

# 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 (Schluß) aus Heft 3(1981) S. 180-189

### 5.3. Migration

Als Migration (lat.: Wanderung) bezeichnet man meist das Überwandern von Farbstoff aus einem vorgefärbten Substrat SP durch blinde Flotte auf ein Akzeptormaterial A. Das Akzeptormaterial ist oft artgleiches Weißmaterial, kann aber auch ein beliebiges anderes Substrat sein, vorausgesetzt, es besitzt Affinität zu dem im Spender enthaltenen Farbstoff. Migrationsversuche sind vielfältig variierbar und können sehr interessante Einblicke in das Diffusionsgeschehen innerhalb des PE vermitteln.

Um die Migrationsphänomene besser verstehen zu können, soll das innere Volumen  $v_i$  des Spenders als Zellenmodell dargestellt werden. Im Bild 37 sind drei charakteristische Zustände des Spenders symbolisiert, oben jeweils das Modell, darunter die zugehörigen Konzentrationsprofile. Man muß unterscheiden, ob die Farbstoffmoleküle in dem unter Migrationsbedingungen mobilen Volumen  $v_{i,a}$  enthalten oder im passiven Volumen  $v_{i,p}$  (gerasterte Zellen) eingefroren sind. Der Spender verhält sich bei der Migration so, als wären die in  $v_{i,p}$  eingeschlossenen Moleküle gar nicht vorhanden, d. h. diese bleiben praktisch ortsfest. Bringt man gefärbtes PE in ein blindes Bad bei  $T \geq T_D$ , dann lösen sich so lange Farbstoffmoleküle ab, bis sich in der Flotte die Gleichgewichtskonzentration  $c_L$ , aufgebaut hat. Die Anwesenheit von Akzeptormaterial verschärft die Situation, weil es der Flotte ständig einen großen Teil der am Spender austretenden Moleküle entzieht.

Das Ende der Migration ist erst dann erreicht, wenn ins  $v_i$  des Akzeptormaterials die gleiche Farbstoffkonzentration vorliegt, wie im  $v_{i,a}$  des Spenders. Dieser Vorgang erinnert etwa an den Niveaueausgleich bei kommunizierenden Röhren. Für die Farbstoffabwanderung aus dem Spender ist, nur  $v_{i,a}$  von Bedeutung, während auf seiten des Akzeptors auch ein Teil der ortsfesten Hohlräume des  $v_{i,p}$  mit Farbstoff aufgefüllt werden kann (siehe Abschnitt 2.1., Teil 2 Heft 12/78, S. 780).

Der Konzentrationsausgleich verläuft je nach Migrationsbedingungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und ist theoretisch erst nach unendlicher Migrationsdauer völlig abgeschlossen. Diesem Zeitverhalten entspricht die Hyperbelfunktion (6) in entsprechend modifizierter Form:

Bestimmt man  $c_{A(t)} = f(t)$ , dann erhält man analog der in diesem Beitrag abschließend beschriebenen Methodik Grenzwerte für  $c_{A(\infty)}$ , die aussagen, welche Menge Farbstoff das Akzeptormaterial dem Spender im Gleichgewicht entziehen kann. Nachfolgend soll ein Beispiel zeigen, wie sich die praktisch interessanten  $v_{i,a}/v_i$  als Relativwerte im speziellen Fall ermitteln lassen.

Als Spender wurde PE-S-t-Gestrick mit 4% C. I. Dispersorange 30 bei 130 °C innerhalb 120 min gefärbt. Nach Ablösung des oberflächlich haftenden Farbstoffes verblieben 14,5 mg/g C. I. Dispersorange 30, die gleich  $c_{SP(o)}$  gesetzt werden. Weiter ist anzunehmen, daß dieser Farbstoff innerhalb des bei 130 °C verfügbaren  $v_i$  annähernd gleichmäßig verteilt vorliegt. Da PE-S-t in der Regel nicht höher als 130 °C gefärbt wird, soll das  $v_{i(130)}$

als  $v_i$  gelten. Dann läßt sich aus Migrationsversuchen z. B. die Frage beantworten welche Anteile  $v_{i,a}/v_i$  zwischen 100 und 130 °C jeweils verfügbar sind.

Das Spendersubstrat wurde bei 100, 110, 120' und 130 °C mit artgleichem Weißmaterial A im Verhältnis  $m_A/m_{SP}$  1:1, 2:1, 4:1 und 8:1 migriert.

Daraus ließ sich berechnen, welcher Farbstoff-anteil aus dem Spender im Gleichgewicht extrahierbar ist. Die Ergebnisse der carrierfreien Migration sind für 110, 120 und 130 °C im Bild 38 dargestellt. Die Ordinate zeigt die Verteilungsbilanz des im Migrationssystem vorhandenen Farbstoffes:  $c_{A(\infty)} \cdot m_A$  ist der von A im Gleichgewicht übernommene  $c_L \cdot V_L$  der im Bad zurückbleibende Farbstoff. Beide Anteile entstammen der ursprünglich im Spender enthaltenen Menge  $c_{SP(o)} \cdot m_{SP}$ .

An der Abszisse ist das jeweilige Massenverhältnis zwischen Akzeptor- und Spendersubstrat  $m_A/m_{SP}$  aufgetragen.

Es ergeben sich fast ideale Hyperbeln, die dem Quotienten  $v_{i,a}/v_i$  als Asymptote zustreben. Bei diesem Grenzwert ist dem Spender der gesamte, im mobilen Volumen enthaltene Farbstoff entzogen worden, wie im Bild 37 rechts schematisch dargestellt. Die Funktionsgleichung der Migrationshyperbeln lautet:

$$\frac{c_{A(\infty)} \cdot m_A + c_L \cdot V_L}{c_{SP(o)} \cdot m_{SP}} = \frac{v_{i,a}}{v_i} \cdot \frac{m_A}{K \cdot m_{SP} + m_A} \quad (118)$$

$c_{A(\infty)}$  im Gleichgewicht von A aufgenommenen Farbstoff

$m_A$  Masse des eingesetzten Akzeptormaterials

$c_L$  Gleichgewichtskonzentration der Migrationsflotte

$V_L$  Flottenvolumen

$c_{SP(o)}$  Anfangskonzentration des Farbstoffes im Spender

$m_{SP}$  Masse des eingesetzten Spendersubstrates

$K$  Konstante (die bei artgleichen A und SP angibt, bei welchem Verhältnis  $m_A/m_{SP}$  im färberisch beteiligten  $v_i$  von A die gleiche Farbstoffkonzentration vorliegt, wie im  $v_{i,a}$  des Spenders)

Für jedes Verhältnis  $m_A/m_{SP}$  müssen  $c_{A(\infty)}$  und  $c_L$  bestimmt werden.

Daraus berechnet man die Verteilungsbilanz des Farbstoffes im Migrationsgleichgewicht (linke Seite der Gleichung (118)).

$v_{i,a}/v_i$  und  $K$  ergeben sich aus Anstieg bzw. Ordinaten Schnittpunkt der durch Kehrwertbildung linearisierten Gleichung (118). Der Aufwand erscheint auf den ersten Blick recht hoch, wird aber für Grundlagenuntersuchungen durch die vermittelten Erkenntnisse aufgewogen.

Aus den mitberechneten Zeitkonstanten  $k$  läßt sich ableiten, daß die Migrationskinetik von der Geschwindigkeit der Farbstoffabwanderung aus dem Spendersubstrat beherrscht wird. Dazu ein Beispiel. Bei 110 °C wurden für die Migration bei  $m_A/m_{SP} = 1$  die in Tafel 9 zusammengefaßten Werte erhalten: In Abwesenheit von Carrier verhalten sich die Geschwindigkeiten der drei Teilschritte in Tafel 9 wie 1:20:3.

Gegenüber der Farbstoffdesorption besteht bei den beiden Folgeprozessen noch reichlich Spielraum. Deshalb äußert sich der Carrierzusatz nur in der spürbaren Beschleunigung des langsamsten Schrittes, während die anderen scheinbar unbeeinflusst bleiben.

Tafel 9.

	ohne Carrier k in min	2% Carrier k in min	E-HTN
Farbstoffabwanderung vom Spender	91,0		43,6
Aufbau der stationären Badkonzentration $c_L$	4,8		5,0
Farbstoffsorption am Akzeptor	30,0		28,9

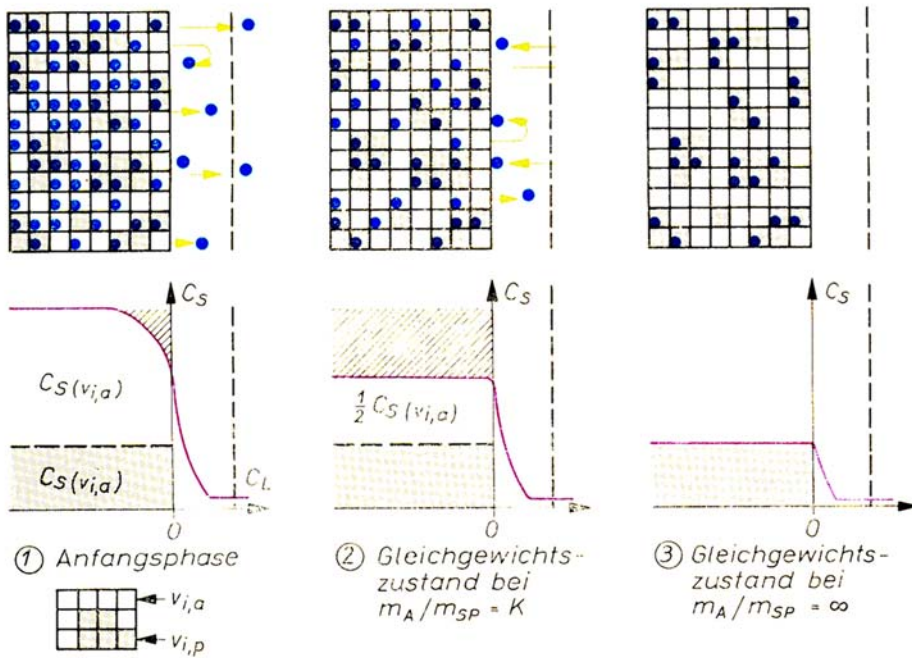


Bild 39 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ermittelten  $v_{i,a}/v_i$ . Die rechte Gerade gibt Auskunft, wie sich  $v_{i,a}$  in Abwesenheit von Carrier mit der Temperatur ändert. Sie mündet dicht unterhalb 100 °C auf der Abszisse. Das ist die Diffusionsgrenztemperatur  $T_D$ , unterhalb deren das mobile Volumen  $v_{i,a}$  erstarbt. Das Zellenmodell würde hier eine geschlossene Rasterfläche bilden. Der Geradenanstieg charakterisiert, in welchem Maße  $v_{i,p}$  mit wachsender Temperatur „eingeschmolzen“ wird und sich in  $v_{i,a}$  umwandelt. Bei 110 °C liegt etwa die im Bild 37 symbolisierte Verteilung zwischen aktiven und passiven Zellen vor.

