

Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Polyamid-Färberei

Teil 1 Poren- oder Mikrokavernenmodell

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

Beide Autoren sind unseren Lesern gut bekannt, haben sie doch seit längerer Zeit bereits zu Problemen der Färberei, sei es zur Praxis oder Theorie, in unserer Zeitschrift publiziert. Dieses Mal leisten sie einen Beitrag, der neue Gesichtspunkte in der Theorie der Polyamidfärberei aufwirft. Die anerkannte Theorie ionischer Färbeprozesse hat bestimmte Defekte. Es werden jetzt Beweise geliefert und die alte Theorie nicht nur erschüttert, sondern auch eine neue Basis aufgebaut. Die Autoren und die Redaktion würden sich über eine kritische Resonanz und einen wissenschaftlichen Meinungsstreit sehr freuen/.

Die Redaktion

0. Einleitung

Polyamid (PA) ist - gemessen an den Möglichkeiten zur Farbgebung - das vielseitigste Textilsubstrat. In dieser Vielfalt liegt auch eine wissenschaftliche Herausforderung mit faszinierendem Reiz. Obwohl man beim Studium moderner Darstellungen der physikalischen Chemie textiler Färbeprozesse /1, 2/ gerade hier den Eindruck von einer solide fundamentierten und ausgebauten Theorie gewinnen kann, stößt der kritische Bearbeiter bald auf Erscheinungen, die sich mit den mittlerweile etablierten Lehrmeinungen schlecht in Einklang bringen lassen.

Nun kann die Theorie der PA-Färberei kein ausschließliches Objekt akademischer Forschung und Lehre sein. Sie muß, wenn sie diesem Anspruch genügen will, ihre Rolle als zuverlässiger Wegweiser bei der rationellen Lösung konkreter praktischer Aufgabenstellungen ständig unter Beweis stellen, gleichgültig ob im technologischen Bereich der Textilveredlung oder bei der Entwicklung neuer Produkte und Applikationsverfahren in der chemischen Industrie. Eine adäquate Theorie ist in diesem Sinne ein hocheffektives Arbeitsinstrument, vorausgesetzt, daß sie in handhabbarer und umsetzbarer Form angeboten wird.

Der dialektische Materialismus definiert Theorie so: "Sie muß in der Lage sein, sowohl die Sachverhalte ihres Objektbereiches zu erklären, als auch neue, bis dahin unbekannte Sachverhalte vorauszusagen. Ihre Leistungsfähigkeit hängt in hohem Maße davon ab, wie sie diesen beiden Funktionen nachzukommen vermag" /3/. Die Qualitätskriterien einer Theorie sind also außer der in sich widerspruchsfreien Ordnung bereits bekannter Fakten auch die in ihr enthaltene *heuristische* Potenz, die zur gezielten Suche nach interessanten Phänomenen in solchen Bereichen herausfordert, in denen hoch keine praktischen Erfahrungen vorliegen.

Eine Theorie hat Modellcharakter. Ein solches Modell spiegelt die Realität vereinfacht wider, muß aber bei größtmöglicher Einfachheit alle wesentlichen, das Geschehen dominant steuernden Zusammenhänge wirklichkeitsgetreu erfassen. Ist das nicht der Fall, besteht die Gefahr der Fehlentwicklung: Theorie und Praxis driften auseinander, die lebensnotwendige, wechselseitig befruchtende und letztlich sinngebende Kommunikation reißt ab.

Es ist eigentlich selbstverständlich, daß eine gesunde, innovationsfördernde Theorie nur auf der Basis richtiger Prämissen wachsen kann. Wird auch nur eine der Basisprämissen falsch gesetzt, läßt sich die dadurch verursachte Diskrepanz zwischen Realität und theoretischem Abbild mit keinem noch so brillanten Formelapparat reparieren. Deshalb ist die unbefangene Hinterfragung nirgendwo mehr am Platze, als bei solchen Prämissen, die als Grundpfeiler einer ordnenden und kreativ motivierenden Theorie stehen. Immer wieder ungeprüft übernommene Ansichten können zur dogmatischen Erstarrung führen

und den Erkenntnisstand nachhaltig blockieren, vor allem dann, wenn sie den Status fester Lehrmeinungen erreicht haben.

Die kritische Durchsicht einer Reihe solcher Basisprämissen der PA-Färbetheorie ist das Anliegen dieser Beitragsfolge. Es lag ursprünglich keineswegs in der Absicht der Autoren, sich auf Kollisionskurs mit bestehenden Lehrmeinungen zu begeben, deren Wurzeln z. T. außerhalb der eigentlichen Textilchemie liegen. Vielmehr handelt es sich um "Nebenprodukte" einer praxisorientierten Forschungs- und Entwicklungstätigkeit, die erst dann fruchtbar zu werden versprach, als sie sich den Zwängen eingefahrener Denkweisen zu entziehen und nach Alternativen zu suchen begann. In den einzelnen Beiträgen werden an Hand recht einfacher experimenteller Fragestellungen scheinbar zementierte Fundamentalannahmen der PA-Färbetheorie nachgeprüft und Ansätze neuer Ordnungsprinzipien zur Diskussion gestellt. "Neu" soll dabei nicht als überhöhter Anspruch auf Erkenntnis qualitativ neuer Gesetzmäßigkeiten, sondern im Sinne von Akzentverschiebungen bei der Analyse von Teilvorgängen und ihrer Rolle in der hierarchischen Gliederung des gesamten Färbeprozesses verstanden werden.

1. Die Funktion des PA-Substrates beim Färbeprozess

1.1. Das Weiszsche Porenmodell

Die Theorie der Färbeprozesse muß vor allem auf folgende Fragen eine klare und plausible Antwort gehen können:

- Wie kommt es zur freiwilligen Adsorption der Farbstoffmoleküle am Substrat?
- Auf welche Weise durchdringen die zunächst oberflächlich adsorbierten Moleküle mit der Zeit den gesamten Substratquerschnitt?

Die erste Frage zielt auf den Adsorptionsmechanismus und wird später ausführlich behandelt. Hier soll zunächst von der Erfahrungstatsache ausgegangen werden, daß z. B. Säurefarbstoffe unter realen Färbbedingungen leicht auf PA-Material aufziehen und sich nach entsprechender Zeit gleichmäßig über den gesamten Substratquerschnitt verteilen.

