrt{t} -Gesetz (siehe Anhang). In dem Maße wie Moleküle an den Adsorptionsinseln miteinander verwachsen, rücken andere aus der Lösung in die Kontaktzone nach. Wenn der Vorrat an mobilen Blaumolekülen im Bad nicht mehr ausreicht, um den durch die „adsorptive Kondensation“ verursachten Volumenschwund auszugleichen, zerreißt der Gelfilm und gibt Teile der PA-Oberfläche frei. Jetzt beginnt die Gelbsorption in ähnlicher Weise. Nur ist das Gelb als Disulfocyanfarbstoff (Bild 4) wesentlich weniger „grenzflächenaktiv“, d.h. steht unter geringerem Adsorptionsdruck seitens der Wasserphase. Es neigt auch weniger zur Bildung gelartiger Zustände bei lokaler Anreicherung.

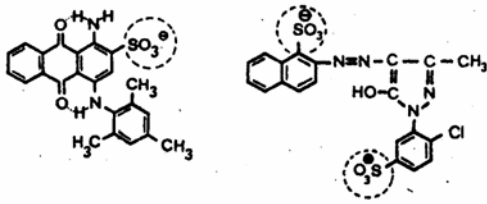
Der weitere Färbelauf und die resultierende Verteilung des fixierten Farbstoffes am Substrat werden maßgeblich durch Überlagerung von zwei konträren Tendenzen gesteuert:

1. Der farbstoffspezifischen Neigung zum Aufbau stabiler Oberflächenassoziate und
2. der selektiven Lösung (Extraktion) der an den NH_3^+ -Gruppen gebildeten Farbsäureform durch die Polymerphase.

Dieses Beispiel läßt vermuten, daß die Diffusionseigenschaften eines Säurefarbstoffes in der PA-Phase kaum Bedeutung für sein Kombinationsverhalten besitzen³⁾. Wesentlich wichtiger scheint dagegen der durch die Molekülkonstitution des Farbstoffes festgelegte Grenzflächendruck der Wasserphase zu sein, der die Tendenz zur Abdrängung gelöster Farbstoffmoleküle in die Kontaktzone Flotte/Substrat bestimmt.

³⁾ An PA-Folienwickeln lässt sich natürlich die Diffusion der Blaukomponente nachweisen, die solange und ausschließlich abläuft, bis an der Oberflächenschicht die Gelbadsorption einsetzen kann. Solche Versuche müssen bei höherer Temperatur und über längere Zeit als praxisübliche PA-Färbung laufen, damit man gut auswertbare Resultate erhält. Aufgrund der Färbedingungen, des um Zehnerpotenzen größeren Oberflächen/Volumenverhältnisses, sowie der viel höheren Ordnungs- und Orientierungsgrade der Polymersubstanz im Fasermaterial sind von Folienwickeln nur Resultate nach dem Ausschlußverfahren übertragbar: Vorgänge, die da nicht zu beobachten sind, werden bei Fasern erst recht nicht ablaufen (z.B. die Aufnahme hydratisierter Formen von Phenolphthalein oder C.I. Direct Blue 257). Umgekehrt sind aus Beobachtungen des Diffusionsverhaltens von Farbstoffen in PA-Folienwickeln kaum Analogieschlüsse auf Fasermaterial möglich.

4) „Diese Gleichung unterscheidet sich offensichtlich von der klassischen Gleichung und es war uns leider nicht möglich sie zu integrieren, ebenso wie die Beziehungen zwischen der Gesamtadsorption und der Färbezeit anzugeben.“



4 C. I. Acid Blue 129 und C. I. Acid Yellow 29

Darüber gibt der schnell ausführbare "Dip"-Test eine gute und für die Färbepaxis meist ausreichende Information. Im Falle schlecht zueinander passender Säurefarbstoffe läßt sich die Nivellierung oft durch farbstoffaffine Egalisiermittel vom Typ der oxethy-lierten Alkylamine (z. B. Rolavin TW vom VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt) erreichen.

Anhang

Das Prinzip der rückwirkungsfreien Energieableitung und die Diffusions-gleichung von McBain und Hill

Eine bisher kaum gestellte Frage ist: Wie verhält sich die Umgebung gegenüber einem energiereichen („schnellen“) Farbstoffteilchen? Beim Zusammenprall von Farbstoffmolekülen in der Lösung entstehen nur selten dimere Teilchen, weil dabei genauso viel Wärme freigesetzt wird, wie zur Zerstörung des Dimeren erforderlich ist. Die festkörperartig träge Wasserphase (sie besteht überwiegend aus harten Clustern mit Tridymitstruktur) umschließt die zusammengestoßenen Farbstoffmoleküle wie ein starrer Käfig. Die aus den endothermen HH plötzlich freigesetzten „heißen“ Wassermoleküle werden von den Käfigwänden zum Ursprungs-ort zurückgeworfen. Die Energie kann nicht abfließen und zerstört das assoziierte Teichen wieder. Findet die Vereinigung jedoch an einer weichen Grenzfläche statt, kann der schädliche Energieüberfluß im Idealfall ohne Rückwirkung abgeführt werden. Die Adsorptions- und Assoziationsvorgänge an Grenzflächen müssen deshalb sehr eng mit Wärmetransportprozessen gekoppelt sein.

