

Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid-Färberei

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

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

2.4. Ist der PA-Färbeprozess wirklich diffusionskontrolliert?

2.4.1. Das "Diffusionstheorem" der Färbekinetik.

Bis zur neuesten Literatur trifft man auf die Prämisse, daß die Farbstoffdiffusion im Substrat den langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Färbeprozesses darstellt. Diese Annahme soll als "Diffusionstheorem" bezeichnet werden.

Das "Diffusionstheorem" hat die Entwicklung der Färbetheorie sehr wesentlich beeinflusst und bei der Diskussion färbekinetischer Phänomene den Blick vorergründig auf die Transportvorgänge im Substratinneren gelenkt. Im Laufe vieler Jahre ist auf diesem Fundament ein beeindruckender formalistischer Überbau entstanden, in dessen Rahmen Färbeprozesse untersucht und interpretiert werden. Vor dem Hintergrund des mit viel intellektueller Substanz errichteten Gebäudes der "färberischen Diffusionsmathematik" mag die eingangs gestellte Frage vielleicht provozierend erscheinen. Eine kritische Hinterfragung ist aber bei so selbstverständlich erscheinenden Basisprämissen besonders wichtig. Ein Irrtum hätte katastrophale Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der darauf bauenden bzw. gewachsenen Färbetheorie. Schließlich ist das "Diffusionstheorem" nicht irgendeine zur Diskussion angebotene und von Fall zu Fall zur Nachprüfung anstehende Hypothese, sondern schon eine traditionell verfestigte Lehrmeinung, die Denken und Handeln in vorgezeichneten Bahnen und Schranken hält. Es ist, bildlich gesprochen, die Eingangstür zu einem künstlich beleuchteten, sonst aber fensterlosen Gebäude, dessen Wände den prinzipiell möglichen Erkenntnisraum begrenzen. Wer dort einmal eingetreten ist (oder eingewiesen wurde), kann danach kaum noch Vorgänge wahrnehmen, die sich außerhalb des Gebäudes abspielen.

2.4.2. Einige prinzipielle Aspekte der Farbstoffdiffusion im Substrat

Unter Diffusion versteht man die freiwillige Nivellierung von lokalen Konzentrationsunterschieden innerhalb einer Phase. Sie sorgt beim Färbeprozess dafür, daß der zunächst an der PA-Oberfläche fest adsorbierte Farbstoff mit fortschreitender Zeit immer gleichmäßiger über den Substratquerschnitt verteilt wird. Motor dieser Ausgleichsvorgänge ist die regellose Wärmebewegung der Moleküle, deren Natur und Wirkungsrichtung bereits im Abschnitt 2.3.⁵⁾ kurz charakterisiert wurde. Bestimmte Wesensmerkmale der Diffusion lassen sich sehr gut mit Hilfe des heute so populären "Zauberwürfels" (Rubik-Würfel) demonstrieren. Er ist aus sechs verschiedenfarbigen Segmenten aufgebaut, die sich um ein unsichtbares Zentralsegment nach allen drei Raumrichtungen verdrehen lassen. Im Ausgangszustand ist jede Farbe auf einer Würfel­fläche konzentriert. Die molekulare Wärmebewegung ist dadurch simulierbar, daß man die Würfelsegmente planlos (also ohne Hinsehen) nach allen Seiten verdreht. Die Temperatur als Intensitätsmaß der Wärme würde der (absoluten) "Rotationsgeschwindigkeit" der Segmente entsprechen. Dabei löst sich die anfängliche Ordnung mehr oder weniger schnell in einem farblichen Chaos auf. Die "Farbentropie" wächst so lange, bis alle Farben statistisch gleichmäßig über alle Würfel­flächen verstreut sind. Von da ab schwanken die Farbdichten zwar noch in bestimmten Grenzen, es gibt aber keine Tendenzumkehr in Richtung des geordneten Ausgangszustandes. Man wird praktisch nie beobachten können, daß sich das statistische Chaos beim wahllosen Verdrehen des Würfels zeitstabil entmischt. Vielmehr verschwinden solche Zustände, bei denen die Farben nach Flächen sortiert sind. Zu welchen Schlußfolgerungen käme nun ein Beobachter dieses "Verdrehespiels", der den Funktionsmechanismus des Würfels nicht kennt und so weit entfernt steht, daß er zwar größere Veränderungen der Farbdichten auf den Würfel­flächen, nicht aber die eigentlichen Segmentbewegungen wahrnehmen kann? Er würde zweifellos meinen, daß die Farben das Bestreben zur freiwilligen Vermischung in sich tragen. Ihm erscheint der Vorgang so, als fließt der "Ausgleichstrom" einer betrachteten Farbe um so stärker, je größer ihr Dichteunterschied zu den anderen Würfel­flächen ist. Mit dem Erreichen der statistischen Gleichverteilung der Farben kann er - trotz gleichbleibender Verdrehungsintensität der Würfel­segmente - keinerlei Veränderung auf den Würfel­flächen mehr registrieren.