Die Farbstoffdiffusion innerhalb des Substrates läßt sich mit zwei alternativen Modellvorstellungen interpretieren, deren charakteristische Merkmale im Bild 1 gegenübergestellt wurden: Links ist das von Weisz und Zollinger /4 bis 6/ entwickelte Porenmodell, rechts das aus der Theorie des "Freien Volumens" nach Cohen und Turnbull /7, 8/ abgeleitete Mikrokavernenmodell /9/ dargestellt.

Nach dem Porenmodell stellt man sich das Substrat als relativ starren Festkörper vor, der von einem Labyrinth verschlungener Porenkanäle durchzogen ist. Dieses bezüglich Richtung und Querschnitt irreguläre Porensystem ist mit dem flüssigen Färbemedium, also im Normalfall mit Wasser, gefüllt und steht mit der äußeren Flotte in Verbindung. Der Farbstofftransport ins Substratinnere erfolgt durch die Porenflüssigkeit. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit (Diffusionsgeschwindigkeit) des Farbstoffes über den Substratquerschnitt hängt von folgenden Faktoren ab:

- von der Porosität P, die aus der Wasseraufnahme des Substrates bestimmt wird und nach diesem Modell den Grad der submikroskopischen Zerklüftung kennzeichnet

- von der adsorptiven Haftfestigkeit (der sogenannten Farbstoffaffinität), die gewissermaßen die Aussage über die effektive

Verweilzeit des Farbstoffes im transportierenden Porenwasser während der Dauer des Färbeprozesses enthält¹⁾)

- vom Labyrinthfaktor b , der aus geometrisch-statistischen Überlegungen mit dem Zahlenwert $\sqrt{3}$ angenommen wird und den Umweg berücksichtigen soll, den ein Farbstoffmolekül von der Substratoberfläche zum Zentrum im Gewirr der Porenkanäle im Mittel gegenüber der direkten Radiusstrecke zurücklegen müsste

- von einem Korrekturfaktor n , der berücksichtigt, daß die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit aufgrund des möglicherweise behinderten Stoffaustausches von der äußeren Rolle etwas abweichen kann.

Mit Hilfe der genannten Größen lassen sich aus den sogenannten "scheinbaren" Diffusionskoeffizienten D_{app} , wie sie üblicherweise aus der Färbekinetik bestimmt werden, reale D berechnen, die meist in der Größenordnung $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ liegen:

$$D_{app} = D_{real} \cdot \frac{P}{b} \cdot n \cdot \frac{c_L}{c_S} \quad (1)$$

P Porositätsfaktor

b Labyrinthfaktor

n Korrekturfaktor

c_L Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffes im Bad

c_S Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffes im Substrat

Entwickelt und experimentell überprüft wurde das Weiszsche Modell an starr-porösen Alumosilikaten /4/. Da die Transformation von Literaturdaten für die Farbstoffdiffusion in praktisch allen wichtigen Textilsubstraten durch Gleichung (1) D_{real} in der Größenordnung ergibt, die man von der Diffusion von Stoffen in Wasser kennt, haben die Autoren daraus geschlossen, daß auch überall analoge Transportmechanismen vorliegen. In einer neueren Arbeit /6/ wurden an hochporösen, nicht quellenden Polyacrylnitrilfasern (PAN-F) sehr sorgfältige Färbversuche mit kationischen Farbstoffen durchgeführt, die sich mit dem Porenmodell gut interpretieren lassen.

Auch Flath, Moritz und Badawich /10/ haben den Zusammenhang zwischen Quellung bzw. Wassergehalt bei Natur-, Regenerat- und Synthesefasern und den "scheinbaren" Diffusionskoeffizienten belegt.

1.2. Das Mikrokavernenmodell

Während beim Porenmodell die Existenz eines wassergefüllten Porensystems für die Farbstoffdiffusion im Substrat notwendig ist, geht das Mikrokavernenmodell (im weiteren als MK-Modell abgekürzt) davon aus, daß der Farbstofftransport in der Polymersubstanz selbst erfolgt und zwar durch dynamisch fluktuierende Hohlräume (Mikrokavernen) innerhalb der nichtkristallinen ("amorphen") Regionen. Hier wird der Färbeprozess als Phasenübergang aufgefaßt, bei dem die Farbstoffmoleküle aus dem Lösungszustand in der wäßrigen Flotte in einen qualitativ anderen Lösungszustand innerhalb der Polymerphase wechseln. Ein in Wasser gelöstes Farbstoffmolekül ist von Hydrathüllen umgeben, die danach unterschieden werden müssen, ob sie fast anhaften (wie an dissoziationsfähigen oder polaren Gruppen) oder nicht (wie in der Umgebung hydrophober Molekülteile, die das Wasser zur Formierung membranähnlicher Strukturen zwingen). Im rechten Teil des Bildes 1 ist dieser Unterschied noch nicht enthalten. Um in die Polymerphase übergehen zu können, muß erst die Adsorption an der Substratoberfläche erfolgen. Dabei verlieren die Moleküle ihre anhaftende Hydrathülle. Das „Wie“ des Abstreifens der Hydrathülle, bei dem die ionisierten Gruppen der Polymeroberfläche die entscheidende Rolle spielen, ist Gegenstand eines folgenden Beitrages.

¹⁾ Ähnliche Phänomene spielen bei chromatographischen Trennmethode eine wichtige Rolle: Dort hat das Laufmittel (die mobile Phase) eine vergleichbare Funktion, wie das Wasser beim Porenmodell. Die stationäre Phase wirkt verzögernd und zwar um so mehr, je fester die zu trennenden Moleküle daran haften. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist dem Zeitanteil proportional, den sich die Moleküle in der mobilen Phase aufhalten.

Die Farbstoffadsorption erfolgt nur in Grenzfällen monomolekular, es bilden sich normalerweise Polyschichten dehydratisierter Farbstoffmoleküle auf der Substratoberfläche. Da die Mikrokavernen MK aber nur Einzelmoleküle ins Innere der Polymerphase transportieren, ist die Stabilität der oberflächlich aufgewachsenen Polyschichten mitunter wichtig für die Färbekinetik.

