

Neue Gesichtspunkt, zur Theorie der Polyamid-Färberei Teil 5

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

Fortsetzung aus Heft 7 (1988) S. 380

5.2.2. Leistungen der Wasserphase beim Färbeprozess

5.2.2.1. Endotherme Hydrathüllen erzeugen Adsorptionsdruck

Nach jahrzehntelanger, einseitiger Orientierung auf alle möglichen Farbstoff-Substrat-Wechselwirkungskräfte als vermeintlicher Ursache der Farbstoffadsorption mehren sich doch jetzt in der Fachliteratur Arbeiten, die der Bedeutung des Mediums Wasser für eine Vielzahl von textilchemischen Phänomenen gerecht werden /z. B. 42, 43/. Durch die theoretische Unterbewertung der Leistungen des Wassers werden auch heute leider noch Denkrichtungen blockiert, in denen sich ein neues Verständnis des molekularen Geschehens im Färbesystem erschließt.

Im Teil 3²⁰⁾ wurden die Begriffe der endothermen und der exothermen Hydrathüllen (HH) eingeführt. Diese bezeichnen die mit ihrer Bildung einhergehenden energetischen Veränderungen in der Wasserphase. Für die Anreicherung von Fremdmolekülen (z. B. Farbstoffen) an der Grenzschicht zum Substrat ist ein bestimmter Anteil apolarer (= hydrophober) Strukturelemente notwendig, die das Wasser zum Aufbau endothermer HH zwingen. Beim Kontakt mit apolaren Flächen erstarrt das unmittelbar angrenzende Wasser sofort zu einer dünnen "Eishaut". Im Makrobereich gibt es dazu viele instruktive Demonstrationsversuche; so z. B. das Schwimmen gefetteter Rasierklingen oder Münzen auf einer Wasseroberfläche. Sie zeigen, daß die spontan an der apolaren Berührungsfläche entstehende Membran einem beachtlichen Gewichtsdruck standhalten kann. Oder anders betrachtet: Die Wasserphase übt auf apolare Oberflächen einen Gegendruck aus, der makroskopisch als Grenz- bzw. Oberflächenspannung bestimmbar ist.

Obwohl diese Phänomene allgemein bekannt sind, werden sie selten bis hin in den Mikrobereich "weitergedacht". Auch dort lastet auf jedem apolaren Teil eines Moleküls, das durch irgendwelche Ereignisse ins Innere der Wasserphase gelangt ist, ein ähnlicher Gegendruck.

Die Wasserphase "probiert" ununterbrochen alle Veränderungsmöglichkeiten zur Entspannung der endothermen HH aus. Ein Kardinalproblem dabei ist die rückwirkungsfreie Abführung der mit der Entspannung verbundenen Energie.

Treffen z. B. zwei Fremdmoleküle mit endothermen HH aufeinander, könnte durch Vereinigung der apolaren Strukturelemente ein Teil der endothermen HH abgebaut werden. Man muß sich das etwa so vorstellen: Bei Zusammenstoß der beiden gespannten HH explodieren diese regelrecht und schleudern ihre Bausteine in die Umgebung. Die nahezu festkörperartig träge Wasserphase verhält sich aber wie eine Wand und wirft einen großen Teil dieser abnorm "heißen" Wassermoleküle zum Herkunftsort zurück. Dadurch laden sich die Fremdmoleküle wieder mit kinetischer Energie auf und driften mit erneuerten HH auseinander. Dieses Spiel kann sich solange wiederholen, bis an irgendeiner Stelle eine Möglichkeit zur Ableitung der in den endothermen HH gespeicherten Bewegungsenergie gefunden wird. Das kann z. B. die Grenzfläche des Wassers zur Luft sein: Die Gasmoleküle sind infolge ihrer geringen Trägheit und Wechselwirkung weitaus besser als das Wasser in der Lage, die beim Zerplatzen der endothermen HH lokal freigesetzte Energie schnell und über größere Entfernungen abzutransportieren.

Man kann oft beobachten, daß sich an der Oberfläche abkühlender Farbstofflösungen metallartige glänzende Häutchen bilden. Dieser Glanz kommt durch Interferenzerscheinungen zustande, die auf regelmäßige Schichten von Farbstoffmolekülen beträchtlicher Dicke hinweisen. Ganz ähnliche Effekte sind zu erwarten, wenn ein Polymersubstrat beim Überschreiten der Glastemperatur partiell zu erweichen beginnt.