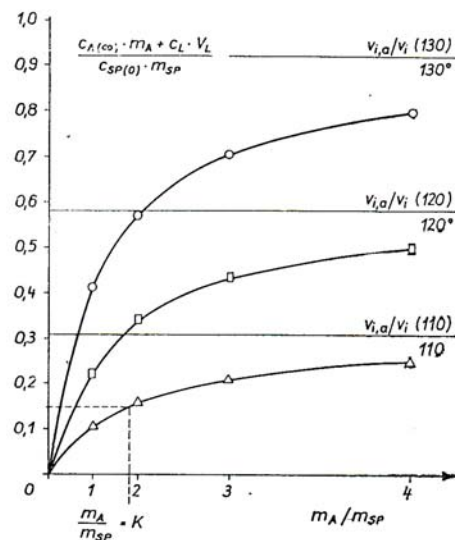
Die linke Gerade dokumentiert die kettensolvatisierende Wirkung des Carriers.  $v_i$  friert nun erst unterhalb 80 °C ein. Dieser Effekt geht auf Kosten der Solvatationswärme, die bei Vereinigung von Carriermolekülen mit den aromatischen Kernen der amorphen PE-Ketten entsteht. Der so erreichte Abbau der „Schmelzwärme“ des  $v_i$  spiegelt sich auch im flacheren Geradenanstieg wider: Die beiden Geraden nähern sich mit steigender Temperatur und stoßen etwas oberhalb 130°C schließlich aufeinander. Die registrierte Carrierwirkung tritt um so stärker zurück, je höher die Migrationstemperatur liegt.

Bild 39 kann als Zustandsdiagramm des (relativen)  $v_i$  aufgefasst werden, aus dem man jeweils das Verhältnis zwischen ortsfesten (= „toten“) und „lebendigen“ Mikrokavernen ablesen kann. Quantitativ ist es zwar nur für den angegebenen Spezialfall gültig, kann aber sicher in gewissen Grenzen qualitativ verallgemeinert werden. So lässt sich daraus vorhersagen, daß eine bei 130 °C erzeugte Färbung nur bei Temperaturen um 130 °C reaktiv total zerstörbar ist.

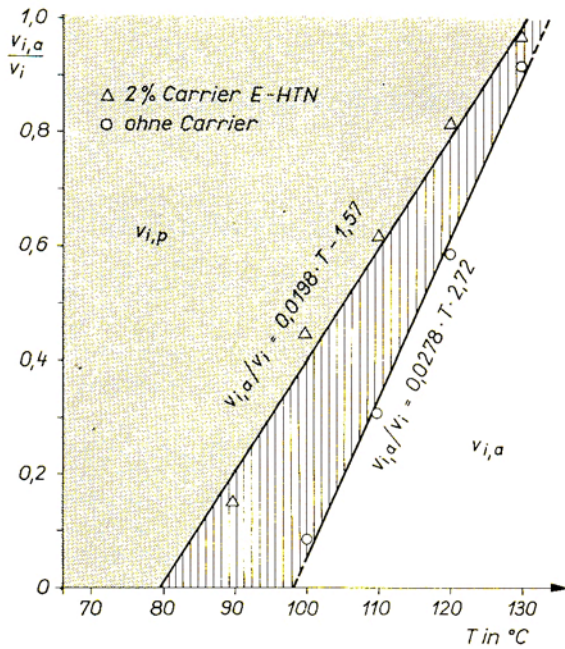
Da das Reduktionsmittel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  infolge fehlender Affinität, nicht am PE adsorbiert wird und deshalb auch nicht in die Polymerphase eindringen kann, sind nur die abwanderungsfähigen, im mobilen Volumen  $v_{i,a}$  enthaltenen Farbstoffmoleküle reduzierbar. Azofarbstoffe werden beim Übergang in die Reduktionsflotte irreversibel in farblose bzw. farbschwache Aminderivate zerlegt, Anthrachinone erfahren - in Analogie zu anthrachinoiden Küpenfarbstoffen - eine Umwandlung zum wasserlöslichen Enolat („Leukoküpenform“), das ebenfalls keine Affinität zum PE besitzt. Das reduktive Abziehen von PE-Färbungen entspricht deshalb dem Wesen nach einer Migration mit „unendlich großen Mengen Akzeptorsubstrat“ (d.h.  $m_A/m_{SP} \rightarrow \infty$ ).

Das nachfolgende Experiment soll diese Zusammenhänge noch etwas vertiefen.

PE-S-t wurde einmal 120 min bei 110 °C, zum anderen 120 min bei 130 °C mit jeweils 2% C. I. Dispersgelb 23 und 2% C. I. Dispersblau 73 gefärbt. Nach Extraktion des oberflächlich haftenden Fachstoffes verblieben im ersten Fall 5,67 mg/g C. I. Dispersblau 73 und 10,24 mg/g C. L Dispersgelb 23, im zweiten 5,95 mg/g Blau und 10,51 mg/g Gelb. Die erzielten Farbstoffsorptionen waren also nahezu gleich. Nach dem jeweils am Färbeprozess teilnehmenden  $v_i$  mußten signifikante Unterschiede im Migrations- bzw. Reduktionsverhalten beider Färbungen zu erwarten sein. Die Färbungen wurden bei 110 und 130 °C im Flottenverhältnis 1:40 mit 2,5 g/l Na-Dithionit und 1 g/l NaOH reduziert. Außerdem wurde untersucht, ob ein farbstoffaffines, mizellbildendes Hilfsmittel (Wofaprint NW) hierbei Effekte liefert. Je Einzelversuch werden vier identische Linitest-Becher angesetzt und die Reduktion nach jeweils 20, 40, 80 und 160 min unterbrochen.



38 Migrationshyperbeln



39 Temperaturabhängigkeit des  $v_{i,a}/v_i$

Nach Bestimmung des im PE-Substrat noch vorhandenen Farbstoffgehaltes konnte der Zerstörungsgrad  $Z_t$

$$Z_t = 1 - \frac{c_{SP(t)}}{c_{SP(o)}} \quad (119)$$

$c_{SP(t)}$  Farbstoffgehalt nach Reduktionszeit  $t$

$c_{SP(o)}$  Farbstoffgehalt vor der reduktiven Behandlung

als Zielgröße ermittelt werden. Ganz analog der in diesem Beitrag abschließend beschriebenen Methodik zur Berechnung von  $t_{S(\infty)}$  und  $k$  wurden aus den vier Reduktionszeiten entsprechende  $Z_{(\infty)}$  - bzw.  $k$ -Werte berechnet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tafel 10 zusammengestellt. Um ein anschaulicheres Maß für die Reduktionsgeschwindigkeit zu bekommen, wurde außerdem noch die Zeit  $t_{0,3}$  berechnet, nach der 30% von  $c_{SP(o)}$  zerstört sind. Man erhält diese Zeit nach der Formel

$$t = \frac{k}{Z_{\infty}/Z_t - 1} \quad (120)$$

Außerdem sind bei zwei 110 °C-Reduktionen äquivalente Reduktionszeiten  $t_{äq(R)}$  angegeben. Diese ergeben sich analog Gleichung (112) für den Fall, daß der Mizellbildner  $Z_{\infty}$  und  $k$  vergrößert.

Aus Tafel 10 lassen sich recht interessante Informationen entnehmen.

Tafel 10. Ergebnisse der reduktiven Aufhellung bei 110 und 130 °C in Abhängigkeit der Färbetemperatur

	110 °C-Reduktion					130 °C-Reduktion			
	T	HM	$Z_{\infty}$	$k$ in min	$t_{0,3}$	$t_{äq(R)}$	$Z_{\infty}$	$k$ in min	$t_{0,3}$
C. I.	-	-	0,65	22,1	18,9	-	1,01	2,2	0,9
	-	+	0,73	28,1	19,5	25,5	1,01	1,8	0,8
Dispersgelb 23	+	-	0,61	31,4	30,3	-	1,00	2,7	1,2
	+	+	0,71	30,0	21,8	-	1,00	1,9	0,8
C.I.	-	-	0,50	18,0	26,5	-	1,00	5,4	2,3
	-	+	0,61	27,7	26,5	26,4	1,01	4,9	2,1
Dispersblau 73	+	-	0,41	27,9	75,4	-	1,00	10,8	4,6
	+	+	0,41	25,9	74,0	-	1,02	9,7	4,2

T: Färbetemperatur  
 - 110 °C-Färbung  
 + 130 °C-Färbung  
 HM: Hilfsmittel  
 - kein HM-Zusatz  
 + 1 g/l Wofaprint NW

Zunächst die 110 °C-Reduktionen:

- Der Azofarbstoff wird generell im höheren Grade zerstört, wie der Anthrachinonfarbstoff.
- Die bei 110 °C erzeugten Färbungen sind stärker reduzierbar als die bei 130 °C hergestellten. Dieser Effekt ist beim C. 1. Dispersblau 73 ausgeprägter als beim Azofarbstoff.
- Das solubilisierende Hilfsmittel steigert bei den 110 °C-Färbungen  $Z_{\infty}$  signifikant, bei gleichzeitiger Erhöhung der Zeitkonstanten  $k$ . Die  $t_{0,3}$ -Werte unterscheiden sich wenig, d. h. die Reduktionsgeschwindigkeit wird nur wenig beeinflusst. Das bezeugen auch die  $t_{äq}$ : Der Hilfsmittelzusatz wirkt sich erst nach etwa 30 min in höheren Zerstörungsgraden aus. Was erkennt man bei der 130 °C-Reduktion?
- Im Rahmen der experimentellen Präzision ergibt sich ein schöner und klarer Beweis für die Gültigkeit der benutzten Hyperbelfunktion: Die  $Z_{\infty}$  sind berechnete Grenzwerte, auf die die aus vier experimentellen  $Z_t$  bestehende Reihe konvergiert. Im vorliegenden Fall kann  $Z_{\infty}$  maximal 1 betragen, wenn nämlich der gesamte im Spender enthaltene Farbstoff zerstört ist. Die berechneten  $Z_{\infty}$  stimmen in der Regel bis auf die 2. Dezimale nach dem Komma mit der Theorie überein! Das ist ein unbestechliches Kriterium für den Anpassungsgrad des Modelles an die Praxis.

