

## Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid Färberei

### Teil 2/1 : Wie sicher stehen die Fundamente der Theorie?

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

#### 2.1. Wie und wo wirkt die Säure im Färbesystem?

##### 2.1.1. Versuche mit isotonenmarkierter Essigsäure

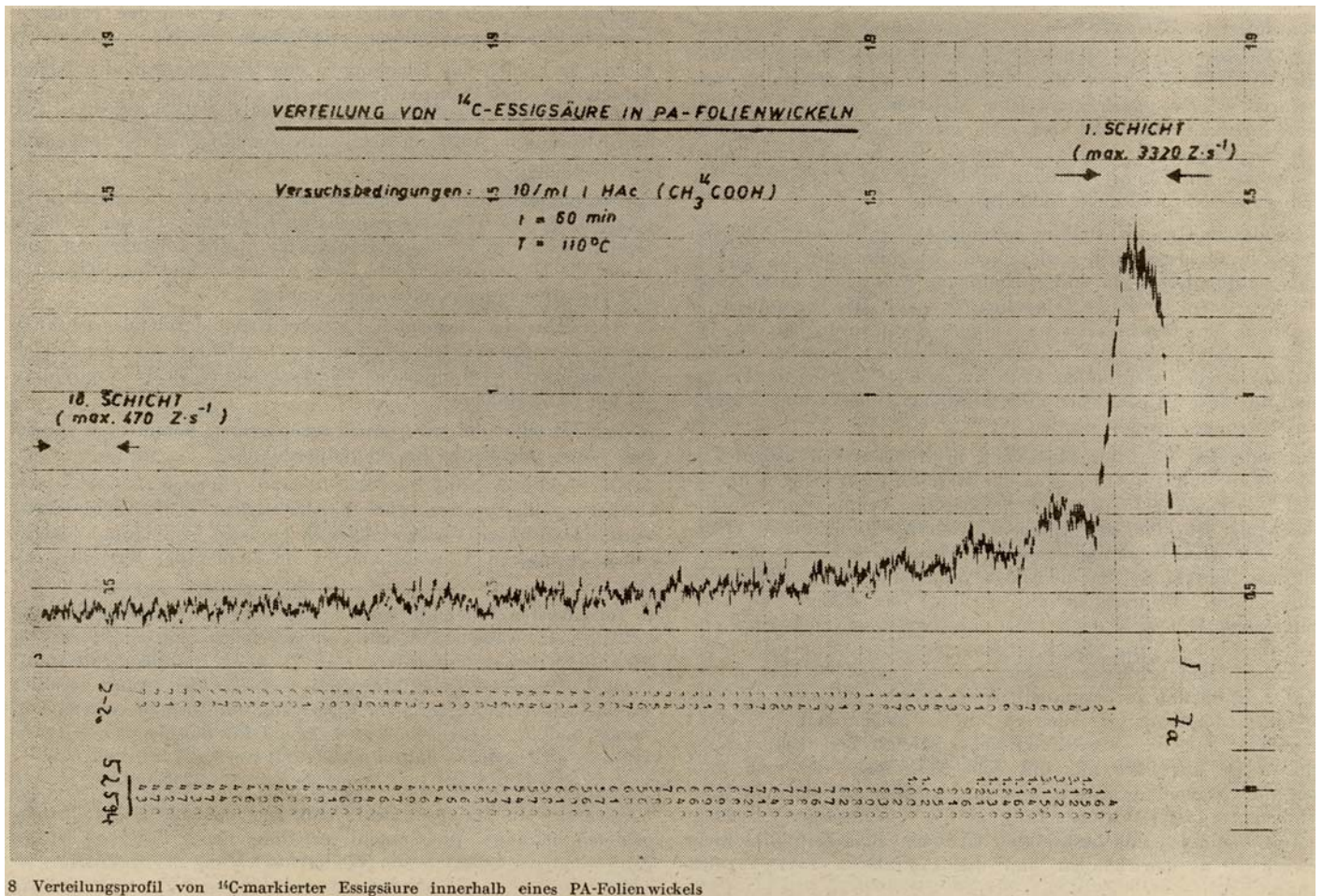
Der Färber ist meist mit der Vorstellung vertraut, daß die Farbstoffanionen "salzartig" an die protonierten Aminogruppen des PA gebunden werden. Unter einer "Salzbindung" versteht man den Zusammenhalt von Ionen gegensätzlicher Ladung durch Coulombsche Kräfte, die in diesem Falle noch von andersartigen Affinitätskräften überlagert werden.

So gesehen scheint zumindest die Frage nach dem Wirkprinzip der Säure einfach zu beantworten: Sie wird zur kationischen Aufladung des PA gebraucht, das dadurch bestimmte Eigenschaften eines Anionenaustauschers annimmt. Die H<sup>+</sup>-Ionen entladen vorhandene Carboxylatgruppen und wandeln die freien Aminoendgruppen zur aktiven NH<sup>+</sup><sub>3</sub>-Form um.

In der neuen Literatur hat sich die Meinung gefestigt, daß man die Sorption anionischer Farbstoffe am PA mit den Gesetzmäßigkeiten der Ionenaustauschtheorie (Elektroneutralitätsprinzip, Donnan-Potentiale) interpretieren kann /1, 2, 12 bis 17/. Der Färbeprozess würde dann etwa so ablaufen: Zunächst bildet die Säure ein "PA-Salz", bestehend aus den am Polymer verankerten NH<sup>+</sup><sub>3</sub>Kationen und den entsprechenden Säureanionen. Die mobilen Säureanionen werden nachfolgend gegen die hafteren Farbstoffanionen ausgetauscht. Konkurrieren mehrere Anionensorten um die PA-Kationen, dann setzen sich nach und nach die mit der größeren Bindungsstabilität durch ("Monosulfonate" verdrängen

"Disulfonate" usw.). Der ganze Austauschvorgang läuft unter strenger Wahrung des Elektroneutralitätsprinzips ab, wonach die Zahl der Kationenladungen außer- und innerhalb des Substrates immer gleich der Zahl der Anionenladungen bleibt. Selbst kleine Abweichungen von dieser Ladungsparität würden ein derart hohes Donnan-Potential erzeugen, daß die weitere Ionentmischung sofort gesperrt und der rückläufige Ausgleichsprozeß erzwungen wird.