Was sind MK und wie entstehen sie? Faserbildende Polymere kann man sich als kompaktes räumliches Netzwerk fadenförmiger Makromoleküle vorstellen. Die Knotenstellen dieses Netzwerkes können von einzelnen Haftpunkten zwischen zwei Ketten bis hin zu hochgeordneten Kellenbündeln reichen, wie sie in den Kristalliten vorliegen! Je mehr aufeinanderfolgende Haftpunkte in einer solchen Knotenstelle existieren, um so größer ist ihre Festigkeit. Beim Überschreiten der Glasumwandlungstemperatur T_g (oft auch als Einfrier-temperatur bezeichnet) ist die thermische Energie in der Lage, die schwächsten Knotenstellen des Netzwerkes zu trennen. Die Segmente der befreiten Kettenteile können jetzt Platzwechselvorgänge ausführen und dabei geraten, wie man sich leicht an Modellversuchen mit Perlenschnüren verdeutlichen kann, auch die von ihnen eingeschlossenen Hohlräume in Bewegung.

Solche durch Segmentplatzwechselprozesse fluktuierenden Hohlräume, die groß genug für die Aufnahme von Farbstoffmolekülen sind, werden als MK bezeichnet. Bei weiter steigender Temperatur reißen immer festere Knotenstellen des Polymer-netzwerkes auf. Zahl, Größe und Platzwechselhäufigkeit der MK nehmen zu. Das geht praktisch bis zur Schmelztemperatur T_s , wo dann auch die Kristallite des Polymerkörpers nicht mehr zusammenhalten können. Die "Molekülfäden" haften dann zwar immer noch an irgendwelchen Stellen zusammen, aber dieses Haftpunktsystem befindet sich im fortwährenden Umbau, so daß ganze Makromoleküle aneinander vorbeigleiten können.²⁾

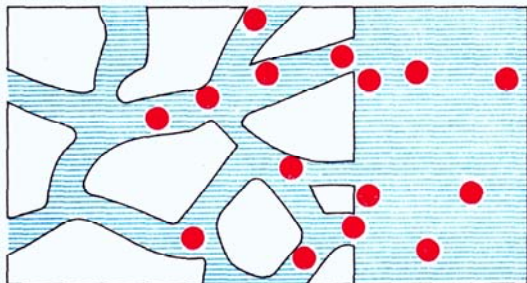
Im Temperaturbereich zwischen T_g und T_s befinden sich also bestimmte Zonen des Polymersystems in einem Bewegungszustand, der einer "partiellen Schmelze" entspricht. Da unterhalb T_g diese partielle Schmelze erstarrt und die MK damit einfrieren, müssen nach dem MK-Modell interpretierbare Färbeprozesse bei Unterschreitung der T_g zwangsläufig zum Stillstand kommen.

Fremdmoleküle (im einfachsten Fall Wasser), die zu den Polymersegmenten artähnliche Wechselwirkungskräfte entfalten können, verringern die zur Lösung des Knotengeflechtes erforderliche Energie um den Betrag, der bei Vereinigung dieser Moleküle mit den Kettensegmenten als Solvatationswärme zurückgewonnen wird. Die MK-Fluktuation erwacht in diesem Fall bereits bei niederen Temperaturen. Es ist deshalb sinnvoll, anstelle der T_g die Diffusionsgrenztemperatur T_D einzuführen, bei der unter realen Färbbedingungen die Aufnahme von Farbstoffmolekülen in praktisch interessanten Mengen und Geschwindigkeiten einsetzt.

Der insgesamt für die Farbstoffaufnahme im Substrat verfügbare Raum ist das innere Volumen V_i . Es ist keine konstante Größe, sondern hängt in komplexer Weise von der thermisch-technologischen Vorgeschichte des Polymermaterials ab und kann sich - da beim Erspinnen von Polymerfasern und den nachfolgenden Operationen (Recken, Texturieren, Relaxieren usw.) die Zeit für die Ausbildung gleichgewichtsnaher Strukturverteilungen zu kurz ist - auch während des Färbeprozesses noch ändern. Absolute V_i sind deshalb kaum zugänglich, aber für das Verständnis der Diffusionsvorgänge im Innern der Substratphase auch nicht unbedingt erforderlich. Einfacher ist die Bestimmung relativer V_i

²⁾ Man spricht auch von Mikro-Brownschen Bewegungen, wenn sich nur bestimmte Teile eines Makromoleküls örtlich verändern können. Das Polymersystem besitzt dann noch bestimmte Festkörpereigenschaften, die durch die noch intakten Knotenstellen (insbesondere die Kristallite) bedingt sind. Lösen sich auch diese auf, werden Makro-Brownsche Bewegungen ganzer Molekülketten möglich, und die Polymersubstanz nimmt den Charakter einer viskosen Flüssigkeit an.

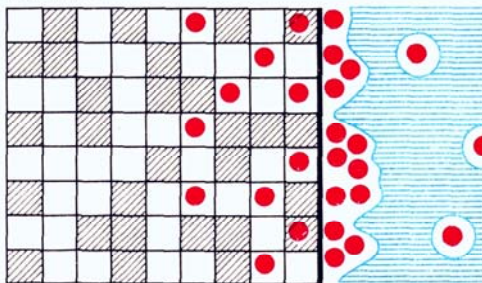
Porenmodell nach Weisz und Zollinger



- wassergefülltes, labyrinthartiges Kanalsystem
- kein prinzipieller Unterschied zwischen innerer und äußerer Oberfläche
- Farbstoffadsorption an Kanalwänden
- Farbstofftransport (Diffusion) durch Porenwasser

1 Funktionsmodelle des PA-Substrates beim Färben

Zellenmodell des inneren Volumens v_i (MK-Modell)



- mobile Mikrokerne des $v_{i,a}$ (= aktives V)
- eingefrorene MK des $v_{i,p}$ (= passives V)

- im Substrat existiert keine zusammenhängende Wasserphase
- bei Adsorption am PA verlieren Farbstoffanionen ihre exotherme Hydrathülle und verwandeln sich in undissoziierte Neutralmoleküle

Färbt man ein Substrat genügend lange, dann verteilt sich der Farbstoff einigermaßen gleichmäßig innerhalb des unter diesen Bedingungen verfügbaren v_i . Aus Migrations- bzw. Reduktionsversuchen lässt sich bei diesem Material z. B. abfragen, welcher Teil des mit Farbstoffmolekülen markierten v_i bei anderen Bedingungen und Temperaturen aktiv ist /9/.