- Beide Färbungen sind bei 130 °C total reduzierbar.
- Bei den 110 °C-Färbungen wird der Azofarbstoff etwa doppelt, bei den 130 °C-Färbungen sogar viermal so schnell zerstört, wie das anthrachinoide Blau.
- Das mizellbildende Hilfsmittel hat in beiden Fällen keine feststellbare Wirkung.

Damit entsteht in groben Konturen folgendes Bild: Das bei 110 °C am Färbeprozess teilnehmende  $v_i$  ist wesentlich dichter mit Farbstoffmolekülen belegt, als das bei 130 °C  $c_{S(ads)}$  fällt, da die Adsorption exotherm ist, mit steigender Temperatur ständig ab. Das dazu gegensinnig wachsende  $v_{i,a}$  ermöglicht die Einlagerung von Farbstoff in immer größeren Volumenanteilen der PE-Phase und kompensiert so die rückläufige Oberflächenadsorption (wie die nahezu identischen  $c_{SP(o)}$  beider Färbungen zeigen). Bei der Migration bzw. reduktiven Aufhellung werden aber die verborgenen Unterschiede in den größeren  $Z_{\infty}$  der 110-Grad-Färbungen bei 110 °C sichtbar. Ebenso auffällig sind die höheren  $k$ -Werte bei den 130 °C-Färbungen.

Noch ein weiteres wichtiges „Mosaik“ läßt sich zusammensetzen:

Aus Versuchen mit Folienwickeln erhält man für C. I. Dispersgelb 23 bei 110 °C und auch bei 130 °C stets wesentlich größere Diffusionskoeffizienten, als für C. I. Dispersblau 73. Die  $k$ -Werte der reduktiven Zerstörung beider Farbstoffe bei 110 °C zeigen keinen vergleichbar großen Unterschied. Auch hat hier das solubilisierende Hilfsmittel einen deutlichen Effekt. Farbstoffaffine Hilfsmittel vergrößern den „Sog“ auf die Oberfläche des Spendersubstrates. Dieser kann aber nur dann registriert werden, wenn die Desorption den geschwindigkeits- und gleichgewichtsbestimmenden Prozeß darstellt, nicht aber die Diffusion des Farbstoffes in der PE-Phase.<sup>19)</sup> Bei der 130 °C-Reduktion liegen die Verhältnisse anders: Die  $k$ -Werte für die Zerstörung der Blaukomponente sind zwei- bis viermal größer, als die von C. I. Dispersgelb 23. Das mizellbildende Hilfsmittel zeigt keinen nachweisbaren Effekt mehr. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß die reduktive Zerstörung von PE-Färbungen erst nahe 130 °C diffusionskontrolliert abzulaufen beginnt. Erst hier hat die Diffusion offenbar die Bedeutung, die ihr von der z. Z. anerkannten Färbetheorie generell zugeordnet wird.

<sup>19)</sup> Eine intakte Assoziathülle wird wahrscheinlich nicht direkt von der Reduktionsflotte angegriffen, sondern nur über die sich ablösenden Einzelmoleküle abgebaut. Oberflächenassoziate sind Gleichgewichtsstufen, die sich auch auf dem Rückweg des Farbstoffes aus dem Substratinneren regenerieren. Ein aus dem Inneren an die PE-Oberfläche gebrachtes Farbstoffmolekül „durchlebt“ offenbar erst eine bestimmte Zeit in diesem Zustand. Mit Annäherung an den diffusionskontrollierten Bereich wird diese Zeitdauer immer kürzer.

Migrationsversuche bei 130 °C scheinen besonders geeignet, Erkenntnisse über die tatsächliche Diffusion des Farbstoffes im PE zu gewinnen. Im diffusionskontrollierten Bereich ist der Farbstoff gewissermaßen Indikator für den Bewegungszustand der amorphen PE-Kettensegmente. Anders gesagt: Die Kinetik der Migration (bzw. reduktiven Aufhellung) spiegelt hier die Platzwechselfeldynamik der durch Farbstoffmoleküle „markierten“ Mikrokavernen wider. Das Akzeptorsubstrat (oder die reduzierende Flotte) erzeugt einen gerichteten Abfluß von Farbstoffmolekülen, weil dadurch ständig ein bestimmter Teil der Moleküle „abgesaugt“ wird, den die chaotisch fluktuierenden Mikrokavernen aus dem Inneren der PE-Phase an die Oberfläche fördern. Man kann also die mittlere Richtungsgeschwindigkeit der Mikrokavernen entlang dem bestehenden Konzentrationsgradienten bzw. -gefälle bewerten, das durch reduzierende Flotte oder Akzeptor provoziert wird. Konzentrationsgradienten sind aus dieser Sicht nicht irgendwelche „Triebkräfte“, die von sich aus etwas bewegen können, sondern lokale Abweichungen von der statistischen Gleichverteilung der Moleküle innerhalb einer energetisch homogenen Phase, durch die man in konventionellen Experimenten (also ohne z. B. radioaktiv markierte Farbstoffe) überhaupt nur beobachten kann, wie schnell die in ständiger, regelloser „Rundum“-Bewegung zirkulierenden Mikrokavernen den Ausgleich der Störung voranbringen.

Die Konzentration  $c_{SP(o)}$  bietet ein relatives Maß für die Beladungsdichte des  $v_i$  mit Farbstoffmolekülen. Wäre der Farbstoff tatsächlich nur ein völlig passiver Indikator, müßte die Zeitkonstante  $k$  der Migration im diffusionskontrollierten Gebiet konzentrationsunabhängig sein: Bei gegebener Platzwechselfeldynamik kämen einmal mehr, einmal weniger „farbstoffgefüllte“ Mikrokavernen an die PE-Oberfläche, um dort z. T. entleert zu werden. Nun gibt es keine wechselwirkungsfreien Farbstoffe, die bei einem normalen Färbeprozess in das PE-Substrat hineingelangen können. Deshalb ist stets zu beobachten, daß die Farbstoffabwanderung aus dem Spender um so schneller wird, je höher  $c_{SP(o)}$  ist. Durch die energetische Wechselwirkung Farbstoff / PE verringert sich die von der thermischen Energie zu leistende Arbeit für die Trennung des im  $v_i$  vorhandenen Haftpunktsystems. Dieser Zusammenhang läßt sich in erster Näherung durch die lineare Beziehung (121) ausdrücken.

$$k = k_o - a \cdot c_{SP(o)} \quad (121)$$

- $k$  Zeitkonstante der Farbstoffabwanderung aus SP  
 $k_o$  für  $c_{SP(o)} = 0$  extrapolierte absolute Zeitkonstante  
 $a$  Maß für die energetische Wechselwirkung Farbstoff / PE

$k_o$  charakterisiert im diffusionskontrollierten Gebiet die tatsächliche, durch energetische Effekte unbeeinflusste mittlere Driftgeschwindigkeit der Mikrokavernen vom Kern der PE-Phase zur Oberfläche, die der Farbstoff großemäßig für seinen Transport benötigt. Damit sollte man aus  $k_o$ -Werten über die *Einsteinsche* Gleichung auch realistische Diffusionskoeffizienten berechnen können:

$$D = \frac{r^2}{2k_o} \quad (122)$$

$r$  Faserradius

Nachfolgend dazu einige Beispiele. Es sind Resultate von Migrationsversuchen mit PE-S-t bei 130°C. Die durch die Gleichung (122) enthaltenen Größen wurden aus vier verschiedenen  $c_{SP(o)}$  über Ausgleichsrechnung erhalten.

C.I. Dispersgelb 23:

$$k = 11,2 - 0,22 \cdot c_{SP(o)}; D_{130} = 7,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

C.I. Dispersrot 72:

$$k = 13,3 - 0,40 \cdot c_{SP(o)}; D_{130} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

C.I. Dispersrot 73:

$$k = 10,4 - 0,092 \cdot c_{SP(o)}; D_{130} = 8,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Dazu muß allerdings einschränkend bemerkt werden, daß sich aus diesen Diffusionskoeffizienten kaum Vorhersagen auf das Verhalten der Farbstoffe bei niedrigeren Temperaturen ableiten

lassen. Aus sehr verschieden angelegten Experimenten kommt man zwangsläufig zum Schluß, daß Färb- bzw. Migrationsprozesse nur im Ausnahmefall wirklich von der Farbstoffdiffusion im Substrat beherrscht werden. So läßt sich beim Färben fast immer ein Anstieg der  $k$ -Werte mit dem Farbstoffangebot feststellen. Migrationsversuche im diffusionskontrollierten Bereich zeigen die gegenläufige Tendenz. Es ist daher in hohem Maße unwahrscheinlich, daß der Diffusionsschritt in der Polymerphase (von Grenzsituationen abgesehen) für das Färbgeschehen so relevant ist, wie man bis heute annimmt. Die noch im Teil 3 im Heft 6/1979 auf Seite 379 gemachte Aussage: „In der Regel prägt der abschließende Diffusionsschritt seine Zeitfunktion dem gesamten Färbeprozess auf.“ ist nach neueren Erkenntnissen nicht mehr haltbar. Das ist wahrscheinlich überhaupt eine Prämisse, die zu der international feststellbaren Fehlentwicklung der Färbetheorie entscheidend beigetragen hat. Es erscheint deshalb dringend erforderlich, das derzeitige theoretische Konzept der Färbereiwissenschaft neu zu durchdenken und die Befangenheit in überholten Grundpositionen der fünfziger Jahre abzulegen.

