

Physikalisch-chemische Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten

Teil 2: Das Polyestersubstrat als Diffusionsmedium

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

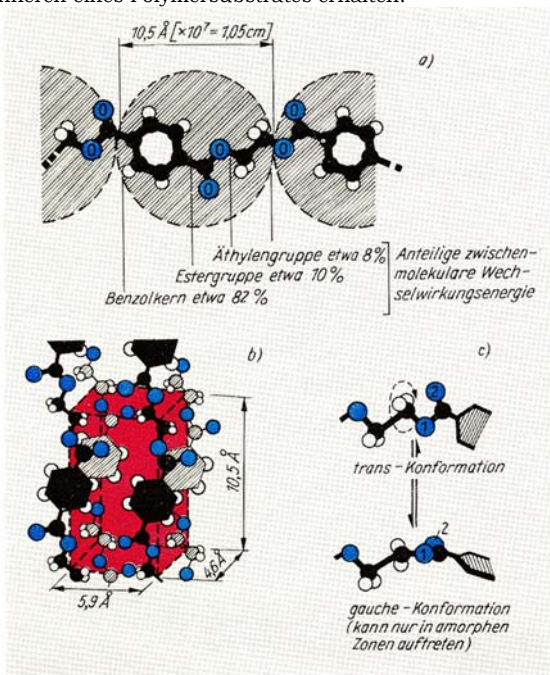
Fortsetzung aus Heft 6(1978), S. 371-380

2. Die PE-Faser beim Färbeprozess

2.1. Rolle der Mikrokavernen für die Farbstoffdiffusion

Um auch vom übermolekularen Feinbau des PE-Substrates ein möglichst plastisches Bild zu gewinnen, sollen die bekannten Strukturdaten wieder im Maßstab 1: 10^7 vergrößert werden. Eine 20 μm dicke Faser wächst dann auf 200 m Dicke an, und 1 cm Faserlänge entspricht einer Ausdehnung von 100 km! Ein derart kolossaler Körper baut sich aus Makromolekülen auf, die man sich als 80 bis 110 cm lange Perlenschnüre vorstellen kann. Eine einzelne „Perle“, also eine monomere Äthylterephthalat-Einheit, wie im Bild 12a gezeichnet, ist etwa 1,1 cm lang. Grundelement der kristallin geordneten Zonen der PE-F ist die sich aus vier Polymerketten formierende Elementarzelle (Bild 12b). Wären alle Ketten durchgängig nach dem Baumuster dieser triklinen Elementarzelle organisiert, müßte die PE-F eine Dichte von 1,46 g/cm^3 besitzen /21/.

Tatsächlich findet man für reale Fasern Werte im Bereich von 1,36 bis 1,40 g/cm^3 , die anzeigen, daß die Polymerketten im Mittel viel weniger dicht gepackt sind. Aus Röntgenuntersuchungen weiß man, daß in PE-F hochgeordnete Streuzentren von 8 bis 10 nm (80 bis 100 Å) Ausdehnung (entsprechend 8 bis 10 cm im Makromodell) auftreten, die als Kristallite bezeichnet werden. Diese Kristallite sind gewissermaßen wie Inseln in eine zusammenhängende Matrix weniger geordneter (amorpher) Kettenabschnitte eingebettet. Die beiden Grenzzustände der Kettenordnung (kristallin und amorph) sind nach Fadenherstellung und Reckprozeß zunächst nur sehr unvollkommen realisiert und prägen sich erst im Verlaufe nachfolgender Wärmebehandlungen zunehmend aus. Die Abmessungen der Elementarzelle beweisen auch, daß die PE-Ketten in den kristallinen Bereichen außerordentlich eng gebündelt sind. Fremdmoleküle können deshalb in einen intakten Kristallit normalerweise nicht eindringen. Durch Simulationsversuche an gebündelten Perlenschnüren lassen sich recht instruktive Einblicke in das kinetische Geschehen im Inneren eines Polymersubstrates erhalten.



12a) „Perlenschnur“ — Modell der PE-Kette
12b) Abmessungen der Elementarzelle
12c) Konformationen der Äthylengruppe

Beim Schütteln des „Perlenschnur-Modells“ wird die thermische Molekularbewegung imitiert. Je nach Intensität des Schüttelns geraten mehr oder weniger große Anteile der Ketten in den amorphen Bereichen in Bewegung und erzeugen Hohlräume, die ständig ihren Ort wechseln. Dabei wird sofort deutlich, daß für die Farbstoffdiffusion nur solche „kinetischen Löcher“ eine Rolle spielen können, die beim Platzwechsel mobiler Polymersegmente entstehen. Andere Defektstellen, die von starren Ketten umschlossen werden, sind in bestimmtem Maße ortsfest und damit ohne wesentliche Bedeutung für den Diffusionsprozeß. Zur klaren begrifflichen Abgrenzung werden die ortsveränderlichen („lebendigen“) Hohlräume im weiteren als Mikrokavernen bezeichnet.

Das Eindiffundieren von Fremdmolekülen in die amorphe Matrix erscheint bei solchen Modellversuchen etwa wie der Durchgang eines Teilchenhaufwerkes durch eine Schüttelsieb-kaskade, bei der man sich Maschenzahl und -weite in Abhängigkeit von der Schüttelfrequenz dynamisch veränderlich vorstellen muß.

Aus dieser Sicht erscheint es zweckmäßig, das innere Volumen v_i das die Summe aller mit Farbstoffmolekülen prinzipiell auffüllbaren Hohlräume des Substrates kennzeichnet, in einen unter den jeweiligen Färbebedingungen aktiven Volumenanteil $v_{i,a}$ und einen passiven Teil $v_{i,p}$ zu unterscheiden:

$$v_i = v_{i,a} + v_{i,p} \quad (28)$$

$v_{i,a}$ bezeichnet die Gesamtzahl aller räumlich mobilen Hohlräume (also der Mikrokavernen), die den Farbstofftransport übernehmen können. Gelangt ein Farbstoffmolekül in einen Hohlraum, der zum passiven Volumen $v_{i,p}$ gehört, hat es gewissermaßen seine „Endstation“ erreicht. Für die Diffusionsgeschwindigkeit hat damit nur der aktive Teil $v_{i,a}$ eine Bedeutung, während für die Gleichgewichtssorption (nach unendlicher Färbezeit) der Gesamtbetrag von v_i maßgebend ist. Diese Volumengrößen sind also - im Unterschied zur „free-volume-theory“ von Cohen und Turnbull /22/ - ausschließlich durch färberische Phänomene definiert. Das Verhältnis $v_{i,a} / v_i$ vergrößert sich im allgemeinen bei Steigerung der Färbetemperatur oder durch Carriereinsatz, hängt aber auch entscheidend von der technologischen Vorgeschichte des PE-Materials (siehe Abschnitt 2.3.) ab.

