

Physikalisch-chemische Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten

Teil 5: Der Färbeprozess in Gegenwart PE-affiner Hilfsmittel (Carrier)

Dr.-Ing. GERD SCHREINER, KDT, VEB Chemiekombinat Bitterfeld Fortsetzung aus Heft 4 (1980) S. 257-263

5.1. Funktionen des klassischen Färbebeschleunigers (Carriers)

5.1.1. Senkung der Diffusionsgrenztemperatur T_D

Die Aufnahme der industriellen PE-Produktion vor reichlich 30 Jahren stellte den Färber vor ein Novum: Er begegnete hier einem Textilsubstrat, das sich erst unmittelbar bei Kochtemperatur für die Aufnahme von Farbstoffmolekülen zu öffnen beginnt. Da bei Kochtemperatur zunächst nur ein relativ kleiner Teil der amorphen PE-Ketten in Bewegung kommt, sind kaum mittlere oder gar tiefe Färbungen erzielbar. Die empirische Entdeckung des Carrier-Effektes war deshalb wohl das eindrucksvollste und für die Praxis bedeutsamste Phänomen der frühen PE-Färberei.

Das Prinzip der Intensivierung des Färbeprozesses durch kleinstmolekulare aromatische Substanzen wurde schon beim Färben von PVC erkannt. Heymann ließ sich 1940 mit der US-Patentanmeldung 2 362 377 nicht weniger als 69 Verbindungen als Beschleuniger für die Färbung von Fasern aus Vinylpolymeren mit Dispersionsfarbstoffen schützen. Darunter waren Diphenyl, Naphthalin, o-Phenylphenol u. a., die später als PE-Carrier besondere Aktualität erlangen sollten.

Naturngemäß fordert ein derart augenfälliger Effekt, durch den sich Farbtiefe und Farbstoffausbeute im klassischen Färbesystem um ein Mehrfaches steigern lassen, zur theoretischen Interpretation heraus. Es sind etwa zehn verschiedenen artikulierten Wirkungshypothesen zu unterscheiden, die in einer früheren Arbeit diskutiert wurden /14/. Einige von ihnen sind nur noch insofern von Interesse, als sie bemerkenswerte Schlaglichter auf die zu ihrer Geburtsstunde vorherrschenden Ansichten vom Wesen des PE-Färbeprozesses werfen. Allerdings wirken überholte Auffassungen als „historischer Ballast“ bis in die Gegenwart nach. Waters bezeichnete solche färbebeschleunigenden Substanzen in einer 1950 erschienenen Publikation als „Carrier“ (engl. Träger, Überbringer, Transporteur). Möglicherweise vermutete man seinerzeit Analogien zu einem interessanten Transportmechanismus, der in biologischen Systemen beobachtet wird. Hier durchdringen Moleküle von z. T. beträchtlicher Größe scheinbar mit Leichtigkeit Membranen - und das sogar in Gegenrichtung des natürlichen Konzentrationsgefälles. So etwas ist nach den Fickschen Diffusionsgesetzen unmöglich. Das Prinzip dieser „Bergauf-Diffusion“ besteht wahrscheinlich darin, daß ein mobiler Baustein der Zellmembrane (Carrier!) die Substanz aufgrund stereoselektiver, d. h. spezifisch auswählender Wechselwirkungen in ständigen Adsorptions-Desorptionszyklen gerichtet transportiert /63/. Es handelt sich dabei um einen energieverbrauchenden Prozeß, der - wie man heute weiß - ein Attribut der hochorganisierten biologischen Materie ist und in unbelebten Systemen nicht vorkommt. Der Terminus „Carrier“ ist also sachlich nicht adäquat, hat sich aber im Laufe der Zeit fest in die internationale koloristische Fachsprache eingepreßt und soll auch hier weiter benutzt werden.¹⁶⁾

Die wesentlichste Funktion eines traditionellen Carriers besteht in der Herabsetzung der Diffusionsgrenztemperatur T_D . Das ist die Folge seiner Solvatationswirkung auf amorphe PE-Kettensegmente. Er ist praktisch ein partielles Lösungsmittel für PE, ähnlich wie Wasser für Zellulose, PA oder Eiweißfasern. Partiiell bedeutet, daß nicht der gesamte Polymerverband, sondern nur die Bereiche geringster Strukturordnung von der Solvatation erfaßt werden. Vereinen sich solche amorphen, (d. h. energiereichen) Segmente mit Carriermolekülen, wird etwas Wärme frei.¹⁷⁾ Um diesen Betrag verringert sich die Arbeit zur Trennung von Kettenhaftpunkten, die sonst allein durch die thermische Molekularbewegung aufgebracht werden muß. Das äußert sich makroskopisch, wie am Beispiel des Carriers D-HT (VEB CKB) im Bild 29 (siehe Teil 4, Heft 4180. S. 259) gut sichtbar ist, durch die Senkung der T_D und im Abbau der sonst recht hohen Aktivierungsenergie ΔE^* des Färbeprozesses.

Carrier und Farbstoff unterliegen hinsichtlich Mobilisierung, Adsorption und Diffusion im PE den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Der Carrier muß also während der Aufheizphase früher als der Farbstoff aktive Einzelmoleküle liefern. Da fast alle bekannten

Carrier bei den üblichen Starttemperaturen im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, ist diese Bedingung hinreichend erfüllt: Einzelmoleküle verlassen schon bei relativ niedrigen Temperaturen in ausreichender Menge die emulgierten Carriertröpfchen, belegen die PE-Oberfläche und taugen auf ihrem Diffusionsweg die amorphen PE-Segmente auf. Die später folgenden Farbstoffmoleküle treffen auf ein wesentlich „lebendigeres“ Substrat, das bei Kochtemperatur zu entsprechend höheren Transportleistungen fähig ist.

Für den wissenschaftlich arbeitenden Koloristen hat die Suche nach Zusammenhängen zwischen Carrierstruktur und Wirksamkeit von jeher einen starken Reiz ausgeübt und regt auch heute noch zu entsprechenden Themen an. Das dabei erhaltene Material hat viel zur Klärung der multifunktionalen Carrierwirkung beigetragen und das Wissen um den PE-Färbeprozess insgesamt bereichert und vertieft. Hier sollen vor allem die Erkenntnisse im Vordergrund stehen, aus denen sich praktisch umsetzbare Konsequenzen ergeben.

Im Laufe der Jahre wurden Hunderte von Verbindungen in der Patentliteratur als carrierwirksam beschrieben, von denen jedoch (in Anbetracht aller einschränkenden Randbedingungen der Praxis) nur wenige den Selektionsprozeß überstanden und sich auf dem Markt durchgesetzt haben. Trotz spezifischer Eigenheiten der verschiedenen Carriersubstanzen gibt es allgemeine Merkmale, die für PE-affine Hilfsmittel typisch sind. Diese werden im folgenden an exemplarischen Fällen herausgearbeitet, wobei naturgemäß Entwicklungen des VEB Chemiekombinat Bitterfeld im Vordergrund stehen. Dazu sei auch auf die Publikationen von Weckler /64/ bis /66/ verwiesen, der die gängigsten Carrierarten anwendungstechnisch zu charakterisieren versucht.

Anzahl und Platzwechselfrequenz der farbstofftransportierenden Mikrokavernen steigen bei gegebener Temperatur mit dem Carrier einsatz im Färbbad. Das läßt sich recht eindrucksvoll an Folienwickeln demonstrieren: Mit steigendem Carrierangebot wird der Folienkörper unter sonst völlig gleichen Färbbedingungen immer stärker von Farbstoff durchdrungen. Zum Beschreiben der Färbekinetik wird in moderneren Publikationen häufig die von Williams, Landel und Ferry /30/ abgeleitete und für Diffusionsprozesse modifizierte Gleichung (kurz ~WLF-Gleichung) benutzt:

$$\ln \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{A \cdot (T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (108)$$

D_T Diffusionskoeffizient bei Färbetemperatur T

D_{T_g} Diffusionskoeffizient bei Glastemperatur T_g

A / B Konstanten, die mit der Theorie des „freien Volumens“ interpretierbar sind

Entscheidend für die Diffusionsgeschwindigkeit im Polymersubstrat ist danach die Differenz zwischen Färbe- und Glastemperatur. Carrier, die zur Senkung von T_g beitragen, beschleunigen die Diffusion ebenso, wie eine äquivalente Steigerung der Färbetemperatur T .

