

## Zur Theorie des Färbens von Polyestersubstraten in Gegenwart von Carriern

Dipl.-Chem. Ing. GERD SCHREINER, KDT, VEB Chemiekombinat Bitterfeld,  
Direktionsbereich Forschung und Entwicklung- Strukturkomplex Farbstoffe  
(z. Z. Chemisch-technologische Fakultät der Textilhochschule Moskau)

### O. Einleitung

Es gehört heute zum Grundwissen jedes Veredlungsfachmannes, dass es sich beim Färben textiler Polyestermaterialien um einen einfachen physikalischen Lösungsvorgang des Farbstoffes im Textilsubstrat handelt. So gesehen scheint sich hier ein theoretisch ausgesprochen problemarmes Gebiet auszubreiten, dem die komplexen Abhängigkeiten der anderen Färbeprozesse fehlen. Bei stärkerer Berührung damit sieht sich aber der Färber schnell einer unerwarteten Vielfalt von Erscheinungen gegenüber, die ohne Kenntnis zumindest elementarer Zusammenhänge zwischen dem Mikrozustand des Substrates, dessen Veränderung im Verlaufe des thermisch-technologischen Verarbeitungsprozesses und dem sich daraus ergebenden färberischen Verhalten nicht mehr vernünftig zu ordnen und zu verstehen sind. Sehr widersprüchlich sind die Meinungen durchaus kompetenter Fachleute über Rolle und Möglichkeiten des Carriers im Färbeprozess. Manche halten ihn für ein Relikt aus der Gründerzeit der Polyesterfärberei, dessen Existenzberechtigung mit der Ausbreitung von HT-Färbeaggregaten unaufhaltsam dahinschwindet.

Andere sehen den Carrier als wertvolles Hilfsmittel an, mit dem auch - oder gerade - unter HT-Bedingungen eine Reihe färberischer Aufgabenstellungen erst wirklich optimal gelöst werden können.

Die sorgfältige qualitativ-theoretische Analyse der beim Färbeprozess ineinandergreifenden Einzelvorgänge besitzt für die Lösung konkreter technologischer Problemstellungen großen heuristischen Wert. Dabei soll nicht verschwiegen werden, dass die gegenwärtige Theorie noch nicht tragfähig genug ist, um alle möglichen färberischen Erscheinungen daraus zwingend und zuverlässig vorhersagen zu können. Sie kann aber in vielen Fällen die Richtung der Problemlösung tendenzrichtig bestimmen. Leider konnte bei Abfassung dieses Beitrages kein einigermaßen eleganter Weg gefunden werden, die theoretische Grundkonzeption und den derzeitigen Erfahrungsbestand beim Carriereinsatz im HT-Färbeverfahren mit seinen vielfältigen Aspekten und farbstoffspezifischen Unregelmäßigkeiten zu einer übersichtlichen und in sich widerspruchsfreien Einheit zu verbinden. Die praxisbetonte Seite dieser Problematik soll deshalb einer gesonderten Arbeit vorbehalten bleiben.

### 1. Physikalisch-chemische Grundlagen des Färbeprozesses

#### 1.1. Thermodynamische Aspekte

Für das Färben von PE-Substraten werden fast ausschließlich Dispersionsfarbstoffe eingesetzt. Allgemein lässt sich sagen, dass es sich hierbei um relativ kleinmolekulare Farbstoffe handelt, denen funktionelle Gruppen mit ausgeprägt wasserlöslichmachender Wirkung fehlen. Nach der Konstitution lässt sich eine bestimmte Aufgliederung in Azo- und Anthrachinonfarbstoffe vornehmen. Viele Gelb-, Orange und Rotmarken sind Monoazoverbindungen, die sich vom 4-Nitro-4'-aminoazobenzol ableiten. Blau-, Blaugrün-, Violett-, aber auch Rottöne sind dagegen oft Abkömmlinge des Anthrachinons. Darüber hinaus existieren aber auch zahlreiche Farbstoffe, die Derivate anderer Grundkörper sind. Für den Färber ist die Einteilung in Farbstoffe mit gutem Ausgleichsvermögen (E-Marken) und solcher mit meist hoher Sublimierbarkeit (S-Marken), die aber Faserstrukturinhomogenitäten bevorzugt markieren, geläufiger. Zwischen diesen Extremen gibt es natürlich Übergänge aller Schattierungen. In der letzten Gruppe finden sich die meisten Anthrachinonfarbstoffe wieder.