Ähnliche Schlüsse, wie sie dem fiktiven Zuschauer im Würfelmodellspiel unterstellt wurden, werden auch induziert, wenn die Diffusion rein formalistisch abgehandelt wird und dabei die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Differentialgleichungen des Energie- und Stofftransportes als didaktisches Prinzip dienen. Diese haben die allgemeine Form

$$\text{momentaner Fluß} = \frac{1}{\text{Systemwiderstand}} \times \text{momentane Triebkraft} \quad (10)$$

versucht man das 2. Ficksche Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (11)$$

nach diesem Muster gliedweise zuzuordnen, dann kann leicht der Fehlschluß entstehen, daß der in x -Richtung fließende Stoffstrom dc/dt durch den Konzentrationsgradienten $\delta^2 c / \delta x^2$ angetrieben wird und der Diffusionskoeffizient D eine Art reziproker Systemwiderstand ist. Tatsächlich ist die Triebkraft des Stofftransportes (die Wärmewirkung kT) bereits in der Konstanten D enthalten.

Für ein einfaches Diffusionssystem (kleine kugelförmige Partikel in einem flüssigen Diffusionsmedium) wurde von Einstein die Beziehung

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{\text{Wärmewirkung}}{\text{Reibungswiderstand des Mediums}} \quad (12)$$

k Boltzmann-Konstante
 η Viskosität des Diffusionsmediums
 r Radius

abgeleitet. Danach ist D der Quotient von treibenden und hemmenden Wirkungen bei der stofflichen Durchmischung des Systems. Die Beziehung (12) kann nicht ohne weiteres auf die Farbstoffdiffusion übertragen werden, weil sie wesentliche Effekte unberücksichtigt läßt. Dazu gehören z. B. die energetischen Wechselwirkungen zwischen Farbstoffmolekülen und Polymerketten, die den Platzwechsel zusätzlich bremsen. Dadurch und durch die nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Viskosität η in den aufgetauten Bereichen der Polymerphase wächst D im allgemeinen exponentiell mit der Temperatur. Das 2. Ficksche Diffusionsgesetz müßte also auf folgende, der Gleichung (10) gemäße Form gebracht werden:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\text{spezifischer Diffusionswiderstand}} \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \cdot kT \quad (13)$$

momentaner Stofffluß in x -Richtung = momentane Stoffverteilung in x -Richtung (Triebkraft)

Zwischen Energieströmen (Wärme, elektrischer Strom usw.) und Stoffflüssen besteht ein grundsätzlicher Unterschied: Im ersten Fall sind die Gradienten der Temperatur, Spannung usw. richtunggebende Prozeßtriebkraft. Sie haben den Charakter echter Potentialdifferenzen, die sich durch den Energiefluß vom höheren zum niederen Potential ausgleichen. Dagegen markiert der Konzentrationsgradient nur die Richtung, in der ein makroskopisch wahrnehmbarer Teilchenfluß durch die regellose Wärmebewegung zustande kommt. Die Umverteilung der Moleküle geht auch nach Ausgleich der lokalen Konzentrationsunterschiede unvermindert weiter, wenn die Triebkraft kT auf gleichem Niveau gehalten wird. Sie ist dann aber nicht mehr sichtbar. Konzentrationsgradienten spielen gewissermaßen die Rolle von Indikatoren, aus deren zeitlicher Veränderung man Rückschlüsse auf die elementare Platzwechseldynamik innerhalb einer Phase ziehen kann.

Nach dem MK-Modell ist der erfolgreiche Platzwechsel eines Farbstoffmoleküls im Substrat an zwei Bedingungen gebunden, die - zumindest in erster Näherung - als unabhängige Zufallsereignisse anzusehen sind:

Aus dem gefundenen D läßt sich also abschätzen, daß die

Wofacidechtrot-GL-Moleküle bei 95 °C in der PA-Folie mehr als neunmillionenmal in der Sekunde ihren Platz wechseln. Zwischen zwei Platzwechseln liegen im Mittel "Ruhepausen" in der Größenordnung einer zehnmillionstel Sekunde, wo sie an den Wänden einer MK haften.

