

Physikalisch-chemische Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten

Teil 3 : Die primäre Farbstoffadsorption am Substrat als Kernstück des PE-Färbeprozesses

Dr.-Ing. GERD SCHREINER, KDT, VEB Chemiekombinat Bitterfeld

Fortsetzung aus Heft 12 (1978), S. 780-786

3. Grundlagen zur Farbstoffadsorption am PE-Substrat

3.1. Lösungsprozeß und energetischer Zustand des Farbstoffes in Lösung

Der Färbeprozess gliedert sich in eine Kette aufeinanderfolgender Teilschritte, deren Veranschaulichung mit Hilfe des in Teil 1 skizzierten Makromodells (Bild 1; Heft 6/78, S. 372) versucht wurde:

1. Thermische Mobilisierung von Einzelmolekülen aus den dispergierten Farbstoffpartikeln
„Entaktivierung“ dieser energiereichen Moleküle
 - a) an der PE-Oberfläche (Primäradsorption)
 - b) an bereits monomolekular adsorbierten Molekülen (Sekundäradsorption unter Bildung von Oberflächenassoziaten) oder
 - c) durch Ankrystallisation an den aktiven Flächen anderer Partikel (Umkristallisation bzw. Ostwald-Reifung)
3. Diffusion der Farbstoffmoleküle aus der primären Adsorptionsschicht ins Innere der Polymerphase.

Sehr wesentlich für den Ablauf in der Hauptrichtung 1 - 2a - 3 ist die kinetische Korrespondenz der Teilschritte 1 und 3. Werden z. B. mehr Einzelmoleküle/Zeiteinheit aus den Partikeln mobilisiert als in das PE-Substrat eindiffundieren können, treten die unerwünschten Nebenprozesse Oberflächenassoziation (2 b) und Ostwald-Reifung (2 c) gewissermaßen als "kinetische Überdruckventile" auf.

Die jeweils aktuellen Verhältnisse von Mobilisierungs- und Diffusionsgeschwindigkeit lassen sich experimentell aus Serien isothermer Linitest-Färbungen ableiten, indem man die Veränderung des mit DMF kalt extrahierbarem Farbstoffanteiles $c_{S(ob)}$ als Funktion der Zeit verfolgt⁷⁾.

Dieser oberflächlich am Substrat haftende Farbstoff repräsentiert die Summe von monomolekular adsorbiertem und sekundär assoziiertem Dispersionsfarbstoff :

$$c_{S(ob)} = c_{S(ads)} + c_{S(ass)} \quad (41)$$

Bild 19 zeigt schematisch, welche Informationen sich aus der zeitlichen Veränderung von $c_{S(ob)}$ entnehmen lassen: Solange die Mobilisierungsrate Z über die substratseitige Diffusion A dominiert, muß die Menge des oberflächlich assoziierten Farbstoffes, die den überwiegenden Anteil von $c_{S(ob)}$ stellt, mit der Zeit anwachsen. Beim Maximum ist $Z = A$. Verringert sich $c_{S(ob)}$ schließlich mit der Zeit, läuft die Anlieferung aktiver Moleküle aus der Flotte dem Abtransport in die PE-Phase nach bzw. sind die Partikel als Farbstoffdepots weitgehend erschöpft. In den Bildern 10a) bis c) (Heft 6/78, S. 378) sind alle diese Fälle enthalten. Das Verständnis der mit $c_{S(ob)} = f(t)$ erfaßten kinetischen Bilanz ist vor allem für die später behandelten Wirkungsmechanismen von Egalisierungsmitteln und Carriern wichtig.

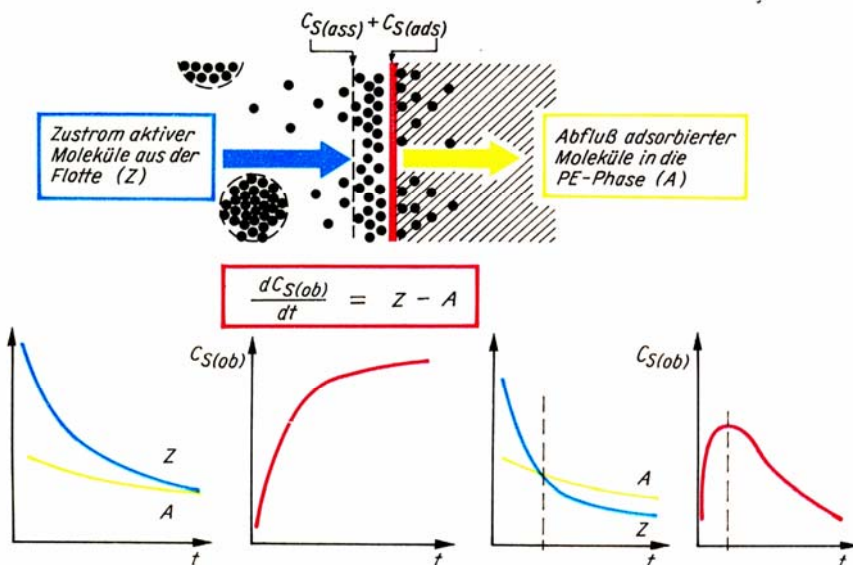
Da die Mobilisierung der Einzelmoleküle aus der Partikeloberfläche heraus erfolgt, muß eine enge Beziehung zwischen Mobilisierungsrate und Gesamtoberfläche des suspendierten Farbstoffes bestehen:

$$\frac{dc_{L(mob)}}{dt} = v_{mob} \sim b \sum z_i \cdot d^2 \quad (42)$$

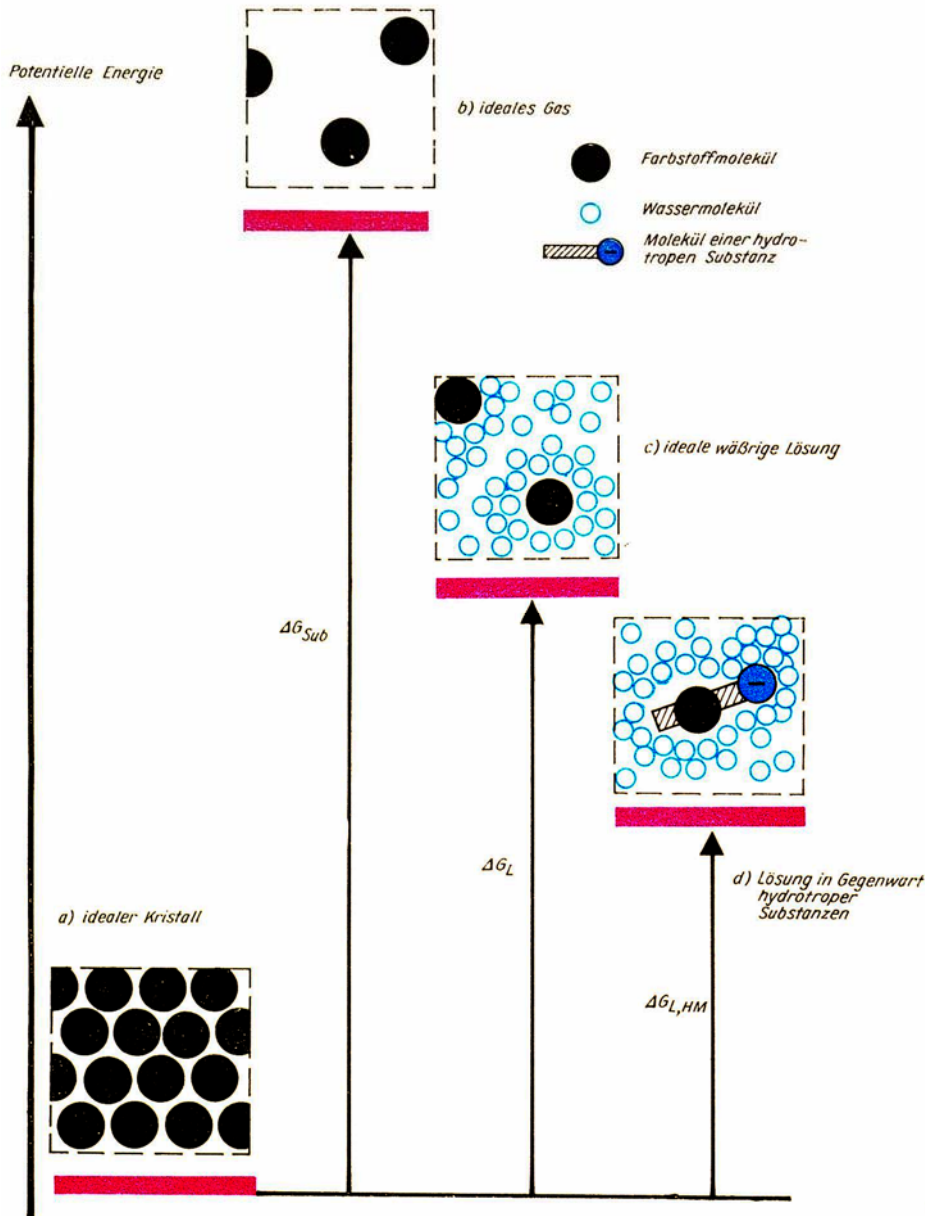
- b geometrischer Faktor
- z_i Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i

Obwohl es vielleicht trivial erscheint, soll der Zusammenhang von aktiver Oberfläche und Dispersitätsgrad an einem simplen Beispiel demonstriert werden: Zunächst möge der Farbstoff zu einer kugelförmigen Partikel mit $d = 1 \text{ cm}$ komprimiert vorliegen. Das sind bei einer angenommenen Dichte von $1,45 \text{ g/cm}^3$ (Durchschnittswert aus der Praxis) - etwa $0,75 \text{ g}$

7) Gegenüber der im Teil 1 verwendeten Indizierung werden im weiteren folgende Symbole verwendet: $c_{S(ob)}$ ist der nach Gleichung (41) bei 40°C innerhalb von 60 min mit DMF ablösbare Farbstoff. Im Teil 1 bezeichnet $c_{S(ob)}$ den monomolekular am PE-Substrat adsorbierten Farbstoffanteil, für den jetzt das Symbol $c_{S(ads)}$ steht.



19 Die zeitliche Veränderung des mit kaltem DMF extrahierbaren Farbstoffes



20 Energieschema für Dispersionsfarbstoffe

Farbstoff. Die Oberfläche einer Kugel beträgt $O = \pi \cdot d^2$. Verkleinert man diese Kugel gedanklich stufenweise zu immer kleineren Kugeln, wachsen z und O wie in Tafel 4 dargestellt. Das reale Kornspektrum praxisüblicher Dispersionsfarbstoffe liegt im allgemeinen zwischen $0,1$ bis $2 \mu\text{m}$, so daß man zu Beginn des Färbeprozesses mit einigen m^2 Oberfläche/g Farbstoff rechnen kann. Proportional zum Farbstoffeinsatz erhöht sich die Partikelzahl z im Färbesystem, und entsprechend verändert sich die aktive Oberfläche mit allen kinetischen Konsequenzen für die Mobilisierungsrate (siehe ebenfalls Bilder 10a) bis c)). v_{mob} hat naturgemäß zu Anfang des Färbeprozesses den höchsten Wert und verringert sich (bei konstantem z) sehr schnell mit schrumpfenden Partikeldurchmessern.