Beim PE-Färbeprozess treten jedoch erhebliche Abweichungen zwischen der WLF-Theorie und der färbereichen Realität auf. Einmal ist hier nicht die aus physikalischen Methoden ableitbare T_g , sondern die um 25 bis 36K höhere T_D (siehe Abschnitt 4.3.2.) maßgebend, zum anderen sind noch Vorgänge in der Adsorptionszone des Substrates für die Färbekinetik von Bedeutung, die das WLF-Modell nicht enthält.

¹⁶⁾ Tatsächlich ist die Situation nur für den Koloristen im englischen Sprachgebiet problematisch, denn außerhalb wird der übernommene Terminus „Carrier“ längst nicht mehr in der wörtlichen Bedeutung verstanden, sondern als Synonym für Färbebeschleuniger (engl.: dyeing accelerant) gebraucht.

¹⁷⁾ Wird die zwischenmolekulare Wechselwirkung Carrier/PE zu groß, dann greift die Solvatation auf höher geordnete Bereiche über, und das Substrat zeigt unerwünschte Quellungserscheinungen (z.B. bei halogenierten Phenolen, Naphtholen, p-Phenylphenol oder auch bei Farbstoffen mit Karboxyl- bzw. Salizylsäuregruppen).

Man kann z. B. den Folienversuch in Carriervorbehandlung und Nachfärbung gliedern. Trotz weitgehend vergleichbarer Bedingungen stellen sich andere Resultate ein: Zwar durchdringt der Farbstoff mit steigendem Carriergehalt den Folienwickel immer stärker, es werden aber stets weniger Folienschichten angefärbt. Es muß also ein Effekt wirksam sein, der nur dann auftritt, wenn Farbstoff und Carrier *gleichzeitig* im Bad vorliegen.

5.1.2. Unterdrückung der Oberflächenassoziation bzw. -vergrößerung von v_{ia}/v_i

Mit der „auftauenden“, d. h. den Platzwechsel amorpher PE-Segmente stimulierenden Wirkung ist offenbar die Funktion des Carriers noch nicht hinreichend umfaßt. Es erscheint ebenso wichtig zu fragen, welchen Einfluß er auf das Geschehen an der PE-Oberfläche hat.

In Gegenwart PE-affiner Substanzen im Färbebad maß stets mit Konkurrenzadsorptionen gerechnet werden: Dem Farbstoff steht null nicht mehr die gesamte Substratoberfläche zur Verfügung, sondern er muß sich diese mit der konkurrierenden Substanz teilen. Das hat selbstverständlich Konsequenzen für das Adsorptionsgleichgewicht.

Zunächst der vereinfachte Fall, daß Erscheinungen der Oberflächenassoziation (Sekundäradsorption) zu vernachlässigen sind. Im Abschnitt 1.3.4. im Teil I wurde dafür die Isothermengleichung (26) abgeleitet, die sich für praktische Zwecke wie folgt modifizieren läßt:

$$c_{S(\infty)} = \frac{2v_i}{r} \left(\frac{K'_{ads,1} \cdot c'_{L,1}}{1 + K'_{ads,2} \cdot c'_{L,2}} \right) \quad (109)$$

Anstelle der tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen in der Flotte c_L , die ja normalerweise nicht exakt meßbar sind, treten hier die Einsatzkonzentrationen cL' , von denen angenommen wird, daß zwischen ihnen innerhalb praxisrelevanter Grenzen Proportionalität besteht. Damit werden natürlich aus den Adsorptionskonstanten K_{ads} um den Faktor c_L/c_L' veränderte K'_{ads} .

In Abwesenheit einer PE-affinen Komponente 2 sollte $c_{S(\infty)}$ normalerweise mit dem Farbstoffangebot linear anwachsen. Krümmt sich die Isotherme, dann ist das ein Zeichen dafür, daß die Sekundäradsorption zunehmend gleichgewichtswirksam wird. In diesem Falle entsteht bei reziproker Darstellung (also $1/c_{S(\infty)}$)

gegen $1/c_{L,1}$ ein Ordinatenabschnitt als Krümmungsfaktor, der ein Maß für die thermodynamische Stabilität der Oberflächenassoziate liefert.

Hydrotrope bzw. solubilisierende Hilfsmittel drängen die Sekundäradsorption zurück: Die Färbeisotherme streckt sich, und der Ordinatenabschnitt bei Reziprokdarstellung wird kleiner oder verschwindet ganz. Den Einfluß der Hilfsmittel auf die Primäradsorption kann man daran bemessen, wie die Isotherme abflacht (bzw. reziprok steiler ansteigt). Hält man die Farbstoffkonzentration konstant und erhöht fortlaufend den Hilfsmiteleinsatz, können die $c_{S(\infty)}$ über ein Maximum gehen.

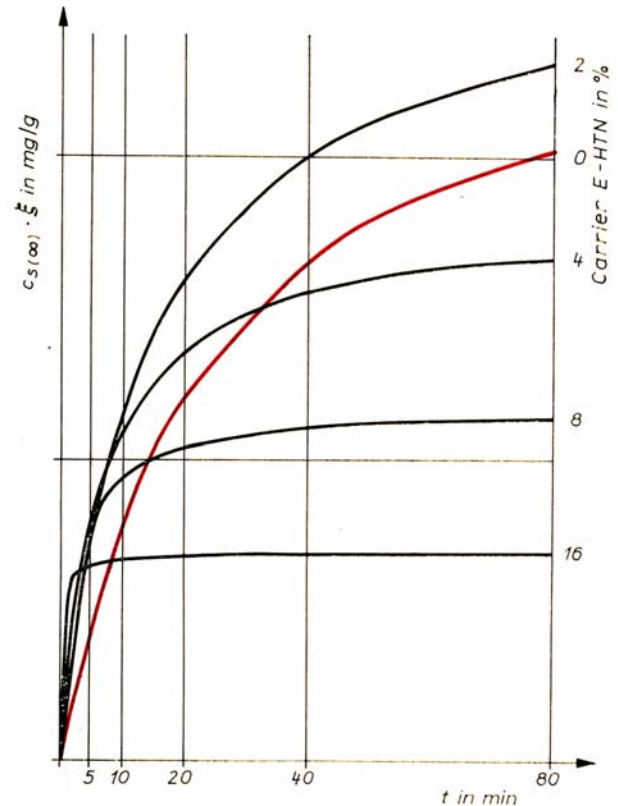
Das tritt immer dann auf, wenn zunächst die Sekundär- stärker als die Primäradsorption beeinflusst wird. Im Maximum, für das die Bedingung (97) gilt, liegt an der PE-Oberfläche die höchste Konzentration an diffusionsfähigen Farbstoffmolekülen vor. Wird die optimale Hilfsmittelkonzentration überschritten, dann setzt sich immer mehr die Verschiebung des primären Adsorptionsgleichgewichtes durch, und die Sorptionswerte fallen nach der Funktion $c_{S(\infty)} = f(1/CHM)$.

In Gegenwart PE-affiner Produkte im Färbebad beobachtet man formal ähnliche Phänomene: Es treten z.T. ausgeprägte Sorptionsmaxima auf, nach deren Überschreitung die $c_{S(\infty)}$ -Werte

etwa nach dem Muster einer auslaufenden Glockenkurve abfallen. Dieser Abfall wird durch die Hyperbelfunktion (109) recht exakt wiedergegeben.

Ist die PE-affine Substanz 2 ein Carrier, können zwei Ursachen für das Sorptionsmaximum verantwortlich sein:

- 1. Durch Konkurrenzadsorption des Carriers wird die Bildung stabiler Oberflächenassoziate des Farbstoffes gestört. So kann zunächst (ähnlich wie bei farbstoffaffinen Hilfsmitteln) die „Aktivität“ des adsorbierten Farbstoffes wachsen, bevor die rückläufige Primäradsorption entsprechend Gleichung (109) bestimmend wird.