Dieses Konzept setzt voraus, daß auch innerhalb des PA-Substrates Ionen auftreten können. Das Porenmodell erfüllt die Bedingung durch Annahme eines wassergefüllten Porensystems. Nach dem Mikrokavernenmodell kann die Ionenaustausch-hypothese (zumindest in unmodifizierter Form) nicht funktionieren, weil hier im Substrat das zur Stabilisierung des ionischen Zustandes "lebensnotwendige" Wasser fehlt. Die im Teil 1 im Heft 7/83, S. 433 bis 440, vorgestellten Resultate zeigten, daß sich das Verhalten des PA-Substrates nicht mit den Annahmen des Porenmodells in Übereinstimmung bringen läßt. Der eingeschlagene Weg muß deshalb, um keine Halbheiten zuzulassen, konsequent weiterverfolgt werden. Dabei helfen keine schlarfsinnigen Konstruktionen im Rahmen der bestehenden Theorie, sondern nur sichere experimentelle Fakten, die das reale Basisgeschehen aufhellen können. In diesem Sinne ist auch die Frage nach dem Wirkungsort der Säure wesentlich. Es steht wohl außer Zweifel, daß die Säure auf die mit der Flotte im Kontakt stehende PA-Oberfläche kationisch aktivierend wirkt. Anders wäre die hinreichend bekannte pH-Abhängigkeit der Sorption klein molekularer Farbstoffanionen kaum zu verstehen. Bis hierher gehen beide Substratmodelle auch noch konform



8 Verteilungsprofil von <sup>14</sup>C-markierter Essigsäure innerhalb eines PA-Folienwickels

Während die Aktivierung aber beim Porenmodell durchgängig erfolgen sollte (und dann die Übernahme der fundamentalen Gesetzmäßigkeiten aus der Theorie poröser Ionenaustauscher rechtfertigt), kann sie nach dem MK-Modell nur die PA-Oberfläche erfassen. Auf welche Art und Weise der adsorbierte Farbstoff von dort ins Innere der Polymerphase gelangt, bleibt zunächst noch offen und muß durch gezielte Experimente erfragt werden.

Im Vorfeld dieses Problems galt es zu klären, ob (und wenn ja, in welcher Form) die dem Färbegrad zugesetzte Säure in die PA-Phase eindringt. Die Untersuchung wurde auf Essigsäure (HAc) beschränkt, die in der PA-Färberei die größte Rolle spielt. Als Studienobjekt erschienen PA-Folienwickel am aussichtsreichsten, bei denen man annehmen kann, daß sie gegenüber HAc nicht prinzipiell anders reagieren, wie etwa Fasermaterial.

Zuerst wurden Wickel aus mit Methylorange (MO) vorgefärbter Folie im Linitest-Gerät in blinden HAc-Bädern behandelt, in der Hoffnung, daß sich eventuell in die PA-Phase einwandernde H<sup>+</sup>-Ionen durch eine Farbänderung des Indikators verraten. Ein solcher Farbumschlag trat selbst unter extremen Bedingungen (120°C, 20 ml/l) nicht auf. Diese Beobachtung schied aber als Indiz für oder gegen das Auftreten hydratisierter Protonen im PA aus, nachdem Parallelversuche mit porösen Anionenaustauschern (Wofatit SBW und AD 41) ebenfalls keine Farbreaktionen zeigten. Der in wäßriger Lösung bei etwa pH 4,5 einsetzende Umschlag vom MO I zum roten MO-II kommt im adsorbierten Zustand erst unterhalb pH 2 zustande, also weit unterhalb der Aciditätsgrenze von HAc.

Ein eleganter Ausweg aus dieser Situation bot sich durch Verwendung <sup>14</sup>C-markierter HAc, die infolge ihrer  $\beta$ -Zerfallsintensität auch in Gegenwart von Farbstoffen sicher lokalisierbar ist.<sup>3)</sup> Damit konnten einige wichtige Fakten erhalten werden, die das Funktionsprinzip der HAc transparenter machen.

Bild 8 zeigt ein typisches Beispiel für die aufgezeichneten Konzentrationsprofile der HAc im entrollten Folienwickel (die Zerfallsrate ist der HAc-Konzentration direkt proportional). In diesem Fall waren die Wickel 60 min bei 110°C mit 10 ml/l HAc behandelt.

An der Oberflächenschicht rechts außen ragt ein auffallend hoher Peak mit bis zu 3320 registrierten Zerfällen/s heraus, der ziemlich abrupt auf 1250 Z/s zur ersten Innenschicht abfällt. Von da aus bis zum Folienkern ergibt sich ein Verteilungsprofil (420 Z/s in der 18. Schicht), das für einen weit fortgeschrittenen Konzentrationsausgleich durch Diffusion spricht. Extrapoliert man vom inneren Profil auf die Oberfläche zurück, müßte man eine Zerfallsrate von 1400 bis 1500 Z/s erwarten. Tatsächlich haftet mehr als das Doppelte dieser HAc-Menge an der Oberfläche.

Weitert: Versuche lieferten folgende Aussagen:

- Die Peakhöhe an der Oberflächenschicht ist im Konzentrationsbereich von 5 bis 20 ml/l HAc annähernd gleich.
- Höhe und Form des Peaks sind nach 30 und 60 min Behandlungszeit etwa identisch, d. h., die dort registrierte Form der HAc wandert nicht in die PA-Phase ein.
- Die Höhe des inneren Profils verändert sich etwa proportional zur Einsatzmenge an HAc im Bad.
- Die in den Folienwickel eindringende Form der HAc durchwandert die PA-Phase sehr schnell. Schon nach 30 min bei 80°C zeigt sich ein bis zum Kern gut ausgeglichenes Verteilungsprofil.
- In Gegenwart von Säurefarbstoffen (Orange II und Wofacid blau A) verschwindet der "stehende" Oberflächenpeak. Auch in den von Farbstoff durchdrungenen Schichten wird deutlich weniger HAc gefunden, als in den noch farblosen. Es scheint so, als würde die Säure vom Farbstoff nach innen "weggeschoben". In den noch farblosen Kernschichten wird z.T. mehr HAc registriert, als beim analogen Blindversuch.

Da das C-Atom der Carboxylgruppe markiert war, ist eine direkte Unterscheidung zwischen undissoziierter HAc und Acetatationen nicht möglich. Aus der Art und Weise, wie das Verteilungsprofil auf die Variation der Versuchsbedingungen reagiert, lassen sich jedoch folgende Schlüsse ziehen:

► 1. Der "stehende" Oberflächenpeak wird überwiegend vom Acetation verursacht, das sich in der Nähe von NH<sup>+</sup>-3-Gruppen aufhält. Die relative Unveränderlichkeit dieses Peaks spricht dafür, daß die Ionisierung der Aminogruppen nur an der PA-Oberfläche erfolgt.