Tafel 4.

d (cm)	z	$O = \pi \cdot z \cdot d_i^2$	(cm^2)
1	1	3,14	
$1 \cdot 10^{-1}$	10^3	$3,14 \cdot 10^1$	
$1 \cdot 10^{-2}$	10^6	$3,14 \cdot 10^2$	
$1 \cdot 10^{-3}$	10^9	$3,14 \cdot 10^3$	
$1 \cdot 10^{-4} (=1 \mu\text{m})$	10^{12}	$3,14 \cdot 10^4$	($=3,1 \text{ m}^2$)
$1 \cdot 10^{-5} (=0,1 \mu\text{m})$	10^{15}	$3,14 \cdot 10^4$	($=31,4 \text{ m}^2$)

Wie der funktionelle Zusammenhang zwischen Masseverlust und Verkürzung der Teilchendurchmesser bzw. Verkleinerung der aktiven Oberfläche ist, kann man sich anhand der entsprechenden geometrischen Beziehungen leicht erklären.

In der Regel prägt der abschließende Diffusionsschritt seine Zeitfunktion dem gesamten Färbeprozess auf. Er steuert die Geschwindigkeit, mit der immer wieder freie Oberflächenplätze am PE-Substrat für den Fortgang der Primärsorption bereitgestellt werden. Diffusion ist aber (siehe Abschnitte 2.2. und 2.3. im Teil 2) als fortwährender, regelloser Platzwechsel von Molekülen zwischen energetisch etwa gleichwertigen Positionen zu verstehen, dem nur lokale Konzentrationsgradienten eine makroskopisch feststellbare Richtung geben können. Entscheidend für den Färbeprozess ist immer die primäre Farbstoffadsorption am Substrat: Nur das, was erst einmal adsorbiert ist, kann überhaupt in die Polymerphase eindiffundieren.

Um das Wesen der Adsorption zu erklären, soll zunächst der energetische Zustand des in der Flotte monomolekular gelösten Farbstoffes charakterisiert werden. Dazu wird das Energieschema im Bild 20 genutzt. Links unten ist der ideale Kristallzustand symbolisiert. Alle Farbstoffmoleküle sind in der strengen Ordnung eines fehlerfreien Kristallgitters plaziert. Dieser höchste Grad an räumlicher "Moleküldisziplin" ist theoretisch nur beim absoluten Nullpunkt realisierbar, wenn die thermische Molekularbewegung als Störgröße völlig ausgeschaltet ist.

Andernfalls provozieren statistische Fluktuationen der kinetischen Molekularenergie ständig lokale Gitterdefekte, die mit steigender Temperatur die gitterbildende Kraft der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zunehmend kompensieren. Das drückt die thermodynamische Fundamentalgleichung (43) aus.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (43)$$

G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
S	Entropie

Um z. B. ein Mol kristallisiertes C. I. Dispersrot 73 vollständig im Vakuum zu verdampfen, müssen etwa 120 kJ aufgebracht werden - gerechnet von 0 °K. Das ist die sogenannte Sublimationsenthalpie ΔH_{Sub} . Man erhält sie mit Hilfe der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung aus der Temperaturabhängigkeit der Farbstoffdampfdrücke /34/. ΔH_{Sub} ist ein Maß für die Intensität der zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Kristall. Bei Raumtemperaturen sind bereits knapp 15% der Gitterkräfte durch die aus der Umgebung einfließende Wärme $T \Delta S_{Sub}$ kompensiert, so daß nur noch die freie Sublimationsenthalpie ΔG_{Sub} von etwa 105 kJ/Mol für die totale Zerstörung des Kristallgitters notwendig ist.

Die von einer Kristalloberfläche ins Vakuum emittierten Moleküle finden dort keine Möglichkeit, ihre hohe potentielle Energie durch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen abzubauen. Bei der Auflösung eines Kristalls in Wasser ist die Situation wesentlich günstiger. Die universell - also auch zwischen Wasser- und Farbstoffmolekülen - wirkenden Dispersionskräfte haben einen beachtlichen Stabilisierungseffekt auf die vom Kristallverband abgetrennten Einzelmoleküle. Die zur Zerstörung des Gitters erforderliche freie Lösungsenthalpie ΔG_L kann man aus den molaren Löslichkeiten c_L berechnen (Gleichung (44)).

$$\Delta G_L = -RT \ln c_L \quad (44)$$

R Gaskonstante = 8,3 kJ/Mol · K

Bei 22 °C hat der reine (ungestellte) Farbstoff C. I. Dispersrot 73 eine Löslichkeit von 2,7 mg/l. Mit der Molmasse 348 ist das eine molare Löslichkeit von $8,6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Damit erhält man nach Gleichung (44) bei 22 °C ($T = 295$ K) die freie Lösungsenthalpie ΔG_L von 28,6 kJ/Mol. Für die vollständige Auflösung von einem Mol dieses Farbstoffes in Wasser sind also nur noch 27% der Wärme erforderlich, die für seine Verdampfung im Vakuum aufgebracht werden müssen. Man erkennt daraus recht eindrucksvoll, welch wirksamen Beitrag das Färbemedium zur energetischen Stabilisierung des monomolekularen Lösungsstandes leisten kann.

Im rechten Teil von Bild 20 ist der Fall illustriert, bei dem durch Zusatz hydrotropher Verbindungen zum Färbegrad eine weitere Verstärkung der Wechselwirkungsintensität des gelösten Farbstoffes mit seiner molekularen Umgebung erreicht wird, durch die dessen potentielle Energie um eine weitere „Treppenstufe“ absinkt. Es formieren sich dann regelrechte Solvatkomplexe, in denen ein Farbstoffmolekül mit einem oder mehreren Molekülen der hydrotropen Substanz relativ fest verbunden ist. Darauf wird im Teil 4 dieser Beitragsfolge näher eingegangen.