2.2. Mechanismus der Farbstoffdiffusion ins PE-Substrat

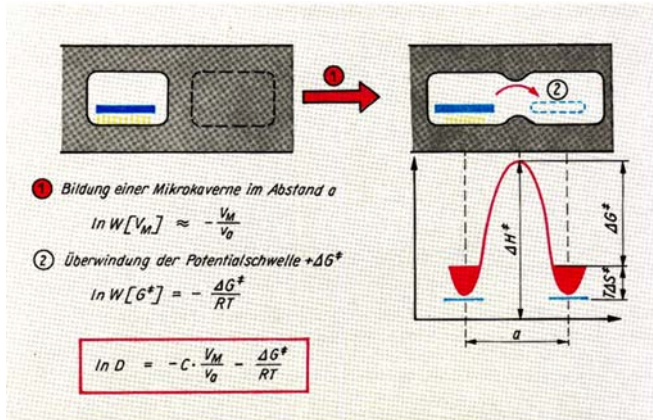
Der Platzwechsel eines Farbstoffmoleküls im Inneren des PE-Substrates kann nur dann erfolgen, wenn folgende zwei Bedingungen (Bild 13) erfüllt sind:

1. In unmittelbarer Nähe des adsorbierten Farbstoffmoleküls muß durch die thermische Energiefuktuation eine dem Volumen des diffundierenden Moleküls v_M entsprechende Mikrokaverne (MK) erzeugt werden, und es muß
2. gleichzeitig die zur Lösung aller bestehenden Bindungen des Farbstoffmoleküls an den bisherigen Adsorptionsplatz erforderliche Ablösungsenergie ΔG^* bereitstehen.

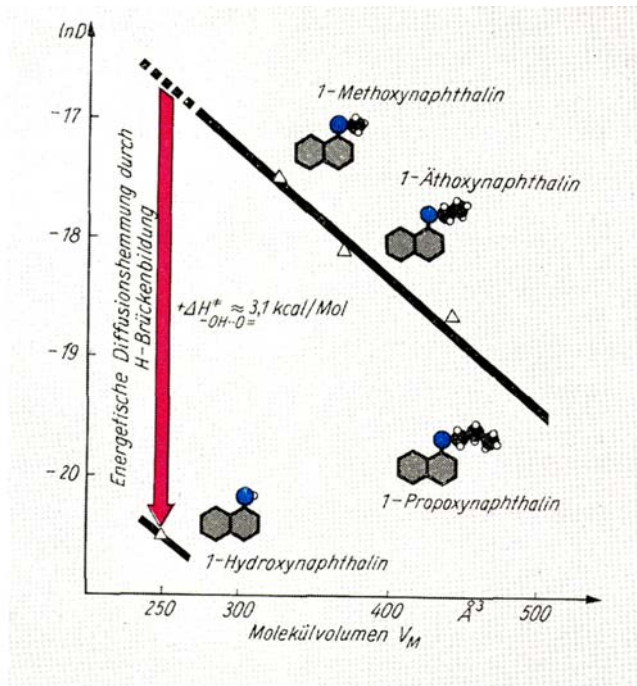
Die Wahrscheinlichkeit W für einen erfolgreichen Platzwechsel ist folglich das Produkt der beiden Einzelwahrscheinlichkeiten

$$W = W(MK) \cdot W(\Delta G^*) \quad (29)$$

Die Bildungswahrscheinlichkeit entsprechend großer Mikrokavernen $W(MK)$ wächst mit abnehmendem Molekülvolumen des Farbstoffes und mit steigendem $v_{i,a}$, das die Gesamtmenge



13 Mechanismus von Diffusionsvorgängen im PE- Substrat, a Sprungweite



14 Substituenteneinflüsse auf das Diffusionsverhalten von homologen Naphthalinderivaten in PE-Folie bei 130°C

der bei der betreffenden Temperatur produzierten MK charakterisiert:

$$\ln W(V_M) \approx -\frac{V_M}{v_{i,a}}$$

V_M Volumenbedarf des diffundierenden Moleküls

Für $W(\Delta G^*)$ gilt der Boltzmannsche e-Satz

$$\ln W(\Delta G^*) = \frac{\Delta G^*}{RT}$$

Die Größe ΔG^* ist von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis von Diffusionsvorgängen. Sie setzt sich, analog der freien Enthalpie der Thermodynamik, aus zwei gegenläufigen Faktoren zusammen: Aus der Aktivierungsenthalpie ΔH^* und einem mit der Temperatur gekoppelten Entropieglied:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (32)$$

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^* kennzeichnet die Energiedifferenz (für ein Mol Moleküle) zwischen dem Zustand, bei dem alle Bindungen der Farbstoffmoleküle zum PE- Substrat maximal

realisiert sind und dem, der bei Trennung aller dieser Wechselwirkungen vorliegt. Das entspricht im rechten Teil dem Bild 13, dem Abstand vom tiefsten Punkt der Energiemulde zum Scheitelpunkt der Potentialbarriere. Die adsorbierten Moleküle können aber theoretisch nur bei 0 K im Energieminimum eingefroren werden. Mit steigender Temperatur erwacht und verstärkt sich die regellose Wärmebewegung der Moleküle. Im gleichen Maße, wie die kinetische Energie wächst, vergrößert sich der mittlere Abstand zum tiefsten Punkt der Potentialsenke. Bei Färbetemperatur vibrieren PE-Kettensegmente und Farbstoffmoleküle z. B. mit 60 bis 80 kHz. So wie der mittlere Energiepegel der adsorbierten Moleküle steigt, verringert sich die zusätzlich aufzubringende Arbeit zur Überwindung der Potentialschwelle.