Seit den Veröffentlichungen von Schuler, Remington [8] und Bird [9] gilt es als bekannt, dass das Phänomen des Färbens hydrophober Fasermaterialien mit ebenfalls hydrophoben Dispersionsfarbstoffen als Analogiefall zur Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln angesehen werden kann. Die wässrige Färbe-Flotte bildet das primäre, abgebende, das Substrat das sekundäre, aufnehmende Lösungsmittel. Ein solcher Vorgang sollte sich mit dem Nernstschen Verteilungsgesetz quantitativ beschreiben lassen:

$$C_F = K \cdot C_L \quad (1)$$

$C_F$  Gleichgewichtskonzentration im PE  
 $C_L$  Gleichgewichtskonzentration im Wasser  
 $K$  Nernstscher Verteilungskoeffizient

Da die Löslichkeit des Farbstoffes in beiden Phasen unterschiedlich ist, entsteht an der Grenzfläche Substrat/Flotte im Gleichgewicht ein Konzentrationsprung, für den der Verteilungskoeffizient  $K$  das Maß liefert. Die experimentell bestimmbaren  $K$ -Werte der heute handelsüblichen Dispersionsstoffe auf PE-Materialien liegen hauptsächlich im Bereich zwischen 1000 und 5000. Bei ungestellten Farbstoffen können auch noch höhere Werte vorkommen.

Es wäre nun naheliegend, aus den leicht zugänglichen Verteilungskoeffizienten für jeden Farbstoff charakteristische Standard-Affinitäten  $\Delta G^0$  nach der bekannten Beziehung

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

zu berechnen. Das ist aber von vornherein nur sinnvoll, wenn sich das Substrat im thermodynamischen Sinne ideal verhält und die bestimmten  $K$ -Werte entsprechend Formel (1) echte Gleichgewichtskonstanten sind. Beide Voraussetzungen sind aber im realen Färbesystem nur ungenügend erfüllt. Vom Substrat her muss die Einschränkung gemacht werden, dass für die Farbstoffaufnahme nur solche Bereiche in Frage kommen, die sich bei der Färbetemperatur außerhalb der kristallinen Ordnung befinden. Das maximal verfügbare Substratvolumen reduziert sich damit auf den Bruchteil  $v_i$ , der sich zu

$$v_i = 1 - \alpha \quad (3)$$

ergibt, wobei der Kristallinitätsgrad  $\alpha$ -Werte zwischen 0 (in der Schmelze) und 1 (im praktisch nicht realisierbaren Einkristall) annehmen kann. Der experimentell erhältliche "scheinbare" Verteilungskoeffizient müsste deshalb auf dieses Volumen bezogen werden. Tatsächlich zeigt sich aber, dass die exakte Ermittlung von  $v_i$  praktisch kaum möglich ist. Innerhalb von

$v_i$  werden je nach Färbetemperatur unterschiedliche Anteile aktiviert, außerdem verändert sich das maximal verfügbare innere Faservolumen  $v_i$  infolge von Nachkristallisationserscheinungen im Verlaufe des Färbeprozesses überhaupt. Die Verteilungskoeffizienten hängen damit erheblich von der thermischen und technologischen Vorgeschichte des Substrates ab.