#### 5.4. Bedeutung des $v_i$ für die thermodynamische Charakterisierung des Färbeprozesses

Im Abschnitt 1.3.3. (Teil 1 Heft 6/78, S. 371) wurde eine Isothermengleichung abgeleitet, die den Einfluß der Sekundäradsorption (Oberflächenassoziation) auf das Färbgleichgewicht berücksichtigt. Um damit experimentell arbeiten zu können, werden statt der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_L$  (in mg/l oder mol/l) die Farbstoffangebote  $c_L'$  (in mg/gPE) verwendet:

$$c_{S(\infty)} = \frac{2v_i}{r} \left( \frac{K'_{ads} \cdot c_L'}{1 + K_{ass} \cdot c_L'} \right) \quad (123)$$

Diese Modifizierung erleichtert den Umgang mit der Isothermengleichung im Hinblick auf die theoretisch wichtigen Fragestellungen: Ob und in welchem Maße spielen Vorgänge der Sekundäradsorption unter den gegebenen Färbbedingungen eine Rolle? Wie ist etwa die Relation von Adsorptionenthalpie  $H_{ads}$  zu Assoziationsenthalpie  $\Delta H_{ass}$ ?

Die erste Frage läßt sich beantworten, wenn man weiß, wie  $c_{S(\infty)}$  dem Farbstoffangebot  $c_L'$  (das praktisch der „Theoriewert“ von  $c_{S(\infty)}$ ) über einen größeren Bereich folgt. Die Enthalpien lassen sich abschätzen, wenn bekannt ist, wie die „Hilfskonstanten“  $K'_{ads}$  und  $K_{ass}$  mit der Temperatur verändert werden. Mit anderen Worten: Für die thermodynamische Charakterisierung des Färbgleichgewichtes ist die Temperaturabhängigkeit dieser Größen wichtiger, als deren exakte Absolutwerte.

Durch Reziprokdarstellung verwandeln sich Gleichung (123) in eine Geradengleichung:

$$\frac{1}{c_{S(\infty)}} = \frac{r}{2v_i \cdot K'_{ads}} \cdot \frac{1}{c_L'} + \frac{r}{2v_i} \cdot \frac{K'_{ass}}{K'_{ads}} \quad (124)$$

Die Geradenparameter sind:

$$\text{Anstieg } m = \frac{r}{2v_i \cdot K'_{ads}} \quad (125a)$$

und

$$\text{Ordinatenschnittpunkt } b = \frac{r}{2v_i} \cdot \frac{K'_{ass}}{K'_{ads}} \quad (125b)$$

$K'_{ass}$  als Maß für die Abweichung der Isotherme (123) von der linearen Form erhält man als Quotient

$$K'_{ass} = \frac{b}{m} \quad (125c)$$

Zur Bestimmung von  $K'_{ads}$  ist dagegen die Kenntnis von  $v_i$  erforderlich

$$K'_{ads} = \frac{r}{2v_i \cdot m} \quad (125d)$$

Um zu den  $\Delta H_{ads}$  bzw.  $\Delta H_{ass}$  zu kommen, müssen die genannten Konstanten für mehrere Temperaturen bestimmt

Tafel 11. Bestimmung der Adsorptions- und Assoziationsenthalpien für C. I. Dispersblau 73 auf PE-S-t

T in °C	100	110	120	
$K'_{ads}$	735,0	163,2	111,7	$\Delta H_{ads} = -115,6 \text{ kJ/mol}$
$K'_{ass}$	2,32	0,25	0,02	$\Delta H_{ass} = -286,9 \text{ kJ/mol}$

werden. Die Enthalpien erhält man dann als Geradenanstiege der Gleichung

$$-R \ln K' = \Delta H \cdot \frac{1}{T} + \Delta S' \quad (126)$$

Entscheidend dafür ist, daß die  $K'$ -Werte den tatsächlichen Temperaturgang widerspiegeln und nicht durch andere Einflüsse (vor allem die gegenläufige Temperaturabhängigkeit des  $v_i$ ) verfälscht werden. Die Unterschiede in der absoluten Größe zwischen  $K$  und  $K'$  sind weniger wesentlich, denn sie bewirken in erster Linie eine Parallelverschiebung der Geraden. Diese (unbekannte) Parallelverschiebung hat zur Folge, daß kaum interpretationsfähige Prozeßentropien  $\Delta S'$  erhältlich sind.

Ein Beispiel soll zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge beitragen. C. I. Dispersblau 73 wurde in Angeboten von 1,5; 3; 4,5 und 6% bei 100, 110 und 120 °C auf PE-S-t gefärbt. Je Färbung wurden  $c_{S(\infty)}$  und  $k$  aus vier Versuchspunkten (15, 30, 60 und 120 min) nach der in diesem Beitrag abschließend beschriebenen Methodik bestimmt. Nach dem Gaußschen Verfahren erfolgte entsprechend Gleichung (124) die Berechnung der Isothermenparameter, die unmittelbar die  $K'_{ass}$  lieferten. Tafel 11 zeigt die zusammengefaßten Werte.

Zur näherungsweisen Bestimmung der am Färbeprozess jeweils beteiligten  $v_i$  wurden die 1,5%igen Färbungen reduziert. Je 1g der bei den drei Färbetemperaturen erhaltenen Färbungen wurden gemeinsam bei 100, 110 und 120 °C in einem Linitest-Becher behandelt. Je Reduktionstemperatur wurden vier Becher angesetzt und nach 1, 3, 30, 60 und 120 min effektiver Behandlungszeit  $c_{SP(t)}$  bestimmt. Daraus wurden ganz analog der vorherbeschriebenen Weise  $Z_t$  und  $Z_\infty$  berechnet. Bild 40 illustriert die erhaltenen Resultate. Die Geraden zeigen, wie der vom PE aufgenommene Farbstoff im inneren Volumen  $v_i$  verteilt ist. So können bei der 100°C-Reduktion 74% des Farbstoffes der 100 °C-Färbung, 34% der 110 °C- und gar nur 17% der 120 °C-Färbung im Gleichgewicht (also nach unendlicher Reduktionszeit) zerstört werden. Der restliche Farbstoff ist im passiven Volumen  $v_{i,p}$  eingeschlossen:

$$v_{i,p} = 1 - Z_\infty \quad (127)$$

Es wurde nun in erster Näherung angenommen, (daß das gesuchte  $v_i$  dem Geradenanstieg proportional ist, der bei 100 °C 0,01, bei 110 °C 0,024 und 120 °C 0,028 beträgt. Daraus ergeben sich die in Tafel 11 dargestellten Werte für  $K'_{ads}$ . Welche Schlußfolgerungen lassen sich aus diesem Experiment ziehen?

1. Die  $K'_{ass}$  ändern sich mit steigender Temperatur gravierend. Sie fallen um das etwa Zehnfache bei 10 K Temperatursteigerung.
2. Die  $K'_{ads}$  verringern sich ebenfalls, aber keineswegs derart stark, wie die  $K'_{ass}$ . Trotz erheblicher Unsicherheiten bei der exakten Festlegung der  $v_i$  ist eine Abnahme auf etwa ein Viertel/ 10 K Temperatursteigerung als maximale Änderung wahrscheinlich.

Formal erhält man für dieses Beispiel  $\Delta H_{ads} = -116 \text{ kJ/mol}$  und

$\Delta H_{ass} = -280 \text{ kJ/mol}$ . Wenn es auch wenig ergiebig ist, über die absolute Größe der Enthalpien zu diskutieren, scheint so viel sicher zu sein, daß die Assoziationsenthalpien wesentlich größer sind, als die primären Adsorptionsenthalpien. Anders gesagt: Bei der Vereinigung von Farbstoffmolekülen mit der PE-Oberfläche wird weniger Wechselwirkungsenergie freigesetzt, als wenn aktive Einzelmoleküle auf bereits am Substrat haftende Farbstoffmoleküle treffen und kristallähnlich organisierte Assoziate bilden können. Die frei werdende Wechselwirkungsenergie muß, da sie sonst zur Zerstörung der Assoziate führen würde, an eine Makrophase übertragbar sein. Deshalb vereinigen sich auch kaum Einzelmoleküle in der hochverdünnten Lösung, sondern wachsen

vorzugsweise an bereits adsorbierte (also um den Betrag der jeweiligen freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}$  „abgekühlte“) Moleküle an. Man kann sich das mit einer Analogie aus der

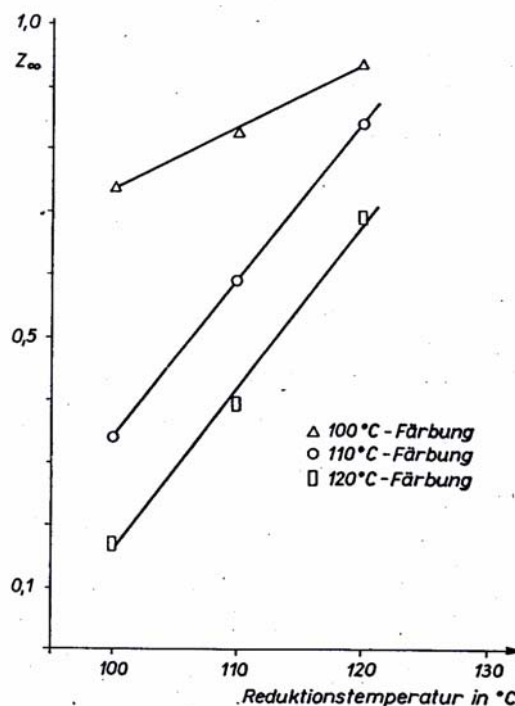
Mechanik verständlich machen: Die „heißen“ Moleküle in der Flotte treffen etwa wie harte Kugeln mit elastischen Stößen zusammen, während das Auftreffen auf das Substrat bzw. auf primär adsorbierte Moleküle mit dem unelastischen Stoß von Billardkugeln z. B. auf ein Polsterkissen vergleichbar ist. Die Energie des Aufpralles wird hier durch Lageänderungen der Federn bzw. Fasern des Polsters (= Segmentplatzwechsel in den amorphen Bereichen des PE-Substrates) verbraucht und die Kugeln kommen zur Ruhe.