Die Aktivierungsentropie ΔS^* gibt an, wie stark das Adsorptionsfeld des PE-Substrates mit steigender Temperatur im Mittel geschwächt wird. Es handelt sich hier um eine statistische Größe, die von der Molekülform abhängt. Bedingt durch den völlig chaotischen Charakter der Wärmebewegung kann ein thermisch desorbiertes Farbstoffmolekül im Prinzip alle möglichen Raumlagen einnehmen und ans diesen auf dem neuen Adsorptionsplatz eintreffen. Die Aktivierungsentropie ΔS^* ist proportional dem Ausdruck

$$\Delta S^* \approx \ln \frac{\text{Zahl der für die Realisierung maximaler Wechselwirkungen zum Substrat günstigen}}{\text{Anzahl der im desorbierten Zustand möglichen Raumlagen des Moleküls}} \quad (33)$$

Im Bild 12a) sind die anteiligen zwischenmolekularen Wechselwirkungen für die einzelnen Atomgruppen eines PE-Kettengliedes angegeben, die für den Zusammenhalt der Polymerketten und die Formierung übermolekularer Strukturen verantwortlich sind. Über 80% dieser Wechselwirkungen entfallen auf die Dispersionskräfte zwischen den aromatischen Kernen der Terephthalsäure /23/. Die Energie dieser Kräfte hängt gemäß

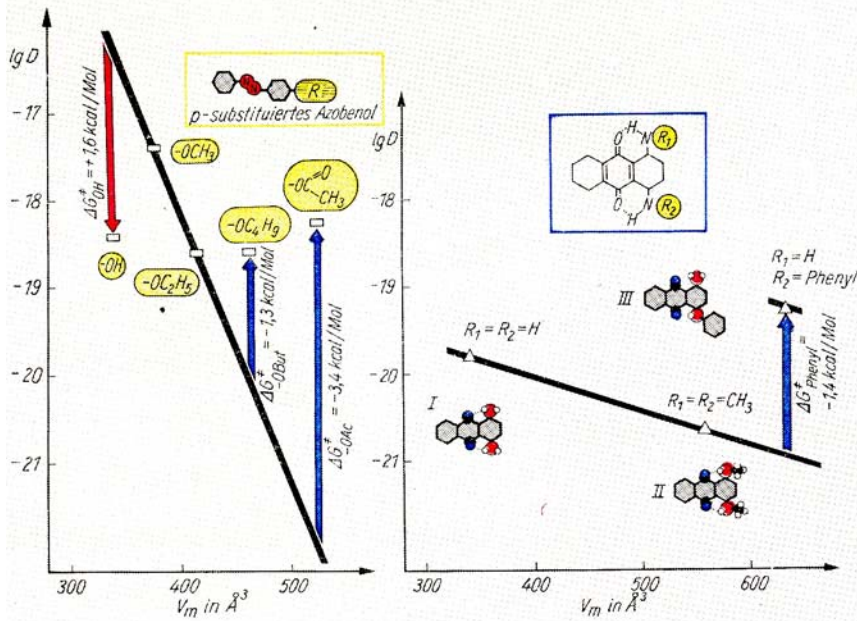
$$H_{dis} = -A \frac{3\alpha_1 \cdot \alpha_2}{4r^6} \quad (34)$$

A Konstante
 α Elektronenpolarisierbarkeit
 r Abstand der wechselwirkenden Systeme
 wesentlich von der Elektronenpolarisierbarkeit α der Molekülsysteme und in außerordentlich starkem Maße von deren Entfernung r voneinander ab. Besonders günstige Verhältnisse liegen bei planaren aromatischen Molekülen vor, die sich einander sehr gut annähern können und deren π -Elektronen relativ hohe α -Werte in Gleichung (34) einbringen. Substituiert man ein aromatisches Molekül z. B. mit raumfüllenden Alkylgruppen, erfolgt kaum eine Verstärkung der Wechselwirkung zum Substrat, wohl aber eine Behinderung der gegenseitigen Annäherung. Da die Realisierung maximaler Dispersionswechselwirkungen dann nur noch bei ganz bestimmten räumlichen Positionen möglich ist, nimmt die Aktivierungsentropie ΔS^* im Sinne von Gleichung (33) negativere Werte an. Es ist einleuchtend, daß der experimentell bestimmbare Diffusionskoeffizient D eines Moleküls im Substrat dessen Platzwechselwahrscheinlichkeit W proportional sein muß. Durch Kombination der Gleichungen (30) und (31) erhält man schließlich die Beziehung (35) /20/.

$$\ln D = -C \cdot \frac{V_M}{v_{i,a}} - \frac{\Delta G^*}{RT}$$

C Proportionalitätsfaktor

4) Man kann diesen Vorgang auch von der anderen Seite her betrachten: Die vom Scheitelpunkt in die Potentialsenke hineinstürzenden Moleküle können prinzipiell die Arbeit $-\Delta S^*$ leisten. Beim absoluten Nullpunkt wäre $-\Delta S^* = -\Delta H^*$. Mit steigender Temperatur verringert sich diese theoretisch nutzbare Arbeit um den Faktor $T \Delta S^*$ der in den Potentialmulden von Bild 13 als Verlustarbeit rot gekennzeichnet ist.



15 Veränderung des Diffusionsverhaltens farbiger Modellverbindungen durch Substitution (12 μm PE-Folie bei 130 °C; $\lg D$ muß heißen $\ln D$)

Beim Auftragen des Logarithmus der Diffusionskoeffizienten einer homologen Substanzgruppe gegen die jeweiligen Molekülvolumina sollten sich danach Geraden finden lassen, deren Anstieg u. a. Hinweise auf das aktive Volumen $v_{i,a}$ gibt.

Homologe Reihen sind als Untersuchungsobjekte deshalb besonders geeignet, da sich hier die Molekülparameter von Fall zu Fall in definierter Weise ändern und die Substituenteneinflüsse auf das Diffusionsverhalten überschaubar sind.

Im Bild 14 sind die bei 130 °C auf Wickeln aus 12 μm dicker biaxial gereckter PE-Folie bestimmten $\ln D$ -Werte von 1-Hydroxynaphthalin und seiner Methyl-, Äthyl- und n-Propyläther gegen die aus Stuart-Molekülkalotten abgeschätzten v_M aufgetragen. Da diese an sich farblosen Verbindungen im UV-Licht relativ gut fluoreszieren, sind die Diffusionszonen im Folienwinkel nach entsprechender Applikationszeit sicher zu erkennen und nach Gleichung (1) in Diffusionskoeffizienten umzurechnen. Die in D -Werte der Methyl-, Äthyl- und Propyläther fallen etwa linear mit wachsendem Molekülvolumen.

Auffallend niedrig ist der in D von 1-Naphthol, das nach seinen molekularen Dimensionen wesentlich besser diffundieren müßte. Ganz offensichtlich verursacht hier die Möglichkeit zur H-Brückenbildung zwischen der OH-Gruppe von 1-Naphthol mit den Carbonylgruppen der PE-Kette eine signifikante energetische Diffusionshemmung. Aus der Differenz des aus dem Molekülvolumen, zu erwartenden und des tatsächlichen $\ln D$ -Wertes läßt sich nach Gleichung (35) eine Erhöhung der Potentialschwelle für den molekularen Platzwechsel von etwa +12,5 kJ/Mol (+3,1 kcal/Mol) errechnen.