Trotz der unterstützenden Funktion des Lösungsmittels Wasser ist die verbleibende Stärke des Gitterkraftfeldes in den Farbstoffpartikeln noch enorm. Mit dem *Boltzmannschen* e-Satz läßt sich abschätzen, welcher Bruchteil der die Partikeloberfläche bildenden Farbstoffmoleküle z. B. bei 22 °C so viel kinetische Energie empfängt, um in die Flotte überzugehen:

$$\frac{N_L}{N} = e^{-\frac{\Delta G_L}{RT}} = e^{-\frac{28600}{8,3 \cdot 295}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \quad (45)$$

N_L	Zahl der aus dem Kristallgitter ausbrechenden Moleküle
N	Gesamtzahl der Farbstoffmoleküle in der Oberfläche der Partikel

In Worten ausgedrückt bedeutet das: Nur etwa neun von einer Million Oberflächenmolekülen des suspendierten Farbstoffes C. I. Dispersrot 73 können im Mittel bei Raumtemperatur durch Fluktuationen der kinetischen Energie aus dem für den Zusam-

menhalt der Partikel verantwortlichen Kraftfeld befreit werden. Textiltechnik 29 (1979) 6

Dieser Bruchteil wächst natürlich progressiv mit steigender Temperatur und erreicht im HT-Bereich etwa die Größenordnung $1 : 10^4$.

Die in kJ/Mol ausgedrückten Energiebeträge lassen sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie veranschaulichen. Die nachfolgenden Überlegungen beruhen auf sehr starken Vereinfachungen und sollen nur prinzipielle Aspekte hervortreten lassen.

Molekularphysikalisch ist die Temperatur proportional der kinetischen Energie der Moleküle:

$$E_{kin} = \frac{\sum f}{2} \cdot RT \quad (46)$$

$\sum f$ ist die Summe voneinander unabhängiger molekularer

Bewegungsarten, die jeweils eine Energieteilmenge $\frac{1}{2} RT$ auf-

nehmen können (Gleichverteilungsprinzip). Ein frei bewegliches Molekül hat zunächst drei Freiheitsgrade für die fortschreitende Bewegung im Raum (Translation), je einen pro Raumkoordinate. Weiter kann das durch die Azogruppe leicht verwinkelte Molekül noch um alle Molekülachsen gleichzeitig rotieren. Das ergibt weitere drei Freiheitsgrade für die Rotation. Darüber hinaus können bei höherer Temperatur die Atome längs und quer ihrer Bindungsachsen schwingen (Valenz- und Deformationsschwingungen), wodurch sich zusätzliche Freiheitsgrade ergeben. Hier soll der Einfachheit halber davon ausgegangen werden, daß ein gelöstes Molekül C. I. Dispersrot 73 nur insgesamt sechs Freiheitsgrade besitzt (drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgrade). Die freie Lösungsenthalpie $\Delta G_L = 28,6$ kJ/Mol sagt aus, daß ein Mol kristallisierten Farbstoff bei 22 °C noch die dieser Wärme äquivalente kinetische Energie zur Kompensation der vorhandenen Gitterkräfte benötigt. Oder anders ausgedrückt: Die kinetische Energie der gelösten Moleküle liegt im Mittel um 28,6 kJ/Mol höher, als die in den Partikeln bei gleicher Temperatur vereinigen. Dieser Energieunterschied entspricht einer Temperaturdifferenz von 1150 K (siehe Gleichung (47)).

$$\Delta T = \frac{2\Delta E_{kin}}{\sum f \cdot R} = \frac{2\Delta G_L}{\sum f \cdot R} = \frac{2 \cdot 28600}{6 \cdot 8,3} = 1150 K \quad (47)$$

Ungeachtet der Tatsache, daß hierbei die Freiheitsgrade für die Schwingungsbewegungen vernachlässigt wurden, erkennt man, daß die monomolekular in der Flotte gelösten Farbstoffmoleküle im direkten Sinne des Wortes enorm „heiß“ sind. Es ist damit auch ohne weiteres verständlich, daß die durchschnittliche Lebensdauer derart energiegeladener Moleküle nur sehr kurz sein kann.

3.2. Thermodynamische Charakterisierung des Adsorptionsgleichgewichtes

Das Adsorptionsgleichgewicht wird thermodynamisch durch die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_{ads} charakterisiert, die ausdrückt, bis zu welchem Grade die mobilen Farbstoffmoleküle beim Kontakt mit der PE-Oberfläche energetisch wieder entladen werden können.

Thermodynamische Zustandsfunktionen lassen sich mit Hilfe der Molekularstatistik interpretieren und verlieren dadurch etwas von der hohen Abstraktheit, die der Thermodynamik allgemein anhaftet. Eine (vereinfachte) Behandlung des Adsorptionsgleichgewichtes mit den Mitteln der statistischen Thermodynamik ist im Anhang dargestellt.

Hier gleich die wichtigsten Resultate:

ΔG_{ads} spiegelt die Bilanz der potentiellen und kinetischen Energien der Farbstoffmoleküle in der idealen wäßrigen Lösung und im adsorbierten Zustand wider:

$$-\Delta G_{ads} = N(\varepsilon_{L,pot} - \varepsilon_{S,pot}) + N(\varepsilon_{L,kin} - \varepsilon_{S,kin}) \quad (48)$$

N Molekülzahl, für ein Mol $N = N_A$

Analog Gleichung (41) ist ΔG_{ads} die um das Produkt von (absoluter) Färbetemperatur und Adsorptionsentropie ΔS_{ads} kompensierte Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} .

$$-\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} = T \Delta S_{ads} \quad (49)$$

Aus den Gleichungen (48) und (49) ergeben sich folgende Zusammenhänge

$$\Delta H_{ads} = N(\varepsilon_{L,pot} - \varepsilon_{S,pot}) \quad (50)$$

$$\Delta S_{ads} = \frac{-N(\varepsilon_{L,kin} - \varepsilon_{S,kin})}{T} \quad (51)$$

die Bild 21 veranschaulichen soll: Der obere Teil des Bildes 21 gewissermaßen aus "molekularer Sicht", der untere anhand eines schematischen Energieprofils für molare Molekülmengen.