► 2. Die im Inneren der PA-Phase nachweisbare Säure ist undissoziierte HAc, die im Verteilungsgleichgewicht mit undissoziierter HAc im Bad steht. Die undissoziierte HAc durchwandert die PA-Phase wesentlich schneller als die Säurefarbstoffe.

2.1.2. Färberische Effekte der Essigsäure

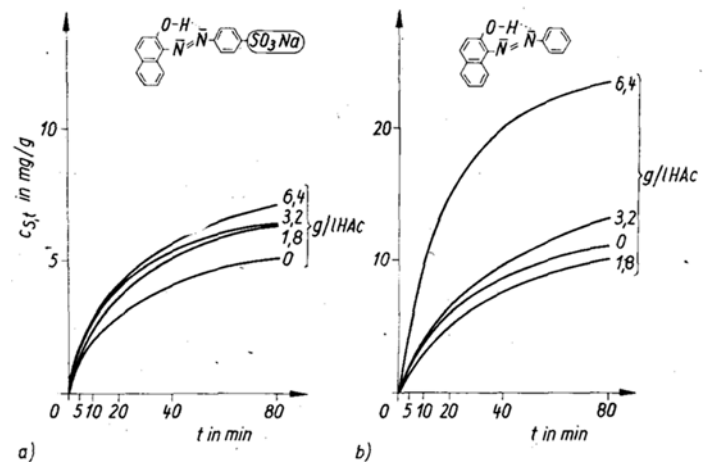
Nach den an Folienwickeln festgestellten Verteilungszuständen der HAc wird offenbar nur ein relativ kleiner Teil der beim Färben zugesetzten Säure für die kationische Aktivierung der PA-Oberfläche verbraucht. Ein - je nach Einsatzmenge - mehr oder weniger großer Teil dringt in undissoziierter Form in die Polymerphase ein und verteilt sich dort durch Diffusion. Nach dem MK-Modell (siehe Abschnitt 1.2. im Teil 1) ist von diesen HAc-Molekülen ein Solvatationseffekt zu erwarten, der sich u. a. in einer Verminderung der Diffusionsgrenztemperatur *T<sub>D</sub>* für Farbstoffe äußern müßte.

Zum Nachweis des "Carriereeffektes" wurde PA-S-t (PA 6-Silastikmaterial), dessen *T<sub>D</sub>* normalerweise um 25°C liegt, bei Raumtemperatur mit Orange II (9a) und dem bis auf die Sulfogruppe strukturanalogen Dispersionsfarbstoff (9b) in Gegenwart gestaffelter Mengen HAc gefärbt. Als Vergleich diente jeweils eine mit Puffer auf pH 7 eingestellte Neutralfärbung. Zur Bestimmung der Färbekinetik wurden je Versuch Serien identischer Färbungen in Linitestbechern angesetzt und diese nach festgelegten Zeiten (10, 20, 40, 80, 120, 240 und 480 min) gefärbt. Danach wurde das PA-Material gründlich gespült und zur Entfernung oberflächlich anhaftenden Farbstoffes im Kältebad bei etwa -10°C mit Extraktionsmittelgemischen (bei Orange II 70 DMF/10 Triethanolamin/20 Wasser bzw. 80 DMF/20 Wasser beim Dispersionsfarbstoff) behandelt. Von dem so gereinigten PA erfolgte nunmehr die Bestimmung der Sorptionswerte *C<sub>S,t</sub>* durch Auflösen in 9 HCOOH/1 DMF und spektrofotometrische Messung. Daraus wurden die Parameter *c<sub>S,∞</sub>* und *h* der Hyperbelfunktion

$$c_{S,t} = c_{S,\infty} \cdot \zeta = c_{S,\infty} \cdot \frac{t}{t+k} \tag{3}$$

- C<sub>S,t</sub>* nach der Färbezeit *t* vom Substrat aufgenommener Farbstoff in mg/g
- c<sub>S,∞</sub>* Gleichgewichtskonzentration im Substrat, Grenzwert für *t* = ∞ (Asymptote der Funktion)
- $\zeta$  momentaner Abstand zum Gleichgewicht (Zeitfunktion des Färbeprozesses)
- k* Zeitkonstante

(Krümmungsmaß der Sorptionshyperbel) berechnet /9/. Man bestimmt dazu die Parameter *m* (Anstieg) und *b* (Ordinaten Schnittpunkt) der Geraden, die sich am besten durch die reziproken *C<sub>S,t</sub>*; *t*-Werte paare legen läßt (Gaußsches Verfahren der kleinsten quadratischen Abweichungen). *c<sub>S,∞</sub>* ist der Kehrwert von *b* und *k* der Quotient *m/b*. Aus *c<sub>S,∞</sub>* und *k* kann man



9 Einfluß der Essigsäurekonzentration auf die Färbekinetik (Carriereepekt) (PA-Silastik, Raumtemperatur, Flottenverhältnis 1 : 40)

<sup>1)</sup> Die Autoren sind Dipl.-Phys. Dr. Kiese (VEB Chemiekombinat Bitterfeld) für seine engagierte Mitwirkung bei der Planung, Durchführung und Auswertung dieses Versuchskomplexes zu herzlichem Dank verpflichtet.

dann nach Formel (3) die vom Zufallsfehler gereinigte, integrale Sorptionskurve berechnen.

$c_{S, \infty}$  ist der asymptotische Grenzwert, d. h. die Gleichgewichtssorption bei völlig erloschener Triebkraft des Färbeprozesses. Sie ist experimentell nicht bestimmbar, sondern wird erst über eine adäquate Zeitfunktion zugänglich. Alle thermodynamischen Aspekte des Färbeprozesses sind nur über die  $c_{S, \infty}$  zu erschließen und diese wiederum können nur auch kinetischem Wege erhalten werden. In diesem Sinne ist die Funktion, (3) ein Ausdruck für die untrennbare Verflechtung von Thermodynamik und Kinetik bei realen Prozessen.