34a Einfluß von Carrier auf zeitliche Sorption von C. I. Dispersgelb 23 durch PE-S-T bei 110 °C

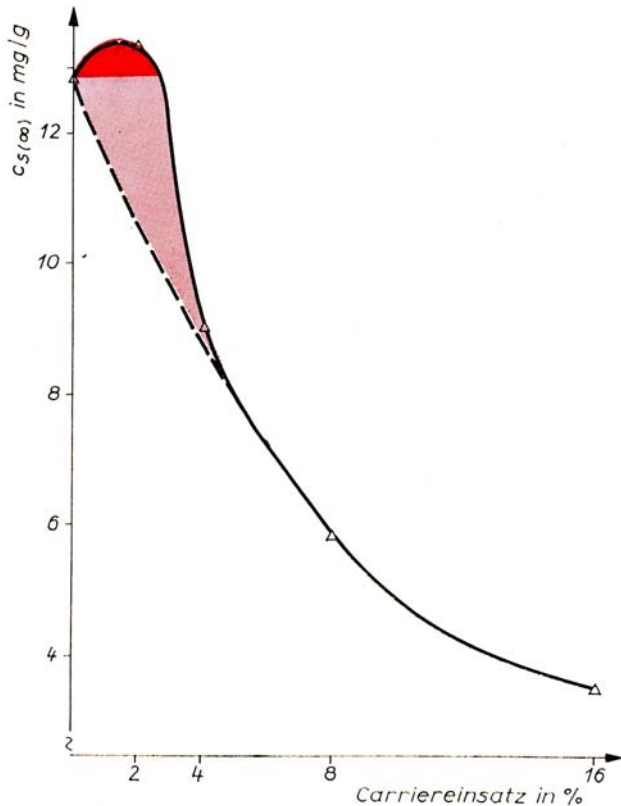
- 2. Der Carrier vergrößert den am Färbeprozess teilnehmenden Quotienten v_{ia}/v_i des inneren Volumens. Dadurch kann das Substrat trotz zurückgehender Oberflächenkonzentration $c_{S(ads)}$ insgesamt mehr Farbstoff aufnehmen, allerdings nur innerhalb der durch Gleichung (109) abgesteckten Grenzen. Unabhängig davon, welcher der beiden Faktoren im speziellen Fall die größere Rolle spielt, zeigen gegenüber einer hilfsmittelfreien Färbung erhöhte $c_{S(\infty)}$ stets den Bereich des *thermodynamischen Optimums* an.

5.1.3. Optimale Carrierkonzentration

Schon früh hat man erkannt, daß die erzielbaren Farbtiefen nach Überschreitung einer bestimmten Carrierkonzentration wieder zurückgehen. Dieses Optimum ist stark durch die Art des Carrierwirkstoffes bestimmt, hängt aber auch etwas von den in der Handelsform verwendeten Emulgatoren ab (farbstoffaffine Hilfsmittel).

Anhand der bisher geschaffenen Grundlagen ist das Phänomen des Carrieroptimums leicht plausibel zu machen. Es ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Färbekinetik und Adsorptionsgleichgewicht, das nachfolgend an einem Beispiel deutlich wird. Dazu wurden 2%ige Färbungen von C.I. Dispersgelb 23 auf PE-S-T im „Linitest“ bei 110 °C hergestellt und jeweils die $c_{S(\infty)}$ und k -Werte bestimmt. Alle experimentellen und rechnerischen Einzelheiten dieser Methodik sind im Anhang beschrieben. Neben der hilfsmittelfreien Typfärbung wurden steigende Mengen des Versuchsproduktes Carrier E-HTN (VEB CKB) eingesetzt. Aus den für jede Färbung erhaltenen charakteristischen Konstanten lassen sich dann nach Gleichung (6) (Teil I) vom Zufallsfehler, „gereinigte“ Sorptionskurven darstellen und analytisch diskutieren.

Bild 34a zeigt die einzelnen Färbeabläufe. Die hilfsmittelfreie Färbung ist rot gekennzeichnet. Der Zusatz von 2% Carrier E-HTN führt dazu, daß die Sorptionskurve steiler ansteigt und auch einen höheren Gleichgewichtswert erreicht. Hier etwa muß in diesem Falle das thermodynamische Optimum liegen. Bei 4% igem Carriereinsatz ist der Anstieg zunächst noch größer, aber dann ergibt sich ein Schnittpunkt mit der Typfärbung, weil die



34b Beeinflussung der Gleichgewichtssorption durch Carrier

Sorptionskurve gegen einen niedrigeren $c_{S(\infty)}$ -Wert strebt. Bei weiterer Erhöhung des Carrierangebotes prägt sich diese Tendenz immer stärker aus: Die Sorptionskurven steigen steiler, schneiden aber die Vergleichsfärbung infolge fallender Gleichgewichtssorptionen früher.

Nach dem angewandten Verfahren können thermodynamische und kinetische Einflüsse, die gemeinsam den Färbeablauf determinieren, klar voneinander getrennt werden. Bild 34b zeigt, wie der Carrier auf das Färbegleichgewicht wirkt. Würde die Konkurrenzadsorption des Carriers nicht durch gegenläufige Effekte (Unterdrückung der Oberflächassoziation bzw. verstärkte „Mobilmachung“ von v_i) kompensiert, müssten die $c_{S(\infty)}$ nach Gleichung (109) mit Beginn des Zusatzes PE-affiner Substanz absinken. Innerhalb des farbig gekennzeichneten Betriebes sind solche Gegenwirkungen spürbar, innerhalb des intensiv rot markierten Gebietes - dem thermodynamischen Optimum - dominieren sie sogar.

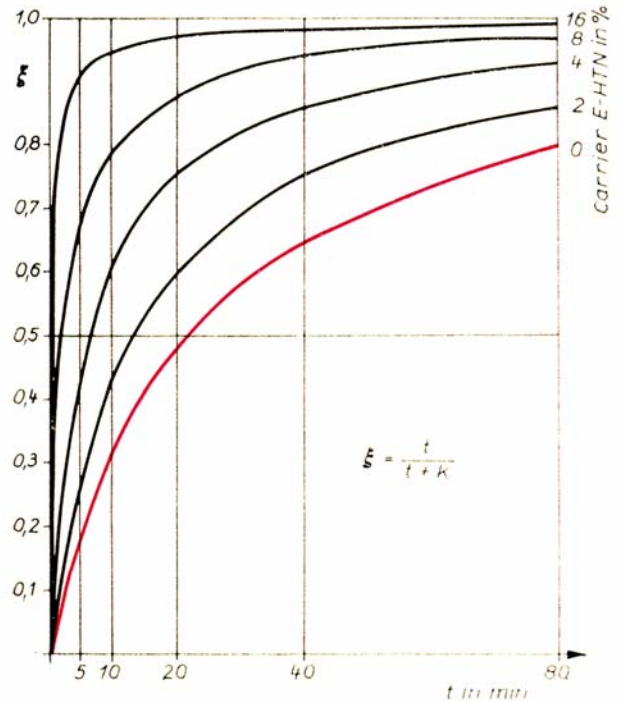
Im Bild 34c ist der aus den Zeitkonstanten k nach Gleichung (5) berechnete Abstandsparameter ξ als Funktion der Färbezeit aufgetragen. Er kennzeichnet die Geschwindigkeit, mit der das Färbesystem dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entgegenstrebt. Man kann feststellen, daß die Farbstoffsorption mit steigendem Carriereinsatz immer schneller wird.