ΔH_{ads} ist die Wärmemenge, die ein Mol "heißer" Farbstoffmoleküle beim Absturz in die Potentialsenke des PE-Adsorptionsfeldes abgeben würde, wenn man sie dort im tiefsten Punkt arretieren könnte. Sie wären dann bewegungslos im Gleichgewichtsabstand x_0 eingefroren. Wie schon mehrfach erwähnt, ist so etwas prinzipiell nur bei 0 K denkbar. Ansonsten sind sowohl Polymersegmente als auch die Farbstoffmoleküle in unaufhaltsamer, regelloser Wärmebewegung. Der mittlere Pegel dieser kinetischen Energie bildet die Grenze, bis zu der die eingefangenen Farbstoffmoleküle entladen werden können. Die restliche Wärmemenge $T\Delta S_{ads}$ kann nicht mehr abfließen, weil das dafür notwendige Temperaturgefälle zur Umgebung fehlt (2. Hauptsatz der Thermodynamik).

Die Adsorptionsentropie $T\Delta S_{ads}$ zeigt nach Gleichung (49) als Proportionalitätsfaktor an, wie stark das Adsorptionsfeld mit steigender Temperatur geschwächt wird: Die stochastische Wärmebewegung zielt stets auf die Gleichverteilung aller Moleküle über das gesamte Färbesystem. Das ist an sich leicht einzusehen, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit richtungslos umherirrender Moleküle nach genügend langen Beobachtungszeiten an allen Orten im Mittel gleich sein muß. Dieser Zustand der Gleichverteilung ist - da er sich von selbst einzustellen sucht der statistisch wahrscheinlichste, den die thermische Molekularbewegung hervorbringen kann. Die Entropie S ist nach Boltzmann dem Logarithmus dieser Zustandswahrscheinlichkeit direkt proportional. Das totale molekulare Chaos hat folglich die höchste denkbare Entropie. Alle von der molekularen Gleichverteilung abweichenden und über lange Zeiträume stabilen Zustände zeigen das Wirken ordnender Potentialfelder an, die die dissipative (zerstreuende) Tendenz der thermischen Molekularbewegung verschieden stark unterdrücken. So konzentrieren sich die Farbstoffmoleküle im Färbegleichgewicht in der PE-Phase um das mindestens 10^4 -fache gegenüber der Flotte. Diese Molekülverteilung ist statisch derart unwahrscheinlich, daß sie praktisch niemals als Folge der Wärmebewegung, sondern nur unter dem Zwang starker Wechselwirkungskräfte entstanden sein kann.

Setzt man für molare Mengen Gleichung (46) in Gleichung (51) ein, entsteht Gleichung (52).

$$\Delta S_{ads} = \frac{-R}{2} \left(\sum f_L - \sum f_S \right) \quad (52)$$

ΔS_{ads} kennzeichnet demnach vor allem den bei der Adsorption eintretenden Verlust an Freiheitsgraden für die thermischen Molekularbewegungen. In der Flotte hat ein Farbstoffmolekül mindestens sechs Freiheitsgrade, im adsorbierten Zustand sind dagegen nur noch geringe Translationsbewegungen denkbar, Rotationen erscheinen ausgeschlossen. Auch die Beeinträchtigung der Schwingungsfreiheitsgrade (die hier unberücksichtigt geblieben) ist im Adsorptionsfeld sehr wahrscheinlich. Deshalb müssen die ΔS_{ads} prinzipiell negativ sein. Positive Adsorptionsentropien deuten auf methodische bzw. grundsätzliche Fehler bei der Ermittlung der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten hin.

Triebkraft der Adsorption ist die Tendenz der aktiven Moleküle, in den Zustand mit der jeweils niedrigsten potentiellen Energie überzugehen.

Da den typischen Dispersionsfarbstoffen in der Regel funktionelle Gruppen mit stark polarem Charakter (besonders solche, die in Wasser zur Ionisation neigen) fehlen, reduzieren sich die zwischen-molekularen Wechselwirkungen zum Färbemedium und zum PE-Substrat in der Hauptsache auf Dispersionskräfte. Diese sind zum aromatischen PE-Substrat um ein Vielfaches intensiver (siehe Abschnitt 2.2. im Teil 2) als zum Wasser. Daraus resultieren stark negative Adsorptionsenthalpien. Entscheidend für die Größe der ΔH_{ads} ist der Unterschied der Wechselwirkungsintensitäten gemäß Gleichung (50), nicht die Absolutwerte an sich. So steigern z. B. phenolische OH-Gruppen, die zur H-Brückenbildung mit dem PE und Wasser gleichermaßen fähig sind, die Wechselwirkungsintensität zu beiden Medien und tragen deshalb kaum zur Verstärkung der Adsorptionstriebkraft

bei.

3.3. Temperaturabhängigkeit des inneren Substratvolumens v_i

Zur experimentellen Bestimmung der ΔH_{ads} bzw. ΔS_{ads} müssen für mindestens zwei, besser mehrere Temperaturen sichere Adsorptionskonstanten entsprechend Gleichung (24) ⁸⁾ bekannt sein. Nach Gleichung (74) erhält man ΔH_{ads} einfach aus dem Anstieg der beim Auftragen von $-R \ln K_{ads}$ gegen $1/T$ entstehenden Geraden:

$$\frac{\Delta G_{ads}}{T} = -R \ln K_{ads} = \frac{\Delta H_{ads}}{T} - \Delta S_{ads} \quad (53)$$

ΔS_{ads} berechnet man, da der Ordinaten Schnittpunkt graphisch schlecht faßbar ist, mit den erhaltenen ΔH_{ads} aus Gleichung (49). Sinnvolle Resultate sind aber nur dann zu erwarten, wenn die verwendeten K_{ads} real sind und nicht durch die Temperaturabhängigkeit anderer Prozesse überdeckt werden.