1. In einer bestimmten Sprungentfernung a (Größenordnung etwa 10⁻⁷ cm) vom bisherigen Adsorptionsplatz muß eine leere MK aus-reichender Größe gebildet werden und

2. muß dem adsorbierten Molekül gleichzeitig aus der Umgebung so viel kinetische Energie zufließen, daß es die bestehenden Haftkräfte überwinden und in die freie MK überwechseln kann. Diese Überschussenergie ΔE* geht natürlich nicht verloren, sondern "heizt" das Umfeld des neuen Adsorptionsplatzes etwas auf.⁶⁾

Nach den Prinzipien der "Irrflug"-Statistik haben sich die Moleküle einer Diffusionsfront nach n Platzwechselforgängen im Mittel um das Streckenquadrat Δx̄² von ihrem Ausgangsort fortbewegt:

$$\Delta \bar{x}^2 = n \cdot a^2 \tag{14}$$

Beim frontartigen Eindringen von Farbstoffmolekülen aus der Substratrandzone zum Zentrum interessiert nur die zeitliche Verschiebung in x-Richtung. Nimmt man einmal eine mittlere Sprungentfernung a = 1 · 10⁻⁷ cm an, die ein Farbstoffmolekül von einer MK zur nächsten überwinden muß, dann wären nach Gleichung (14) etwa eine Million Platzwechsel erforderlich, damit ein Farbstoffmolekül bei der chaotischen Natur dieses Geschehens um 1 µm in Richtung Substratmittelpunkt vorankommt. Anders gesagt: Stellt man bei Diffusionsversuchen fest, daß sich nach einer Beobachtungszeit t die diffundierende Front um 1 µm in Richtung Substratzentrum verschoben hat, dann ist von jedem Molekül in Wirklichkeit durchschnittlich mindestens das Tausendfache dieser Distanz zurück gelegt worden. Die reale "Flugbahn" der Teilchen ähnelt etwa stark verknäuelten Fäden.

Das molekulare Diffusionsgeschehen läßt sich mit Hilfe der nachfolgenden beiden Beziehungen noch etwas transparenter machen /18/:

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{a^2}{\tau} \cdot t \tag{15}$$

τ Aufenthaltsdauer eines Moleküls zwischen zwei Platzwechseln (= Verweilzeit in den MK)
t Diffusionszeit in s

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt \tag{16}$$

D Diffusionskoeffizient in cm²/s

Tafel 3. Vergleich direkt und indirekt bestimmter Diffusionskoeffizienten auf PA-Folie

Farbstoff	D _{direkt} in cm ² /s	D _{indirekt} in cm ² /s	D _{direkt} / D _{indirekt} (gerundet)
Dispersionsfarbstoffe			
Fornscharlach S-B WFL	1,3 · 10 ⁻⁸	1,7 · 10 ⁻⁹	8
Fantagenrubin RL	3,1 · 10 ⁻⁸	1,4 · 10 ⁻⁹	22
Setacylblau RS	4,2 · 10 ⁻⁸	1,0 · 10 ⁻⁹	42
Säurefarbstoffe			
Wofacidechtgelb 3 GL	3,1 · 10 ⁻⁸	2,3 · 10 ⁻⁹	13
Wofacidechtrot B B	1,5 · 10 ⁻⁸	2,4 · 10 ⁻⁹	6
Wofacidechtrot GL	4,7 · 10 ⁻⁸	1,4 · 10 ⁻⁹	34
Wofacidrot B	5,7 · 10 ⁻⁸	2,6 · 10 ⁻⁹	22
Wofacidblau A	1,1 · 10 ⁻⁷	2,8 · 10 ⁻⁹	39
Wofacidechtmarineblau G	1,2 · 10 ⁻⁸	1,3 · 10 ⁻⁹	9
Sandolanechtblau P-RL	4,8 · 10 ⁻⁸	2,1 · 10 ⁻⁹	23
Direktfarbstoffe			
Solaminlichtorange GGL	6,7 · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻⁹	3
Solaminlichtblau RL	1,2 · 10 ⁻⁸	2,8 · 10 ⁻⁹	4
1 : 2			
Metallkomplexfarbstoffe			
Wofalanorange RL	9,1 · 10 ⁻⁹	6,5 · 10 ⁻¹⁰	14
Wofalangrün 5 GL	6,7 · 10 ⁻⁹	2,0 · 10 ⁻⁹	3

⁵⁾ Veröffentlicht im Heft 3/1984, S. 147

⁶⁾ dieser Effekt führt innerhalb bestimmter Grenzen zur Selbstbeschleunigung der Diffusion, mit wachsender Zahl von Farbstoffmolekülen in der Polymerphase immer spürbarer wird.