Das läßt sich gut an einem unüblichen Färbesystem demonstrieren. Bekanntlich wird beim "Praxitest" der Färbvorgang an hand der Baderschöpfung verfolgt. Bei der Färbung von PE-Texturgestrick (T_D um 95°C) mit 1 % Orange II wurde bei 98°C eine etwa 20%ige Baderschöpfung registriert. Selbstverständlich war das PE-Material (dem man die Textiltechnik 38 (1988), 8

Farbstoffanreicherung deutlich ansehen konnte) nach dem Spülen wieder farblos. Das färberische Endergebnis spielte bei diesem Experiment auch keine Rolle. Es offenbart aber eine für die Einleitung von Färbeprozessen ganz wichtige Erscheinung - die Präadsorption.

Für die Farbstoffanreicherung lassen sich zumindest zwei Vorbedingungen nennen:

1. Das Farbstoffmolekül muß eine hinreichende Anzahl apolarer Strukturelemente besitzen, auf denen ständig der Grenzflächendruck der Wasserphase in Form endothermer HH lastet.
2. Das Substrat muß sich im viskoelastischen Zustand befinden, damit die mit der Entspannung endothermer HH verbundenen Wärmeeffekte rückwirkungsarm abgeleitet werden können.

5.2.2.2. Besonderheiten exothermer Hydrathüllen

Eine völlig andere Rolle spielen die an Ionen bzw. ionischen Gruppen haftenden exothermen HH. Sie entstehen so, daß der Ladungsträger unter Energiegewinn Wasserdipole anzieht und dabei seine ursprüngliche Ladung hochgradig delokalisiert. Hydratationen (= Zentralion + exotherme HH) sind praktisch elektroneutrale Teilchen. Da die Wassermoleküle in den exothermen HH in der Regel dichter als im normalen Wasser gepackt sind und die intensiven Ion-Dipolkräfte für die innere Stabilität sorgen, muß diese Art von HH die Eigenschaften starrer Körper aufweisen. Hydratisierte An- bzw. Kationen untereinander treffen in der Lösung daher wie inerte Festkörper zusammen. Das hat nichts mit irgendwelchen elektrostatischen Abstoßungskräften zu tun, sondern ist die Folge der mechanischen Eigenschaften der HH. Sie lassen sich deshalb anschaulich als "harte Köpfe" bezeichnen.

Eine andere Situation liegt vor, wenn die HH von Anionen mit solchen von Kationen aufeinandertreffen. Beide sind infolge der verschiedenen Dipolorientierung miteinander kompressibel: Sie können ihre "starrten Köpfe" gegenseitig aufweichen.

Es tritt ein mehr oder weniger vollständiger HH-Kollaps ein. Die direkte interionische Wechselwirkung der dehydratisierten Ladungsträger übernimmt dann die Stabilisierungsfunktion der exothermen HH. Sofern genügend Wasser zum Aufbau kompletter exothermer HH verfügbar ist, scheint der Zustand des Hydrations-energetisch bevorzugt. Die Dehydratation erfordert offenbar eine zusätzliche Kraftwirkung, die das Gegenionenpaar zusammendrückt und -hält. Jedenfalls sprechen viele Indizien gegen die Vorstellung, wonach sich Gegenionen infolge elektrostatischer Kräfte in wässriger Lösung von selbst anziehen würden.

5.2.2.3. Die Farbstoffadsorption als stufenweise Dehydratation

Am Beispiel Orange II auf PE-Texturmaterial läßt sich nachweisen, daß es oberhalb der Glastemperatur zu einer bemerkenswerten Anreicherung von Farbstoffteilchen an der Substratoberfläche kommt. Da dem PE aber ein Mechanismus zur Zerstörung der exothermen HH an den Orange II-Anionen fehlt und damit die feste Bindung zur Wasserphase nicht unterbrochen werden kann, bleibt der Färbeprozess an dieser Vorstufe stehen.

Daß zwischen der "Präadsorption" und dem Endzustand der Adsorption noch ein Zwischenstadium existieren muß, macht folgender Test sichtbar: Beim Aufbringen einer gründlich gespülten Färbung auf trockenes Filterpapier geht meist ein bestimmter Farbstoffanteil auf die Cellulose über. Dies läßt sich selbst bei geringen Farbstoffangeboten beobachten.

Eine zwischengetrocknete und wiederbenetzte Färbung zeigt diesen Effekt selten. Der abbleckende Farbstoff haftet einerseits schon so fest am Substrat, daß er sich nicht mehr abspülen läßt. Er muß aber über Reste exothermer HH noch stark genug mit der Wasserphase verbunden sein, daß er mit dem adhätierenden Wasser zur Cellulose mitgerissen wird. Vieles deutet darauf hin, daß dieser Adsorptionszustand für die Migrationsphase eine wichtige Rolle spielt. In Tafel 7 und Bild 34²²⁾ sind die Merkmale der Adsorptionsphasen zusammengestellt. Das ist nur als ein erster grober Differenzierungsversuch zu werten, der noch mancher Präzisierung bedarf.