Zur Ermittlung echter K_{ads} müssen

- a) der Abstandsparameter ξ zum tatsächlichen Färbegleichgewicht
- b) die Temperaturabhängigkeit des inneren Substratvolumens v_i und
- c) der Wert der Assoziationskonstanten K_{ass} entsprechend Gleichung (24) bekannt sein. Der experimentelle Aufwand hierzu ist relativ hoch. Werden diese Einflußfaktoren vernachlässigt - wie das bei den meisten in der Literatur angegebenen Daten zum PE-Färbeprozess der Fall ist (siehe z. B. /11/ und /35/) - sind den formal erhaltenen thermodynamischen Größen kaum physikalisch-chemisch relevante Aussagen zu entnehmen. Welche Verfälschung des Adsorptionsgleichgewichtes allein durch die starke Temperaturabhängigkeit des inneren Volumens v_i erfolgt, soll nachfolgend kurz demonstriert werden.

Die v_i kennzeichnen (siehe Abschnitt 2.1. im Teil 2) das mit Farbstoffmolekülen auffüllbare Substratvolumen. Nur wenn man diesen jeweils verfügbaren Volumenbruchteil genau kennt, lassen sich aus den im Gleichgewicht korrespondierenden Farbstoffkonzentrationen c_S und c_L (auch bei schwach assoziierenden Farbstoffen bzw. unter Bedingungen, unter denen die Oberflächenassoziation weitgehend zurückgedrängt wird) überhaupt charakteristische Konstanten für das Adsorptionsgleichgewicht erhalten. Näherungswerte, die dem inneren Volumen proportional sind, kann man z. B. aus den Sättigungskonzentrationen $c_{S(max)}$ von Dispersionsfarbstoffen mit bekanntem Molekülvolumen nach der Beziehung (54) /20/ berechnen.

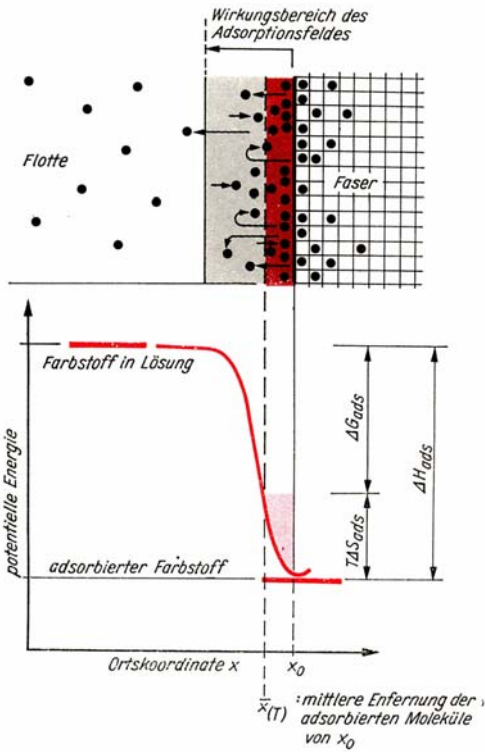
$$v_i' = c_{S(max)} \cdot \frac{N_A \cdot v_M}{M} \quad (54)$$

v_i'	inneres Volumen
$c_{S(max)}$	maximale Farbstoffaufnahme
N_A	Avogadro'sche Zahl ($6,022 \cdot 10^{23}$)
v_M	Molekülmasse des Farbstoffes in cm^3
M	Molmasse

$c_{S(max)}$ ist der Grenzwert der Farbstoffadsorption einer Folge jeweils 10%iger Färbungen, bei denen nach 60 min Färbzeit abgebrochen, der oberflächlich haftende Farbstoff mit kaltem DMF abgelöst und mit frischer Flotte weitergefärbt wurde. Bild 22 zeigt die für eine Auswahl von praxisüblichen Azo- und Anthrachinonfarbstoffen erhaltenen Resultate. Diese sind, wie die Darstellung erkennen läßt, nur als tendenzweisende, grobe Näherung aufzufassen. Sie gelten für ein als Testmaterial verwendetes Gestrick aus texturierter PE-S.

Die einzelnen Farbstoffindividuen füllen recht unterschiedliche Substratvolumen aus. In allen Fällen steigen aber die v_i' mit der Färbetemperatur: bei den Anthrachinonfarbstoffen meist progressiv (ein Zeichen für sehr intensive Wechselwirkungen des Farbstoffes mit dem PE-Substrat), bei den Azofarbstoffen z. T. deutlich degressiv. Wahrscheinlich macht sich hier bei den relativ langen Färbzeiten die Nachkristallisation des PE-Materials stärker bemerkbar, die mit der Zeit eine Abnahme der effektiven v_i verursacht (siehe Abschnitt 2.3.2. im Teil 2).

⁸⁾ Gleichung im Teil 1, Heft 6/78 auf Seite 378.



21 Modell zur thermodynamischen Charakterisierung des Färbeprozesses

Die Mittelwerte der v_i wachsen etwa linear, da sich Progression und Degression bei der verwendeten Farbstoffauswahl zufällig kompensieren.