berechnet werden, wo man die zeitliche Ausbreitung von Diffusionsfronten direkt messen kann (z. B. in Polymergranulaten, -drähten, Folienwickeln). Auf diese Weise wurde für Wofacidechtrot GL in PA-Folie bei 95 °C der Wert D = 4,7 · 10⁻⁸ cm²/s erhalten (Tafel 3). Mit dem angenommenen Mittelwert a = 1 · 10⁻⁷ cm ergibt sich aus Gleichung (15) danach eine durchschnittliche Verweilzeit 't' in den MK der PA-Folie von

$$\tau = \frac{a^2}{2D} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

Der Kehrwert von t: ist gleichbedeutend mit der Platzwechselzahl/s:

$$n = \frac{2Dt}{a^2} = \frac{t}{\tau} = 9,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Die Verweilzeit τ in den MK wird um so größer, je intensiver die zwischenmolekulare Wechselwirkung von Farbstoff und PA wird und je seltener MK geeigneter Ausmaße im Abstand a entstehen.⁷⁾

2.4.3. Versuche mit PA-Folien

Nach dem "Diffusionstheorem" wird die Bestimmung der D zum wichtigsten Ziel bei der Analyse färbekinetischer Phänomene. Diese sollten der Theorie nach charakteristische Stoffkonstanten sein, die Aussagen über Größe und Haftfestigkeit der diffundierenden Moleküle, die Transporteigenschaften des Diffusionsmediums u. a. enthalten. Diese D sind prinzipiell auf zwei Wegen zugänglich:

► 1. Durch direkte Bestimmung des Verschiebungsquadrates Δx̄² einer Diffusionsfront nach der Zeit t. Das erfordert jedoch Substrate, die wesentlich dicker als Textilfasern sind. So sind D in PA-Granulatteilchen /19/ und PA-Drähten /20/ bestimmt worden. Am bequemsten ist die Verwendung von Folienwickeln /21/, bei denen man nur die nach der Zeit t durchgefärbten bzw. angefärbten Schichten zählen und mit der Foliendicke d multiplizieren muß, um Δx̄ zu erhalten. Bei Einsatz mehrerer Wickel muß man dabei Ungenauigkeiten von etwa d/2 in Kauf nehmen.

► 2. Da nach dem "Diffusionstheorem" der Diffusionsschritt die Färbekinetik steuert, sollten die D auch aus dem zeitlichen Sorptionsverlauf berechenbar sein. Dazu gibt es Bestimmungsgleichungen, die durch spezielle Integration des 2. Fickschen Gesetzes erhalten wurden. Sie unterscheiden sich vor allem nach den festgelegten Randbedingungen und sind nur innerhalb dieser Grenzen gültig. Generell setzen sie voraus, daß stets nur so viel Farbstoff aus dem Bad nachziehen kann, wie von der Substratoberfläche ins Innere abtransportiert wird. Mit anderen Worten: Es darf nie der Fall auftreten, daß Farbstoff in Polyschichten auf der Substratoberfläche deponiert wird oder andere Vorgänge die Färbekinetik dirigieren. Von der Färbekinetik zur Diffusionskinetik und umgekehrt führt also nur eine schmale Brücke, deren einziger Stützpfiler das "Diffusionstheorem" ist. Die Mehrzahl der publizierten D ist auf diese indirekte Weise bestimmt worden.