Bei bekanntem  $k$  kann man für jede beliebige Zeit  $t$  die Größe  $\zeta$  berechnen, die aussagt, wie weit sich das Färbesystem bereits dem Gleichgewichtszustand angenähert hat.  $\zeta$  kann Werte zwischen 0 und 1 haben. Bild 10 zeigt für eine Reihe von  $k$ -Werten, wie sich die Gleichgewichtsannäherung im Bereich praxisüblicher Färbezeiten vollzieht. Aus Formel (3) kann man unmittelbar die Aussage der Zeitkonstanten  $k$  entnehmen:

Zur Zeit  $t = k$  ist  $c_{S,t} = 0,5 \cdot c_{S, \infty}$ .  $h$  hat demnach die Bedeutung einer "Halbfärbezeit" bzw. allgemeiner einer Halbwertszeit.

Mit Hilfe der Funktion (3) gelingt es meist, Färbeprozesse in der ihnen eigenen Dynamik abzubilden, und zwar ohne ihnen von vornherein ein hypothetisches Modell, also ein künstliches "Korsett" aufzuzwingen.

Der Färbeprozess wird unverzerrt durch eine adäquate analytische Funktion mit nur zwei Parametern wiedergespiegelt (über die jeweils erreichte Anpassungsgüte geben statistische Vergleiche zwischen gefundenen und berechneten  $c_{S,t}$  exakt Auskunft) und somit auch für mathematische Operationen zugänglich. Vor allem können kinetische und thermodynamische Effekte, die gemeinsam das färberische Geschehen determinieren, klar voneinander getrennt werden. Zum Abschluß dieser methodischen Einfügung noch drei aus der Hyperbelfunktion abgeleitete Beziehungen, die für analytische Diskussionen wichtig erscheinen:

momentane Färbegeschwindigkeit  $v_S$  zur Zeit  $t$

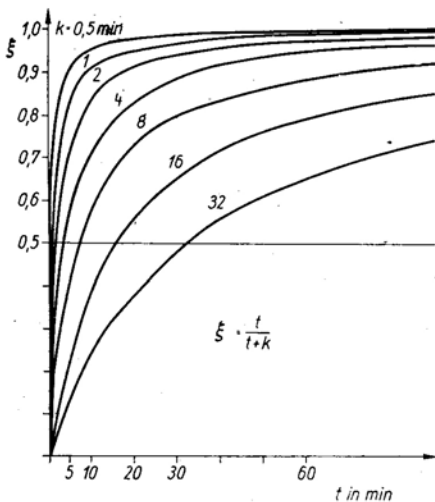
$$v_S = \frac{dc_{S,t}}{dt} = c_{S, \infty} \cdot \frac{k}{(t+k)^2} \quad (4)$$

Zeit  $t_\zeta$  zum Erreichen einer bestimmten Gleichgewichtsannäherung

$$t_\zeta = \frac{k}{c_{S, \infty}/c_{S,t} - 1} = \frac{\zeta \cdot k}{1 - \zeta} \quad (5)$$

Äquivalente Färbezeit  $t_{\text{äq}}$  (Schnittpunkt zweier Sorptionshyperbeln)

$$t_{\text{äq}} = \frac{c_{S, \infty} \cdot k_1 - c_{S, \infty(1)} \cdot k_2}{c_{S, \infty(1)} - c_{S, \infty(2)}} \quad (6)$$



10 Gleichgewichtsannäherung eines Prozesses in Abhängigkeit der Zeitkonstanten  $k$

Im Bild 9a fällt auf, daß Orange II beim Übergang vom neutralen zum essigsäuren Färbemilieu zunächst in seiner Sorption deutlich gefördert wird. Die weitere Steigerung der HAC-Konzentration bringt dagegen nur wenig ausgeprägte Effekte.

Ganz anders reagiert der strukturidentische Dispersionsfarbstoff. Hier verursacht der Zusatz von 1,8 ml/l HAC zuerst eine spürbare Retardierung des Färbeprozesses, die aber durch Erhöhung der HAC-Menge im Bad überkompensiert wird und sowohl Färbegeschwindigkeit als auch Gleichgewichtssorption signifikant steigert.

Wie lassen sich diese Phänomene ordnen? Der anfängliche Effekt beim anionischen Orange II geht sehr wahrscheinlich auf das Konto der kationischen Aktivierung der PA-Oberfläche. Offenbar wird der Färbeprozess insgesamt durch Vorgänge in der Adsorptionszone gesteuert, daß die "Carrierwirkung" der HAC im Substratinneren nur in sehr geringem Maße auf die Färbekinetik Einfluß nehmen kann. Beim Dispersionsfarbstoff, der nicht durch ionische Wechselwirkungen mit der PA-Oberfläche gebremst wird, kommen die im Substratinneren ausgelösten Effekte sehr deutlich zum Vorschein: Mit zunehmender Zahl von HAC-Molekülen in der PA-Phase tauen immer größere Bereiche des inneren Volumens auf, und die erwachende MK-Fluktuation äußert sich in steigenden Transportleistungen für Farbstoffmoleküle.

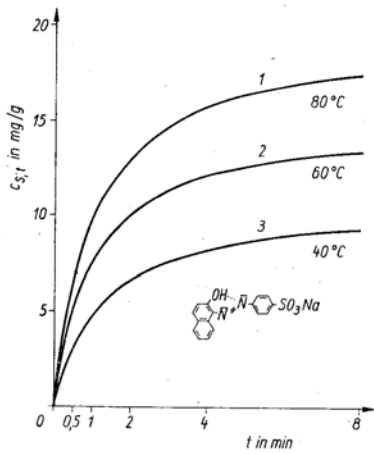
Allerdings regt auch der negative Einfluß des Milieuwechsels von neutral zu essigsauer auf die Sorption des Dispersionsfarbstoffes zum Nachdenken an. Das sieht so aus, als würde die kationische Aufladung einen Teil der PA-Oberfläche für apolare Moleküle unzugänglich machen, und zwar möglicherweise den Teil, der von den besonders strukturierten Hydrathüllen der  $NH_3^+$ -Gruppen beansprucht wird. Falls aber die für Dispersionsfarbstoffe verfügbare Adsorptionsfläche am PA durch Ionisierung von Oberflächengruppen verringert wird, sollte sich diese Tendenz mit fallenden pH-Werten weiter fortsetzen, vor allem dort, wo auch die Protonierung der Carbonamidgruppen einsetzt. Bild 11 zeigt, daß ein solcher Effekt tatsächlich zu beobachten ist. Hier wurde analoges PA-S-t bei 80°C mit C. I. Dispersgelb 23 neutral, essig- und mineralsauer gefärbt. Der eingesetzte Farbstoff war frei von anionischen Dispergiemitteln, um verschleiernde Einflüsse auszuschalten. Mit fallendem pH-Wert ist eine deutliche Retardierung des Färbeprozesses zu erkennen, auch die Gleichgewichtssorptionen sind rückläufig.