Das v_i kann so in einen aktiven Anteil $v_{i,a}$ (der die Summe der fluktuierenden MK darstellt) und einen passiven Volumenteil $v_{i,p}$ gegliedert werden, der die noch ortfesten (eingefrorenen) MK umfasst:

$$v_i = v_{i,a} + v_{i,p} \quad (2)$$

Das in der rechten Hälfte des Bildes 1 symbolisierte MK-Modell des Substrates beschränkt sich nur auf das für den Färbeprozess

interessante innere Volumen v_i , das vereinfacht in Form gleichgroßer Zellen dargestellt wurde. Beim Transport von Farbstoffmolekülen aus der oberflächlichen Adsorptionsschicht ins Innere der Polymerphase kann auch ein bestimmter Teil der (im Bild 1 schraffierten) Zellen des $v_{i,p}$ aufgefüllt werden. Diese Moleküle haben unter den gegebenen Bedingungen ihre "Endstation" erreicht. Ein weiterer Platzwechsel wäre erst, dann möglich, wenn die eingefrorenen Zellen durch Temperatursteigerung oder/und Zusatz substrataffiner Färbeschleuniger auftauen und sich in mobile MK verwandeln.

1.3. Wie verhält sich das PA-Substrat beim Färbeprozess?

1.3.1. Versuche mit pH-Indikatorfarbstoffen

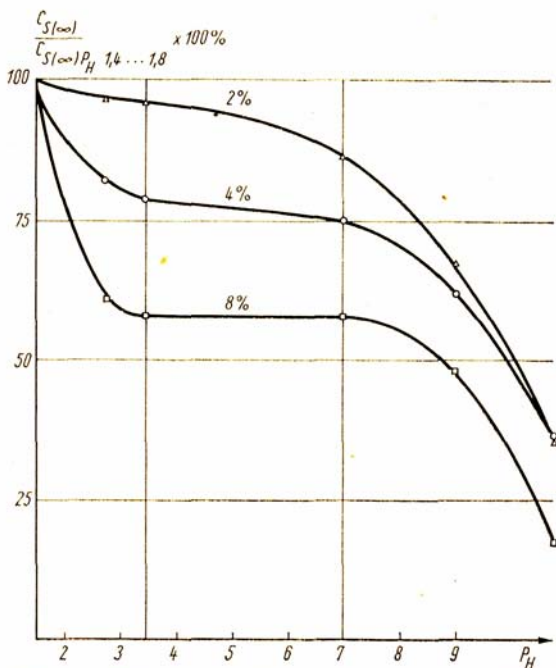
Das Weiszsche Porenmodell erklärt die Farbstoffdiffusion im Substrat durch die Annahme eines wassergefüllten Porensystems. Es setzt also innerhalb der Polymersubstanz die Existenz einer zusammenhängenden Wasserphase als Transportmedium voraus.

Nach dem MK-Modell erscheint das Substrat als eine vom Färbeprozess scharf abgegrenzte organische Phase, die bei der Temperatur T_D partiell zu erweichen beginnt und dann mit Hilfe fluktuierender Leerstellen (MK) selbst zum Transport von Farbstoffmolekülen in der Lage ist. Das Substrat kann natürlich auch eine bestimmte Menge Wasser aufnehmen, das aber in molekulardisperser Form verteilt ist und für die Diffusion der unhydratisierten Farbstoffmoleküle keine unmittelbare Bedeutung hat.

Für das Färben textiler PA-Materialien spielen anionische Farbstoffe die größte Rolle. Die Aufnahme von Säurefarbstoffen erfolgt offenbar nach Prinzipien, die man vom Ionenaustausch her kennt. Die im Bild 2 dargestellte relative Änderung der Gleichgewichtssorption von Wofacidblau A auf PA-S-t als Funktion des pH-Wertes soll dafür ein Beispiel geben. Weitere Aussagen und experimentelle Details dieser Darstellung werden später noch eingehender besprochen. Hier ist vor allem die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen, des Farbstoffes im PA von pH-Wert der Flotte interessant, die sich mit steigenden Farbstoffangeboten immer klarer ausprägt. Es lassen sich drei Bereiche abgrenzen: Zwischen pH 3,5 und 7 ergibt sich eine Art Plateau, innerhalb dessen die Gleichgewichtswerte nahezu pH-unabhängig sind. Nach links, also in Richtung wachsenden Protonendruckes, steigen die Sorptionswerte steil an, während bei Überschreitung des Neutralpunktes nach rechts das Vermögen des PA-Substrates zur Aufnahme von Farbstoffanionen rapide abfällt.

Tafel 1. Unterscheidungskriterien zwischen Poren und MK-Modell (Zusammenfassung)

Kriterium	Porenmodell	MK-Modell
1. Wie funktioniert das Substrat beim Färbeprozess?	passiv, als submikroskopisch zerklüfteter Festkörper, der die Porenwände als Adsorptionsfläche liefert	aktiv, als Lösungsphase für den Farbstoff
2. Wodurch erfolgt der Farbstofftransport im Substrat?	durch das Porenwasser	durch fluktuierende Leerräume (MK) innerhalb der bei Färbetemperatur aufgetauten Polymerbereiche
3. Bei welcher Temperatur beginnt die Farbstoffdiffusion im Substrat?	oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser	beim Überschreiten der Diffusionsgrenztemperatur T_D , die das Erweichen der MK-Produktion in der Polymerphase signalisiert
4. Gibt es im Substrat eine zusammenhängende Wasserphase?	ja	nein, nur molekular verteiltes Wasser
5. Können im Substrat Ionen existieren?	ja	nein
6. Welche Substanzen können in das Substrat eindringen?	prinzipiell alle Verbindungen, die sich in der Flotte lösen	nur solche, die an der Substratoberfläche adsorbiert und dehydratisiert werden
7. Wo findet die Reduktion des Farbstoffes beim Abziehen statt?	vorwiegend innerhalb des Porensystems	nur in der Kontaktzone Flotte/ Substratoberfläche



2 Relative Änderung der Gleichgewichtssorption von Wofatidblau A auf PA-S-t. „Praxitest“ bei einer Temperatur von 80 °C und einem Flottenverhältnis von 1 : 40. Bestimmung der Gleichgewichts- und Zeitkonstanten der Desorption nach sprunghafter Änderung des pH-Wertes

Dieses bekannte Phänomen hängt mit dem Ionisierungszustand dem PA-Makromoleküle zusammen: Im Plateaugebiet sind praktisch alle mit der Flotte im Kontakt stehenden Aminoendgruppen zu kationischen Ammoniumgruppen umgewandelt. Unterhalb pH 3 setzt dann auch zunehmend die Protonierung der Carbonamidgruppen entlang der Molekülketten ein, während im alkalischen Bereich die dissoziierten Carboxylatgruppen immer stärker das Austauscherverhalten des PA bestimmen. Hier werden alkaliresistente basische Farbstoffe (z. B. Methylenblau) bevorzugt aufgenommen.