Neale hatte seinerseits beobachtet, dass zwischen Foliendicke und Halbfärbezeit $t_{1/2}$ ein durch das 1. Ficksche Diffusionsgesetz (1) mathematisch begründbarer Zusammenhang herstellbar ist. Tauschte er eine Folie gegen eine von der halben Dicke aus, wurde der gleiche Sorptionswert in annähernd einem Viertel der Färbezeit $/4/$ erreicht. Spätere Versuche, in denen er statt Einzelfolien Pakete aus bis zu 16 Schichten verwendete, machten unerwartete Komplikationen sichtbar. Er kam (unter Beibehaltung seiner Leitidee) zum Schluß, dass innerhalb des Folienpaketes ein variabler Konzentrationsgradient berücksichtigt werden muß. Neale fasst seine Beobachtungen in die Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = -D \cdot c \cdot \frac{dc}{dx} \tag{11}$$

und bemerkte dazu $/5/$ „This equation is evidently from the classical equation and, unfortunately, we have not been able to integrate it so as give the relation, between total absorption and time of dyeing.“ In Gleichung (11) steckt das 2 Ficksche Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot c \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \tag{12}$$

das eine Differentialgleichung 2. Ordnung ist. Dafür gibt es keine allgemeine, sondern nur spezielle Lösungen für jeweils durch Randbedingungen abgegrenzte Probleme. Eine solche Lösung in Form einer unendlichen Exponentialreihe war damals bereits für die Wärmeleitung in zylindrischen Stäben durch spezielle Integration der Fourierschen Differentialgleichung

$$\frac{dT}{dt} = a \cdot c \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \tag{13}$$

bekannt. Hill übertrug diese Lösung auf die Farbstoffdiffusion in Fasern, indem er die Temperatur T durch die Konzentration c , die Temperaturleitzahl durch den Diffusionskoeffizienten D ersetzte und die Randbedingungen analog transformierte:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - [0,69 \exp(-5,78) + 0,19 \exp(-30,5m) + \dots]$$

mit $m = Dt/r^2$

Die Reihe wird in dieser Form für zylindrische Fasern als Hillsche und mit etwas veränderten Koeffizienten für Folien als McBainsche Gleichung bezeichnet. Vickerstaff hat sie in seinem Buch für die bequemere Anwendung in Form von Tabellen und Grafiken aufbereitet $/10/$. Auf diese Weise zahllose „scheinbare“ Diffusionskoeffizienten bestimmt worden. Oft wurden auch vereinfachte Formeln wie

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{15}$$

zur Berechnung solcher D aus Aufziehkurven verwendet. Weil das Diffusionsparadigma - wenn es von vornherein akzeptiert wird - den Denk- und Handlungsspielraum begrenzt, können Unstimmigkeiten mit der Realität nur im Rahmen der Diffusionsmathematik korrigiert werden. Bis heute sucht man bei Abweichungen von Theorie und Experiment in der Regel den Ausweg über eine „Verbesserung“ der Diffusionsgleichungen und so entstand allmählich eine kaum überschaubare Vielfalt solcher Formeln. Damit stellte sich allerdings der frühere Zustand wieder ein, dass Ergebnisse verschiedener Autoren untereinander nicht mehr vergleichbar sind. Die Entstehungsgeschichte der Diffusionsgleichungen zeigt ihre Herkunft aus dem Bereich des Wärmetransportes und die formalen Analogien- Beiden Erscheinungen ist ein \sqrt{t} -Zeitgesetz eigen, das noch immer als Indiz für das Vorliegen eines diffusionsgesteuerten Färbeprozesses angesehen wird. Die Modellversuche an Gelen lassen dagegen vermuten, dass der Zusammenhang zwischen Färbegeschwindigkeit und Viscoelastizität weniger von der Diffusion, sondern primär durch die beim Überschreiten von T_g erwachende Fähigkeit des Substrates zur rückwirkungsfreien Wärmeableitung aus der „heißen“ Absorptionszone verursacht wird.

Literatur

- /1/ McGregor, R: Textile Chemist and Colorist 17 (1985) S. 17.
- /2/ Auerbach, R: Kolloid - Z. 33 (1923) S. 262.
- /3/ Boulton, J.; Reading, W.: J. Soc. Dyers Col. 50 (1934),S.381
- /4/ Neale, S. M.: J. Soc. Chem. Ind. 52 (1933) S. 88 T.
- /5/ Neale, S. M.: J. Soc. Dyers, Col. 52 (1936) S. 252.
- /6/ Boulton, J.,: J. Soc. Dyers Col. 54 (1938) S. 288.
- /7/ Boulton, J.:Morton, T. H.: J. Soc. Dyers Col . 58 (1940) S. 145.
- /8/ Boulton, J.: Melliland Textilbar 34 (1953) S. 436 und 527
- /9/ Fremdwörterbuch. Leipzig: VEB Verlag Enzyklopädie, 1962
- /10/ Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing London: Oliver and Boyd. 1950.
- /11/ Crank, J.: The Mathematics of Diffusion Oxford: Clarendon.Press 1956.
- /12/ Haller, R.: Färberei und Zeugdruck. Die theoretischen Grundlagen. Wien: Springer-Verlag. 1951
- /13/ Schreiner, G.; Kemter, W.: Textiltechn. Teil 1 33 (1983) S. 433; Teil 2 34 (1984) S. 144, 324; Teil 3 33 (1984) S. 502; Teil 4 35 (1985) S. 661; Teil 5 38 (1988) S. 380, 437 und 487.
- /14/ Traube, J.: Ber. dt. chem. Ges. 48 (1915) S. 938
- /15/ Meggy, A.B.: J. Soc.. Dyers Col. 66 (1950) S.510
- /16/ Koller, J. A.: Melliland Textilber. 51 (1970) S.693
- /17/ Beckmann, W.; Hoffmann, F.: Melliland Textilber. 64 (1983) S. 828
- /18/ Schmidt, W.: Textiltechn. 35 (1985) S. 371

DTA 9613