Im Bild 15 wurde diese Betrachtungsweise auf einige farbige Modellverbindungen ausgedehnt. Im linken Bildteil finden sich p-Hydroxyazobenzol, dessen Methyl-, Äthyl- und n-Butyläther sowie der Azetylderivat. Das unsubstituierte und zur H-Brückenbildung mit dem PE-Substrat fähige p-Hydroxyazobenzol zeigt die gleiche Tendenz zur energetischen Diffusionshemmung wie 1-Naphthol. Die OH-Gruppe verstärkt die Energiebarriere hier um etwa 6,5 kJ/Mol (+1,6 kcal/Mol). Die Gerade verbindet den Methyl- und den Äthyläther. Der n-Butyläther diffundiert auffallend besser, als der vom Methyl- zum Äthyläther mit zunehmender Molekülgröße beobachtete Abfall der Diffusionsfähigkeit für diesen erwarten läßt. Die voluminöse Butylgruppe stört offensichtlich die Molekülplanarität bereits so sehr, daß die negative Aktivierungsentropie ΔS^* im Sinne von Gleichung (32) den höheren Energieaufwand für die MK-Produktion überkompensiert. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt beim Azetylderivat. Raumbüllende Substituenten behindern also nachhaltig die energetisch günstigste Annäherung des planaren Azobenzolsystems an die Benzolkerne des PE-Substrates.

Kennzeichnendes Strukturmerkmal der im Bild 15b dargestellten drei anthrachinoiden Dispersionsfarbstoffe ist die Kompaktheit

des aromatischen Grundgerüsts, die besonders intensive Dispersionswechselwirkungen mit dem PE ermöglicht. So diffundiert 1,4-Diaminoanthrachinon erheblich schlechter als p-Hydroxyazobenzol, obwohl es an sich keine größeren MK als dieses

benötigt. Noch niedrigere Diffusionskoeffizienten werden beim 1,4-Dimethylaminoanthrachinon (II) registriert. Daß die Methylierung der NH_2 -Gruppen keinen Anstieg, sondern im Gegenteil eine weitere Abnahme der Diffusionsfähigkeit verursacht, läßt erkennen, daß die anthrachinoiden Aminogruppen nicht zur H-Brückenbildung mit dem Substrat fähig sind. Die Phenylsubstitution beim Farbstoff III wirkt dagegen deutlich diffusionsfördernd. Die nicht unerhebliche Molekülvergrößerung wird hier wieder durch eine negativere Aktivierungsentropie ΔS^* überdeckt, da der hinzukommende Phenylrest aus der Molekülebene herausragt (bedingt durch den Valenzwinkel der NH_2 -Gruppe) und die Zahl der für maximale Wechselwirkungen zum Substrat günstigen Positionen nach Gleichung (32) gravierend einschränkt.

2.3. Veränderungen der PE-Feinstruktur durch Themofixier- und Färbeprozesse

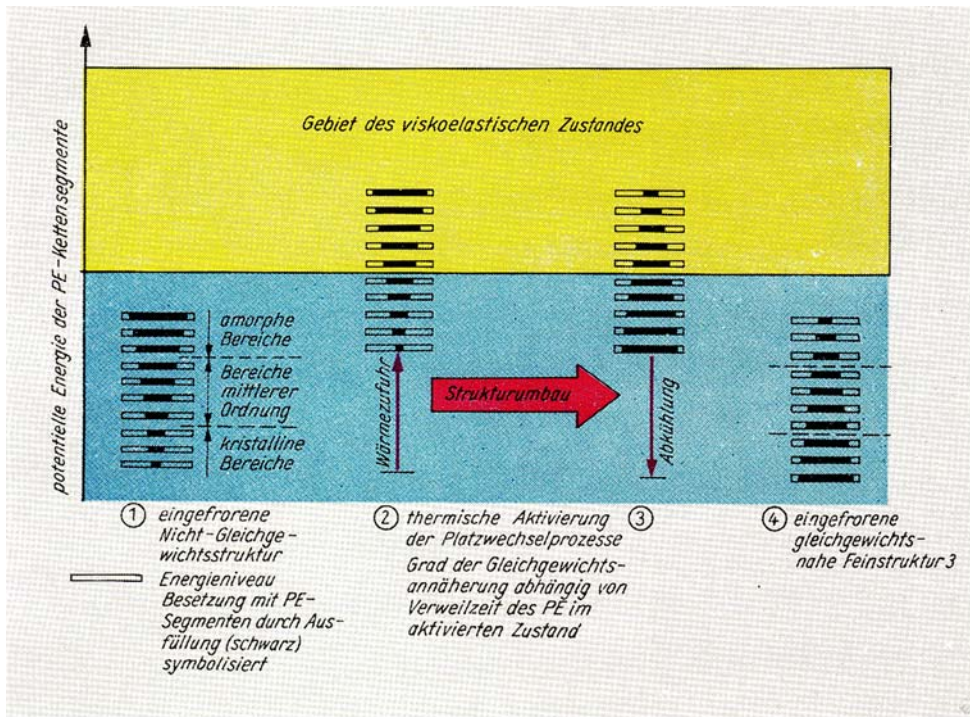
2.3.1. Bei Folienmaterial

Für die Verteilung von Bereichen höchster (kristalliner) und niedrigster (amorpher) Kettenordnung im PE-Substrat muß für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand existieren, der von der Balance zwischen den kettenordnenden Wirkungen der Dispersionskräfte und dem destruktiven Einfluß der chaotischen Wärmebewegung bestimmt wird. Dieses Gleichgewicht sollte sich in Abwesenheit äußerer Kraftfelder - also beim spannungslosen Tempern - durch die Konstante

$$\ln K_{str} = \frac{\epsilon_{am} - \epsilon_{krist}}{kT} \quad (36)$$

ϵ potentielle Energie der Kettensegmente im amorphen bzw. kristallinen Zustand
 k Boltzmann-Konstante

charakterisieren lassen. Der im Zähler ausgedrückte Energiegewinn zielt auf die Formierung defektarmer Kristallite, während die Wärmewirkung kT den amorphen Zustand produziert. Bedingt durch die aromatischen Bauelemente sind die PE-Ketten wenig flexibel. Die Einstellung einer Gleichgewichtsstruktur erfordert hier besonders lange Relaxationszeiten. Da andererseits die