Wie es im Falle der Heißdampffixierung von PE-Drucken bei höheren Temperaturen weitergeht, hat *Berndorf* /36/ untersucht (Bild 23): Hier bleibt der voluminöse Farbstoff C. I. Dispersblau 79 im ausgefüllten Substratvolumen deutlich hinter den beiden anderen Azofarbstoffen zurück. Dieser Farbstoff, der z. B. als Blaukomponente in Schwarzkombinationen kommerziell eine bedeutende Rolle spielt, spricht recht empfindlich auf Feinstrukturinhomogenitäten des PE-Materials an.

Man versteht jetzt, daß thermodynamische Daten zum PE-Färbe-prozeß, die ohne Berücksichtigung des mit der Temperatur signifikant wachsenden inneren Volumens formal berechnet wurden, keinen echten Beitrag zum Verständnis des physikalisch-chemischen Geschehens liefern können. Die Temperaturabhängigkeit des eigentlichen Adsorptionsprozesses wird durch die gegenläufig wachsenden v_i überdeckt und stark verzerrt.⁹⁾

Anhang

Für die freie Energie F (bei einem volumenkonstanten Prozeß ist F gleich der freien Enthalpie G) eines aus N Molekülen bestehenden Systems liefert die statische Thermodynamik die Fundamentalgleichung

$$F = -kT \ln Q \tag{55}$$

F ist der Teil der molekularen Gesamtenergie des Systems, der sich in Arbeit umwandeln läßt, d. h. um den der Anfangszustand reicher als der Endzustand bei gegebener Umgebungstemperatur ist. Die Verteilungsfunktion Q gibt dabei an, wie sich dieser Energieüberschuß auf die einzelnen Energiearten (potentielle, kinetische Energie, Bindungsenergie u. a.) aufteilt. Für die ideale wäßrige Lösung eines Dispersionsfarbstoffes, die N_L einzelne Farbstoffmoleküle enthält, ist Q_L

$$Q_L = \frac{1}{N_L!} \cdot q_L N_L \tag{56}$$

⁹⁾ Auch dann, wenn man die Temperaturabhängigkeiten der v_i in der angegebenen Weise berücksichtigt, erhält man oft kleinere ΔH_{ads} als ΔG_{ads} . In diesem Falle ergeben sich positive Adsorptionsentropien, die natürlich thermodynamisch sinnlos sind. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung bei anthrachinoiden Farbstoffen mit ungestörter Molekülplanarität. Das ist ein Hinweis darauf, daß man gar nicht die echten Adsorptionskonstanten, sondern nachl. Gleichung (24) die Quotienten von Adsorptions- und Assoziationskonstante vor sich hat, die beide für Gleichgewichte mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit stehen (siehe Abschnitt 1.3.3.).

und die Freie Energie F_L

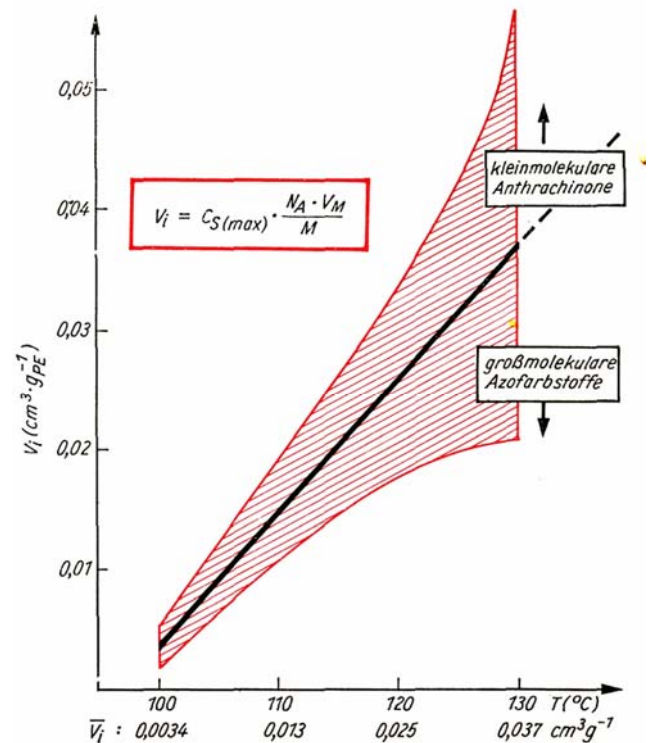
$$F_L = -kT \ln N_L! + N_L \ln q_L \tag{57}$$

Die Größe $N_L!$ ist angesichts der immensen Molekülzahl (eine Löslichkeit von 10^{-4} Mol/l entspricht einer N_L von etwa 10^{19}) praktisch nicht berechenbar. Es existiert aber eine Näherung von *Stirling*, nach der

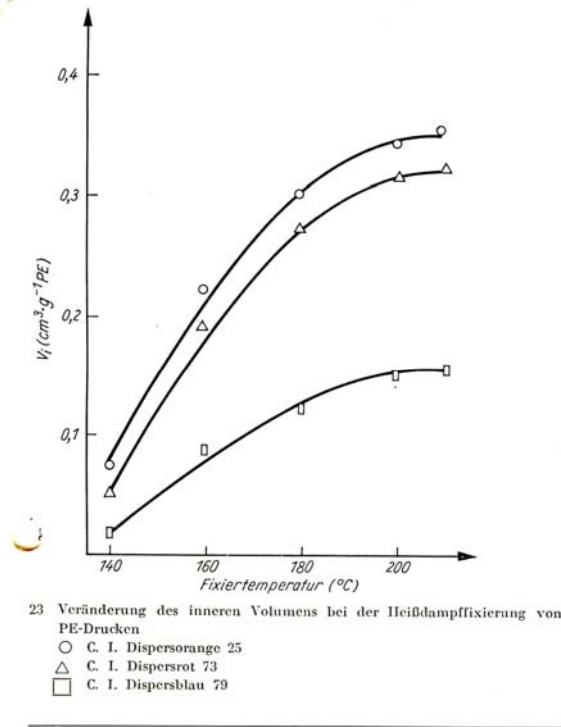
$$\ln N! \approx N \ln N - N \tag{58}$$

ist. Damit vereinfacht sich Gleichung (57) zu

$$F_L = -kT \ln N_L \left(\ln \frac{q_L}{N_L} + 1 \right) \tag{59}$$



22 Temperaturabhängigkeit des inneren Substratvolumens



Die Differentiation dieser Gleichung nach der Teilchenzahl N_L liefert das chemische Potential μ_L des ideal gelösten Farbstoffes