Da Kinetik und Adsorptionsgleichgewicht durch Carrier offenbar nicht synchron beeinflusst werden, ist neben dem thermodynamischen auch ein kinetisches Optimum zu erwarten, also ein zeitlicher Bereich, innerhalb dessen der Carrier gegenüber der hilfsmittelfreien Färbung zu erhöhter Farbstoffaufnahme führt. Die Grenze des kinetischen Optimums liegt dort, wo sich die Sorptionskurven von Carrier- und Vergleichsfärbung schneiden. Dieser Punkt soll als äquivalente Färbezeit $t_{\Delta q}$ definiert werden. Er bildet die Lösung der Gleichung

$$c_{S(t)1} = c_{S(t)2} \quad (110)$$

Wenn $c_{S(t)1}$ die Vergleichsfärbung und $c_{S(t)2}$ die Carrierfärbung ist. Mit Gleichung (6) erhält man

$$c_{S(\infty)1} \cdot \frac{t}{t+k_1} = c_{S(\infty)2} \cdot \frac{t}{t+k_2} \quad (111)$$



34c Beschleunigung der Sorptionsgeschwindigkeit durch Carrier EHTN konzentration

und nach der Färbezeit $t = t_{\Delta q}$ aufgelöst

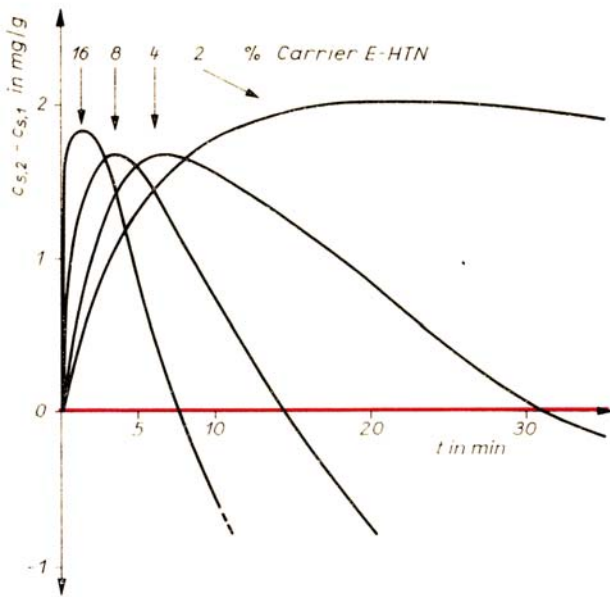
$$t_{\Delta q} = \frac{c_{S(\infty)2} \cdot k_1 - c_{S(\infty)2}}{c_{S(\infty)1} - c_{S(\infty)2}} \quad (112)$$

Eine solche Zeitgrenze existiert natürlich nur, wenn das thermodynamische Optimum bereits überschritten ist und es um die praktische Nutzung des Geschwindigkeitsvorteiles der Carrierfärbung geht, der nach $t_{\Delta q}$ durch die höhere Gleichgewichtssorption der hilfsmittelfreien Färbung verschwindet. Im Bild 34d sind schließlich die momentanen Unterschiede zwischen Carrier- und Vergleichsfärbung ($c_{S,2} - c_{S,1}$) über der Färbezeit aufgetragen. Stets erkennt man Maxima d. h. beide Färbungen an dieser Stelle abgebrochen, hätten die größtmögliche Differenz in der erzielten Farbstoffaufnahme. Dieser Punkt ist offensichtlich eine weitere Kenngröße und soll als relatives Wirkungsmaximum $t_{\Delta(\max)}$

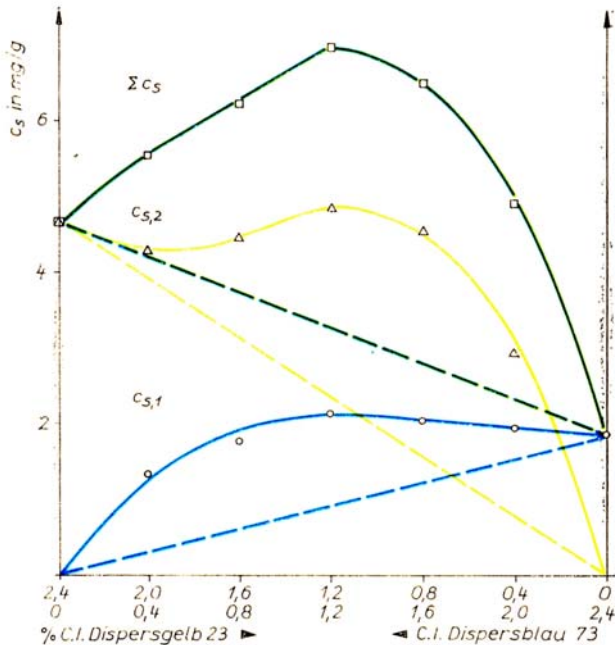
definiert werden. Er ist unmittelbar von praktischer Bedeutung, wenn hier z.B. das vorgegebene Limit an Färbezeit liegt. Aber auch das Intervall $t_{\Delta(\max)} \leq t < t_{\Delta q}$ ist interessant, denn darin leistet, der Carrier noch einen Beitrag zur Verbesserung des Färberesultates. Der Schnittpunkt mit der 0-Abszisse ist identisch mit $t_{\Delta q}$. Da die experimentellen Sorptionskurven in adäquate analytische Funktionen umgewandelt wurden, lassen sich die Maxima auch auf mathematischem Wege finden. Ein Extremwert gibt sich dadurch zu erkennen, daß in diesem Punkt der Richtungsfaktor (Differentialquotient) der Funktion Null wird. Um $t_{\Delta(\max)}$ zu erhalten, muß man also die 1. Ableitung von $(c_{S(t)2} - c_{S(t)1})$ nach der Zeit t bilden, diese gleich Null setzen und nach $t = t_{\Delta(\max)}$ auflösen.

Aus Gleichung (6) folgt

$$c_{S(t)2} - c_{S(t)1} = c_{S(\infty)2} \cdot \frac{t}{t+k_2} - c_{S(\infty)1} \cdot \frac{t}{t+k_1} \quad (113)$$



34d Veränderung der relativen Wirkungsmaxima $t_{\Delta(max)}$ mit der Carrier



35 Kombinationseffekte von C. I. Dispersblau 73 und C. I. Dispersgelb 23 bei 105 °C (t = 20 min)

Tafel 8. Wertetabelle zu den Bildern 34a bis d

Carrier E-HTN in %	$c_{S(\infty)}$ in mg/g	k in min	t_{aq} in min	$t_{\Delta(max)}$ in min
0	12,8	22,6	—	—
2	13,4	13,4	—	20,7
4	9,0	6,4	32,0	6,7
8	5,9	2,6	14,5	3,4
16	3,5	0,5	7,8	1,4

Die Ableitung nach t ergibt

$$\frac{d(c_{S(t)2} - c_{S(t)1})}{dt} = c_{S(\infty)2} \cdot \frac{k_2}{(t+k_2)^2} - c_{S(\infty)1} \cdot \frac{k_1}{(t+k_1)^2} = 0 \quad (114)$$

Daraus läßt sich nun $t = t_{\Delta(max)}$ isolieren:

$$t_{\Delta(max)} = \frac{B \cdot k_1 - k_2}{1 - B} \quad (115)$$

mit

$$B = \sqrt{\frac{c_{S(\infty)2} \cdot k_2}{c_{S(\infty)1} \cdot k_1}}$$

Die Beziehungen (112) und (115) lassen sich mit Hilfe eines Taschenrechners numerisch leicht beherrschen und gestatten die schnelle und präzise Ortung charakteristischer Punkte beim Vergleich verschiedener Färbeabläufe. Dazu ist es nur erforderlich, nach der im Anhang beschriebenen Methodik für jede Färbung die beiden Konstanten $c_{S(\infty)}$ und k zu bestimmen, die dann alle relevanten Informationen über den Ablauf des Färbeprozesses enthalten.

Die für die Bilder 34a bis d geltenden Werte sind in Tafel 8 zusammengestellt. Man erkennt z. B., daß die t_{aq} mit Verdoppelung des Carrierinsatzes etwa halbiert werden und die relativen Wirkungsmaxima $t_{\Delta(max)}$ ungefähr bei $t_{aq}/4$ zu erwarten sind.

An diesem Beispielfall zeigt sich, daß es praktisch unmöglich ist, die PE-Färberei allein aus der Sicht der Fickschen Diffusionskinetik verstehen zu wollen. Erst die gleichrangige Berücksichtigung des Adsorptionsgleichgewichtes führt dazu, daß sich viele der sonst kaum plausiblen Phänomene mühelos ordnen lassen und mit bescheidenem mathematischem Aufwand auch quantitativ zugänglich werden.