Da sich PA im sauren Bereich wie ein schwachbasischer Anionenaustauscher verhält, erscheint es interessant, vergleichende Versuche mit basischen Ionenaustauschern durchzuführen, die eine dem Weiszchen Modell entsprechende Kanalporenstruktur besitzen. Dazu bieten sich zwei Typen aus dem Lieferprogramm des VEB Chemiekombinat Bitterfeld an: Der starkbasische Austauscher Wofatit SBW (mit quaternären Trimethylammoniumgruppen) und das schwach-basische Wofatit AD 41 (mit tertiären Dimethylaminogruppen). Es sind perlförmige Copolymerisate aus Styren und der Vernetzer-komponente Divinylbenzen, die im gequollenen Zustand typische Gelstruktur besitzen. Ihr Gerüst (Matrix) besteht aus einem regellosen Raumnetzwerk von Polystyrenketten, an denen die basischen Austauschergruppen verankert sind. Die Porosität entsteht dadurch, daß die Polymermatrix bei Einführung der ionisierbaren Gruppen im stark gequollenen Zustand vorliegt. Da die Matrix bis zu diesem Zeitpunkt völlig hydrophob ist, können selbstverständlich nur organische

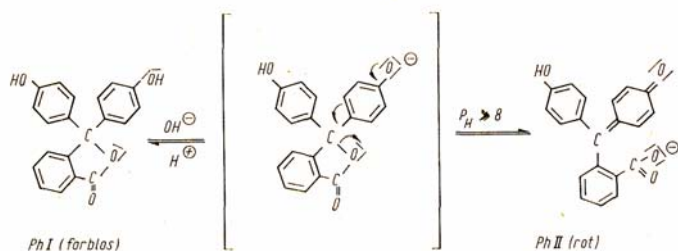
Lösungsmittel quellend wirken. Nach erfolgter Substitution und Entfernung des Quellmittels ändern sich die Eigenschaften des Polymerisates gravierend: In Wasser eingebracht, hydratisieren sich die Austauscherguppen. Das Hydratwasser quillt die Matrix entlang der vorher durch das organische Lösungsmittel vorgebildeten Porenkanäle auf. Das läßt sich etwa mit dem Aufquellen eines darrtrockenen Viskoseschwammes vergleichen. Durch die Porosität gewillt das Austauscherkorn enorm an aktiver Oberfläche und damit an Austauschkapazität.

Ist das beträchtliche Aufnahmevermögen textiler PA-Substrate für Säurefarbstoffe gleichermaßen ein Indiz für das Vorhandensein einer großen inneren Oberfläche, verursacht durch Porenstruktur? Die andersartige Herstellung von PA-F nach dem Schmelzspinnverfahren und die fehlende Quellbarkeit unter normalen Färbbedingungen lassen Zweifel aufkommen. Zur Beantwortung der entscheidenden Frage nach der Existenz einer zusammenhängenden Wasserphase im PA sind solche Farbstoffe wertvoll, die pH-abhängig ihre Farbe ändern, Dazu erscheint besonders der Indikator Phenolphthalein (Ph) interessant, der im sauren Milieu praktisch wasserunlöslich ist und bei pH-Werten über 8 als intensiv rot gefärbtes Anion vorliegt (Bild 3).

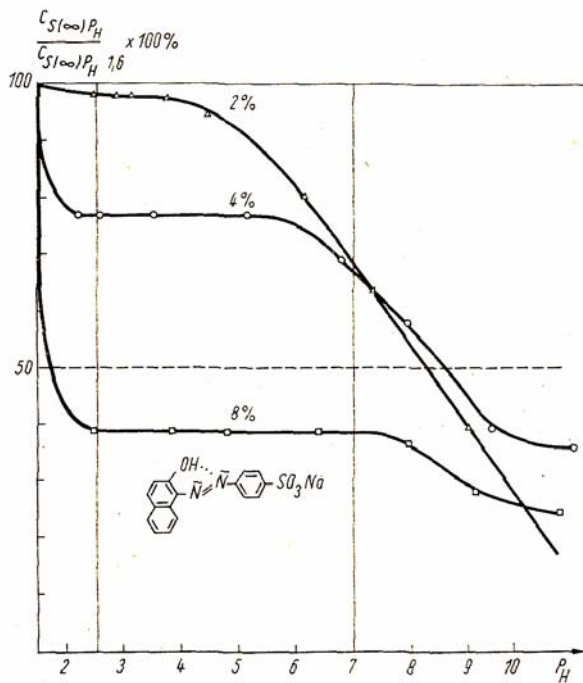
Das Neutralkmolekül Ph ist gekennzeichnet durch einen Lactonring und ein tetraedrisches (sp^3 -hybridisiertes) Zentral-C-Atom. Ab pH 8 setzt relativ scharf die Spaltung des Lactonringes ein. Es entsteht das rote Anion Ph II mit planarem Bau (trigonalem sp^2 -C-Atom) und chinoider Struktur. Eingeleitet wird dieser Übergang offenbar durch Ablösung eines Protons von einer der phenolischen OH-Gruppen. Die dann möglich werdende Elektronenverschiebung im Molekülsystem ist an der eingeklammerten (noch farblosen) Zwischenform angedeutet,