$$\frac{dF_L}{dN_L} = \mu_L = -kT \ln \frac{q_L}{N_L} \quad (60)$$

Bezieht man q_L auf die Volumeneinheit V der Lösung

$$q_V = \frac{q_L}{V} \quad (61)$$

wird aus Gleichung (60)

$$\mu_L = -kT \ln \left(\frac{q_V \cdot V}{N_L} \right) \quad (62)$$

Der Quotient aus Molekülzahl N_L und Volumeneinheit V ist aber die Konzentration c_L in der wässrigen Phase, so daß man erhält

$$\mu_L = kT \ln c_L - kT \ln q_V \quad (63)$$

q_V ist das Produkt der Verteilungsfunktionen der kinetischen Energie $q_{L,kin}$, der durch die Wechselwirkungsintensität von Wasser- und Farbstoffmolekülen bestimmten potentiellen Energie $q_{L,pot}$ und der durch die innermolekularen Bindungsverhältnisse festgelegten Bindungsenergie $q_{L,B}$.

$$q_V = q_{L,pot} \cdot q_{L,kin} \cdot q_{L,B} \quad (64)$$

Die Verteilungsfunktion $q_{L,B}$ hat in diesem Zusammenhang keine Bedeutung, da sich beim Adsorptionsprozeß das System der chemischen Bindungen im Farbstoffmolekül im allgemeinen nicht ändert. Damit gilt für das chemische Potential des gelösten Farbstoffes

$$\mu_L = kT \ln c_L - kT \ln q_{L,pot} \cdot q_{L,kin} \quad (65)$$

Analog wird das chemische Potential des am PE-Substrat monomolekular adsorbierten Farbstoffes $\mu_{S,ads}$ gebildet:

$$\mu_{S,ads} = -kT \ln \frac{q_{S(ads)}}{N_{S(ads)}} \quad (66)$$

Auch hier bezieht man die Verteilungsfunktion $q_{S(ads)}$ zweckmäßig auf eine Einheit der Substratoberfläche A

$$q_A = \frac{q_{S(ads)}}{A} \quad (67)$$

und erhält

$$\mu_{S(ads)} = -kT \ln \frac{q_A \cdot A}{N_{S(ads)}} \quad (68)$$

$N_{S(ads)}$ ist die Oberflächenkonzentration an monomolekular adsorbiertem Farbstoff $c_{S(ads)}$, so daß $\mu_{S(ads)}$ durch die Gleichung (69) beschrieben werden kann

$$\mu_{S(ads)} = -kT \ln c_{S(ads)} - kT \ln q_{S,pot} \cdot q_{S,kin} \quad (69)$$

$q_{S(ads)}$ kennzeichnet die Wechselwirkungsintensität zwischen Farbstoff und PE, während $q_{S,kin}$ die dem adsorbierten Farbstoff noch verbleibende kinetische Energie ausdrückt. Im Zustand des Adsorptionsgleichgewichtes sind die chemischen Potentiale des Farbstoffes einander gleich:

$$\mu_{S(ads)} = \mu_L \quad (70)$$

Daraus folgt

$$\frac{c_{S(ads)}}{c_L} = \frac{q_{S,pot} \cdot q_{S,kin}}{q_{L,pot} \cdot q_{L,kin}} = K_{ads} \quad (71)$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird also unmittelbar durch den Quotienten der Verteilungsfunktionen der potentiellen und kinetischen Energie bestimmt.

Die Verteilungsfunktion q hat die allgemeine Form

$$q = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (72)$$

ε Energie eines Moleküls; $k = N/R$

Damit läßt sich Gleichung (71) folgendermaßen schreiben

$$\ln K_{ads} = \frac{N(\varepsilon_{L,pot} \cdot \varepsilon_{S,pot})}{RT} + \frac{N(\varepsilon_{L,kin} - \varepsilon_{S,kin})}{RT} \quad (73)$$

Die klassische Thermodynamik liefert folgende Fundamentalgleichungen:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln K_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (74)$$

Durch Vergleich der Beziehungen (74) und (73) erhält man die korrespondierenden Glieder (für molare Größen):

$$-\Delta H_{ads} = N(\varepsilon_{L,pot} \cdot \varepsilon_{S,pot}) \quad (75)$$

$$\Delta S_{ads} = \frac{N(\varepsilon_{L,kin} - \varepsilon_{S,kin})}{T} \quad (76)$$

Literatur

- /34/ Gerber, H.: Über den Mechanismus der Fixierung von Dispersionsfarbstoffen. Textilvererdlung 8 (1973) 9, S. 449-456.
- /35/ Bird, C. L.; Boston, W. S.: The theory of coloration of textiles. Dyers Company Publications Trust (1975), S. 163.
- /36/ Benndorf, U.: Zur Wirkungsweise von Fixierbeschleunigern bei der Fixierung von Drucken auf texturierten Polyesterfasern unter Verwendung von Dispersionsfarbstoffen. Diplomarbeit Martin Luther-Universität Halle, 1977.
- /37/ Gerasimov, Ja.; Dreving, V.; Eremin, E.; Kiselev, A.; Lebedev, V.; Panchenkov, G.; Shlygin, A.: Physical Chemistry, Band 1. Moskau: Verlag Mir, 1974. S. 484-489.

DTA 6884