Auf der anderen Seite enthält ein reales Färbesystem schon von der Farbstoffkonfektionierung her beträchtliche Anteile an dispergierend und/oder hydrotrop wirkenden Substanzen. Diese und andere rezepturmäßig zum Färbebad gegebenen Zusätze können die Wasserlöslichkeit der Handelsfarbstoffe gegenüber den entsprechenden strukturreinen Farbstoffen um Zehnerpotenzen erhöhen und so die  $K$ -Werte verfälschen. Noch unübersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn in Gegenwart von Carriern gefärbt wird, die ihrerseits ebenfalls Einfluss auf die Farbstofflöslichkeit haben und weitere grenzflächenaktive Substanzen einschleppen. Bedingt durch diese Umstände sind an praxisgerechten Färbesystemen kaum thermodynamisch sinnvolle Größen zu ermitteln.

Aus Versuchen mit Reinfarbstoffen und Modellsubstraten konnten von verschiedenen Autoren Färbeenthalpien gewonnen werden, die die energetischen Veränderungen der Komponente Farbstoff im Verlaufe des Färbeprozesses wenigstens vom Prinzip her illustrieren können. Die Standard-Färbeenthalpie

$\Delta H^0_F$  ergibt sich als Differenz zwischen der Standard-Lösungsenthalpie des Farbstoffes im PE-Substrat  $\Delta H^0_{PE}$  und der Standard-Lösungsenthalpie im Wasser  $\Delta H^0_L$ :

$$\Delta H^0_F = \Delta H^0_{PE} - \Delta H^0_L \quad (4)$$

Der Wert für  $\Delta H^0_{PE}$  bezeichnet den Energiebetrag, der aufgebracht werden müsste, um ein Mol des betreffenden Dispersionsfarbstoffes unter bestimmten Standardbedingungen aus dem festen Zustand in die Lösung innerhalb der PE-Faser zu überführen. Analog ist der Energieaufwand  $\Delta H^0_L$  erforderlich, um ein Mol Farbstoff unter gleichen Bedingungen vollständig in Wasser zu lösen. Bedingt durch den hydrophoben Charakter sind die Standard-Lösungsenthalpien der Dispersionsfarbstoffe

in Wasser sehr stark positiv. Patterson und Sheldon /10/ fanden bei einer größeren Anzahl Reinfarbstoffe Werte im Bereich zwischen 10 und 20 kcal/Mol. Dagegen sind die Beträge der Standard-Lösungsenthalpien in der ebenfalls hydrophoben PE-Faser zwar auch positiv, aber erheblich kleiner. Sie liegen etwa zwischen 3 und 7 kcal/Mol.

Bird /9/ gibt z. B. für den Farbstoff 1-Amino-4-hydroxyanthraquinon folgende Werte an:  $\Delta H^{\circ}_{PE} = + 3,7$  kcal/Mol und  $\Delta H^{\circ}_L = + 18,4$  kcal/Mol. Nach Gleichung (4) errechnet sich

daraus eine Färbeenthalpie  $\Delta H^{\circ}_F = -14,7$  kcal/Mol. Diese Bilanz macht noch einmal deutlich, dass nicht der direkte Übergang des Farbstoffes aus dem festen Partikel, sondern nur der des monomolekular in wässrigen Färbebad gelösten Farbstoffanteiles zum Substrat mit Energiegewinn verbunden ist (Bild 1). Es ergibt sich damit die bemerkenswerte Feststellung, dass die Entropie den eigentlichen Motor des Färbvorganges darstellt. Sie verkörpert den Einfluss der chaotischen Wärmebewegung entgegen dem Aufbau geordneter, energiearmer Molekülverbände. Die Entropiezunahme in Richtung einer molekularen Gleichverteilung des Farbstoffes im gesamten Färbebad erzwingt den Austritt eines bestimmten Farbstoffanteiles aus dem festen Partikel in das umgebende Lösungsmittel Wasser. In Abwesenheit eines Färbesubstrates kommt der Vorgang in ein Gleichgewicht, dessen Lage davon abhängt, welcher Teil der stark positiven Lösungsenthalpie durch den Entropiegewinn bei der betreffenden Temperatur kompensiert werden kann:

$$T\Delta S_L = \Delta H_L \quad (5)$$

Die Lösungsentropien liegen etwa in der Größenordnung der Sublimationsentropien, auf den Standardzustand bezogen ergeben sich Werte um 20 cal/grd Mol<sup>1</sup>).