## 2.2. In welcher Form werden anionische Farbstoffe von der Poly-merphase aufgenommen?

Nach den bisherigen Erkenntnissen erscheint es sicher, daß die PA-Phase nur unhydratisierte Neutrale Moleküle aufnehmen kann. Da die Bildung von undissoziierten Ionenpaaren in der Flotte auch von der Art des Farbstoffkations beeinflusst werden sollte, erhebt sich die Frage, ob der gleiche Säurefarbstoff mit verschiedenen Kationen möglicherweise unterschiedlich schnell vom PA aufgenommen wird. Durch Kombination spektro- und flammenfotometrischer Messungen kann man an einer Flottenprobe unabhängig voneinander Aussagen über die Konzentrationsänderungen der Farbstoffanionen bzw. -moleküle und der zugehörigen Kationen gewinnen, vorausgesetzt, es handelt sich um Alkalikationen.

Normalerweise liegen die handelsüblichen Säurefarbstoffe als NaSalze der farbgebenden Sulfosäuren vor. Um die Kationenbestimmung nicht durch die "allgegenwärtigen"  $Na^+$ -Ionen zu verfälschen, wurden die Lithium- und Kaliumsalze der betreffenden Farbstoffe (Orange II und Wofacid blau A) ausgewählt. Die durch Vorreinigung weitgehend elektrolytfreien Farbstoffe wurden als Stammlösung über den stark sauren Kationenaustauscher Wofatit KPS zunächst zur freien Sulfosäure umgewandelt und danach potentiometrisch mit LiOH oder KOH neutralisiert. Mit diesen Li- bzw. K-Salzen wurde PA-S-t im Praxis test-Gerät bei 80°C gefärbt (Flottenverhältnis 1 : 40, pH 5 mit HAC eingestellt).

Die Farbstoffzugabe erfolgte erst bei Färbetemperatur, die Entnahme von Flottenproben anfangs in Minutenabständen von der "Farbstoffinjektion", später in 2-, 4-, 8- und 16-Minuten-Intervallen. Die Messung der Baderschöpfung, ausgewertet stets über Gleichung. (3), ergab, daß die Art des Farbstoffkations in den untersuchten Fällen keinen signifikanten Einfluß auf die Färbekinetik hat. Für eine echte Überraschung sorgten dagegen die Resultate der flammenfotometrischen Messung: in allen Fällen blieben die Alkalikationen nahezu quantitativ in der Flotte zurück!



12 Änderung der Sorption von Orange II auf PA-S-t mit der Temperatur

- 1  $k = 1,0 \text{ min}$ ;  $c_{S,\infty} = 19,7 \text{ mg/g}$
- 2  $k = 1,1 \text{ min}$ ;  $c_{S,\infty} = 15,2 \text{ mg/g}$
- 3  $k = 1,3 \text{ min}$ ;  $c_{S,\infty} = 10,9 \text{ mg/g}$

Um diesen erstaunlichen Befund abzusichern, wurden nun die mit verschiedenen Farbstoffangeboten erzielten Färbungen bei etwa  $-10^\circ\text{C}$  sorgfältig von oberflächlich assoziiertem Farbstoff befreit und nach dem Trocknen probeweise in 9 HCOOH/1 DMF aufgelöst. Aus der spektrofotometrischen Messung der  $c_{S,t}$  ergab sich der jeweilige theoretische  $L_i$ - bzw.  $K$ -Wert für den Fall, daß der Farbstoff als Neutralkmolekül die äquivalente Menge seines Kations mit in die PA-Phase transportiert hätte. Wieder lieferte die Flammenfotometrie ein klares Negativergebnis! Zur Methodenkontrolle der farbigen PA-Lösung nachträglich zugesetzte LiCl- bzw. KCl-Mengen wurden dagegen quantitativ wiedergefunden. Also konnten die Farbstoffe im Inneren der PA-Phase nur in Form der freien, undissoziierten Sulfosäure vorliegen, und die Umwandlung vom Farbstoffanion zur freien Farbsäure mußte bei der Adsorption an der PA-Oberfläche erfolgt sein!

Damit war plötzlich auch ein mehrfach beobachteter, aber bisher rätselhafter Effekt erklärbar. In den Bildern 2, 4a und 4b (siehe Teil 1) ist die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtssorptionen von Wofacidblau A bzw. Orange II dargestellt. Dazu wurden jeweils im Praxistest-Gerät einer bei pH 1,6 erhaltenen Färbung vorher im Blindversuch bestimmte Mengen 0,1 n NaOH zugesetzt und die danach einsetzende Desorption zeitlich verfolgt. Das geschah schrittweise bis in den stark alkalischen Bereich. Über eine der Gleichung (3) analoge Beziehung wurden die  $\Delta c_{S,\infty}$ -Werte berechnet, die nacheinander abgetragen, zu den Bildern 3 und 4 führen. Die Art dieses Versuches entspricht im kybernetischen Sinne dem Erfragen der "Sprungantwort" eines Systems, die dessen dynamisches Verhalten charakterisiert und Einblicke in die systemspezifischen "Antwortmechanismen" offenbaren kann. Dabei wurde fast immer beobachtet, daß der pH-Wert während der Desorptionsphase ständig abfiel, je nach Tiefe der Färbung um 0,2 bis 0,9 pH-Einheiten. Das deutete zwar auf irgendeinen alkaliverbrauchenden Vorgang hin, für den aber zunächst kein plausibler Grund gefunden wurde. Dieses Phänomen ist sofort verständlich, wenn der Farbstoff innerhalb des Substrates als freie Sulfosäure vorliegt und bei der Desorption die äquivalente Alkalimenge neutralisiert.