effektiven Verweilzeiten in den einzelnen Etappen der PE-F bzw. Folienherstellung und -verarbeitung nur relativ kurz sind, sind für reale PE-Substrate im Normalfall kaum stabile, d. h. gleichgewichtsnahe Strukturverteilungen zu erwarten. Beim Erwärmen über die Einfrier- oder Glastemperatur T_g hinaus muß man folglich mit Umordnungsprozessen innerhalb des Substrates rechnen. Der energetische Zustand der PE-Kettensegmente ist im Bild 16 durch ein einfaches Termschema illustriert. Dazu sollen Kettenabschnitte zu zehn Segmenten betrachtet werden. Links unten ist ein PE-Substrat symbolisiert, dessen relativ gleichgewichtsferne Struktur durch Abkühlung unter die Glastemperatur eingefroren ist. Die höchste potentielle Energie besitzen die Segmente in den oberen Termen, die den amorphen Zustand kennzeichnen. In ihnen ist gewissermaßen noch Schmelzwärme konserviert. In den nach unten folgenden Termen werden immer mehr zwischenmolekulare Kettenhaftpunkte wirksam. Das ist gleichbedeutend mit zunehmender Strukturordnung. Analog sinkt die je Kettenabschnitt gespeicherte Energie. Grenzfall ist die Polymerkette im idealen Kristallit, bei der alle zehn möglichen Kettenhaftpunkte realisiert werden. Die Besetzung der Energieterme durch Segmente ist durch die ausgefüllten Felder gekennzeichnet. Die oberen Terme sind beim ursprünglichen PE-Substrat stark, die unteren, den kristallinen Zustand repräsentierenden, nur wenig besetzt. Die stabile Gleichgewichtsverteilung ist rechts im Bild dargestellt, sie weist etwa die umgekehrte Energieverteilung der Kettensegmente auf. Der Übergang von Segmenten aus Zuständen geringer Ordnung in energetisch günstigere Positionen wird von einem Energiegewinn begleitet, der vom Niveauunterschied der jeweiligen Terme abhängt. Bevor eine Umordnung jedoch möglich wird, müssen die Kettensegmente wieder einen Grad an Beweglichkeit erhalten, wie er in der Polymerschmelze vorhanden ist. Das ist durch Wärmezufuhr zu erreichen, die sich im Schema durch ein entsprechendes Anheben aller Terme ausdrückt. Die Temperatur, bei der die (amorphen) Kettensegmente mit dem höchsten Energieniveau in den gelb gekennzeichneten Bereich des viskoelastischen Zustandes gelangen, ist die bereits erwähnte (Glastemperatur T_g ⁵⁾. Bei weiterer Temperaturerhöhung taut die Bewegung immer höher geordneter Kettenabschnitte durch die in das Polymersystem einströmende Wärme auf. Gelangen schließlich auch die niedrigsten Terme in diesen Zustand, löst

sich das Substrat als Schmelze auf - der Umwandlungspunkt 1. Ordnung ist erreicht.

Verbunden mit dem Erweichen der Segmentbeweglichkeit ist die Tendenz zum Umhau der vorhandenen Feinstruktur in Richtung auf den Gleichgewichtszustand. Diese Vorgänge werden jedoch kinetisch ganz wesentlich dadurch erschwert, daß sich ein einzelnes Segment nicht losgelöst bewegen kann, sondern kooperativ mit einer Gruppe anderer Segmente verbunden ist. Es soll nun zunächst an einem meßtechnisch besonders „bequemen“ PE-Substrat versucht werden, einige orientierende Informationen über Geschwindigkeit und Ausmaß der Umordnungsvorgänge beim Tempern im Bereich von 140 bis 220 °C zu erhalten.

Im Infrarot-Absorptionsspektrum des PE treten neben Absorptionsbanden, die durch Valenz- und Deformationsschwingungen der einzelnen Atomgruppen verursacht werden, auch solche auf, die man als sogenannte „Strukturbanden“ bezeichnet, weil sie durch Konformationsänderungen der Makromoleküle entstehen. Eine Indikatorfunktion hat beim PE in diesem Sinne die zwischen den Terephthalsäurekernen eingebaute -CH₂-CH₂-Gruppierung. Die Intensität der bei etwa 975 cm⁻¹ beobachteten Absorption wird als Indiz dafür angesehen, welcher Anteil der Äthylengruppen in voller trans-Lage vorliegt [23/24]. In den amorphen Regionen kann dieses Strukturelement in trans- und auch in der verdrehten gauche- (sprich: goschee) Konformation auftreten (Bild 12c). Die Kettenanordnung der Elementarzelle läßt für die kristallinen Bereiche aber nur die trans-Konformation zu. Eine Zunahme der Absorptionsintensität bei 975 cm⁻¹, bezogen auf die relativ unabhängige Bande bei 795 cm⁻¹, signalisiert danach, daß sich die übermolekulare Ordnung im PE-Substrat erhöht hat.

Als Untersuchungsobjekt diente eine im VEB Filmfabrik Orwo Wolfen als Trägermaterial für Formatfilme hergestellte 100µm dicke, biaxial gereckte PE-Folie, deren IR-Spektrum direkt mit dem Spektrometer UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena) registriert wurde. Relatives Maß für den Ordnungszustand der Folie war das Intensitätsverhältnis

$$\alpha^* = \frac{I_{975\text{cm}^{-1}}}{I_{795\text{cm}^{-1}}} \quad (37)$$

das für das unbehandelte Material bei $a = 0,55$ lag. Zur Untersuchung der Umordnungskinetik beim trockenen Tempern im Bereich von 140 bis 220 °C wurde je Temperaturstufe eine Folienprobe 20 min, eine zweite 240 min im Trockenschrank erhitzt. Die danach erhaltenen α^* -Werte zeigt Bild 17.

5) Natürlich kann es sich bei einem Polymersubstrat nicht um eine scharf zu fixierende Temperatur, sondern nur um ein Temperaturintervall handeln, dessen Breite wesentlich von der Relaxationszeit bei der jeweiligen Bestimmungsmethode abhängt.

Bemerkenswert ist, daß die relativen Ordnungsgrade α^* der 4 h getemperten Folien etwa (mit einer Abweichung bei 180 °C) mit steigender Temperatur exponentiell anwachsen, während sich bei den kürzer thermobehandelten Folien ein ausgeprägtes Maximum bei 180 °C abzeichnet. Da man in erster Näherung annehmen kann, daß sich die Umordnungsvorgänge formal mit

Tafel 2.