## 6. Zusammenfassung

Bild 41 faßt abschließend die wichtigsten Erkenntnisse zum Ablauf des PE-Färbeprozesses zusammen. Nach dem jeweils dominierenden Geschehen lassen sich drei Bereiche unterscheiden, die in Richtung steigender Temperaturen mit A, B und C bezeichnet werden.

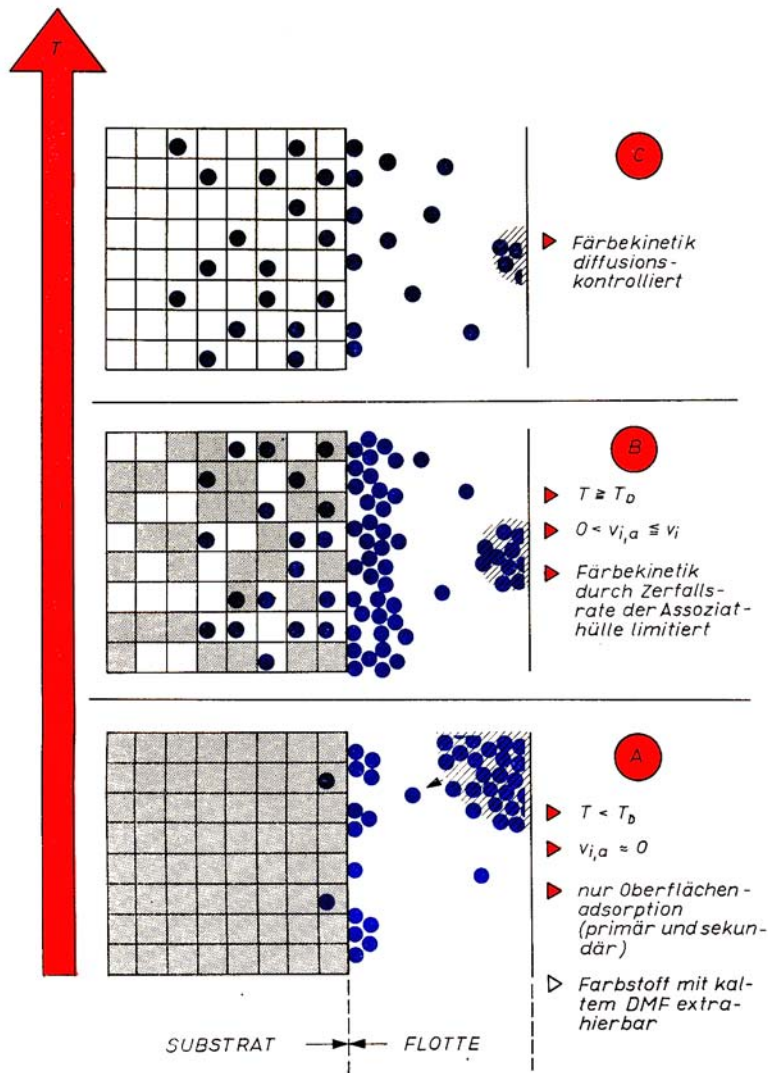
Bereich A wird durch die Auflösungsgeschwindigkeit der Farbstoffpartikel nach unten und durch die Diffusionsgrenztemperatur  $T_D$  nach oben begrenzt. Das Substrat ist „kältestarr“, d. h.  $v_{i,a}$  praktisch Null. Von den in Lösung geltenden Einzelmolekülen, die nur eine sehr kurze Lebensdauer in der Flotte haben, kristallisiert ein Teil an energetisch begünstigten Stellen der Farbstoffpartikel wieder an (Umlösung, letzte Etappe der Ostwald-Reifung), ein Teil wird von der PE-Oberfläche eingefangen (Primäradsorption). Mit dem Fortschreiten der monomolekularen Bedeckung der Substratoberfläche setzt immer stärker die energetisch günstigere Sekundäradsorption ein, die zur Formierung einer multimolekularen Assoziathülle führt. Im Bereich A entstehen nur Oberflächenfärbungen, die sich mit kaltem DMF nahezu vollständig abziehen lassen. Die Kinetik der Sekundäradsorption (Oberflächenassoziation) lässt sich bequem durch Bestimmung von  $c_{S(ob)} = f(t)$  verfolgen.

- Bereich B: Bei  $T = T_D$  erwacht die Mikroavernenproduktion massiv, das  $v_i$  taut zunehmend auf und beginnt Farbstoffmoleküle aus der Assoziathülle ins Innere der Polymerphase zu transportieren. Kennzeichnend für den Bereich B ist, daß die Sorptionskinetik durch die Zerfallsrate der Oberflächenassoziate



40 Gleichgewichtsreduktionen von C. I. Dispersblau 73. Färbungen in Abhängigkeit von der Färb- und Reduktionstemperatur

41 Schema der drei charakteristischen Temperaturbereiche des PE-Färbeprozesses



limitiert wird. Hier wirken z. B. farbstoffaffine Hilfsmittel in geringen Konzentrationen und Kombinationsfarbstoffe beschleunigen bzw. erzeugen auch Extremwerte bei der Gleichgewichtssorption. Wie breit der Bereich B ist, hängt u. a. von der Neigung des Farbstoffes zur Bildung stabiler Oberflächenassoziate, vom Farbstoffangebot, dem Flottenverhältnis und den im Färbesystem enthaltenen Hilfsmitteln ab. Typisch sind die durch die Assoziathülle hervorgerufenen Phänomene, die aus der Sicht der bisherigen Färbetheorie schwer plausible Anomalien darstellen. Hierher gehören z. B. Fixierprozesse bei extrem geringen Flottenverhältnissen (kontinuierliches Färben von PE-Kabeln, HT-Dampffixierung).

- Bereich C ist dann erreicht, wenn der Sorptionsprozess diffusionskontrolliert abläuft und die Platzwechseldynamik der Mikrokavernen die Zeitfunktion des Färbeprozesses bestimmt. Charakteristisch für Bereich C ist, daß farbstoffaffine Hilfsmittel und PE-affine Komponenten ohne Carriereffekt keine sorptionsbeschleunigende Wirkung zeigen. Farbstoffe werden etwa mit Geschwindigkeiten vom PE aufgenommen oder desorbiert, die in Relation zu den sogenannten „Diffusionskennzahlen“ stehen. Diese Kennzahlen lassen sich aus Versuchen mit PE-Foliewickeln bestimmen, eine der wahrscheinlich besten Methoden zur Charakterisierung des tatsächlichen Diffusionsverhaltens von Farbstoffen. Bei welcher Temperatur der Übergang in den Bereich C erfolgt, ist von den Färbbedingungen und den verwendeten Farbstoffen abhängig. Der diffusionskontrollierte Bereich wird um so früher erreicht,

- je geringer die Tendenz zur Bildung stabiler Oberflächenassoziate ist

- je geringer das Farbstoffangebot und je größer das Flotten-

verhältnis bei gegebenem Farbstoffangebot sind. Bereich B läßt sich weitgehend unterdrücken durch:

- Einsatz von Farbstoffkombinationen anstelle von Typfärbungen
- Einsatz von Carrier bei Typ- bzw. auch bei Kombinationsfärbungen, in denen ein Farbstoff mit ausgeprägter Neigung zur Sekundäradsorption rezepturmäßig dominiert, oder im Falle sehr hoher Farbstoffangebote

- Einsatz farbstoffaffiner Fixierbeschleuniger bei Prozessen, die sonst kaum den Bereich C erreichen (Heißdampffixierung von PE-Drucken, kontinuierliche Kabelfärberei).

### Methodische Aspekte bei der Analyse von Färbeprozessen

#### 1. Grundsätzliches

Bei der Untersuchung von Färbeprozessen mit wissenschaftlicher Zielstellung geht es einmal um die *statische (thermodynamische) Charakterisierung* des Färbesystems durch Färbeisothermen, zum anderen um die Analyse des *dynamischen Verhaltens (Färbekinetik)*. Beide Aspekte sind gleichrangig, für die Beschreibung des Färbesystems gleichermaßen notwendig und experimentalmethodisch untrennbar miteinander verbunden. Jede einseitige Betrachtungsweise führt zur Verzerrung des theoretischen Abbildes von der färberischen Realität! Gleichgewichtsgrößen sind zeitunabhängig. Das hat eine zwingende Konsequenz: Da mit Annäherung an das Färbegleich

gewicht die jeweiligen Triebkräfte asymptotisch gegen Null gehen (siehe Bild 2 im Teil 1 Heft 6/78, S. 373), wächst die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit gegen Unendlich. Gleichgewichtssorptionen, auf denen die thermodynamische Charakterisierung des Systems ruht, sind deshalb nicht direkt bestimmbar, sondern nur als Grenzwerte adäquater Zeitfunktionen zu berechnen. Damit läßt sich ein Grundsatz von der „Priorität kinetischer Daten“ formulieren: *Entscheidend für den Zugang zur statischen Beschreibung des Färbesystems ist die Existenz eines der Realität angepaßten Modells, das die Gleichgewichtsgrößen als Asymptoten zeitlicher Folgen von Experimentalwerten liefert.* Als einfachste und gleichzeitig der färberischen Wirklichkeit am besten entsprechende Funktion hat sich die Hyperbel

$$c_{S(t)} = c_{S(\infty)} \cdot \frac{t}{t+k} = c_{S(\infty)} \cdot \frac{1}{1+k/t} \quad (128)$$

erwiesen. Darin ist  $c_{S(\infty)}$  die Asymptote (die Gleichgewichtssorption) der Funktion, während die Zeitkonstante  $k$  (die Zeit, nach der die Triebkraft des Prozesses auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist) das Krümmungsmaß bei der Darstellung  $c_{S(t)} = f(t)$  liefert.