Da die bestehende Färbetheorie die Vorgänge in der Adsorptionszone aber vernachlässigt, die der Diffusion dagegen einseitig überbetont hat, bleibt hier noch viel "Neuland" für die koloristische Grundlagenforschung zu entdecken. Es müßte dazu aber wieder mehr experimentell beobachtet, weniger a priori mit mathematischen Spekulationen gearbeitet werden.

5.2.3. Der Färbeprozess als Ganzes

Wie läßt sich ein Gesamtbild des PA-Färbeprozesses mit Säurefarbstoffen skizzieren?

- Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, daß PA-F von der wäßrigen Färbeflotte durch eine relativ scharfe Phasengrenze getrennt sind. Dies ist bedingt durch die großen Anteile apolarer Strukturelemente: Auf eine polare Gruppe kommen immerhin sechs hydrophobe -CH₂-Glieder, gegen die das Wasser endotherme HH bilden muß. Diese Proportion verhindert, daß sich die inneren Hohlräume (v_i) mit einer zusammenhängenden Wasserphase schwammartig "vollsaugen" können. Das aufgenommene Wasser ist wahrscheinlich überwiegend als Hydratwasser polarer Gruppen im Substratinneren zerstreut und wirkt dort T_g-senkend.

- Die pH-Einstellung des Färbeprozesses auf die praxisüblichen Werte bewirkt eine Zunahme exotherm hydratisierter NH₃⁺-Gruppen und eine Abnahme anionischer HH an den Carboxylgruppen. Dies entspricht der geltenden Theorie mit der Einschränkung, daß für die Ionisierung nur die Faseroberfläche verfügbar ist.

Wird mit organischen Säuren (HCOOH, HAc u. a.) gearbeitet, nimmt die Polymerphase auch einen bestimmten Teil der undissoziierten Säure auf. Dieser wirkt "carrierähnlich", unterstützt also das Auftauen der Segmentbeweglichkeit. Die exothermen HH an der PA-Oberfläche sind gewissermaßen Inseln, durch die PA und Wasserphase fest miteinander verbunden sind.

- Beim Lösen der Säurefarbstoffe kommt es zunächst zur exothermen Hydratation der Kationen (die meist den größten Beitrag bei der lokalen Wärmeproduktion leisten) und der Sulfonatanionen. Durch die dabei freigesetzte Wärme laden sich die apolaren Teile des Farbstoffmoleküls so mit kinetischer Energie auf, daß sie gegen den Grenzflächendruck der Wasserphase endotherme HH bilden und ins Innere der Lösung abwandern können.

Beide Arten von Hydratationen haben von nun an verschiedene "Schicksale": Während die Alkalkationen einen thermodynamisch stabilen Zustand erreicht haben, stehen die Farbstoffanionen unter dem permanenten Druck der endothermen HH. Das Bestreben der Wasserphase zum Abbau der aufgezwungenen Spannungen führt zum "Durchprobieren" aller gegebenen Möglichkeiten. Dabei kommt es je nach Temperatur, Farbstoffkonzentration usw.) auch zur Assoziation der Farbstoffanionen in der Lösung. Hierzu sind in der neueren Literatur aufschlußreiche Arbeiten erschienen /44/ bis /47/.

- Da bei PA-F bereits bei Temperaturen unterhalb 0°C segmentelle Bewegungen in geringem Umfang erwachen, setzt die Präadsorption bereits früher als bei anderen Synthesefasern ein: An der Wasser-/PA-Grenzfläche kommt es zur mehr oder weniger regulären Anreicherung von Farbstoffanionen. Die zugängliche Faseroberfläche wird gewissermaßen von einem multimolekularen (bedingt durch die distanzierende Wirkung der "harten Köpfe" zunächst in sich noch relativ lockeren) "Farbstoffmantel" umhüllt. Dieser wird umso dicker, je weniger intensiv die Flottenströmung ist. Starke Strömung schert die ruhigen Zonen in Grenzflächennähe ab, in denen sich dieser Mantel formieren kann.

- Bedingt durch die plättchenförmige Struktur der Farbstoffmoleküle können sich die endothermen HH von Farbstoff und PA erst entspannen, wenn 1. die Polymerphase

zur Aufnahme der dabei freiwerdenden Energie imstande ist (also oberhalb der eigentlichen T_g) 2. dabei die "harten Köpfe" der exothermen HH auf das Niveau der PA-Oberfläche zusammengedrückt werden können.