Temperatur in °C	k_1 in min^{-1}	t_H in min
140	0,0232	29,8
160	0,0445	15,6
180	0,0890	7,8
200	0,0455	15,2
220	0,0184	37,2

einer Kinetik 1. Ordnung hinreichend beschreiben lassen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung (38)

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha^*_{20'} - \alpha^*_{240'}}{\alpha^*_0 - \alpha^*_{240'}} \quad (38)$$

und die Halbwertszeiten nach der Gleichung (39) berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tafel 2 dargestellt.

$$t_H = \frac{0,69}{k_1} \quad (39)$$

Interessant ist das auffallende Geschwindigkeitsmaximum für die Zunahme der übermolekularen Ordnung um 180 °C. Mit Hilfe des Termschemas 16 läßt sich das qualitativ wie folgt interpretieren: Mit steigender Temperatur gelangen immer mehr auch Kettenabschnitte höherer Ordnung in den Zustand der „Quasi-Schmelze“, so daß die Zahl der an den Umordnungsprozessen beteiligten Segmente ständig anwächst. Stabile Endprodukte der Platzwechselfvorgänge sind aber nur die Terme, die unterhalb der Grenze der Viskoelastizität liegen, d. h., nur solche entstehenden Kettenformationen können wieder zur Ruhe kommen, die von der mit steigender Temperatur zunehmenden „Anarchie“ der Wärmebewegung nicht mehr auflösen sind. Die Realisierung entsprechender Verdichtungen aufeinanderfolgender Kettenhaftpunkte wird durch den kooperativen Charakter hochpolymerer Umordnungsvorgänge immer schwieriger und kostet mehr Zeit. Bei kurzzeitigem Erhitzen werden folglich in steigendem Maße wieder gleichgewichtsferne Ordnungen eingefroren, die sich noch nicht stabil umformieren konnten. Daß über 180 °C der Anteil verspannter Ketten in der untersuchten PE-Folie anwächst, äußert sich in der zunehmenden Versprödung des Materials.

Weiter erscheint interessant, mit welchen Verhältnissen beim HT-Färbeprozess zwischen 120 bis 130 °C zu rechnen ist und wie die Anwesenheit steigender Carriermengen im Färbebad das Bild beeinflusst.

Die Folienproben wurden dazu im Linitest-Gerät mit HT-Ausrüstung im Flottenverhältnis 1 : 100 mit gestaffelten Mengen Carrier D-HT (VEB Chemiekombinat Bitterfeld) jeweils 20 min und 4 h bei 120 bzw. 130 °C behandelt. Wirksame Substanz dieses Carriers ist ein cutektisches Gemisch aromatischer Verbindungen, die keine IR-Absorptionen bei 975 und 795 cm^{-1} verursachen /25/ - Die erhaltenen relativen IR-Ordnungsgrade α und die daraus berechneten k_1 - bzw. t_H -Werte sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Bei der hydrothermischen Behandlung der PE-Folien im Bereich von 120 bis 130 °C findet man α^* -Werte, wie sie beim trockenen Tempern im gleichen Temperaturintervall auch zu erwarten sind. Das Medium Wasser kann also für PE als inert angesehen werden. Die Anwesenheit von Carrier äußert sich dagegen in einer signifikanten Beschleunigung der Umordnungsprozesse. Mit steigenden Einsatzmengen an Carrier D-HT werden hier IR-Ordnungsgrade registriert, wie sie sich bei der Wärmebehandlung im Trockenschrank erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C einstellen. In Gegenteil, genügender Carriermengen reicht offenbar schon die bei 120 bzw. 130 °C bereitstehende Wärmeenergie aus, um weite Bereiche des ursprünglichen Substrates aufzutauen und Umordnungsprozessen zugänglich zu machen. Trotz der hohen α^* -Werte beim Einsatz von über 2 g/l Carrier D-HT bleibt die Versprödung des Folienmaterials aus. Bemerkenswert ist weiterhin, daß bei Temperaturerhöhung von 120 auf 130 °C die k_1 -Werte deutlich zurückgehen bzw. die Halbwertszeiten der Strukturumbildung ansteigen. Das läßt sich ohne weiteres aus

der Rolle des Carriers als partielles Lösungsmittel für die PE-Kettenteile in Bereichen geringer Ordnung verstehen. Bei der Vereinigung von PE-Segmenten mit Carriermolekülen (Solvation) vermindert sich die potentielle Energie dieser Segmente. Da aber die Energiedifferenz der PE-Segmente zwischen beiden

Tafel 3.

Temperatur n °C	Zeit in min	Konzentration an Carrier P-HT in 4,0 g/l				
		0	0,5	1,0	2,0	
120	20	0,571	0,633	-	0,787	0,910
	240	0,634	0,740	-	0,852	0,985
130	20	0,589	0,639	0,712	0,752	0,907
	240	0,680	0,794	0,860	0,910	1,060
120	k_1	0,016	0,030	-	0,067	0,088
	k_H (min)	42,6	23,4	-	10,3	7,9
130	k_1	0,019	0,023	0,038	0,042	0,060
	k_H (min)	37,5	29,8	18,5	16,7	11,5

einer Kinetik 1. Ordnung hinreichend beschreiben lassen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung (38)

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha^*_{20'} - \alpha^*_{240'}}{\alpha^*_0 - \alpha^*_{240'}} \quad (38)$$

und die Halbwertszeiten nach der Gleichung (39) berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tafel 2 dargestellt.

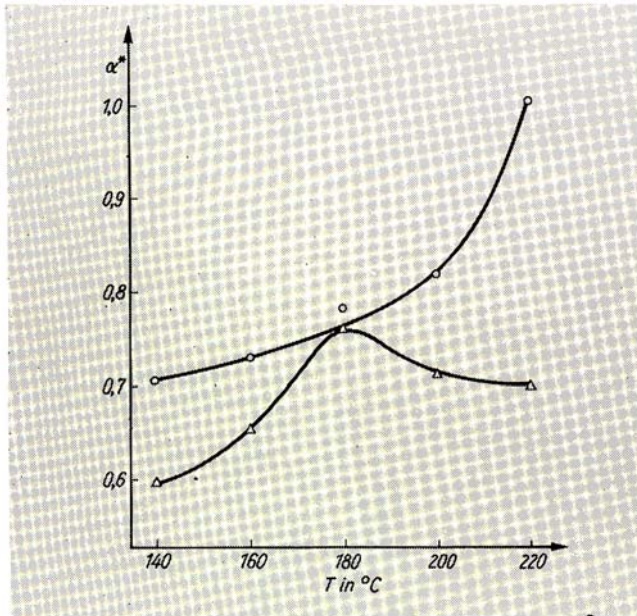
$$t_H = \frac{0,69}{k_1} \quad (39)$$

Interessant ist das auffallende Geschwindigkeitsmaximum für die Zunahme der übermolekularen Ordnung um 180 °C. Mit Hilfe des Termschemas 16 läßt sich das qualitativ wie folgt interpretieren: Mit steigender Temperatur gelangen immer mehr auch Kettenabschnitte höherer Ordnung in den Zustand der „Quasi-Schmelze“, so daß die Zahl der an den Umordnungsprozessen beteiligten Segmente ständig anwächst. Stabile Endprodukte der Platzwechselfvorgänge sind aber nur die Terme, die unterhalb der Grenze der Viskoelastizität liegen, d. h., nur solche entstehenden Kettenformationen können wieder zur Ruhe kommen, die von der mit steigender Temperatur zunehmenden „Anarchie“ der Wärmebewegung nicht mehr auflösen sind. Die Realisierung entsprechender Verdichtungen aufeinanderfolgender Kettenhaftpunkte wird durch den kooperativen Charakter hochpolymerer Umordnungsvorgänge immer schwieriger und kostet mehr Zeit. Bei kurzzeitigem Erhitzen werden folglich in steigendem Maße wieder gleichgewichtsferne Ordnungen eingefroren, die sich noch nicht stabil umformieren konnten. Daß über 180 °C der Anteil verspannter Ketten in der untersuchten PE-Folie anwächst, äußert sich in der zunehmenden Versprödung des Materials.