Durch die konsequente Anwendung dieser Funktion auf Färbeprozesse konnte ein wesentlicher Fortschritt gegenüber der z. Z. noch vorherrschenden „diffusionsorientierten“ Verarbeitung färbekinetischer Daten erreicht werden. Diese beruht auf der axiomatischen Annahme, daß die zeitliche Farbstoffsorption von der Diffusionsgeschwindigkeit im Substrat bestimmt wird. Es ist deshalb seit Jahrzehnten zur geläufigen Praxis geworden (zumindest bei Untersuchungen mit wissenschaftlichem Anspruch), experimentelle  $c_{S(t)}$  über eine der heute in großer Zahl angebotenen Lösungen bzw. Näherungslösungen des 2. Fickschen Gesetzes in „scheinbare“ Diffusionskoeffizienten umzurechnen. Die Diffusionsgleichungen (deren „Produktion“ bis heute immer noch weitergeht) sind untereinander so heterogen, daß man mit einem Satz experimenteller Werte danach „scheinbare Diffusionskoeffizienten“ berechnen kann, die um Zehnerpotenzen (!) voneinander abweichen. Für den unbefangenen Konsumenten solcher Beziehungen stellt sich angesichts dieser Vielfalt die Frage, welche Gleichung denn nun eigentlich die richtige ist.

Warum wurde dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit prinzipiell abgelehnt?

Jedes Experiment ist eine mehr oder weniger intelligent gestellte Frage an die objektive Realität, auf die in der Regel eine durch stochastisches „Rauschen“ verzerrte, also „undeutliche“ Antwort erfolgt. Man muß folglich dafür sorgen, durch ständige Verbesserung der Versuchsmethodik, der analytischen Präzision usw. den „Rauschpegel“ zu senken und andererseits durch Nutzung ausgewählter Elemente der mathematischen Statistik das im Versuchsergebnis enthaltene Signal vom „Untergrundrauschen“ zu trennen. Solche Bemühungen kommen aber nur dann voll zum Tragen, wenn man sich für die Antworten völlig offenhält und nicht nur für eine bestimmte, durch das allgemein anerkannte wissenschaftliche Dogma zugelassene Art von Antworten „vorprogrammiert“ ist. Falls sich nämlich die Realität anders verhält, kann - wenn man die „gereinigten“ Antworten etwa über eine der erwähnten Gleichungen in Diffusionskoeffizienten transformiert - ein wesentlicher Teil des primären Informationsgehaltes verlorengehen.

Die erkenntnisblockierende Komponente eines solchen Verfahrens ist offensichtlich: Wer unbedingt Diffusionskoeffizienten erhalten will, wird nie die Frage stellen bzw. beantworten können, ob der untersuchte Prozeß auch wirklich durch die Diffusion beherrscht wird. Er muß zwangsläufig, falls andere Vorgänge für die Färbekinetik dominant sein sollten, mit seinen „Diffusionskoeffizienten“ in ein Dilemma geraten. Die Wirkung von Fixierbeschleunigern im Textildruck oder bei Kontinuierfärbverfahren - dürfte von dieser Plattform aus ein permanentes Rätsel bleiben.

Hinzu kommt, daß bei der üblichen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten der bereits erwähnte Grundsatz von der „Priorität kinetischer Daten“ verletzt wird: Die meisten Gleichungen erfordern den Quotienten  $c_{S(t)} / c_{S(\infty)}$  und damit  $c_{S(\infty)}$  als Ein-

gangsgröße. Es wird dann gewöhnlich ein bei langen, aber doch endlichen Färbezeiten bestimmter Sorptionswert willkürlich als  $c_{S(\infty)}$  angenommen. Abgesehen davon, daß besonders bei hohen Färbetemperaturen und langen Färbezeiten durch Nachkristallisation des  $v_i$  Verfälschungen der Sorptionswerte möglich sind, ist hier kaum eine experimentell solide und theoretisch befriedigende Basis gegeben.

Ein Hindernis für die konstruktive Weiterentwicklung der Färbetheorie bilden auch die *Gleichgewichtsisothermen*. Hier wirkt der aus den Anfängen der PE-Färberei stammende (und aus mancherlei experimentellen Unzulänglichkeiten heraus postulierte) lineare Isothermentyp nach *Nernst* bzw. *Henry* nach. Dieser charakterisiert ideale Verteilungsgleichgewichte von Stoffen zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Phasen. Eine derartige Betrachtungsweise lenkt den Blick in eine ganz bestimmte Richtung: Man sucht Analogien zu anderen Verteilungsgleichgewichten in der physikalischen Chemie, über die es detaillierte Untersuchungen in großer Zahl gibt. Meist handelt es sich um Verteilungen von Substanzen zwischen zwei flüssigen oder einer Gas- und einer Flüssigphase. Vom Mechanismus des Phasenüberganges wird da in der Regel abgesehen, auch Fragen des inneren Volumens  $v_i$  spielen kaum eine Rolle. Mit anderen Worten: Die formale Übernahme von Denkweisen der Thermodynamik von Phasengleichgewichten auf das PE-Färbesystem abstrahiert von relevanten Besonderheiten, ohne die aber das Verständnis des realen Färbeprozesses unmöglich ist. Auch bei Verteilungsgleichgewichten zwischen zwei flüssigen Phasen schreibt man den Verteilungskoeffizienten  $K$  in der Form

$$K = \frac{a_{II}}{a_I} = \frac{\gamma_{II} \cdot c_{II}}{\gamma_I \cdot c_I} \quad (129)$$

$a_I, a_{II}$  Aktivitäten des Stoffes in Phase I bzw. II, die ausdrücken, welcher Bruchteil der meßbaren Konzentration  $c$  sich tatsächlich monomolekular verhält

$\gamma_I, \gamma_{II}$  Aktivitätskoeffizienten

Damit bleibt die Isotherme immer linear, denn irgendwelche Abweichungen kompensiert man durch *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma$ . Das ist ein in der chemischen Thermodynamik oft praktiziertes Verfahren, um eine idealisierte Theorie (z. B. das Raoult'sche Gesetz, Phasengleichgewichte, die Phänomenologie der starken Elektrolyte) im nachhinein mit der Realität zur Deckung zu bringen. Auf diese Weise kann in bestimmte Wissensgebiete zunächst einmal eine erste und vorläufige Ordnung gebracht werden, die Voraussetzung für systematische Wissensvermittlung ist. Die durch Idealisierung erreichte Systematik ist aber nur eine Zwischenetappe auf dem Weg fortschreitender Erkenntnis, die keinesfalls als Dogma festgeschrieben werden darf. Idealisierung bleibt so lange eine Art „Prothese“, bis es gelingt, die für die Abweichung zwischen Theorie und Realität verantwortlichen Prozesse zu erkennen und theoretisch zu verarbeiten. Die weiterentwickelte Theorie sollte dann die idealisierte als Spezialfall enthalten und die reale Situation mit möglichst einfachen Mitteln adäquat wiedergeben. Bis dahin hat man nämlich die Probleme nicht gelöst, sondern nur verschoben, und der betreffende Bereich ist im Grunde nicht beherrschbarer geworden (weil die Korrekturgrößen immer erst hinterher zu bestimmen sind). Daraus folgt auch, daß auf Basis idealisierter Vorstellungen durch rein mathematisch-deduktive Operationen kaum Verbesserungen der Theorie erzielbar sind: Die in den Prämissen enthaltenen „Unschärfen“ pflanzen sich fort und werden durch den formalistischen Apparat eher vergrößert als verkleinert. Echter Fortschritt entsteht erst dann, wenn es gelingt, den Anpassungsgrad zwischen Realität und theoretischem Abbild signifikant zu erhöhen.

## 2. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten $\epsilon$

Für die analytische Auswertung von Färberversuchen ist es zweckmäßig, mit den Extinktionskoeffizienten der verwendeten Dispersionsfarbstoffe zu arbeiten. Bei Handelsfarbstoffen isoliert man zunächst die eigentliche farbige Substanz von den Dispergier- und Steilmitteln. Dazu löst man eine bestimmte Farbstoffmenge konzentriert in Azeton, filtriert, (der Rückstand ent-

hält vor allem die Formulierungsbestandteile) und läßt die farbige Substanz aus dem Extrakt auskristallisieren. Die Prüfung auf Einheitlichkeit erfolgt nach üblichen Methoden (Chromatogramm, Schmelzpunkt, Absorptionsspektrum). Gegebenenfalls wird die Umlösung wiederholt. Vom gereinigten und auf Massenkonzanz getrockneten Farbstoff wägt man eine Menge  $m_E$  von etwa 100 mg (aber auf die 4. Dezimale nach dem Komma genau) ab, löst in Dimethylformamid (DMF) und füllt auf 100 ml im Maßkolben auf. Das ist die „Urlösung“ mit  $c_{L(o)} = 10$ .  $m_E$  in mg/l. Dann bereitet man zehn fortlaufend nummerierte Reagenzgläser vor und pipettiert jeweils 10 ml DMF ein. In das 1. Reagenzglas dieser Reihe gibt man 10 ml der Urlösung und erhält die 1. Verdünnung. Nach gründlicher (!) Durchmischung entnimmt man 10 ml der 1. Verdünnung und gibt sie ins 2. Reagenzglas (= 2. Verdünnung). Das wird so lange fortgesetzt, bis sich die Farbe der Lösungen an die Grenze des photometrisch Meßbaren aufgehellt hat. In der Regel ist das zwischen der 7. und 9. Verdünnung der Fall. Man wählt dann eine Lösung im Bereich der 6. bis 8. Verdünnung aus und bestimmt davon mit einem registrierenden Spektrometer (z. B. „Specord UV/VIS“ vom VEB Carl Zeiss Jena) die Wellenlänge des spektralen Absorptionsmaximums. Bei dieser Wellenlänge  $\gamma_{max}$  wird mit einem punktförmig messenden Spektrometer („Spekol“) die Extinktion  $E$  der Reihe bestimmt. Man beginnt mit der größten Verdünnung und beendet die Messung, wenn  $E \geq 0,8$  wird. Für die einzelnen Verdünnungen wird der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  nach Gleichung (130) berechnet.

$$\varepsilon = \frac{E \cdot 2^n}{c_{L(o)} \cdot d} \quad (130)$$

$E$	Extinktion
$n$	Ordnungszahl der Verdünnung (1., 2..... $n$ )
$c_{L(o)}$	Farbstoffkonzentration der Urlösung in mg/l
$d$	Schichtdicke in cm

Der Vorteil des etwas umständlich erscheinenden Verfahrens liegt darin, daß man recht genau den Konzentrationsbereich erkennt, innerhalb dessen  $\varepsilon$  konstant ist und demnach das Lambert-Beersche Gesetz streng gilt. Der weiterhin benutzte Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  ist das arithmetische Mittel der erhaltenen Werte innerhalb des linearen Bereiches. Meßlösungen werden später entweder durch Vergrößerung der Substrateinwaage oder durch Verdünnung immer in diesen Konzentrationsbereich gebracht.