Dann bildet sich die primäre Adsorptionsschicht und zwar in unmittelbarer Nähe von NH₃⁺-Gruppen.

Der ursprünglich lockere "Mantel" beginnt sich nun fester zu schließen. Vom Inneren der Flotte drücken ständig nachfolgende Farbstoffmoleküle (durch die schon vorhandene Polyschicht hindurch) auf die Primärschicht. Dehydratisierte Farbstoffanionen, die den NH₃⁺-Gruppen ein Proton entreißen können, werden von der Polymerphase aufgenommen, ins Innere abtransportiert und machen nachgeschobenen Teilchen Platz. Die PA-Phase wirkt wie ein zähviskoses Extraktionsmittel, das ständig dehydratisierte Farbsäuremoleküle aus der Adsorptionsschicht herauslöst und damit dem Geschehen eine andere Richtung als etwa beim Anfärben quellungsporöser Ionenaustauscher gibt. Das zurückbleibende freie Elektronenpaar der NH₂-Gruppe wird wieder von einem hydratisierten Proton besiedelt. Ein neuer Zyklus kann beginnen.

- Weil die zerplatzenden endothermen HH ihre Energie in Richtung des partiell erweichten PA-Substrates (durch den Adsorptionsschicht hindurch) abführen können, wächst der Druck auf die distanzierenden "harten Köpfe" beträchtlich an.

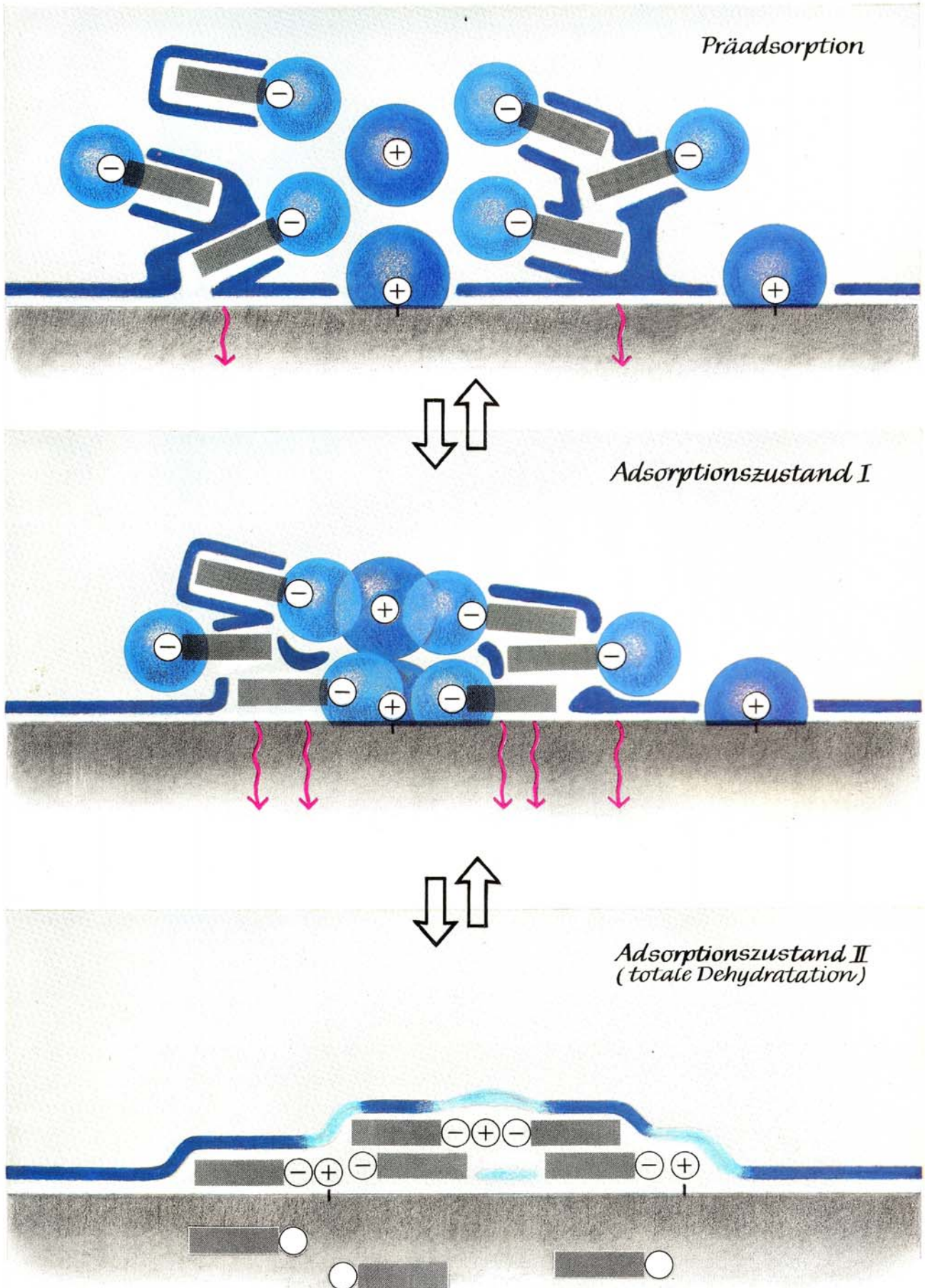
Gelangt ein Na⁺-Hydratation innerhalb des Mantels zwischen zwei oder mehr SO₃⁻-Gruppen, wird es regelrecht zerdrückt (= dehydratisiert). Es verwandelt sich in ein Bindeglied (ähnlich wie im früheren Farbstoffkristall) durch das die plättchenförmigen Farbstoffteilchen näher zusammenrücken und thermodynamisch stabilere Zustände einnehmen können. Der polymolekulare Mantel beginnt sich auch auf diese Weise zu verfestigen.