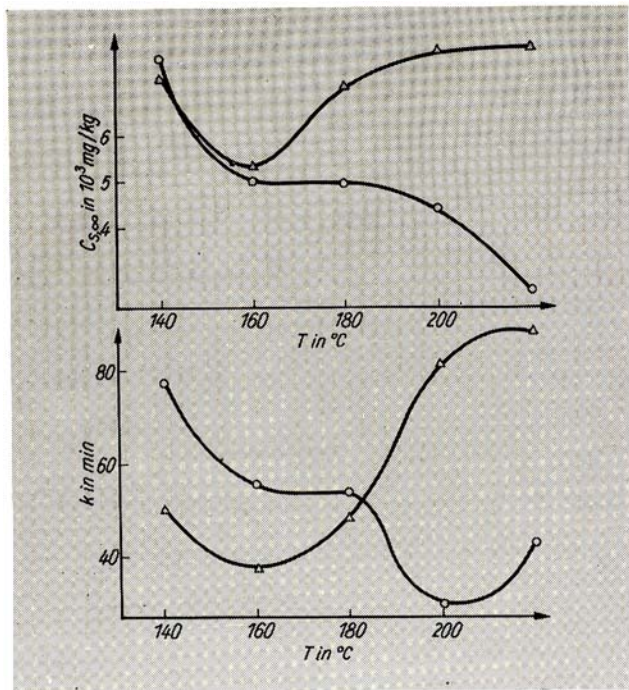
Weiter erscheint interessant, mit welchen Verhältnissen beim HT-Färbeprozess zwischen 120 bis 130 °C zu rechnen ist und wie die Anwesenheit steigender Carriermengen im Färbebad das Bild beeinflusst.

Die Folienproben wurden dazu im Linitest-Gerät mit HT-Ausrüstung im Flottenverhältnis 1 : 100 mit gestaffelten Mengen Carrier D-HT (VEB Chemiekombinat Bitterfeld) jeweils 20 min und 4 h bei 120 bzw. 130 °C behandelt. Wirksame Substanz dieses Carriers ist ein cutektisches Gemisch aromatischer Verbindungen, die keine IR-Absorptionen bei 975 und 795 cm^{-1} verursachen /25/ - Die erhaltenen relativen IR-Ordnungsgrade α und die daraus berechneten k_1 - bzw. t_H -Werte sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Bei der hydrothermischen Behandlung der PE-Folien im Bereich von 120 bis 130 °C findet man α^* -Werte, wie sie beim trockenen Tempern im gleichen Temperaturintervall auch zu erwarten sind. Das Medium Wasser kann also für PE als inert angesehen werden. Die Anwesenheit von Carrier äußert sich dagegen in einer signifikanten Beschleunigung der Umordnungsprozesse. Mit steigenden Einsatzmengen an Carrier D-HT werden hier IR-Ordnungsgrade registriert, wie sie sich bei der Wärmebehandlung im Trockenschrank erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C einstellen. In Gegenteil, genügender Carriermengen reicht offenbar schon die bei 120 bzw. 130 °C bereitstehende Wärmeenergie aus, um weite Bereiche des ursprünglichen Substrates aufzutauen und Umordnungsprozessen zugänglich zu machen. Trotz der



17 Änderung des IR-Ordnungsgrades einer biaxial gereckten PE-Folie beim Tempern
 —△— 5 min thermisch vorbehandelt
 —○— 240 min thermisch vorbehandelt



18 Einfluß der thermischen Vorbehandlung von PE-S-t auf den Färbeprozess (1 % C.I. Dispersgelb 60 bei 110 °C)
 —△— 5 min getempert
 —○— 240 min getempert

hoben α^* -Werte beim Einsatz von über 2 g/l Carrier D-HT bleibt die Versprödung des Folienmaterials aus. Bemerkenswert ist weiterhin, daß bei Temperaturerhöhung von 120 auf 130 °C die k_1 -Werte deutlich zurückgehen bzw. die Halbwertszeiten der Strukturumbildung ansteigen. Das läßt sich ohne weiteres aus der Rolle des Carriers als partielles Lösungsmittel für die PE-Kettenteile in Bereichen geringer Ordnung verstehen. Bei der Vereinigung von PE-Segmenten mit Carriermolekülen (Solvatation) vermindert sich die potentielle Energie dieser Segmente. Da aber die Energiedifferenz der PE-Segmente zwischen beiden Grenzzuständen der Polymerkettenordnung nach Gleichung (36) die eigentliche strukturbildende Triebkraft der Umordnungsvorgänge ist, muß sich zwangsläufig auch eine Verschiebung des thermodynamischen Strukturgleichgewichtes ergeben, wenn

Tafel 3.

Temperatur n °C	Zeit in min	Konzentration an Carrier P-HT in 4,0 g/l				
		0	0,5	1,0	2,0	
120	20	0,571	0,633	-	0,787	0,910
	240	0,634	0,740	-	0,852	0,985
130	20	0,589	0,639	0,712	0,752	0,907
	240	0,680	0,794	0,860	0,910	1,060
120	k_I	0,016	0,030	-	0,067	0,088
	k_H (min)	42,6	23,4	-	10,3	7,9
130	k_I	0,019	0,023	0,038	0,042	0,060
	k_H (min)	37,5	29,8	18,5	16,7	11,5

$$|\epsilon_{am} - \epsilon_{krist}| > |\epsilon_{am,solv} - \epsilon_{krist}| \quad (40)$$

am, solv durch Carrier solvatisierte Kettensegmente im amorphen Zustand wird.