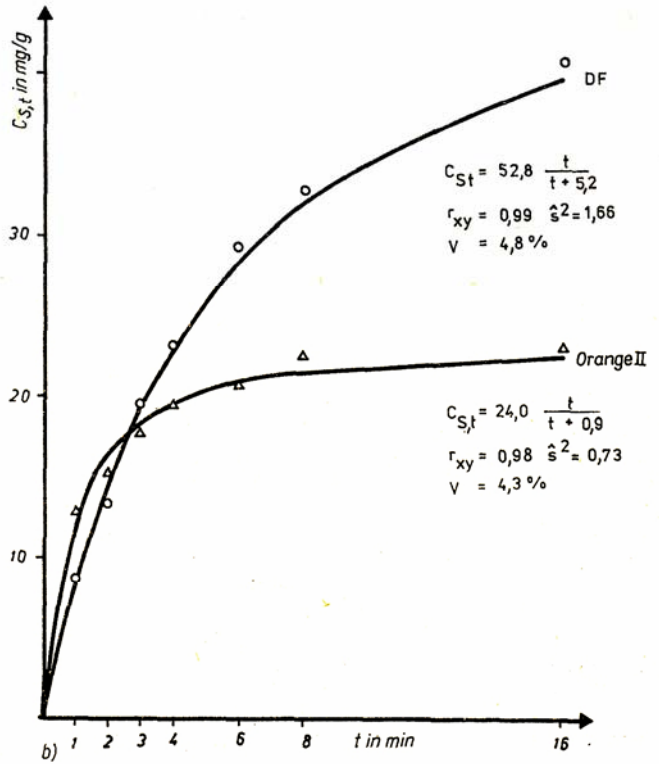
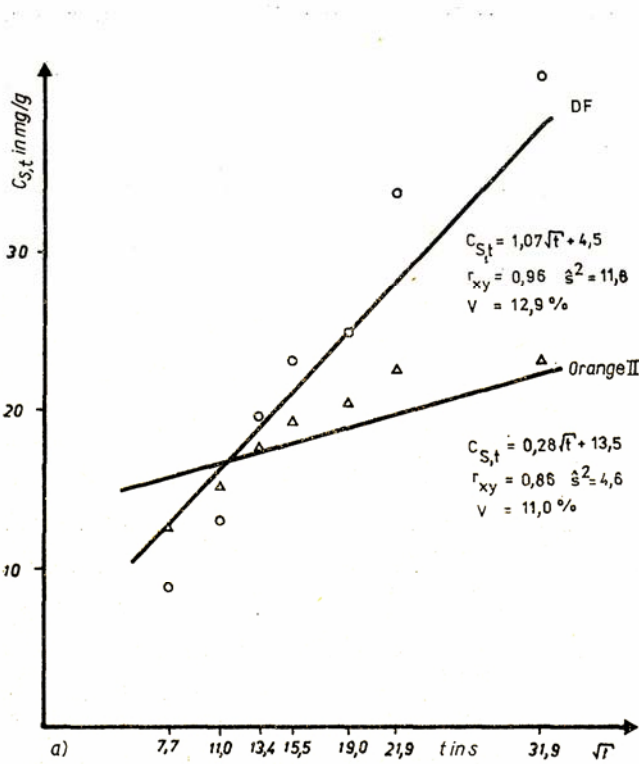
Zur experimentellen Nachprüfung des "Diffusionstheorems" mußten an einem Substrat nach übereinstimmenden Bedingungen auf beiden Wegen D ermittelt und verglichen werden. Sehr einfach ließ sich das bei PA-Folie in folgender Weise realisieren: Im offenen Färbekochtopf (2 l Flotte, pH 5, Farbstoffkonzentration 1 g/l + eventuelle Zusätze) wurden mehrere Folienwickel gemeinsam mit einem etwa 50 cm langen Streifen der gleichen PA-Folie (PA 6, 40 µm dick, biaxial gereckt) gefärbt. Von der losen Folie wurden in festgelegten Zeitabständen etwa 2 cm lange Stücke abgeschnitten, sauber gespült, in Teilen aufgelöst und spektrofotometrisch auf ihren Farbstoffgehalt untersucht. Die Folienwickel wurden nach 30, 60 und 120 min entnommen, entrollt und der D nach Gleichung (16) berechnet.

Zunächst sollen die mit dem Säurefarbstoff Orange II und dem strukturanalogen Dispersionsfarbstoff (im weiteren mit DF abgekürzt) erhaltenen Resultate diskutiert werden.

⁷⁾ Da ein Teil der Farbstoffmoleküle von den ortsfesten MK des passiver Volumens eingefangen wird und nicht mehr am weiteren Platzwechsel teilnehmen kann, muß der Diffusionsstrom mit zunehmendem Abstand von der Randzone allmählich versiegen (besonders bei tieferen Färbetemperaturen).

⁸⁾ Veröffentlicht im Heft 3/1984, S. 146

Nach der Einsteinschen Formel (16) können D überall dort



16 Sorptionskinetik der Modellfarbstoffe Orange II und DF auf loser PA-Folie bei 95 °C

- a) Regressionsgeraden für $c_{S,t} = f(\sqrt{t})$
- b) Sorptionsverläufe in Hyperbeldarstellung

Der Folienwickelversuch lieferte bei 95 °C folgende Werte:

Orange II	$D = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
DF	$D = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

Überraschenderweise werden also beide Farbstoffe innerhalb der Polymerphase mit angenähert gleicher Geschwindigkeit transportiert. Danach müsste man nach dem "Diffusionstheorem" auch sehr ähnliche Sorptionsverläufe erwarten.

Die auf der losen PA-Folie ermittelten Sorptionswerte sind im Bild 16 dargestellt: Links die für $c_{S,t} = f(\sqrt{t})$ berechneten Regressionsgeraden, rechts die integralen Sorptionshyperbeln. Man erkennt sofort, daß die von der Diffusionstheorie geforderte \sqrt{t} -Linearität (siehe z. B. Gleichung (16)) für die Färbekinetik insgesamt sehr schlecht erfüllt wird. Die Meßpunkte werden kaum von den Regressionsgeraden berührt, außerdem kommt die Anpassung mit Hilfe relativ großer Ordinatenabschnitte zustande, die keinen physikalischen Sinn haben. Aus den sehr verschiedenen Geradenanstiegen müsste man auf einen erheblichen Unterschied der Diffusionseigenschaften bei der Farbstoffe schließen.