Die Wasserlöslichkeiten der ungestellten Dispersionsfarbstoffe liegen im Bereich von einigen Zehntel bis zu einigen mg/l. Befindet sich nun PE-Fasermaterial im Färbebad, dann erreicht der Lösungsvorgang im Bereich praxisüblicher Farbstoffangebote nie den Gleichgewichtszustand, da der gelöste Farbstoffanteil ständig unter Energieabgabe zum Substrat übergeht. Auf diese Weise lösen sich die Farbstoffpartikel langsam auf, bis das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Lösungsmittelphasen gemäß Formel (1) erreicht ist.

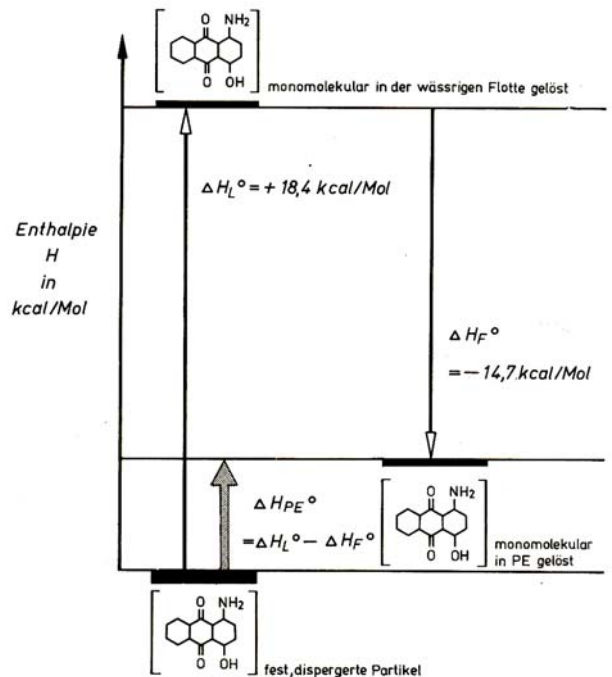
### 1.2. Kinetik des Färbvorganges

Während die klassische Thermodynamik Aussagen über den möglichen Gleichgewichtszustand eines Systems macht, kann sie doch die ebenfalls wichtige Frage nicht beantworten, mit welcher Geschwindigkeit der Übergang aus dem Anfangs in den erreichbaren Endzustand erfolgt. Sie ist dazu prinzipiell nicht in der Lage, denn in ihrem mathematischen Beziehungsgefüge treten keinerlei Ableitungen nach der Zeit auf. Die thermodynamischen Größen Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  bzw. Entropiedifferenz  $\Delta S$  sind wegen abhängige Funktionen, die bestimmte energetische oder molekularstatistische Unterschiede zwischen Anfangs- und Endzustand, z. B. der Farbstoffverteilung beim Färbeprozess charakterisieren. Über den Mechanismus des ablaufenden Prozesses lassen sich daraus kaum nähere Schlussfolgerungen ziehen. Aus der Sicht der Kinetik stellt sich der Färbeprozess dagegen nicht als direkter Übergang vom Anfangs- zum Gleichgewichtszustand, sondern als gegliedertes Nacheinander von Elementarvorgängen dar, die im allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen. Dem langsamsten Teilschritt dieser Folgekette kommt dabei besondere Bedeutung zu, da er die Gesamtgeschwindigkeit des betreffenden Färbeprozesses steuert. Erklärtes Ziel der wissenschaftlichen Durchdringung technologischer Prozesse muss es vor allem sein, die jeweiligen geschwindigkeitskontrollierenden Elementarstufen zu erkennen und Möglichkeiten ihrer Beschleunigung zu finden. Einen Zusammenhang zwischen den meist getrennt abgehandelten Gebieten Thermodynamik und Kinetik stellt die in neuerer Zeit entwickelte "Thermodynamik der Nicht-Gleichgewichtszustände" mit der Fundamentalgleichung /11/ /6/ her.