2.3.2. Bei PE-Fasermaterial

Gegenüber einer Folie treten bei Fasermaterial meistechnische Komplikationen bei der Registrierung des IR-Absorptionsspektrums auf. Andererseits ist aber die Veränderung des färberischen Verhaltens ein Spiegel für die im PE-Substrat erfolgten Strukturumwandlungsprozesse: Entsprechend den Überlegungen, die zur Isothermengleichung (22) führten, müssen sich Veränderungen des inneren Volumens v_i bei gleichem Farbstoff, gleichem Farbstoffangebot und übereinstimmenden Färbebedingungen in veränderten Gleichgewichtssorptionswerten $c_{S,\infty}$ ausdrücken. Die k-Werte nach Gleichung (7), die die Geschwindigkeit der Annäherung an das Färbegleichgewicht kennzeichnen, geben Hinweise auf den Grad an Kettenbeweglichkeit innerhalb der für die Farbstoffaufnahme verfügbaren Faservolumina v_i .

Wie sich bei einem PE-S-t-Gestrick die beiden Färbeparameter $c_{S,\infty}$ und k als Funktion der vorausgegangenen Trockenhitzebehandlung ändern, ist im Bild 18 dargestellt. Entsprechend große Materialproben wurden wieder 5 bzw. 240 min spannungslos im Trockenschrank bei jeder Temperatur behandelt. Von jeder Probe wurden acht Linitest-Färbungen bei unterschiedlichen Färbezeiten hergestellt. Gefärbt wurde mit 1% C.I. Dispersgelb 60 bei 110 °C. Die Berechnung der $c_{S,\infty}$ und k-Werte erfolgte jeweils aus einer Serie von acht Versuchen nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate. Die Gleichgewichtssorptionswerte - stellvertretend für die inneren Volumina v_i gehen zunächst sowohl für die 5, als auch für die 240 min getemperten Proben von 140 bis 160 °C gleichlaufend zurück. Während aber die $c_{S,\infty}$ -Werte für die kurzzeitig getemperten Gestricke oberhalb 160 °C bis zur Grenze des untersuchten Temperaturintervalls wieder ansteigen, bleibt die fallende Tendenz bei den 240 min themobehandelten Proben bestimmend. Die Unterschiede vergrößern sich mit steigender Temperatur ständig. Man kann daraus ableiten, daß die Relaxationszeiten für eine gleichgewichtsnahen Feinstruktur oberhalb von 160 °C immer länger werden. Die in die Faser einfließende Wärme mobilisiert fortlaufend größere Kettenanteile des Substrates. Bei dem vorgegebenen Zeitlimit für die Wärmebehandlung können wohl innere Spannungen relaxieren, aber kaum wesentliche Verbesserungen der übermolekularen Struktur in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht erfolgen. Interessant erscheint auch der Vergleich der $c_{S,\infty}$ - mit den k-Werten⁶⁾. Diese sind bei den kurzzeitig getemperten Proben bis zu etwa 180 °C deutlich niedriger, als bei den 4 h behandelten. Die Kettensegmente sind also innerhalb der nach kurzer Verweilzeit unter Wärmeeinwirkung mobilisierten und anschließend wieder eingefrorenen Bereiche weniger beweglich unter Färbebedingungen als die, die bei einer gleichgewichtsnahen Feinstruktur das innere Volumen v_i bilden. Bei steigenden Vorbehandlungstemperaturen kehren sich die Verhältnisse offenbar um, d. h., bei entsprechend kurzen Verweilzeiten im thermisch aktivierten Zustand dominiert zunächst die destruktive Wärmewirkung. Das bezieht sich natürlich nur auf spannungslos getempertes Material, wie es etwa beim HT-Dämpfen von

Wickelkörpern aus texturierter PE-S vorliegt. Beim Thermofixieren von Flächengebilden muß man wahrscheinlich mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten für die Umordnungsprozesse rechnen, mit denen ein partiell thermoplastisch werdendes Polymersystem auf die anliegenden mechanischen Kräfte antwortet.

Im Unterschied zu den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Feinstrukturänderungen von PE-Folien unter HT-Färbebedingungen in Gegenwart von Carrier läßt sich für PE-Fasermaterial keine analoge Aussage mit Hilfe der Farbstoffsorption erhalten. Das folgt daraus, daß der Carrier (Abschnitt 1.3.4.) die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes verändert. Diese Problematik wird noch eingehender im Zusammenhang mit der optimalen Einsatzkonzentration von Carrier behandelt.

Literatur

- /21/ *Hendus, H.* u. a. in *Houwink, R. Staverman, A. J.*: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Bd. 1, Leipzig: Geest & Portig, S. 535.
- /22/ *Cohen, M. H.; Turnbull, D.*: Molecular transport in liquids and glasses. J. chem. Phys. 31 (1959) S. 1164-1169.
- /23/ *Pajgrt, O.; Kalouskova, V.*: Über Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Bindungen und den Eigenschaften von Polyesterfasern. Chemiefasern 19 (1969) 9, S. 686-693.
- /24/ *Schönherr, F.*: Über Zusammenhänge zwischen Konformationszustand und Kristallinität von Polyäthylenterephthalat. Faserforsch. u. Textiltechn. 21 (1970) S. 246-250.
- /25/ *Brügel, W.* in: /21/ S. 590.
- /26/ *Schreiner, G.*: DDR-Patent 86 372; *Schreiner, G., Kenter, W.*: DDR-Patent 194 255.
- /27/ *Kast, W.* u. a. in: *Stuart, H.A.*: Die Physik der Hochpolymeren. Bd. III, S. 222 und 270, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1955.
- /28/ *Schroth, R.*: Einfluß der Orientierung von Polyäthylenterephthalatfäden auf die Farbstoffaufnahme und die Strukturveränderungen während der Thermosolierung. Faserforsch. u. Textiltech. 20 (1969) S. 387 bis 390.
- /29/ *Schoth, R.; Henkel, H.*: Einfluß der Fixierung auf die Faserstruktur und koloristischen Eigenschaften von Polyäthylenterephthalatfasern. Faserforsch. u. Textiltechn. 22 (1971).
- /30/ *Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.*: The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. J. Amer. Chem. Soc. 77(1955) S. 3701-3707.
- /31/ *Senner, P.; Schwär, U.; Morgenstern, W.; Sandner, B.*: Strukturveränderungen von Polyäthylenterephthalaten durch Einwirkung von Färbebeschleunigern. Melliand Textilber. 48 (1967) S. 690-692; S. 789 bis 796.
- /32/ *Seyfahrt, H. E.; Henkel, H.; Langner, K.; Schönherr, F.; Wiesner, H.*: Änderungen von Polyäthylenterephthalaten durch Einwirkung von Polyesterseide. Faserforsch. u. Textiltechn. 23 (1972) S. 235.
- /33/ *Dittmann, H.*: Molekulare und übermolekulare Ordnungszustände in Polymeren, und Strukturbildung und -änderung beim Erspinnen, Recken und Nachbehandeln synthetischer Fäden. Fasern-formeln-fertigware (1977) 4, S. 3-11; S. 12-21. DTA 6715