Die Hyperbelfunktion ergibt in diesem Falle eine wesentlich bessere Übereinstimmung von Modell und Experiment (die r_{xy} charakterisieren die lineare Reziprofunktion zur Ermittlung von $c_{S,\infty}$ und k , die Reststreuungen s^2 und Variationskoeffizienten V vergleichen berechnete und gefundene $c_{S,t}$). Es wurden folgende Parameter erhalten:

Orange II:	$c_{S,\infty} = 24,0 \text{ mg/g}$	$k = 54 \text{ s}$	$G = 0,44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
DF:	$c_{S,\infty} = 52,8 \text{ mg/g}$	$k = 312 \text{ s}$	$G = 0,17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die zeitliche Gleichgewichtsannäherung der Orange II-Färbung spricht etwa der im Bild 10⁸) für $k = 1 \text{ min}$ dargestellten Kurve, die für den DF liegt etwas unterhalb der für $k = 4 \text{ min}$ angebenen.

Um von den Hyperbelparametern zu den D zu kommen, ist eine den experimentellen Bedingungen entsprechende Bestimmungsgleichung erforderlich. Im vorliegenden Fall trifft die von McBain für Folien und "unendliche" Färbebäder (bei denen sich die Farbstoffkonzentration im Bad durch die Sorption am Substrat nicht wesentlich ändert) abgeleitete Exponentialreihe (17) zu:

$$\frac{c_{S,t}}{c_{S,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \dots \right] \quad (17)$$

Diese Reihe ist z. B. in /1/ auf Seite 160 tabelliert. Dort ist für $c_{S,t} / c_{S,\infty} = 0,504$ der korrespondierende Wert $Dt/l^2 = 0,05$ angegeben. Da das der bei $t = k$ erreichte Grad der Gleichgewichtsannäherung ist, kann D nach der vereinfachten Beziehung (18) berechnet werden:

$$D = 0,05 \frac{l^2}{k} \quad (18)$$

- l Dickenhalbmesser der Folie in cm
- k Halfärbezeit in s

Danach errechnen sich aus der Sorptionskinetik folgende D :

Orange II:	$D = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
DF:	$D = 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

In den D kehrt zunächst einmal der bereits in den k -Werten enthaltene Unterschied wieder. Es ist festzustellen, daß sich aus der Färbekinetik für Orange II ein 28mal, beim DF sogar ein 158mal kleinerer D ergibt, als er der tatsächlichen Wanderungsgeschwindigkeit in der PA-Folie entspricht. Der Färbeprozess müsste wesentlich schneller ablaufen, wenn die Diffusion wirklich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre. Ohne schon jetzt die möglichen Ursachen dieses Phänomens zu interpretieren, soll das methodische Dilemma klargestellt werden: Aus den realen, d. h. direkt bestimmten D ist keine tendenzrichtige, schon gar nicht größenordnungsmäßig zutreffende Prognose der Färbekinetik möglich. Umgekehrt geben die indirekt aus der Färbekinetik berechneten D ein vollkommen falsches Bild von den tatsächlichen Diffusionseigenschaften der Farbstoffe im Substrat.

Wäre nicht der unmittelbare Vergleich gegeben, müsste man zwangsläufig auf beiden Wegen zu Fehlschlüssen kommen: Bei den indirekt ermittelten D würde man nach Ursachen rätseln, warum der strukturanaloge Farbstoff DF scheinbar 6mal langsamer als Orange II im PA diffundiert. Nach dem Porenmodell bietet sich dafür die geringere Löslichkeit im Porenwasser als möglicher Grund an. Andererseits müsste man aus den fast identischen D beider Farbstoffe im

Folienwickelversuch erwarten,

daß sie unter gleichen Bedingungen auf das gleiche Substrat auch mit nahezu gleicher Geschwindigkeit aufziehen. Um dieses evidente Versagen des "Diffusionstheorems" nicht voreilig zu verallgemeinern, wurden 14 weitere, für die PA-Färberei praxisübliche Farbstoffe in der gleichen Weise untersucht: drei Dispersions-, sieben Säure-, zwei Direkt- und zwei 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe. Die Resultate wurden in Tafel 3 und Bild 17 zusammengefaßt.

Die indirekt aus der Färbekinetik berechneten D sind im Bild 17 an der Ordinate, die aus dem Folienwickelversuch direkt bestimmten an der Abszisse aufgetragen. Bei Gültigkeit des "Diffusionstheorems" müßten die Punkte auf einer Geraden liegen. Ein in den Gleichungen (16) und (18) eventuell verschiedener Zahlenfaktor würde nur den Geradenanstieg beeinflussen.