momentane Ablaufgeschwindigkeit = Geschwindigkeitsparameter · momentane Triebkraft bzw.

$$v = L \cdot A \quad (6)$$

1) Aus molekularkinetischer Sicht verhalten sich die Farbstoffmoleküle in der wässrigen Lösung ähnlich wie im Gaszustand, d. h. die zwischenmolekularen Wechselwirkungen können gegenüber, der thermischen Molekularbewegung in erster Näherung vernachlässigt werden. Das ist auch der Grund dafür, dass auf ideal verdünnte Lösungen die gleichen thermodynamischen Beziehungen angewandt werden können, die an sich nur für den idealen Gaszustand streng gelten.



1 Enthalpieschema beim Färbvorgang (C. I. Disperse Red 15)

Die verbindende Größe ist hier der Geschwindigkeitsparameter  $L$  ("phänomenologische Koeffizient"), der den Charakter eines reziproken Widerstandes hat.

Die Prozesstriebkraft wird von der klassischen Thermodynamik geliefert und stellt den augenblicklichen Abstand des Färbesystems vom Gleichgewichtszustand dar. Auf den Färbvorgang global angewandt, kann man

$$L = \frac{1}{R_F}; R_F = \text{momentaner „Färbewiderstand“} \quad (7)$$

setzen und erhält

$$v = \frac{1}{R_F} \cdot A \quad (8)$$

In dieser Form lässt sich die Analogie zu anderen Bewegungsgesetzen, z. B. dem Ohmschen Gesetz der Elektrizitätslehre erkennen, das lautet  $I = 1/R \cdot U$

Die Menge der je Zeiteinheit transportierten Elektronen (= Stromstärke  $I$ ) entspricht in dieser Gegenüberstellung der Färbegeschwindigkeit (je Zeiteinheit auf das Substrat übergehende Farbstoffmenge) und die den Stromfluss verursachende Potentialdifferenz  $U$  lässt sich mit der momentanen Triebkraft  $A$  vergleichen. Das Vorliegen einer thermodynamischen Triebkraft  $A$  ist also eine notwendige Bedingung für den Ablauf eines Prozesses. Ob dieser dann auch tatsächlich ablaufen kann, hängt von Art und Größe des betreffenden Prozesswiderstandes ab. Der Prozessablauf ist demnach erst dann hinreichend bedingt, wenn sowohl eine thermodynamische Triebkraft vorliegt als auch der Geschwindigkeitsparameter  $L$  endlich große Werte besitzt.