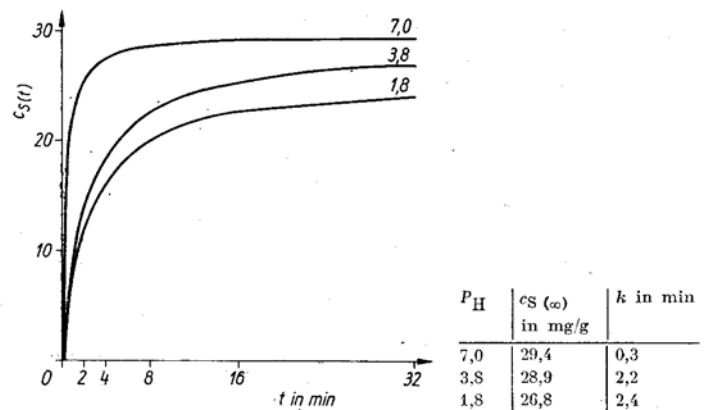
►Als wichtiger Mosaikstein für ein neues Bild der PA-Färbetheorie wäre damit die Erkenntnis festzuhalten, daß die Farbstoffanionen vor dem Übergang in die Polymerphase zur freien, undissoziierten Sulfosäureform umgewandelt werden bzw. daß das PA-Substrat offenbar nur zur Aufnahme der freien, undissoziierten Farbsäuren in der Lage ist.

2.3. Die Temperaturabhängigkeit des inneren Volumens der PA-Phase

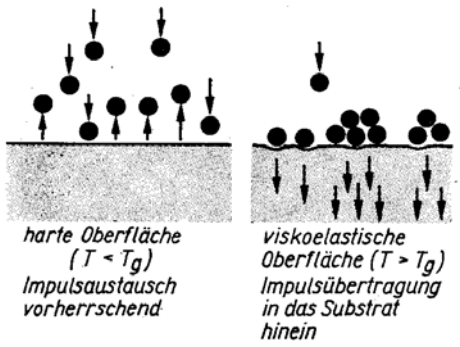
Bild 12 zeigt, wie sich die  $c_{S,\infty}$  2 %iger Orange II-Färbungen auf PA-S-t zwischen 40 und 80°C verändern. Verglichen mit dem  $c_{S,\infty}$ -Wert bei 40°C steigt die Gleichgewichtssorption bei 60°C um etwa 40 %, und bei 80°C nimmt sie um 80 % zu. Es hat also hier den Anschein, als würde durch Temperaturerhöhung die Anreicherung der Farbstoffmoleküle in der Polymerphase gefördert. Das widerspricht allerdings den elementaren Prinzipien der Thermodynamik. Warum?

Die Temperatur ist das Intensitätsmaß der thermischen Molekularbewegung bzw. noch allgemeiner der Wärmebewegung aller korpuskularen Materieteilchen. Sie ist ihrer Natur nach chaotisch und führt überall dort, wo ihre Wirkung nicht durch zwischenpartikuläre Attraktionskräfte eingeschränkt wird, zur ununterbrochenen Durchmischung der Teilchen eines Systems. Gegenspieler der chaosproduzierenden Wärmebewegung sind alle Arten von Wechselwirkungskräften, die ein System strukturieren und durch verschieden hohe Energieschwellen vor thermischer Zerstreuung schützen. Stabilität und Lebensdauer einer bestimmten Systemstruktur werden also durch die Balance beider Wirkungen festgelegt. Bei fortlaufend steigender Temperatur lösen sich die Systemstrukturen etappenweise auf, da immer mehr Systemteilchen durch Fluktuationen der Wärmeenergie die Chance zur Überwindung der ordnenden Energieschwellen erhalten. Beispielsweise strukturieren sich die Teilchen innerhalb des durch einen Linitest-Becher abgeschlossenen Färbesystems bei 60°C so, daß PA- und Wassermoleküle gegeneinander scharf abgegrenzte Phasen bilden und die Farbstoffmoleküle mit der Zeit fast vollständig zur PA-Phase überwechseln. Offenbar bildet die PA-Phase gegenüber dem Färbemedium Wasser eine Potentialmulde, in der sich die Farbstoffmoleküle sammeln. Mit steigender Temperatur steigen auch die Farbstoffmoleküle in dieser Potentialmulde empor (weil ihr mittlerer Pegel der kinetischen Energie wächst und kehren mehr und mehr in die Wasserphase zurück. Bei Temperaturen zwischen 150 bis 200°C gibt es möglicherweise kaum noch Verteilungsunterschiede zwischen Wasser und PA-Phase, denn dann verwischen sich auch die Phasengrenzen zunehmend. Irgendwann kommt der Punkt, wo die Kohäsionskräfte des PA thermisch überwunden werden und das Färbesystem den Charakter einer homogenen Mischung von Polymer-, Wasser und Farbstoffmolekülen annimmt. Bei einigen Tausend K ist die Wärmebewegung imstande, das "Färbesystem" (einschließlich Linitest-Becher) bis hin zu seinen atomaren Bausteinen aufzulösen und später diese noch in Atomkerne und Elektronen zu zerstreuen. Es ist der Wärmebewegung also völlig "wesensfremd", die im Bild 12 sichtbaren Wirkungen hervorzubringen. Folglich muß ein verdeckter Effekt für dieses scheinbare "thermodynamische Paradoxon" verantwortlich sein.

Nach dem MK-Modell ist für den Färbeprozess im Substrat nur das innere Volumen  $V_i$  interessant, das die Summe aller von den Polymerketten eingeschlossenen Hohlräume umfaßt. Es konzentriert sich in den zwischenkristallinen Zonen des PA. Unterhalb der Glastemperatur  $T_g$  verhüllt sich das Substrat wie ein glasartig starrer Festkörper, der nicht einmal an der Oberfläche besonders "attraktiv" für die Farbstoffmoleküle ist. Um dort zur Haftung zu kommen, muß ein solches Molekül sowohl seine kinetische als



11 pH-Abhängigkeit der Sorption von dispergiermittelfreiem C. I. Dispersing gelb 23 auf PA-S-t bei 80°C



13 Mechanisches Adsorptionsmodell

auch einen Teil seiner potentiellen Energie, die bei der Adsorption in Form von Wärme frei wird, ohne Rückwirkung abführen können. Das läßt sich leicht an einem simplen mechanischen Modell zeigen (Bild 13): Unterhalb  $T_g$  verhält sich das PA-Substrat gegenüber Farbstoffmolekülen wie eine harte Wand, gegen die Kugeln mit verschiedener Geschwindigkeit rollen. Sie treffen dort jeweils mit einem bestimmten kinetischen Impuls auf und werden in der Regel durch den Gegenimpuls der Wand reflektiert. Beim Überschreiten von  $T_g$  taut die Segmentbeweglichkeit in den zwischenkristallinen Regionen der Polymerphase zunehmend auf und Teile der Substratoberfläche nehmen viskoelastische Eigenschaften an, werden also gewissermaßen "weich". Nun ändert sich die Situation grundlegend: Die Bewegungsenergie der auftretenden Farbstoffmoleküle kann jetzt in die Polymerphase hineinfließen und dort durch Platzwechselforgänge der Kettensegmente verbraucht werden. Die vor dem "harten Wand" der PA-Oberfläche wird zum „weichen Polster“, und die Farbstoffmoleküle kommen massiert zur Haftung.<sup>4)</sup>