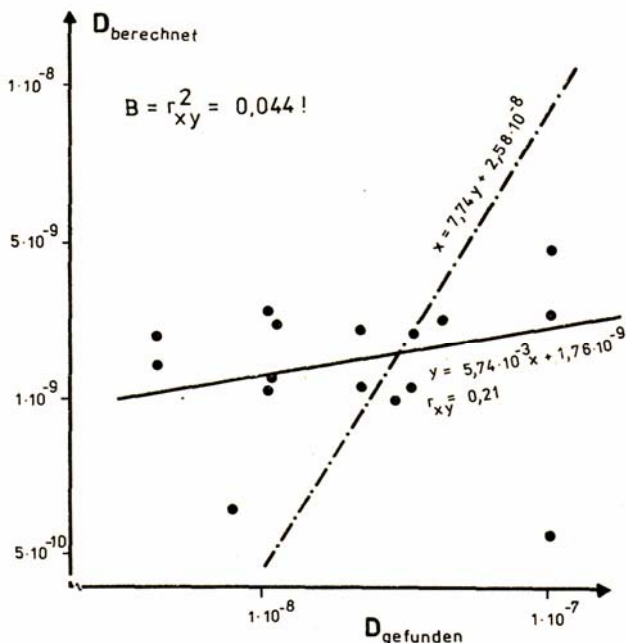
Die Bilanz ist erschreckend: Die Regressionsgeraden der $y=f(x)$ - und der inversen $x=f(y)$ -Abhängigkeit bilden eine weitgeöffnete Schere, wie sie für Zufallsverteilungen typisch ist. Bei Vorhandensein eines linearen Zusammenhanges zwischen beiden Arten von D kämen die Geraden zur Deckung oder würden sich entsprechend dem Experimentalfehler geringfügig spreizen. Der Cosinus des Öffnungswinkels ist der statistische Korrelationskoeffizient r_{xy} , der zu den Geradenanstiegen m (Regressionskoeffizienten) in folgender Beziehung steht:

$$r_{xy} = \sqrt{m_x \cdot m_y} \quad (19)$$

Bei einer Linearfunktion ist $r_{xy} = \pm 1$. Oft benutzt man auch das Bestimmtheitsmaß $B = r_{xy}^2$ zur Charakterisierung der Korrelationsgüte zweier Wertemengen, das in den Grenzen $0 \leq B \leq 1$ liegt. In diesem Falle liefern $r_{xy} = 0,21$ bzw. $B = 0,044$ den Beweis, daß zwischen beiden Arten von D kein brauchbarer linearer Zusammenhang existiert!

2.4.4. Fazit

Im Ergebnis dieser Untersuchungen muß man zwangsläufig zu dem Schluß kommen, daß das "Diffusionstheorem" eine äußerst zweifelhafte Basisprämisse der Färbekinetik ist. Es ist offensichtlich, daß der Diffusionsschritt für die zeitliche Farbstoffsorptions der losen PA-Folie nicht die Rolle spielen kann, die ihm durch das "Diffusionstheorem" zugemessen wird. Das Herumrechnen an Aufziehkurven zur Bestimmung von D erscheint aus dieser Sicht als leerer Formalismus. Dem "Diffusionstheorem" ist es wahrscheinlich in erster Linie zuzuschreiben, daß die für die Färbekinetik wirklich relevanten Vorgänge bis heute weitgehend unerkannt blieben. Sie wurden, da man bei Textilfasern fast ausschließlich auf die indirekte Bestimmung von D angewiesen ist, als vermeintliche Diffusionsphänomene erfaßt und mit speziellen Mechanismen zu interpretieren versucht. Wer erst einmal von der Gültigkeit des "Diffusionstheorems" ausgeht, befindet sich auf einer Art "Einbahnstraße", die keine Umkehr mehr erlaubt.



17 Korrelation direkt und indirekt bestimmter Diffusionskoeffizienten auf PA-Folie

Das Versagen des "Diffusionstheorems" dürfte dagegen den in dieser Denkweise weniger befangenen Färber kaum überraschen. Er ist damit vertraut, den Färbeprozess in eine Aufzieh- oder Adsorptionsphase und die anschließende Durckfärb- bzw. Diffusionsphase (bei maximaler Färbetemperatur) zu gliedern. Daseingehende Studium der beiden Etappen hat im vergangenen Jahrzehnt eine Reihe wertvoller Innovationsimpulse für die Rationalisierung der Färbverfahren (Schnellfärbverfahren) erbracht (z. B. /22, 23/).