Umgekehrt setzt unterhalb pH 8 durch Protonenaddition sofort die Rückbildung der lactoiden Ph I-Form ein. Im Gegensatz zu den meisten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe ist das mit ausschließlich "harten" Substituenten (elektronenziehenden O-Atomen) beladene Phenolphthaleinmolekül nur im alkalischen Milieu zur Ausbildung einer farbgebenden Chinonstruktur in der Lage. Aber auch hier nur solange, wie das Carboxylatanion Ph II durch eine (exotherme) Hydrathülle stabilisiert werden kann. Das Auftreten der Ph II-Form zeigt so das Vorhandensein von freiem Wasser an. Man kann das ganz einfach nachweisen, indem einer roten Ph II-Lösung durch Verdünnen mit polaren organischen Lösungsmitteln (Aceton, Methanol, Ethanol, Dimethylformamid u. a.) die ionenstabilisierende Hydrathülle entzogen wird. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis entfärbt sich die Lösung. Bei Wasserzusatz kehrt die rote Farbe des Ph II zurück. Oder man dampft eine konzentrierte Ph II-Lösung ein und trocknet den Rückstand längere Zeit bei Temperaturen über 150°C. Dann entsteht wieder Ph I, das sich bei Wasserzusatz als rotes Ph II löst.

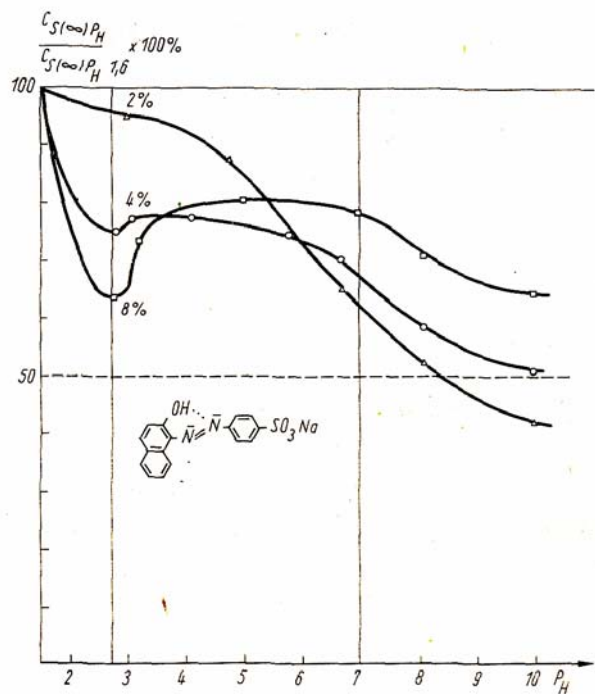
Ph besitzt nur im alkalischen Bereich den Charakter eines anionischen Farbstoffes. Da andererseits PA-Material hier einen Großteil seiner Fähigkeit zur Anionensorption verliert (Bild 2), wurde PA-S-t durch eine methylierende Vorbehandlung mit Dimethylsulfat so modifiziert, daß es auch im ammoniakalischen Bereich noch genügend Kapazität zur Aufnahme von Farbstoffanionen besitzt. In den Bildern 4a) und 4b), die ein Vorgriff auf später behandelte Probleme sind, wird die durch Methylierung



3 Phenolphthalein



1a) pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtssorption von Orange II auf PA-S-t



1b) pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtssorption von Orange II auf methyliertem PA-S-t
Flottenverhältnis 1 : 40 und Temperatur 80 °C in beiden Diagrammen

erzielte Veränderung in der pH-Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens deutlich. Besonders bei höheren Farbstoffangeboten bleibt ein gegenüber unmodifizierten Material erheblich größerer Teil des Sorptionsvermögens für anionische Farbstoffe oberhalb des Neutralpunktes erhalten. Bei dieser Vorbehandlung (12 g/l Dimethylsulfat, 10 g/l NaHCO₃, 5 g/l Wofaprint NW, 40 °C, Flottenverhältnis 1:40, 120 min im "Linitest") entstehen aus den zugänglichen Aminogruppen Mono- und Dimethylamin-, z. T. auch quaternäre Trimethylammoniumgruppen, die alle basischer als die ursprünglichen NH₂-Gruppen sind. Auch wird ein Teil der Carboxylgruppen verestert. Bei höheren Temperaturen und pH-Werten muß jedoch hier während des Färbens mit einer partiellen Rückverseifung gerechnet werden. Es kann als sicher gelten, daß bei dieser Vorbehandlung die PA-eigene Struktur nicht verändert wird.

Aus der Zahl experimenteller Variationen zur Frage „Existiert im Innern textiler PA-Substrate Wasser als zusammenhängende Phase?“ soll nun ein leicht nachvollziehbarer und sehr instruktiver Versuch beschrieben werden: 10 g methyliertes PA-S-t-Silastikmaterial wurden im "Praxitest" bei 80 °C (Flottenverhältnis 1:40) mit 2 % Phenolphthalein und 5 ml/l Ammoniak (25 %) behandelt. In dieser Flotte liegt der Indikator fast ausschließlich als Ph II vor. Zu verschiedenen Zeiten entnommene und spektrofotometrische gemessene Flottenproben zeigten eine deutliche Badverarmung an Ph II an. Aus der Zeitfunktion des Indikatorauszuges ließ sich nach einer an späteren Stelle behandelten Methodik errechnen, daß die Ph-Sorption des Substrates auf den Grenzwert von etwa 9 mg/g zustrebt. Nach dem Spülen war das PA-Material farblos, der Indikator wurde demnach ausschließlich in der unhydratisierten Ph I-Form aufgenommen. Unter analogen Bedingungen zeigten die porösen Anionenaustauscher Wofatit SBW und AD 41 eindeutig die Sorption der roten Ph II-Form an!