Merkwürdigerweise beobachtet man aber in moderneren Arbeiten unvermindert die Tendenz, die Probleme durch immer „bessere“ Diffusionsgleichungen zu fassen, treibt bisweilen enormen format-mathematischen Aufwand, ohne damit einem wirklichen Verständnis der Materie näherzukommen. Vielleicht erzeugt der oft betonte „Lösungsmechanismus“ des PE-Färbeprozesses die Vorstellung, daß es dabei irgendwie „ohne Adsorption geht“ bzw. diese nur von untergeordneter Bedeutung ist. Werden die Vorgänge in der Adsorptionszone des Substrates ausgeklammert, bleibt der Zugang zu einer praktisch brauchbaren Färbetheorie von vornherein versperrt. Auch der perfektionierteste mathematische Deduktionsapparat kann prinzipiell nicht mehr an verwertbarer Erkenntnis zutage fördern, als nicht schon in den Basisprämissen substantiell latent enthalten ist.

5.1.4. Kombinationsfarbstoffe als „PE-affine Hilfsmittel“

Bisher blieb offen, welcher der beiden möglichen Effekte PE-affiner Substanzen (Abbau der Assoziatstabilität an der Substratoberfläche bzw. Erweiterung des am Färbeprozess beteiligten v_{ia}) die Sorptionsmaxima hervorbringt. Zur Klärung dieser Frage wurde der Einfluß von Kombinationsfarbstoffen auf die Gleichgewichtssorption und Färbekinetik untersucht. Hier fallen die substratseitigen Wirkungen eines Carriers weg, während in der Adsorptionszone analoge Effekte zu erwarten sind. Bild 35 veranschaulicht einen zeitlichen Schnitt durch eine Reihe von Färbungen mit C. I. Dispersgelb 23 und C. I. Dispersblau 73, wobei jeweils 2,4% Gesamtfarbstoff eingesetzt wurden. Dargestellt ist die nach 20 min bei 105 °C erzielte Farbstoffsorption auf PE-St. An den Ordinaten links und rechts sind die c_S -Werte der jeweiligen Typfärbungen aufgetragen, dazwischen liegen die Kombinationsfärbungen mit den an der Abszisse ablesbaren Farbstoffeinsätzen. Würden sich beide Farbstoffe nicht gegenseitig beeinflussen, wie man des öfteren in der Literatur liest, müßten die c_S -Werte jedes Farbstoffes mit Verringerung des anteiligen Angebotes monoton abfallen. Dieses erwartungsgemäße Verhalten ist durch die gestrichelten Linien beim Gelb bzw. Blau symbolisiert. Die grüngestrichelte Gerade ergibt sich als Summe beider Komponenten. Beide Komponenten zeigen aber tatsächlich ein ganz anderes Sorptionsverhalten. So ist die Gesamtsorption bei jeweils 1,2%igem Farbstoffeinsatz etwa doppelt so hoch, wie man aus den Typfärbungen voraussagen würde. Die Situation erscheint paradox: Je weniger Farbstoff eingesetzt wird, um so höher fallen die Sorptionswerte aus - zumindest über größere Bereiche hinweg.

Diese Erscheinung drängt natürlich die Frage nach den Ursachen auf. Dazu wurde untersucht, wie sich die $c_{S(\infty)}$ und k -Werte

2,4%iger C. I. Dispersblau 73-Färbungen auf dem gleichen Material bei 105 °C durch schrittweisen Zusatz der Gelbkomponente verändern. Die erhaltenen Resultate sind in den Bildern 36 a und b dargestellt: Durch Zusatz des Kombinationsfarbstoffes entsteht ein thermodynamisches Optimum (schräg schraffierte Fläche). Das kann, da eine Wirkung auf das innere Volumen v_1 ausscheidet, nur durch die Unterdrückung der Sekundäradsorption beim C. I. Dispersblau 73 zustande kommen. Die "Aktivitätsreserven" der Oberflächenassoziate reichen offenbar aus, um den Einfluß der Konkurrenzadsorption bis zu etw 1,5 % C. I. Dispersgelb 23 auszugleichen. Erst dann sinken die Gleichgewichtssorptionen unter die der Typfärbung.

Sehr interessant ist weiter, daß der Kombinationsfarbstoff ebenfalls die Sorptionsgeschwindigkeit von C. I. Dispersblau 73 signifikant beschleunigt: Die k -Werte fallen von 21 min bei der Typfärbung auf 16 min in Gegenwart von 2,4 % der Gelbkomponente. Das kann aber nur bedeuten, daß die Färbekinetik der Typfärbung gar nicht durch die Diffusion im PE, sondern durch die Zerfallsgeschwindigkeit der Oberflächenassoziate limitiert wird! Mit anderen Worten: Die Assoziathülle an der PE-Oberfläche drosselt den Farbstoffstrom aus der Flotte ins Substratinnere. Man muß sich die Oberflächenassoziate demnach als eine Art kompakter „Farbstoffkruste“ vorstellen, von deren Stabilität es abhängt, wieviel Farbstoffmoleküle/Zeiteinheit an das Substrat abgegeben werden. Erst durch Zusatz anderer PE-affiner Substanzen wird die Assozialstabilität soweit „erschüttert“, daß die Färbegeschwindigkeit auf die von der Diffusion her gesetzte Grenze ansteigen kann. Liegen mehrere PE-affine Substanzen in der Flotte vor, dann entsteht in der Adsorptionszone des Substrates offenbar ein solches „molekulares Durcheinander“, das die Formierung kristallähnlich organisierter Oberflächenassoziate (d. h. stabiler „Monokulturen“ einer Komponente) verhindert. Man kann also den PE-Färbeprozess nicht von vornherein als diffusionskontrolliert ansehen, zumindest in der Nähe oder gar unterhalb von T_D nicht!

In den Bildern 36 a und b ist außerdem eingezeichnet, wie sich analoge Zusätze von Carrier-E-HTN auf Gleichgewichtssorption und Färbekinetik auswirken. Die Interpretation der Carrierwirkungen wird durch die vorhergehenden Experimente wesentlich erleichtert: Das thermodynamische Optimum ist ausgeprägter und erstreckt sich über einen größeren Konzentrationsbereich. Es ist naheliegend, daß daran auch die Vergrößerung des am Färbeprozess beteiligten v_1 eine Rolle spielt (siehe Altschnitt 5.3. im letzten Teil).

Erwartungsgemäß reduziert der Carrier fortlaufend die Zeitkonstanten der Farbstoffsorption. Aus der etwas andersgearteten Konzentrationsfunktion läßt sich ableiten, daß sich anfangs beide Wirkungen überlagern. Oberhalb von 0,8% Carrier E-HTN gerät dann die Färbung in den diffusionskontrollierten Bereich, und die weitere Steigerung der Sorptionsgeschwindigkeit geht erst von da ab auf das Konto der eigentlichen Diffusionsbeschleunigung, d.h. der carrierinduzierten Platzwechselfeldynamik von Mikrokalavernen.

In der Literatur setzt man in der Regel Färbekinetik = Diffusionskinetik und versucht, diese durch „scheinbare“ Diffusionskoeffizienten D zu charakterisieren. Das kann natürlich nur so lange richtig sein, wie die Farbstoffsorption tatsächlich diffusionskontrolliert abläuft, also die Diffusion der langsamste und damit zeitbestimmende Schritt der gesamten Prozesskette ist. Das Beispiel der Typfärbung von C. I. Dispersblau 73 zeigt einmal mehr, wie fragwürdig die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus Aufziehkurven ist. Aus der Sorptionskinetik dieser Färbung bei 105 °C kann auch mit größter Akribie kein sinnvoller Diffusionskoeffizient als Maß für Intensität des Farbstofftransportes im PE herausgerechnet werden, weil der zeitliche Fortgang des Färbeprozesses hier von der Zerfallsgeschwindigkeit der Oberflächenassoziate beherrscht wird. Der Zusatz von Kombinationsfarbstoffen würde zu ansteigendem D führen. Das ist aber durch die Randbedingungen „verboten“, die den Geltungsbereich der üblichen Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes abgrenzen. Die k -Werte sind an kein theoretisches Dogma gebunden und erscheinen deshalb zur Charakterisierung der Zeitfunktion von Färbeprozessen geeigneter. Sie ergeben sich als Resultierende aller real existenten Wirkungen und sind zudem in Bedeutung und Dimension wesentlich anschaulicher. Dadurch bleibt auch der Blick offen für solche Phänomene, die außer der Diffusion noch eine Rolle spielen.