Sehr deutlich zeigt sich dieses Nacheinander bei der PE-Färberei: Während der Aufziehphase (die z. B. isotherm bei 100 °C ablaufen kann) erfolgt der Übergang des Farbstoffes zur Substratoberfläche. Danach haftet praktisch der gesamte Farbstoff am PE, ist aber erst in eine mehr oder weniger dünne Zone der Polymersubstanz eingedrungen. Zu diesem Zeitpunkt kann man einen Großteil des Farbstoffes noch mit kaltem DJ\IF ablösen. Er liegt in Form polymolekularer Adsorptionsschichten auf der PE-Oberfläche vor /9/. Würde man hier aus den Konzentrationsänderungen im Färbesystem D errechnen wollen, käme man zu völlig irrealen Werten, denn die faßbaren Änderungen spiegeln hauptsächlich die Kinetik der Sekundäradsorption (Oberflächenassoziaton) wider. Beim Aufheizen auf 130 °C wird dann die Diffusion intensiviert, bei der die oberflächlichen Polyschichten mehr oder weniger stark abgebaut werden, aber in der Regel nicht völlig verschwinden. Das Fortschreiten der Diffusion läßt sich zwar mikroskopisch an Querschnittsbildern beobachten, aber nicht mehr über makroskopische Konzentrationsänderungen im Färbesystem erfassen. Hier hat die Praxis also bereits das "Diffusionstheorem" ad absurdum geführt, ohne daß die entsprechenden Konsequenzen auf seiten der Theorie bisher spürbar geworden wären.

Man geht wohl nicht fehl in der Vermutung, daß sich die koloristische Grundlagenforschung durch das "Diffusionstheorem" eines wesentlichen Teiles ihrer potentiellen Erkenntnisfähigkeit beraubt hat. Offenbar ist das "Diffusionsdenken" traditionell so verwurzelt, daß sich eine kritische Haltung zu diesem "Vorurteil" nur langsam Raum schaffen kann. Anders läßt sich aber die eingetretene Stagnation bzw. Fehlentwicklung der Färbetheorie schwerlich überwinden.

Literatur

- /11/ Rys, P.: Das Zusammenwirken von Diffusion und chemischer Reaktion beim Färben und Veredeln von Textilien. Lenzinger Berichte 33 (1972) S.1-9.
- /12/ Peters, R. H.: Färbetheorien nach den neuesten Forschungsergebnissen. CIBA-Rundschau (1961) 2, S. 13-29.
- /13/ Ferrini, B. C.; Zollinger, H.: Über die Rolle von Aminogruppen der Faser für die Sorption von anionischen Farbstoffen: Versuche mit Amino- und Hydroxylpolypropylen. Helv. Chimica Acta 50 (1967) 3, S. 897-906.
- /14/ Milicevic, B.; McGregor, R.: Zur molekular-theoretischen Betrachtungsweise der Färbegleichgewichte. Textilveredlung 2 (1967) S. 130-142.
- /15/ Milicevic, B.; Färbetheorie im Dienste der Färbetechnologie von synthetischen Fasern. Textilveredlung 3 (1968) 11, S. 607-618.
- /16/ Hoffmann, F.: Phänomenologische Theorie des Färbens mit ionischen Farbstoffen Versuch einer einheitlichen Darstellung des Färbens von Cellulose, Wolle und Synthesefasern. Bayer Farben Revue (1975) 25, S. 15-24.
- /17/ Kritschevski, G. E.: Diffusion und Sorption in Prozessen der Färberei und Druckerei. Moskau: Verlag Leichtindustrie 1981.
- /18/ Geguzin, J. E.: Grundzüge der Diffusion in Kristallen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1977, S. 59.
- /19/ Kramer, B.: Die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten in der Färberei der Polyamide. Melliand Textilber. 35 (1954) 5, S. 518-523; 6, S. 651-656.
- /20/ Luck, W.: Diffusionsmessungen in Polyamidfasern. Melliand Textilber. 36 (1955) 9, S. 927-928; 10, S. 1028-1033; 12, S. 1267-1270.
- /21/ Hammoudeh, M.; Schönplflug, E.: Prüfung der färberischen Eigenschaften und der Kombinierbarkeit der Palanil-Farbstoffe nach dem BASF-Kombi-Test. Melliand Textilber. 52 (1971) S. 1063-1067.
- /22/ Sigris, G.: Färben von Polyestergeräten auf Wickelkörpern nach Schnellfärbemethoden. Textilveredlung 9 (1974) S. 161-168.
- /23/ Carbonell, J.; Hasler, R.; Walliser, R.: Möglichkeiten der Rationalisierung und Automation von Ausziehverfahren. Textil-Praxis 31 (1971) S. 668-672.