### 3. Bestimmung des oberflächlich assoziierten Farbstoffes

Etwa 2 bis 5 g des gefärbten, gespülten und bei 80 °C zur Massenkonzanz getrockneten PE-Substrates werden 60 min bei maximal 40 °C im Linitest-Gerät mit 100 ml DMF behandelt (saubere Becher, saubere Dichtungen!). Danach wird der Extrakt bei  $\gamma_{max}$  gemessen. Sollte  $E > 0,8$  liegen, wird in der vorher beschriebenen Weise verdünnt. Bei irgendwelchen Trübungen wird filtriert.  $c_{S(ob)}$  berechnet man nach Gleichung (131)

$$c_{S(ob)} = \frac{E \cdot 2^n}{10\varepsilon \cdot m_E} \quad (131)$$

$E$	Extinktion des Extraktes
$m_E$	Einwaage in g (auf 3. Dezimalstellen genau)
$n$	Verdünnungszahl

### 4. Bestimmung der Farbstoffkonzentration im PE

Das nach Abschnitt 3. kalt extrahierte PE wird mit Wasser gründlich gespült und bei 80 °C getrocknet: Dann schneidet man je nach Farbtiefe Proben von etwa 0,01 bis 0,5 g ab, gibt diese in ein 50-ml-Becherglas, trocknet exakt auf Aussenkonzanz und stellt die auf vier Dezimalstellen genaue Einwaage  $m_E$  fest (nach Auskühlung im Exsikkator). Von jeder Färbung wird grundsätzlich eine Doppelbestimmung mit etwas unterschiedlichen  $m_E$  durchgeführt. Danach gibt man in jedes Becherglas 20 bis 25ml DMF und erhitzt auf einer Heizplatte auf etwa 110 °C, bis sämtlicher Farbstoff in die DMF-Phase übergegangen ist. Die PE-Probe wird mit einer Pinzette entnommen, mit DMF abgespült (in den Extrakt hinein) und auf Vollständigkeit der Entfärbung kontrolliert. Man füllt schließlich den Extrakt nach Abkühlung mit

DMF auf 50 ml im Maßkolben auf. Nach entsprechender Einarbeitung sind bis zu 20 Extraktionen nebeneinander durchzuführen. Bei Überhitzung über 120 °C beginnt sich das PE-Material teilweise zu lösen und beim Abkühlen entstehen Trübungen. Man filtriert den Extrakt über Papierfilter. Fehler entstehen hierdurch nicht.

Der aufgefüllte Farbstoffextrakt wird mit dem „Spekol“ am Absorptionsmaximum gemessen.  $c_{S(t)}$  errechnet sich nach Gleichung (132).

$$c_{S(t)} = \frac{E \cdot 2^n}{2\varepsilon \cdot m_E} \quad \text{in mg/g} \quad (132)$$

Die Wahl der jeweils- günstigsten  $m_E$  ist eine Frage der Erfahrung und wird nach einiger Einarbeitung beherrscht. Zur Absicherung zuverlässiger Basiswerte für die nachfolgende Auswertung sollten die beiden  $c_{S(t)}$  der Doppelbestimmung nicht mehr als 20% vom gemeinsamen Mittelwert abweichen. Andernfalls werden weitere Doppelbestimmungen angesetzt und offensichtliche „Ausrutscher“ beseitigt.

### 5. Berechnung der Konstanten $c_{S(\infty)}$ und $k$

Zur praktischen Auswertung wird Gleichung (128) durch Kehrwertbildung umgeformt. Dann entsteht

$$\frac{1}{c_{S(t)}} = \frac{1}{c_{S(\infty)}} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{c_{S(\infty)}} \quad (133)$$

Das ist eine Geradengleichung, die der allgemeinen analytischen Form

$$y = m \cdot x + b \quad (134)$$

entspricht. Darin korrespondieren

$$y = c_{S(t)}; \quad m = k/c_{S(\infty)}; \quad x = 1/t; \quad b = 1/c_{S(\infty)}$$

Zur Bestimmung der beiden Parameter  $m$  (Anstieg) und  $b$  (Ordnatenschnittpunkt) kann graphisch oder rechnerisch vorgegangen werden. Nachfolgend die beiden wichtigsten rechnerischen Verfahren. Am einfachsten ist die Zweipunktegleichung für die man nur zwei, dafür aber zuverlässige Wertepaare für nicht zu dicht beieinanderliegende Färbezeiten  $t$  benötigt. Damit erhält man

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{1/c_{S(2)} - 1/c_{S(1)}}{1/t_2 - 1/t_1} \quad (135)$$

und

$$b = y_1 - m \cdot x_1 = y_2 - m \cdot x_2 \quad (136)$$

Die gesuchten Konstanten ergeben sich aus

$$k = \frac{m}{b} \quad \text{und} \quad c_{S(\infty)} = \frac{1}{b} \quad (137)$$

Dieses Verfahren steht und fällt mit der Zuverlässigkeit der beiden  $c_{S(t)}$ , die durch Mehrfachbestimmungen und statistische Charakterisierung der Mittelwerte abgesichert werden muß. Mitunter muß auf die Zweipunktegleichung zurückgegriffen werden, wenn unter den Färbebedingungen das PE-Substrat merklich nachkristallisiert.

Höheren Aufwand erfordert die Gaußsche Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen, die aber dafür mehr Sicherheit, Information und den Ausgleich des experimentellen Zufall Fehlers bietet. Darauf basiert auch die Korrelations- und Regressionsanalyse statistischer Datenmengen. Man benötigt dafür mindestens vier, bei günstiger Wahl der Versuchsbedingungen oft aber auch nicht mehr Wertepaare. Das Gaußsche Verfahren löst die Aufgabe, die bestmögliche Gerade durch eine gegebene Anzahl von Versuchspunkten zu legen. Je mehr solcher Punkte vorhanden, sind; um so besser gleicht sich der stochastische Versuchsfehler aus. Die beiden Geradenparameter errechnen sich danach wie folgt:

$$m = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (138)$$

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \quad (139)$$



$y_i, x_i$  Messwerte

$\bar{y}, \bar{x}$  arithmetische Mittel der  $y_i$  bzw.  $x_i$

Gegenüber der Zweipunktegleichung sind also erheblich mehr Rechenoperationen auszuführen. Dazu reicht aber ein Taschenrechner mittlerer Ausstattung (mit Gleitkommazahlen und saldierendem Speicher) aus. Man erhält gegenüber einer Datenverarbeitung an dritter Stelle ein gewisses Gefühl für die Wechselbeziehung zwischen experimenteller Substanz und angemessener Auswertung. Unzulänglichkeiten im Detail werden relativ früh erkannt und können gezielt beseitigt werden. Mit unbedeutendem Mehraufwand läßt sich der statistische Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  berechnen, der Richtung und Stärke des linearen Zusammenhanges zwischen  $x$  und  $y$  charakterisiert:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (140)$$

Obwohl es in diesem Zusammenhang nicht um die Korrelationsanalyse rein statistischer Daten geht, kann  $r_{xy}$  wertvolle Hinweise auf die Erfüllung des linearen Modells, die experimentelle Präzision, die Zweckmäßigkeit der Versuchsbedingungen usw. liefern: Die berechnete Gerade dreht sich um den Punkt  $(\bar{y}; \bar{x})$ . Gleichung (140) vergleicht die vorzeichenbehaftete Produktsomme der punktweisen Mittelwertabweichungen mit der Wurzel aus der stets positiven Produktsomme der quadratischen Differenzen. Weichen die  $y_i$  und  $x_i$  paarweise immer gleich- oder immer gegensinnig vom Punkt  $(\bar{y}; \bar{x})$  ab (wie das bei einer streng linearen Funktion der Fall ist) wird  $r_{xy} = \pm 1$ . Bei irregulären Schwankungen schrumpft der Zähler von (140) und  $r_{xy}$  bewegt sich in Richtung Null.<sup>20)</sup> Erfahrungsgemäß sind  $r_{xy}$ -Werte über 0,9 notwendig, um aus dem experimentellen Material weitergehende Schlüsse ziehen zu können.  $r_{xy} < 0,9$  zeigen an, daß entweder der Versuchsfehler zu groß oder der lineare Zusammenhang entsprechend Gleichung (132) nicht genügend sicher ist. Ein noch anschaulicheres Kriterium für den Anpassungsgrad zwischen analytischem Modell und Realität liefert die Reststreuung  $s^2$

$$\hat{s}^2 = \frac{1}{n-2} \cdot \sum (c_{S(t)gef} - c_{S(t)ber})^2 \quad (141)$$