Zwischen k und D sollte bei diffusionskontrollierten Färbeprozessen ein strenger Zusammenhang bestehen (Gleichung (13) im Teil 1). Verändern sich die k -Werte unter sonst konstanten Bedingungen z. B. mit dem Farbstoffangebot (Bild 6 im Teil 1),

dann ist das ein Signal dafür, daß mindestens noch ein weiterer Vorgang maßgeblich in die Färbekinetik eingreift. Dieser muß dann zielstrebig gesucht und untersucht werden, weil andernfalls die PE-Färberei rätselhaft bleibt. Geht man aber in umgekehrter Richtung und operiert mit experimentellen Daten so, als ob die Bedingungen der Theorie ($c_{S,t} = f(\sqrt{t})$ und $D = \text{konstant}$) erfüllt wären, mag das idealisierte Ficksche Diffusionsmodell zwar „gerettet“ sein, die Ergebnisse und Folgerungen sind aber kaum noch von praktischem bzw. erkenntnistheoretischem Wert: Sie können die Gesetzmäßigkeiten des realen Färbesystems nicht erschließen.

Es besteht die akute Gefahr „wissenschaftlichen Leerlaufes“, d. h., die Färbetheorie - die ja nicht nur Kommunikationsfeld einiger Dutzend Wissenschaftler, sondern vordergründig Innovationsquelle des färbetechnologischen Fortschrittes sein soll - löst sich von der Wirklichkeit, stagniert und treibt unfruchtbare „Scheinblüten“ im Formalistischen. Besonders bedenklich ist, wenn der wissenschaftliche Nachwuchs in solchen autoritären (bzw. durch die große Zahl kongruenter Publikationen autoritär gewordenen) Lehrmeinungen befangen bleibt und diese unkritisch zum Normativ eigener Arbeiten erhebt.

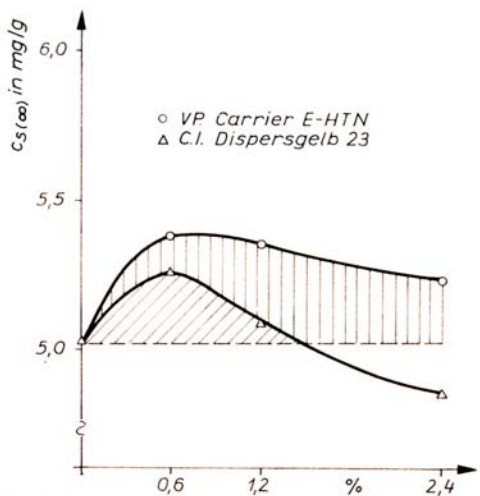
5.2. Carrier als Egalisierungsmittel in der LIT-Färberei

5.2.1. Offene und geschlossene Färbesysteme

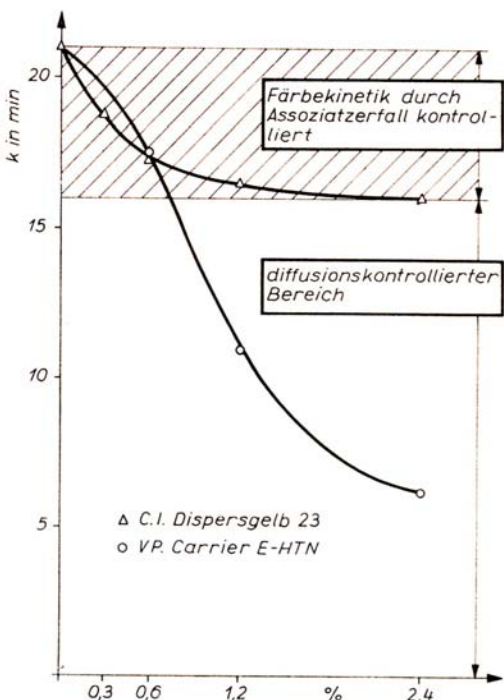
Vergleicht man Färbesysteme, die unter sonst analogen Bedingungen in offenen und in druckfest abgeschlossenen Systemen erhalten wurden, lassen sich oft gravierende Unterschiede feststellen: Das geschlossene Färbesystem wirkt bei gleicher Temperatur scheinbar „heißer“, d. h., es färbt intensiver. Warum? Um das zu verstehen, muß man einige Fakten zum physikalischen Zustand des Färbemediums Wasser heranziehen. Zwischen den Wassermolekülen wirken ungewöhnlich starke Attraktionskräfte, zu denen die typischen H-Brücken den größten Beitrag liefern. Gäbe es diese Wechselwirkungen nicht, würde ein Mol Wasser (18 g) unter Normalbedingungen das Volumen von 22,4 l ausfüllen. Tatsächlich nimmt es nur 18 cm³ ein. Um 22,4 l wechselwirkungsfreier Moleküle auf 18 cm³ zu komprimieren, sind nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz 124,4 MPa (1244 atm) notwendig. Jede Druckverringering hätte dann jedoch eine entsprechende Volumenzunahme zur Folge. Da aber Wasser in relativ weiten Grenzen sein Molvolumen von 18 cm³ aufrechterhält, müssen die für diesen Zustand verantwortlichen Wechselwirkungskräfte einem viel größeren Druckäquivalent entsprechen. Aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung läßt sich für Wasser ein Binnen- oder Kohäsionsdruck von 1 700 MPa (17 000 atm) berechnen. Das ist zwar nur eine fiktive Größe, die aber die Wirkung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte anhand eines plausiblen Druckes verdeutlichen kann: Um den bekannten flüssigen Aggregatzustand des Wassers ohne Unterstützung durch innere Kohäsionskräfte zu erzwingen, müßten die Wassermoleküle von außen mit 1700 MPa zusammengedrückt werden. Im physikalischen Modell erscheint das so, als schnürt z.B. die „Oberflächenhaut“ eines Wassertropfens die eingeschlossenen (wechselwirkungsfrei gedachten) Moleküle mit diesem enormen Druck zusammen. Die Erfahrung lehrt, daß Wasser (selbst Eis) schon bei niedrigen Umgebungstemperaturen mit der Zeit verdunsten kann. Folglich müssen immer einige Moleküle in der Phasengrenze durch die fluktuierende Wärmeenergie hoch genug beschleunigt werden, um dem Zwang des Kohäsionsfeldes entfliehen zu können. Wie groß dieser Bruchteil jeweils ist, kann man aus der Boltzmannschen Energieverteilung berechnen:

$$\frac{\Delta N_V}{N} = e^{-\frac{G_V}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_V}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S_V}{R}} \quad (116)$$

ΔN_V	Zahl der aus der Phasengrenzschicht verdampfenden Moleküle
N	Gesamtzahl der Moleküle in der Phasengrenzschicht
ΔG_V	freie Verdampfungsenthalpie
ΔH_V	Verdampfungsenthalpie = +57,6 kJ/mol, charakterisiert die (absolute) Stärke des Kohäsionsfeldes
ΔS_V	Verdampfungsentropie = +45,6 J/K·mol, kennzeichnet nach Gleichung (52), wieviel Freiheitsgrade der molekularen Wärmebewegung die in die Dampfphase übergewinnenden Wassermoleküle gewinnen



36a Beeinflussung des Sorptionsgleichgewichtes 2,4%iger C. I. Dispersblau 73-Färbungen durch C. I. Dispersgelb 23 bzw. Carrier E-HTN



36b Beeinflussung der Sorptionskinetik 2,4%iger C. I. Dispersblau 73-Färbungen durch Kombinationsfarbstoff und Carrier

Bei 20 °C hat die Gleichung (116) den Wert $1,3 \cdot 10^{-8}$, d.h., im Mittel verdampft etwa eines von 100 Millionen Wassermolekülen aus der Phasengrenzschicht. Bei 100 °C ist dieser Bruchteil dann um das 150fache größer.