Im Modell entstehen bei entsprechendem Kugelnachschub sehr leicht dicke Polyschichten, weil die Bewegungsimpulse der neu auftreffenden Kugeln komplikationslos durch die bereits zur Ruhe gekommenen Schichten hindurch in das Polster einwandern können. Das einfache Modell lehrt, daß unterhalb  $T_g$  zwischen Substrat und Farbstoffmolekülen Impulsaustausch vorherrscht (durch den die auftreffenden Moleküle immer wieder zurückgeworfen werden) und oberhalb  $T_g$  Impulsübertragung einsetzt, die die Adsorption an der Substratoberfläche ermöglicht. Es lassen sich keine verständlichen Gründe erkennen, warum die Adsorption bei der Bildung monomolekularer Schichten stehenbleiben sollte. Vielmehr deutet das simulierte Geschehen, darauf hin, daß stets polymolekulare Farbstoffschichten auf dem Substrat aufwachsen, falls diese nicht durch Abtransport ins Substratinnere schneller abgebaut werden, wie ihre Regeneration aus der Flotte erfolgt. Aber auch das könnte nur funktionieren, wenn die zwischenmolekulare Haftung innerhalb der Polyschichten geringer wäre als die der primären Farbstoffadsorptionsschicht an der PA-Oberfläche. Mit anderen Worten: Es dürfte sich keine stabile "Kruste" von assoziierten Farbstoffmolekülen auf der PA-Oberfläche bilden, die nur zögernd Einzelmoleküle für die Abwanderung in die Polymerphase freigibt.

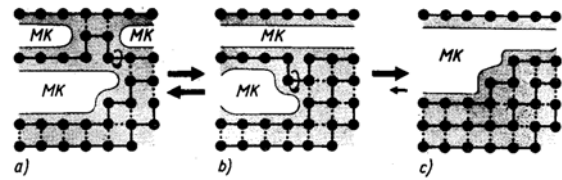
Für den Transport der Farbstoffmoleküle innerhalb des Substrates kommt den fluktuierenden MK die entscheidende Bedeutung zu. Weil die MK-Bewegung aber im Grunde eine Abstraktion ist, soll ihr Mechanismus auch wieder an einem sehr vereinfachten Modell veranschaulicht werden. Im Bild 14 sind drei stilisierte Ausschnitte aus einem Teilbereich der Polymermasse dargestellt. Im linken Bild liegt ein gefaltetes Kettenstück labil zwischen zwei kompakten Kettenformationen höherer Ordnung.

Es werden drei unterschiedlich große MK eingeschlossen, die (falls die mittlere Kette in der angegebenen Position verharrt) zum passiven Volumen  $V_{i,p}$  gehören. Wer in der Mittelkette aber ein für die Lösung von zwei Haftpunkten ausreichender Bewegungsimpuls zufließt, könnte sie sich z. B. an der Faltungsstelle um 180° drehen und dann die im Bildteil b) eingezeichnete Lage einnehmen. Die beiden oberen MK würden "verschmelzen", die untere etwas kleiner werden. An der energetischen Situation (bestimmt durch die Zahl jeweils realisierter Haftpunkte) ändert sich dabei kaum etwas. Der Wechsel könnte beliebig oft erfolgen, jedesmal käme eine Orts- und Formveränderung der MK zustande. Durch den Segmentplatzwechsel (im Realfall unter Beteiligung vieler Kettensegmente) erhalten auch die Farbstoffmoleküle die Chance zur Ortsveränderung, in dem sie in neu entstehende MK nachrücken können.

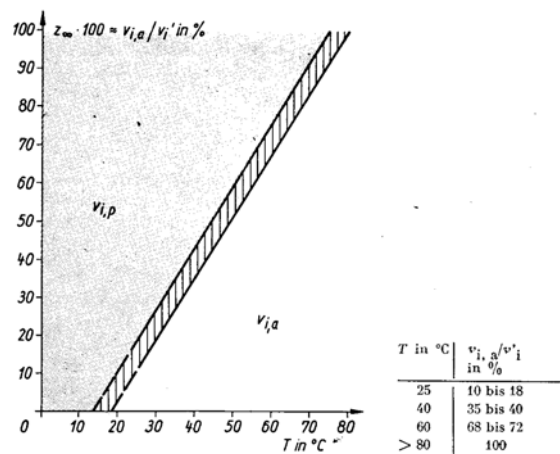
Das von Bild 14b) zu 14 c) gezeigte Umklappen des restlichen Kettenteiles wäre bei konstanter Temperatur kaum reversibel. Vorher wurde die mittlere Kette von vier zwischenmolekularen Bindungen gehalten, jetzt ist sie durch weitere vier Haftpunkte in ihrer Lage fixiert. Sie gehört nun zu den hochgeordneten Bereichen, denn zur erneuten Aktivierung eines Platzwechsels wäre eine statistisch selten auftretende Häufung von kinetischen Impulsen erforderlich. Dabei ist eine relativ große MK entstanden, die rundum von starren Ketten eingeschlossen wird und als "Falle" für Farbstoffmoleküle wirkt. Nur solche Farbstoffmoleküle sind bewegungsfähig innerhalb der Polymerphase, die an bewegten Ketten haften. Natürlich erfolgt die Kettenkristallisation im, Realfall nicht so komplikationslos, wie im hier genutzten Modell. Vielmehr vollzieht sich das Anwachsen der kristallinen Bereiche in zahllosen Einzelschritten, bei denen sich die mittlere Ordnung nur sukzessive verbessert. Erst bei hohen Färbetemperaturen und längeren Zeiten wird die Nachkristallisation auch färberisch spürbar.