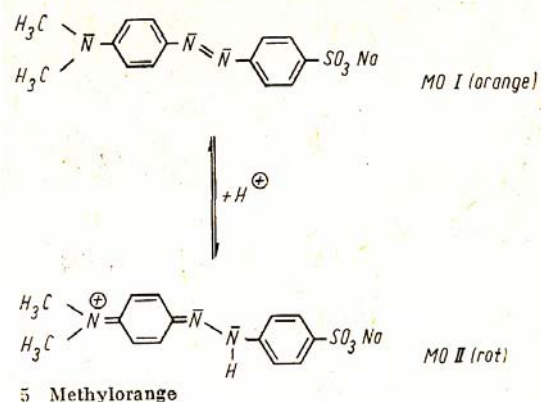
Das PA-Material wurde nach einer Behandlung mit einem Gemisch aus 20 Volumenteilen Dimethylformamid, 10 Teilen Triethanolamin und 70 Teilen Wasser bei -10 °C, die zur Ablösung oberflächlich anhaftenden Indikatordienste, im "Praxitest" in blinder Flotte mit 5 g/l NaOH bei 80 °C desorbiert. Unter diesen Bedingungen vermindert sich die Sorptionskapazität des methylierten PA gegenüber dem ammoniakalischen Milieu der vorangegangenen "Färbung" um etwa 16 %. Der Zusatz der NaOH-Menge

erfolgte erst, nachdem die Flotte die Desorptionstemperatur 80 °C erreicht hatte. Sofort begann die Rotfärbung der Flotte, deren Intensitätszunahme messend verfolgt wurde. Man konnte dabei sehr eindrucksvoll beobachten, daß sich der aus den farblosen PA-Substrat ablösende, Indikator erst beim Kontakt mit der alkalischen Flotte in die rote Ph II-Form umwandelte.

Es gibt eine ganze Reihe von Indikatoren, die im sauren Bereich charakteristisch gefärbte Ionen bilden. Am bekanntesten ist Methylorange MO, das seiner Struktur nach den Säurefarbstoffen zugeordnet werden mußte. Es besitzt die Fähigkeit, in wäßrigen Lösungen etwa unterhalb pH 4,5 durch Protonenaddition an der Azogruppe die rote, chinoide Form MO II zu realisieren (Bild 5).

Auch hier ist die Anwesenheit von Wasser Existenzbedingung für das MO II-Ion: Entzieht man roten MO II-Lösungen mit polaren organischen Lösungsmitteln die Hydrathülle, schlägt die Indikatorfarbe von Rot nach Orange um. Erneuter Wasserzusatz läßt die rote MO II-Form zurückkehren.

Unter normalen Färbebedingungen zeigt PA stets die Farbe des MO I. Allerdings nehmen auch die porösen Ionenaustauscher Wofatit SBW und AD 41 hier nur die anionische MO I-Form auf. Die Bildung des (zwitterionischen) Betains MO II läßt sich erst bei pH-Werten unter 2 im Austauscherkorn erzwingen.



Bei den zum Erzielen solcher Bedingungen notwendigen Säurekonzentrationen fängt das PA-Material an merklich aufzuquellen. Da aber durch Quellung Porosität entsteht, sind die Experimente mit solchen Indikatorfarbstoffen trotz aller graduellen Unterschiede weniger eindeutig, als die mit Phenolphthalein. Trotzdem konnte auch bei den im sauren Bereich ionisierten Farbstoffen bisher kein Fall beobachtet werden, der die Annahme eines wassergefüllten Porensystems in PA-Substraten stützen würde.

1.3.2. Reduktionsversuche

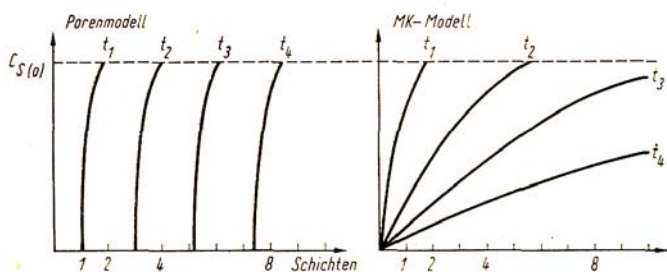
Untersuchungen des Reduktionsverlaufes von PA-Färbungen und Wickeln aus vorgefärbter PA-Folie können ebenfalls interessante Fakten zur definitiven Entscheidung zwischen den zur Diskussion stehenden Modellen liefern.

Bei Gültigkeit des Porenmodells würde das Reduktionsmittel über das vorhandene Porensystem in die Polymersubstanz eindringen. Dann würde die reduktive Entfärbung zonenartig von außen nach innen voranschreiten, wie das im linken Teil von Bild 6 schematisch dargestellt ist.

Die Reduktionskinetik wäre durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Reduktionsmittelfront bestimmt, wie man das z.B. beim Abziehen substantiver Färbungen auf Cellulose beobachten kann.

Verhält sich das PA-Substrat dagegen wie eine von der Reduktionsflotte abgegrenzte organische Phase (MK-Modell), dann kann nur der sich oberflächlich ablösende Farbstoff zerstört werden. Die Färbung hellt sich in diesem Fall wesentlich langsamer auf, weil der Reduktionsfortschritt davon abhängt, wie schnell die fluktuierenden MK das in der Randzone spontan entstehende Konzentrationsdefizit durch Nachlieferung von Farbstoffmolekülen aus dem Inneren der Polymerphase ausgleichen können. Auch ist die reduktive Zerstörung weniger vollständig, besonders bei niedrigeren Temperaturen, da der in den eingefrorenen MK des passiven Volumens $V_{i,p}$ "festliegende" Farbstoff nicht an die

Substratoberfläche gelangen kann. Nach dem MK-Modell kann die durchgreifende Reduktion der Färbungen erst bei Überschreitung der TD einsetzen, die bei textilem Material zwischen 30 und 40°C liegt, während poröse Substrate schon bei Raumtemperatur vollständig reduzierbar sein sollten.



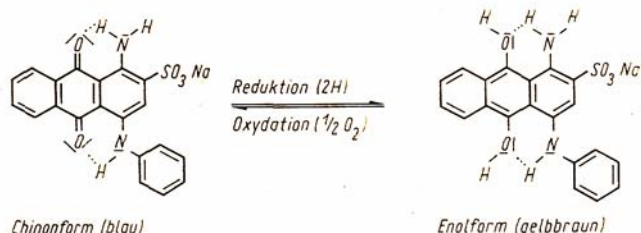
6 Reduktionsverlauf bei gefärbten Folienwickeln

a) Porenmodell

- Reduktionsmittel dringt in die PA-Phase über Porensystem ein
- Entfärbungszone durchwandert den Folienwickel

b) MK-Modell

- Farbstoffzerstörung nur an der PA-Oberfläche
- keine sprunghaften Konzentrationsänderungen innerhalb des Wickels



Chinanform (blau)

Enolform (gelbbraun)

7 Redoxzustände von Wofacidblau A

Bei PA-Folienwickeln fordert das MK-Modell mit zunehmender Reduktionszeit allmählich abflachende Konzentrationsprofile (d. h. die Umkehrung der Gradientenbewegung beim Färben), während nach dem Porenmodell sprunghafte Konzentrationsänderungen auftreten müssten (die den Standort der Reduktionsmittelfront markieren).