Wichtig ist auch der Vergleich der Wärmehalte zwischen flüssigem und dampfförmigem Wasser: Bei 20 °C hat ein Mol flüssiges Wasser die mittlere kinetische Energie von 1,5 kJ, ein Mol Wasserdampf dagegen 44,2 kJ, also nahezu das 30fache. Bei 100°C ist der Wärmehalt der flüssigen Phase auf 7,6 kJ/Mol gestiegen, der Wasserdampf enthält knapp 41 kJ/Mol, d. h. die mehr als fünffache kinetische Energie. Offene und geschlossene Färbesysteme lassen sich anhand des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik vergleichen, der eine spezielle Form des allgemeinen Energieerhaltungssatzes ist:

$$Q = U + p \cdot V \quad (117)$$

- Q Wärme
- U innere Energie des Systems
- p Druck
- V Volumen

innere (kinetische) Energie U (also die Temperatur), und/oder es wird Volumenarbeit $p \cdot V$ geleistet. In Worten sagt diese Bilanzgleichung aus: Führt man einem System von außen die Wärmemenge Q zu, dann steigt dessen Das offene (*isobare*) Färbesystem reagiert auf Wärmezufuhr durch Temperaturanstieg und auch durch Volumenarbeit, die sich durch $p = \text{konstant} = \text{Atmosphärendruck}$ als Verdampfungsverlust ΔV äußert. Die Temperatur kann jedoch nur bis zum Siedepunkt des Färbemediums steigen. Das Sieden beginnt, wenn sich in der flüssigen Phase Dampfblasen bilden können, die dem von außen lastenden Atmosphärendruck standhalten. Von da ab wandelt sich alle weitere zufließende Wärme in Verdampfungsarbeit um: Das „Blasensieden“ ist gewissermaßen ein Ventil zur Energieableitung aus dem System.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim geschlossenen (*isochoren*) Färbesystem. Das den verdampfenden Wassermolekülen verfügbare Volumen ist konstant. Es kommt deshalb zu einem Gleichgewicht zwischen umdampfenden und wieder in die kondensierte Phase eintauchenden Molekülen. Dieser Gleichgewichtszustand wird durch einen bestimmten Dampfdruck charakterisiert, den die verdampften Wassermoleküle beim Aufprall auf die systembegrenzenden Wände erzeugen und der nach Gleichung (116) progressiv mit der Temperatur wächst. Dadurch kann nie der Zustand des Blasensiedens erreicht werden, und die zugeführte Wärme wandelt sich bis auf den Anteil $V \cdot \Delta p$ (= potentielle Volumenenergie) in innere Energie U um. Hier liegt der fundamentale Unterschied beider Färbesysteme, der für die verschiedenen Wirkungen verantwortlich ist: Während das offene Färbesystem mit den verdampfenden Wassermolekülen ständig seine aktivsten Energieträger nutzlos an die Umgebung verliert, bleiben diese im druckfest abgeschlossenen Färbesystem erhalten und können z. B. durch Impulsaustausch mit dem Substrat den Platzwechsel amorpher Kettensegmente in Gang bringen, durch den die für den Farbstofftransport notwendigen Mikrokavernen entstehen.¹⁸

Aus diesen elementaren und bereits lange bekannten Gesetzmäßigkeiten hat *Stevelynek /73/* entscheidende verfahrenstechnische Konsequenzen für die färberische Praxis gezogen. Durch seine Arbeiten wurde die Ära der HT-Färbetechnik eingeleitet, die vor allem dem PE-Färber viele der anstehenden Probleme sehr elegant lösen half. Tatsächlich konnte die Carrierfärbung im offenen System mit dem HT-Verfahren hinsichtlich Durchfärbung, Farbstoffausbeute, Brillanz, Echtheiten usw. kaum ernsthaft konkurrieren. Der Carrier - dessen Wegfall bzw. drastische Einsparung oft für die Begründung des höheren Investaufwandes für HT-Aggregat diente - galt als Relikt der konventionellen PE-Färberei, der in dem Maße an Boden verlieren mußte, in dem sich die HT-Technik ausbreitete. Der Maschinen- und Apparatebau entwickelte im Laufe der Jahre ein immer breiteres Spektrum an HT-Aggregaten. Bei der ersten Generation war noch das klassische, nur eben zu Autoklaven umfunktionierte Färbesystem erkennbar (HT-Haspelkufe, -Jigger, -Stranggarnapparate usw.), später erschienen verfahrenstechnische Prinzipien (Jet usw.), die kein solches Vorbild mehr hatten. Der Siegeszug der HT-Färbetechnik ging zwar nicht überall mit gleichem Tempo, im Ganzen gesehen aber unaufhaltsam voran. Entgegen früheren Prognosen zeigte der Carrierverbrauch aber keine fallende, sondern zeitweilig sogar kräftig steigende Tendenz.

5.2.2. Ausgleich von Inhomogenitäten der PC-Feinstruktur

Die unerwartete Renaissance des Carriers in der HT-Färberei wurde durch den etwa ab Mitte der 60er Jahre rapide wachsenden Anteil texturierter PE-S ausgelöst.

¹⁸⁾ Aus dieser Sicht ist Färben bei Kochtemperatur in Aggregaten offener Bauart stets Energieverschwendung: Jedes kg in die Umgebung verdampfte Wasser muß z. Z. durch mehrere kg fossiler Brennstoffe bezahlt werden. Bei der Dämpffixierung im Textildruck und bei Kontinuumprozessen läßt sich der enorm hohe Wärmehalt des Wasserdampfes viel effektiver nutzen. Ein Mol Dampf liefert am Ort seiner Kondensation wieder 40 kJ, mit denen sich erstaunliche Wirkungen erzielen lassen. Infolge der extremen lokalen Farbstoffkonzentrationen in der Kondensationsphase sind es dann vor allem Erscheinungen der Sekundärsorption, die den zeitlichen Fixierablauf und die erzielbaren Fixiergrade limitieren. Deshalb spielen hier hydrotrope bzw. solubilisierende Substanzen als *Fixierbeschleuniger* eine weitaus größere Rolle als beim Färben aus relativ langen Flotten.

Aus diesem Material konnten formbeständige und pflegearme Flächengebilde nach hochproduktiven Stricktechniken hergestellt werden, die z. B. auf dem Oberbekleidungssektor einige Jahre lang recht erfolgreich mit klassischen Geweben rivalisierten. Damit ging gleichzeitig eine merkliche Verschiebung von der Stück- zur Wickelkörperfärbung einher. Es zeigte sich, daß beim Verstricken des garnfarbigen Materials auftretende Ringligkeiten (= periodische Farbtiefenunterschiede) zu ernsthaften Qualitätsproblemen führen können. Die Hauptursachen dieser Ringligkeiten sind:

1. Durch Paramaterschwankungen beim Erspinnen, Texturieren oder Vorfixieren (Relaxieren) werden lokale Unterschiede in der übermolekularen PE-Struktur hervorgerufen, die infolge unterschiedlicher Farbstoffsorption optisch hervortreten.

2. Feinheitsschwankungen, Kräuselungsunterschiede usw. führen bei gleicher Farbstoffaufnahme zu Differenzen der Lichtreflexion, die ebenfalls Ringligkeiten vortäuschen können. Diese und die bereits im Abschnitt 4.3.1. genannten Störfaktoren können sich überlagern und besonders bei unifarbigen Flächengebilden Minderqualitäten verursachen. Der Färber ist hier in einer recht unvorteilhaften Position: Er steht am Ende einer technologischen Kette und kann die Verantwortung für Fehlfärbungen - auch wenn er daran schuldlos ist - nur schwer zurückdelegieren. Da außerdem die Möglichkeiten der labormäßigen Vorprüfung auf verborgene Qualitätsmängel recht begrenzt sind, muß er nach Färbeverfahren suchen, die ein Höchstmaß an Ausgleich liefern - und das unter dem Zwang zur ständigen Verfahrensrationalisierung. Leider stehen einer systematischen, praxisnahen Untersuchung dieser Erscheinungen viele prinzipielle Hindernisse im Wege. Die folgenden Aussagen sind daher weniger präzise, denn sie stützen sich neben eigenen Laboruntersuchungen mit speziellem Testmaterial auch auf sehr heterogene Quellen (Praxisversuche, Erfahrungen von Fachkollegen, Literatur usw.)