Zur Unterscheidung, wieviel MK am Färbeprozess aktiv teilnehmen und wieviel vom inneren Volumen als "Käfige" funktionieren, studiert man am besten den Reduktionsverlauf von Färbungen. Prinzipiell können nur die im aktiven Volumen

$$v_{i,a} \text{ enthalten}$$



14 Modell zur Veranschaulichung der MK-Wanderung



15 Temperaturabhängigkeit des v'\_{i,a} von PA-S-t

<sup>4)</sup> Aus dieser Sicht wäre es sinnvoll, die im Teil 1 pragmatisch eingeführte  $T_D$  - auch als Adsorptionsgrenztemperatur oder (ohne Festlegung auf einen bestimmten Mechanismus) als Färbegrenztemperatur zu definieren. Im Normalfall hängen Farbstoffadsorption und -diffusion nach dem MK-Modell über die Segmentbeweglichkeit zusammen (mit dem partiellen "Erweichen" der Substratoberfläche setzt synchron auch die MK-Fluktuation ein). Größere Abweichungen gibt es dagegen bei PE-Substraten. Hier taut etwa 20 bis 25 K unterhalb  $T_D$  zunächst die Bewegung der  $-CH_2-CH_2-$  Glieder auf, die eine bestimmte Farbstoffadsorption zulässt. Für den Transport im Substrat sind aber MK erforderlich, die erst bei der um 95°C erwachenden Rotation der Terephthalatgruppen in größerer Menge entstehen.

Farbstoffmoleküle irgendwann zur Substratoberfläche zurückkehren und nach der Desorption reaktiv zerstört werden.

Man kann einen Zerstörungsgrad  $Z_t$  definieren

$$Z_t = 1 - \frac{c_{S,t}(R)}{c_S(0)} \tag{7}$$

$c_{S,t}(R)$  Farbstoffkonzentration im Substrat nach der Reduktionszeit  $t$

$c_S(0)$  Farbstoffkonzentration vor der Reduktion

und aus einer Folge solcher  $Z_t$  analog der Hyperbelfunktion (3)

$$Z_t = Z_\infty \cdot \frac{t}{t+k} \tag{8}$$

Grenzwerte  $Z_\infty$  berechnen, die den nach unendlicher Reduktionszeit zerstörbaren Farbstoffanteil kennzeichnen. Nach dem MKModell gilt näherungsweise

$$Z_\infty \approx \frac{V_{i,a}}{V_i} \tag{9}$$

und damit auch

$$\frac{V_{i,p}}{V_i} \approx 1 - Z_\infty$$

$V_i$  am vorhergehenden Färbeprozess beteiligtes inneres Volumen

Da die Farbstoffmoleküle keine inerten Indikatoren sind, spielt hier die Stärke ihrer energetischen Wechselwirkungen mit den Substratketten eine bestimmte Rolle. In der Regel findet man lineare Abhängigkeiten der  $Z_\infty$  von der Reduktionstemperatur.

Je nach Wechselwirkungsintensität des Farbstoffes mit dem Polymersubstrat ändern sich die Neigungswinkel der Geraden etwas (geringere Wechselwirkung = steilerer Geradenanstieg). Besonders bei niederen Temperaturen kann auch das Desorptionsgleichgewicht den Reduktionsverlauf beeinflussen. In solchen Fällen wird  $Z_\infty$  durch desorptionsfördernde Hilfsmittel (z. B. oxethylierte Alkylammoniumverbindungen) vergrößert.

Weil diese Nebenwirkungen im konkreten Fall immer irgendwie am Geschehen beteiligt sind, wurden verschiedene kleinemolekulare Säurefarbstoffe (vor allem auch solche mit zwei Sulfogruppen im Molekül) auf PA-S-t gefärbt und das Material dann im Linitest-Gerät

Tafel 2. Tendenzumkehr der Temperaturabhängigkeit der  $c_{S,\infty}$  bei

Berücksichtigung des jeweils aktiven $V_i$			
$T$	$c_{S,\infty}$	$V_{i,a}$	$c_{S,\infty} / V_{i,a}$
in °C	in mg/g		in mg/g
40	10,9	0,37	29,5
60	15,2	0,7	21,7
80	19,7	1,0	19,7

von Raumtemperatur an in entsprechender Weise reduziert. Die Resultate zeigt Bild 15. Alle erhaltenen Geraden lagen innerhalb des dargestellten Funktionsstreifens. Man kann daraus entnehmen, daß bei Raumtemperatur zwischen 10 und 18 % des  $V_i$  aufgetaut sind, bei 40°C 35 bis 40 %, bei 60 °C um 70 %

und erst nahe 80°C das gesamte  $V_i$  am Farbstofftransport teilnimmt. Das gilt nur für das bereits mit Farbstoffmolekülen mehr oder weniger angefüllte PA-S-t. Die im Substrat enthaltenen Moleküle senken grundsätzlich die  $T_D$ , so daß die Werte für das Färben von Weißmaterial etwas niedriger liegen müssen. Dividiert man die  $c_{S,\infty}$  (Bild 11) durch die mittleren

$V_{i,a}$  ( $V_i = 1$ ) kommt die in Tafel 2 dargestellte Tendenzumkehr zustande. Damit verschwindet das „thermodynamische Paradoxon“, und die exotherme Natur des Färbeprozesses tritt offen zutage. Mit Hilfe des MK-Modells lassen sich nur bestimmte, allerdings wesentliche Aspekte eines in Wirklichkeit sehr komplexen und miteinander verzahnten Geschehens sichtbar machen. Das geht nicht ohne vereinfachende Aufnahmen. Um die wichtigsten Grobkonturen hervorzuheben, ist der Betrachter (bildlich gesprochen) dazu gezwungen, die Optik so weit unscharf zu stellen, bis die verwirrende Vielfalt der weniger wesentlichen Zusammenhänge und Wechselbeziehungen zu einem diffusen Hintergrund verschwimmt. Ob er die für die Praxis entscheidenden Phänomene ins Bild bekommt, hängt einzig von der Wahl der richtigen Tiefenschärfe ab. So wäre es z. B. kaum sinnvoll, aus den nun thermodynamisch „vernünftigen“

$c_{S,\infty} / V_{i,a}$  Quotienten formale „Färbeenthalpien“ (Standardaffinitäten) herausrechnen zu wollen. Dafür sind einfach zu viele ineinandergreifende Vorgänge am Färbeprozess beteiligt. Überhaupt wird ein im wesentlichen heuristisches Modell durch unangemessene Mathematisierung leicht verfremdet. Man erzeugt damit oft nur die Illusion von „Wissenschaftlichkeit“, kommt aber im nutzbaren Erkenntniszuwachs nicht von der Stelle.

DTA 8228 (wird fortgesetzt)