$n$  Zahl der Einzelwerte

$c_{S(t)gef}$  experimentell gefundene  $c_{S(t)}$

$c_{S(t)ber}$  aus den bestimmten Geradenparametern berechnete

$$c_{S(t)} -$$

bzw. der Variationskoeffizient  $V$  (%)

$$V(\%) = \frac{\hat{s} \cdot 100}{c_{S(t)gef}} \quad (142)$$

Beide Größen sind empfindliche Gütemaße für die erreichte Adaption von Theorie und Praxis. Da das Gaußsche Verfahren „automatisch“ die optimalen Geradenparameter liefert, ist auf diese Weise ein realer Leistungsvergleich zwischen verschiedenen linearen Modellen möglich. Aber auch hier verlangen Entscheidungen kritisches Augenmaß und keinen Schematismus. Dazu ein zwar extremes, aber charakteristisches Beispiel. Die für eine 6%ige Färbung von C. I. Dispersblau 73 auf PE-S-t bei 110 °C erhaltenen  $c_{S(t)}$  wurden benutzt, um einmal die Geradenparameter für die  $\sqrt{t}$ -Gleichung nach Patterson-Sheldon, zum anderen für die Hyperbelgleichung zu berechnen. Im ersten Fall ergab sich

$$A: \quad c_{S(t)} = 0,085 \sqrt{t+1,75} \quad (143)$$

mit

$$r_{xy} = 0,99; \quad \hat{s}^2 = 0,037 \quad \text{und} \quad V = 3,02\%$$

<sup>20)</sup> Beim Vertauschen von  $y$  und  $x$  können verschiedene Geraden resultieren, die sich im Punkt  $(\bar{y}, \bar{x})$  schneiden.  $r_{xy}$  ist dann der Kosinus des Winkels, den beide Geraden einschließen: Sie fallen bei  $r_{xy} = 1$  zusammen und spreizen sich mit fallendem Korrelationskoeffizienten scherenartig auseinander /78/.

Die Hyperbelgleichung lieferte

$$B: \quad c_{S(t)} = 10,5 \frac{t}{t+19,7} \quad (144)$$

$$r_{xy} = 0,98; \quad \hat{s}^2 = 0,396 \quad \text{und} \quad V = 9,9\%$$

Formal scheint die Situation eindeutig: Gleichung (143) gibt die experimentellen Daten wesentlich besser wieder, die ermittelten Werte weichen nur um durchschnittlich 3% von der berechneten Geraden ab.

Bei der Hyperbel ist die Abweichung mehr als dreimal so groß. Die  $r_{xy}$  unterscheiden sich wenig, der lineare Zusammenhang ist aus statistischer Sicht in beiden Fällen relativ sicher. Hier muß nun die kritische Diskussion einsetzen: Gleichung (143) enthält einen physikalisch irrealen Ordinatenabschnitt  $b = 1,75$ , d. h. zur Zeit  $t = 0$  liegt im Substrat offenbar schon die Konzentration  $c_S = 1,75$  mg/g vor. Das ist mit Sicherheit falsch. Weiter lehrt die Erfahrung, daß auch bei exaktem Arbeiten  $V = 5\%$  kaum zu unterbieten sind. Beide Einwände führen zur Ablehnung von Gleichung (143), da diese nur für einen Teilbereich (nämlich oberhalb einer Sorption von 1,75 mg/g) die realen Verhältnisse zutreffend beschreibt und dieser hohe Anpassungsgrad dort offenbar zufällig ist.

$s^2$  und  $V$  (%) eignen sich ebenfalls sehr gut zur Suche nach den jeweils günstigsten Versuchsbedingungen (Staffelung der Färbzeiten in Abhängigkeit der Färbetemperatur u. a.).

### Danksagung

Die in dieser Beitragsfolge zusammengefaßten Ergebnisse einer mehrjährigen, anwendungstechnisch orientierten Grundlagenforschung stützen sich auf die engagierte Mitarbeit eines F/E-Kollektives, dem hier herzlich gedankt werden soll.

Dipl.-Chem. *Wolfgang Kemter* verdient besonders hervorgehoben zu werden, weil er bereits vor seinem Eintritt in das Kollektiv über eine Reihe von Jahren die Entwicklung von Hilfsmitteln für die PE-Färberei als koloristischer Partner schöpferisch mitgestaltet hat. Weiter sind Dipl.-Chem. *Udo Kehrer*, Ing.-Chem. *Walter Dreißig* und Dipl.-Chem. *Martin Hiltrop* zu nennen, die insbesondere bei der Lösung aktueller Probleme der im Teil 4 skizzierten Endstufentechnologie von Dispersfarbstoffen wesentlichen Anteil haben.

Die Experimentalarbeiten wurden überwiegend (in alphabetischer Folge) von *Petra Bannas*, *Ingrid Hecht*, *Marlies Hohmann*, *Gertrud Hörl*, *Christa Rokicki*, *Günter Wagner*, *Lydia Wehner* und *Werner Zahn* in meist beispielgebender Korrektheit ausgeführt. Die Mehrzahl der genannten Mitarbeiter wurde anlässlich des 30. Jahrestages der DDR im Rahmen des „RatioKollektives Fantagene“ mit dem Orden „Banner der Arbeit“ ausgezeichnet. Nationalpreisträger Dr. *Bernd Noll* hat alle diese Arbeiten in maßgebender Weise unterstützt und gefördert. Soweit es sich um Probleme handelt, die bereits in der dem Wissenschaftlichen-Rat der Chemisch-technologischen Fakultät am *Moskauer Textilinstitut (MTI)* vorgelegten Dissertation /20/ enthalten sind, dankt der Autor Doz. Dr.-Ing. *A. W. Senachov*, Prof. Dr. *G. E. Kritschewski* und Prof. Dr. *M. W. Kortschagin* (Lehrstuhl für textilchemische Technologie) für wertvolle Hinweise und helfende Kritik. Im gleichen Sinne gilt der Dank hinsichtlich /8/ Doz. Dr. habil. *H.-J. Flath* und Dr. *R. Moritz* (Sektion Chemie der *TU Dresden*).

### Berichtigung

Trotz redlichem Bemühen aller Beteiligten haben sich in den einzelnen Folgen einige Fehler in Satz und Klischeeherstellung eingeschlichen. Von diesen sollen nur die sinnentstellenden nachfolgend korrigiert werden:

Teil 2 (Heft 12/1978)

Im Bild 13, den Gleichungen (30), (33) und der Fußnote 6 muß statt des Zeichens  $\approx$  (ungefähr) das Proportionalitätszeichen  $\sim$  stehen. Im rechten Teil von Bild 13 unten ist  $\Delta H^*$  der Abstand zwischen dem Scheitelpunkt der Barriere und den Fußpunkten beider Potentialmulden (nicht der Abszisse). In der Fußnote 4 muß in den Zeilen 3 und 4 statt  $-\Delta S^*$  die freie Aktivierungsenthalpie  $-\Delta G^*$  stehen.

Teil 3 (Heft 6/1979)

Gleichung (49) lautet:  $-\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$

Teil 4/1 (Heft 3/1980)

Fußnote 15 auf Seite 197 gehört zur Seite 259 im Heft 4/1980 und

Fußnote 16 zu Gleichung (106) auf Seite 263.

Die Tafel 5 erläuternden Fußnoten sind auf Seite 198 nacheinander abgedruckt.

Teil 4/2 (Heft 4/1980)

In Gleichung (104) muß statt  $W_{st}$  die Sedimentationskonstante  $S_d$  stehen.

## Literatur

- /63/ Länger, P.: Transportphänomene an Membranen. Angew. Chem. 81 (1969) 2, S. 56-68.
- /64/ Weckler, G.: Zur Entwicklung und Anwendung von Carriern beim Färben von Polyesterfasern. Textil-Praxis 27 (1972) S. 117-123.
- /65/ Wedder, G.: Auswirkungen von Carriern auf den Färbe- und Veredelungsprozeß von Polyesterfasern. Textil-Praxis 28 (1973) S. 335-338.
- /66/ Weckler, G.: Über Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten wichtiger Carriertypen. Textil-Praxis 28 (1973) S. 393-396.
- /67/ Ingarnells, W.; Peters, R. H.; Thornton, S. R.: The Mechanism of Carrier Dyeing. J. appl. Polymer Sci 17 (1973) S. 3733-3746.
- /68/ Ribnick, A. S.; Weigmann, H.-D.; Rebenfeld, L.: Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers. Textile Res. J. 42 (1972) 12, S. 720-726; 43 (1973) 3, S. 176-183; 6, S. 316-325; 44 (1974) 3, S. 165-173.
- /69/ Thurner, K.: Untersuchungen zum Färben von Polyesterfasermaterial Teil 1: Färben mit Carrier. Textil-Industrie 72 (1970) 11, S. 872-877.
- /70/ Beckmann, W.; Hamacher-Brieden, H.: Carriers and Leveling Agents for Dyeing Polyester. Textile Chemist a. Colourist 5 (1973) 7, S. 119 bis 124.
- /71/ Weingarten, R.: Theoretische Betrachtungen über das Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen und ihre Bedeutung für die Praxis. Textil-Praxis 28 (1973) S. 231; S. 340.
- /72/ Vickerstaff, T.: Untersuchungen über das Färben hydrophober Fasern. Melliand Textilber. 35 (1954) 7, S. 765-772.
- /73/ Steverlynck, B.: Verfahren zum Färben von Textilien in überhitzter Flotte. Textil-Praxis 8 (1953) 1, S. 59-62.
- /74/ Cegarra, J.; Valdeperas, J.: Farbstoff-Affinität von Polyesterfasern. Melliand Textilber. 56 (1975) 12, S. 990-993.
- /75/ Valk, G.: Neue Möglichkeiten zur Kontrolle des Fixierprozesses, beginnend bei der Rohware über den Ausrüstungsprozeß bis zur Fertigware. Textil Praxis 27 (1972) S. 363.
- /76/ Hildebrand, D.: Migrierverhalten der Resolin-Farbstoffe. Bayer-Farben-Revue (1969) 17, S. 18.
- /77/ Rys, P.: Das Zusammenwirken von Diffusion und chemischer Reaktion beim Färben und Veredeln von Textilien. Lenzfinger Berichte 33 (1972) S. 1-9.
- /78/ Storm, R.: Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Statistische Qualitätskontrolle. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1974, S. 118.

DTA 7587