► Unterschiede zwischen PE-S-t verschiedener Herkunft innerhalb einer Partie sind in der Regel färberisch nicht auszugleichen.

► Durch Temperatur- oder Spannungsschwankungen beim Texturieren hervorgerufene Unterschiede der PE-Feinstruktur erscheinen verhältnismäßig „flüchtig“ und sind unter günstigen Färbebedingungen meist egalierbar. Wahrscheinlich ist das Polymersystem einfach zu träge, um auf derart kurzzeitig wirkende Sollwertabweichungen mit tiefgreifenden Strukturänderungen zu antworten. Das betrifft natürlich nur innerhalb des normalen Regimes denkbare Parameterschwankungen und nicht den totalen Ausfall von Heizelementen, Drallgebern usw.

► Wirken Temperatur- und Spannungsunterschiede dagegen langfristig in einem Zustand hoher Platzwechselintensität der PE-Ketten, wie bei der Heißdampf-Vorfixierung, dann sind (siehe Energiethermschema im Bild 16 im Teil 2) unterschiedliche Ausprägungsgrade der Struktur zu erwarten, die färberisch manifest, d. h. im Rahmen eines normalen Färbeprozesses kaum nivellierbar sind.

Für die Gestaltung des Färbeprozesses lassen sich unter dem Aspekt des Strukturausgleiches folgende Aussagen treffen:

- Wechselwirkungsintensive Anthrachinonfarbstoffe markieren Strukturinhomogenitäten weniger als großvolumige Azofarbstoffe.

- Der Strukturausgleich verläuft um so vollständiger, je höher die Färbetemperatur ist und je länger sie wirken kann.

- PE-affine Hilfsmittel bzw. Kombinationen dieser mit farbstoffaffinen Produkten können den Ausgleich signifikant fördern, ohne allerdings „Wunder“ hervorzubringen.

Wie lassen sich diese Fakten im Rahmen der Theorie ordnen? Die färberischen Probleme kommen offenbar daher, daß beim Überschreiten von T_D örtlich verschiedene v_i in Bewegung kommen, d.h. es Zonen mit „amorphem Überschuß“ gibt. Da dieser Überschuß thermodynamisch instabil ist (siehe Abschnitt 2.3.2. und Bild 18 im Teil 2), wird er im Laufe des Färbeprozesses mehr oder weniger stark abgebaut: Der Platzwechsel der PE-Ketten verläuft so, daß in diesen Regionen die mittlere Strukturordnung anwächst. Nach genügend langer Zeit würde das Substrat färberisch immer einheitlicher reagieren. Da beim Platzwechsel von PE-Segmenten Mikrokavernen entstehen, nehmen die instabilsten Bereiche zuerst und bevorzugt Farbstoffmoleküle auf. In der Anfangsphase markiert der Farbstoff die vorhandenen Strukturinhomogenitäten deshalb besonders stark. Im Laufe der Zeit wird der anfangs zuviel aufgenommene Farbstoff allerdings wieder ausgeschieden und durch Migration umverteilt, weil die Strukturrelaxation „energetische Vorfahrt“ hat. Je höher die Färbetemperatur ist und je länger sie wirkt, um so schneller und vollständiger egalisieren die anfänglichen Farbtiefenunterschiede.

Wie können Färbereihilfsmittel hierzu helfende Beiträge leisten?

Am einfachsten überschaubar ist die Wirkung farbstoffaffiner Egalisierungsmittel. Sie retardieren (Abschnitt 4.3.3.) die Geschwindigkeit der Farbstoffsorption (vor allem in der Nähe von T_D) und tragen so zur Synchronisation von Strukturausgleich und Färbeprozess bei: Die anfangs übermäßig hohe, nur langfristig wieder egalisierbare Farbstoffaufnahme durch die Bereiche geringster Strukturordnung wird vermieden bzw. reduziert.

Etwas schwieriger ist die Funktion PE-affiner Carrier zu verstehen. Hier wird scheinbar zunächst das Gegenteil erreicht, denn die instabilsten Bereiche nehmen zuerst den Carrier auf, der das färberische Geschehen weiter intensiviert. Dadurch treten Strukturinhomogenitäten anfangs noch starker hervor, so daß sich die Carrierfärbung bei Kochtemperatur zur Vorprüfung auf materialbedingte Qualitätsrisiken eignet /74/. Beim Übergang in den HT-Bereich ändert sich die Situation grundlegend: In den Zonen, die am meisten Carrier enthalten, wächst die Färbegeschwindigkeit mit der Temperatur *langsamer* als in denen, die wenig Carrier aufgenommen haben (Bild 29 im Teil 4, Heft 4/80, S. 259). Außerdem vergrößert der Carrier generell den an der Strukturrelaxation teilnehmenden Betrag des potentiell vorhandenen v_i . Dadurch und durch seine Rolle als „färbekinetischer Regulator“ im HT-Bereich muß man den Carrier als wahrscheinlich wirksamstes Hilfsmittel bei der Anpassung von Färbeprozess und Strukturausgleich ansehen. Unter diesem Aspekt hätte man den größten Effekt dann zu erwarten, wenn man den Carrier zu Beginn des Aufheizens, den Farbstoff dagegen erst bei Färbetemperatur - also in einem schon fortgeschrittenen Stadium der Strukturrelaxation - zusetzen würde. In der Praxis geht man aber meist den umgekehrten Weg, startet mit Farbstoff und dosiert Carrier oberhalb 100 °C zu. Das kommt dem technologischen Ablauf moderner Färbereien mit zentralen Lösestationen entgegen, bei denen spätere Zusätze nur über Expansionsgefäße möglich sind. Dabei wird auch vermieden, daß vom Carrier mitgeführte Emulgatoren die Stabilität der Farbstoffsuspensionen beeinträchtigen und so den Färbelaufbau stören. Auch auf diese Weise kann der Carrier nachweislich zur Qualitätssicherung beitragen.

DTA 7475 (Schluß folgt)

EHRENTAFEL

In Würdigung guter Ergebnisse der kollektiven Arbeit, die zur Steigerung der Produktion und der Erfüllung der Planaufgaben führten und die Ausdruck beispielgebender gesellschaftlicher Akti-vität sind, verleiht das Präsidium der KDT die Silberne Ehrennadel der Kammer der Technik an

Dr. sc. oec. *Wolfgang Raderz*

Dipl.-Wirtsch. *Gerhard Reichel*

sowie die Bronzene Ehrennadel der Kammer der Technik an

Ing.-Ök. *Sigrid Grimm*

Ing. *Rudolf Grafe*

Dipl.-Wirtsch. *Horst Schulze*

Dipl.-Ök. *Friedrich Weigel*

In Anerkennung des vorbildlichen Einsatzes bei der Durchsetzung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts und bei der Entwicklung der sozialistischen Gemeinschaftsarbeit verleiht der Fachverband Textil-Bekleidung-Leder der KDT die Ehrenurkunde des Fachverbandes an

Hochschulingenieur *Karl-Ernst Kober*

Dipl.-Ök. *Hellmut Reich*

Dipl.-Wirtsch. *Eberhard Streblow*

Titel „Oberingenieur“ an Rudi Rosenkranz

Mit dem Titel „Oberingenieur“ wurde der Generaldirektor des *VEB Kombinat Textima*, Karl-Marx-Stadt, Genosse *Rudi Rosenkranz*, ausgezeichnet. Die Redaktion gratuliert Genossen *Rosenkranz* recht herzlich zu dieser hohen Auszeichnung und wünscht ihm weiterhin viel Erfolg in seiner Arbeit.