Da es bei total zerstörbaren Azofarbstoffen Grenzfälle geben kann, wo man bei Mikroquerschnitten von PA-Fasern oder -drähten unsicher ist, ob die Reduktionsmittelfront einwandert oder die Verblässung der Substratrandzone durch Farbstoffabwanderung zustande kommt, sind hier Färbungen mit anthrachinoiden Säurefarbstoffen besonders informativ. Solche Farbstoffe besitzen in der Regel farblich gut unterscheidbare Redoxzustände. Als Beispiel soll Wofacidblau A betrachtet werden, das sich leicht in die gelbbraune Enolform reduzieren lässt. In oxydierender Flotte regeneriert sich daraus wieder das ursprüngliche Anthrachinonsystem (Bild 7).

Mit anthrachinoiden Farbstoffen wird die Entscheidung zwischen beiden Modellen vereinfacht. Andersfarbige Zonen im Substrat (hier gelb oder grün, als Überlagerung beider Zustände) würden zwingend auf ein Eindringen von Reduktionsmittel in das PA-Material hinweisen und damit Argumente für das Porenmodell liefern.

Die Resultate zahlreicher Versuche lassen sich in folgenden Aussagen zusammenfassen;

► Mit reduzierbaren Azofarbstoffen beladene Wofatit-Gelkörner beider Typen lassen sich mit einer Reduktionsflotte (5 g/l Na-Dithionit, 1 g/l NaOH) bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig entfärben. Mit anthrachinoiden Farbstoffen markierte Austauschere zeigen in vergleichbarer Zeit die andersfarbige Reduktionsform.

► PA-S-t und PA-Folie sprechen erst bei Temperaturen über 40 °C nennenswert auf die Reduktionsflotte an. Die reduktive Aufhellung verläuft nach Zeit und Ausmaß so, wie sie nach dem MK-Modell zu erwarten wäre.

► Bei Versuchen mit vorgefärbten Folienwickeln zeigte sich stets, daß die entrollten Folienstreifen mit zunehmender Reduktionszeit kontinuierlich von außen nach innen verblässen. Sprunghafte Konzentrationsänderungen waren in keinem Fall festzustellen. In keinem der untersuchten PA-Substrate (Fasermaterial, Folie, Borsten) konnte die Reduktionsform anthrachinoider Farbstoffe beobachtet werden.

1.3.3. Fazit

In diesem Beitrag stand die Frage zur Diskussion: Reagiert textiles PA-Material unter praxisüblichen Bedingungen wie eine Art poröser Festkörper oder wie eine qualitativ andere Lösungsphase für den Farbstoff? Da beide Modellvorstellungen - deren Wesensmerkmale in Tafel 1 noch einmal gegenüber gestellt sind - zu sehr unterschiedlichen Konsequenzen führen, muß diese Frage klar entschieden werden, damit die PA-Färbetheorie eine feste Basisposition gewinnt. Beginnen an dieser Stelle schon die Unsicherheiten, wird der weitere Ausbau eines theoretischen Konzeptes erst recht zweifelhaft.

Sowohl die Experimente mit pH-Indikatoren, insbesondere mit Phenolphthalein, als auch die Untersuchungen des Reduktionsverlaufes vorgefärbter PA-Materialien zeigen ein Übereinstimmendes Bild und gestatten damit eine definitive Aussage: Da keines der Versuchsergebnisse für die Annahme eines wassergefüllten Porensystems im Substrat spricht, ist das Weiszsche Porenmodell zur Interpretation färberischer Phänomene bei textilem PA nicht anwendbar. Dagegen sind alle festgestellten Fakten zwanglos mit dem MK-Modell zu erklären, nach dem das Substrat eine vom wäßrigen Färbemedium abgegrenzte Lösungsphase für den Farbstoff bildet.

Literatur

- 1/ Peters, R. 11.: Textile Chemistry. Vol. III: The Physical Chemistry or Dyeing. Amsterdam: Elsevier Sc. Publ. Comp. 1975,
- 2/ Bird, C. L.; Boston, ". S.: The Theory of Coloration of Textiles. London: Dyers Comp. Publ. Trust 1975.

- /3/ Klaus, G.; Buhr, M.: Philosophisches Wörterbuch, Bd. 2. Leipzig: VEB Bibliographisches Institut, 1974, S. 1220.
- /4/ Weisz, P. B.; Zollinger, H.: Die tiefere Bedeutung der Diffusionskoeffizienten bei Färbvorgängen. *Melliand Textilber.* 48 (1967) 1, S. 70-75.
- /5/ Zollinger, H.: Modelle zur Beschreibung von textilchemischen Vorgängen. *Melliand Textilber.* 57 (1976) 6, S. 489-492.
- /6/ Aviv, G.; Shucei-lin Chen; Fisichella, S.; Meyer, U.; Zollinger, H.; Zürcher, J.: Diffusion kationischer Farbstoffe in poröse Polyacrylnitril-Fasern. *Textilveredlung* 16 (1981) 3, S. 89-95.
- /7/ Cohen, M. H.; Turnbull, D.: Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. chem. Phys.* 31 (1959) S. 1164-1169.
- /8/ Williams, M.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.: The Temperature Dependence of Relaxation Mechanismus in Amorpheus Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) S.3701 bis 3707.
- /9/ Schreiner, G.: Physikalisch-chemische Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten Teil 2: Das Polyestersubstrat als Diffusions-medium. *Textiltechn.* 28 (1978) 12, S.780-786; Teil 5.: Der Färbeprozess in Gegenwart PE-affiner Hilfsmittel Carrier. *Textiltechn.* 31 (1981) 7, S. 436-446
- /8/ Flath H.-J.; Moritz R.; Badawieh, J.: Grundlegende Aspekte des Färbeprozesses, dargestellt am Beispiel der Polyacrylnitrilfaser-stoffe *Textiltechn.* 28 (1972) 2, S. 103-108.

(wird fortgesetzt)