- Durch die in die Randzone der Polymerphase eingewanderten Farbsäuremoleküle wird dort eine progressive Beschleunigung der Transportvorgänge (Selbstbeschleunigung der Diffusion) verursacht. Mit Zunahme der Transportleistung bzw. Aufweitung der PA-Randzone gerät auch der Adsorptionsschicht in verstärkte Bewegung. Dies führt (vorübergehend) zur Störung der internen Verfestigungsprozesse. In dieser Etappe scheint die Färbekinetik

oft recht gut dem Zeitgesetz der Diffusion $c_S = f\sqrt{t}$ zu folgen /53, 54/. Da aber meist zwischen 50 bis 90% des aufgenommenen Farbstoffes in Form von Oberflächenfarbstoff vorliegen, kann hier nicht von einem wirklich diffusionskontrollierten Färbeprozess gesprochen werden. Vermutlich hat dieses Phänomen etwas mit der Abführung der Adsorptions- bzw. Assoziationswärme zum Polymersubstrat zu tun: Stofftransport durch Diffusion und die Wärmeleitung werden durch formal analoge Differentialgleichungen beschrieben, die auch beide zu analogen \sqrt{t} -Zeitgesetzen führen.

- Der weitere Ablauf des Färbeprozesses hängt wesentlich davon ab, wie lange die Teilchen im Adsorptionsschicht in genügend starker Bewegung gehalten werden können. Läßt diese allmählich nach, gewinnen die internen Verfestigungsprozesse im Mantel immer mehr die Oberhand. Hier verwachsen offenbar Farbstoffanionen mit Hydratkationen zu immer stabileren Assoziaten und die totale Farbstoffadsorption wird zunehmend gedrosselt (Abweichung vom \sqrt{t} -Zeitgesetz).

DT A 9375 (wird fortgesetzt)



Tafel 7. Merkmale der Adsorptionsphasen

	Vorgänge im Molekularbereich	Zustand der Hydrathüllen		Merkmale
		endotherm	exotherm	
Präadsorption	Anreicherung von Farbstoffmolekülen an der PA/Wassergrenzschicht; Formierung eines lockeren, poly-molekularen Mantels in der Nähe von T _g	beginnende Entspannung	intakt	Wechselwirkung zur Wasserphase noch größer, als zum Substrat: Farbstoff läßt sich abspülen
Adsorptions-zustand I	Beginnende Dehydratation der anionischen HH an den Gegen-HH der NH ₃ ⁺ - Gruppen; es sind noch Platzwechsel-vorgänge in der Adsorptionszone möglich ("Oberflächendiffusion" bzw.-migration")	fortgeschritten er Abbau	partieller Kollaps	Haftung am PA wächst, hat aber noch nicht das Maximum erreicht: Farbstoff ist nicht mehr abspülbar, fleckt aber auf Filterpapier ab
Adsorptions-zustand II	totale Dehydratation = Zustand maximaler Haftfestigkeit	weitgehend zerstört	zerstört	fleckt nicht mehr ab

²²⁾ Das Bild 34 ist aus Gründen des Farbdruckes auf S. 449 dieses Heftes wieder gegeben. Es zeigt die schematische Darstellung der Adsorptionsphasen (die wellenförmigen roten Pfeile symbolisieren die ins Polymerinnere abfließenden Adsorptions- bzw. Assoziationswärmen)