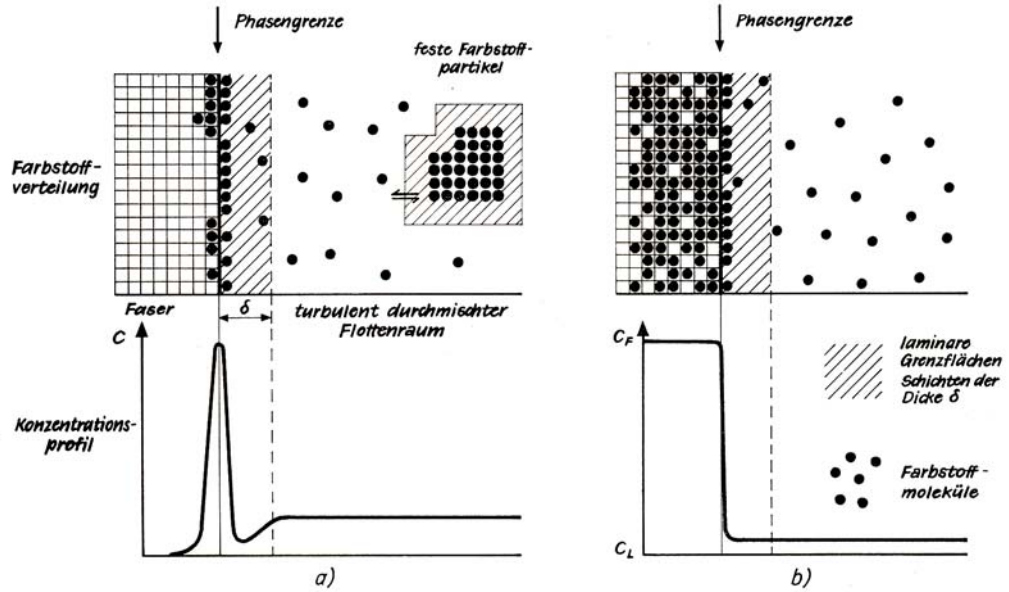
Der Prozess des Färbens von PE-Substraten mit Dispersionsfarbstoffen lässt sich vereinfacht in drei aufeinanderfolgende Teilschritte auflösen. Diese sind im Bild 2 dargestellt (oben aus "molekularer Sicht", unten an Hand von Konzentrationsprofilen)

1. Schritt: An der Oberfläche der dispergierten Farbstoffpartikel geht ständig molekulardispers gelöster Farbstoff über eine anhaftende Grenzflächenschicht der Dicke  $\delta$ , in der stets die Sättigungskonzentration vorliegt, ins Färbebad.

Der Durchgang durch die adhärierende Flottenschicht erfolgt ausschließlich durch molekularen Platzwechsel, d. h. durch Diffusion, während in den grenzflächenfernen Bereichen des Färbebades konvektive Durchmischung vorherrscht und ein rascher Konzentrationsausgleich stattfindet.

2. Schritt: Der im Färbebad monomolekular gelöste Farbstoff wird an der Substratoberfläche adsorbiert und im Idealfall entsprechend des Verteilungsgleichgewichtes in der Faserrandzone gelöst (absorbiert). Auch hier hängt der Fortgang der Adsorption vom Antransport der Farbstoffmoleküle durch die anhaftende Grenzflächenschicht ab, da die Adsorption infolge der sehr viel größeren Triebkraft schnell im Vergleich zur Diffusion abläuft.

- 2 Teilschritte des Färbens von PE-Substraten mit Dispersionsfarbstoffen
- Anfangsphase des Färbvorganges
  - Gleichgewichtszustand



3. Schritt: Von der Randzone des Substrates diffundiert der nunmehr im PE gelöste Farbstoff unter der treibenden Kraft des bestehenden Konzentrationsgefälles ins Substratinnere. Der Färbvorgang kommt theoretisch dann zum Stillstand, wenn überall im Substrat die gleiche Farbstoffkonzentration vorliegt, wie in der Randzone des Substrates. Alle diese Teilvorgänge laufen also diffusionskontrolliert ab. Damit stellt sich die Frage nach dem langsamsten der drei Diffusionsschritte. Die zu erwartenden Teilgeschwindigkeiten lassen sich nach /6/ mit

$$L = k \cdot D \cdot F \quad (9)$$

$k$  Proportionalitätsfaktor  
 $D$  Diffusionskoeffizient  
 $F$  jeweilige Austauschfläche  
 abschätzen. Der auftretende Diffusionskoeffizient  $D$  ist eine Konstante, die von den molekularen Eigenschaften der diffundierenden Teilchen und vom Diffusionsmedium abhängt. Für molekulare Größen ergibt sich nach /12/:

$$D = \frac{kT}{R_D} \quad (10)$$

$k$  Boltzmann-Konstante  
 $R_D$  Diffusionswiderstand

Den Diffusionswiderstand  $R_D$  kann man sich als Reibungswiderstand vorstellen, der den eindringenden Teilchen von den Molekülen des Diffusionsmediums entgegengesetzt wird. Nimmt man in erster Näherung an, dass sich die Farbstoffmoleküle wie kleine kugelförmige Teilchen mit dem Radius  $r$  in einem Medium mit der inneren Reibung  $\eta$  bewegen, dann lässt sich für den Diffusionswiderstand das Stokessche Gesetz verwenden:

$$R_D = 6\pi \eta r \quad (11)$$

Insgesamt ergibt sich dann für den molekularen Diffusionskoeffizienten die Beziehung

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r} \quad (12)$$

die auch als Einsteinsche Gleichung bekannt ist. Für ein gegebenes Teilchen mit dem Radius  $r$  und gegebener Temperatur  $T$  ist der Diffusionskoeffizient damit umgekehrt proportional der Viskosität  $\eta$  des Diffusionsmediums. Daraus folgt, dass der Konzentrationsausgleich des Farbstoffes innerhalb des Substrates als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden muss, denn die Viskosität der oberhalb der Glas temperatur plastischen amorphen Bereiche des PE liegt um acht bis zwölf Zehnerpotenzen höher, als die des Wassers, auch wenn man annimmt, dass die an das Substrat bzw. das Farbstoffpartikel angrenzende Wasserschicht eine etwas kompaktere Struktur und damit höhere Dichte als sonst besitzt. Als Triebkräfte der Diffusionsschritte kommen die örtlichen Konzentrationsgradienten in Frage. Diese liegen für den letzten Schritt maximal um den Faktor  $K$  (also maximal vier Zehnerpotenzen) höher als bei den vorhergehenden. Bei sehr geringer Lösungs oberfläche

des Farbstoffes ( $F$  sehr klein) bzw. instabilen Dispersionen kann auch der erste Vorgang geschwindigkeitsbestimmend werden. Allerdings lässt sich das bei Einsatz der heute auf dem Markt befindlichen Dispersionsfarbstoffe nahezu ausschließen.

### 1.3. Mechanismus der Farbstoffdiffusion im PE-Substrat

Die Diffusion des an der PE-Oberfläche adsorbierten Farbstoffes in das Phaseninnere erfolgt durch Sprünge von einem Adsorptionsplatz zum nächsten. Voraussetzung für einen erfolgreichen Platzwechsel ist, dass an bzw. in unmittelbarer Nähe einer Adsorptionsstelle durch statistische Energiefluktuation ein entsprechend großes Loch von den PE-Kettensegmenten gebildet und die bestehenden Bindungen des Farbstoffmoleküles an der ersten Adsorptionsstelle gelöst werden. Für den molaren Diffusionskoeffizienten erhält man nach der Eyringschen Theorie /13/

$$D = A \frac{kT}{h} t^2 e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} - e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (13)$$

$A$  geometrischer Faktor  
 $t$  mittlere Sprungentfernung

Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  setzt sich gemäß

$$\Delta H^* = \Delta U^* + p_i \Delta V^* \quad (14)$$

$\Delta U^*$  Ablöseenergie

$p_i$  Innendruck

$\Delta V^*$  Aktivierungsvolumen

aus zwei Anteilen zusammen: aus der zur Trennung bestehender Bindungen des Farbstoffes an die Adsorptionsstelle notwendigen Ablöseenergie  $\Delta U^*$  und der zur Bildung eines genügend großen Loches erforderlichen Lochbildungsenergie  $p_i \Delta V^*$ . Die experimentelle Bestimmung dieser einzelnen Energiekomponenten ist beim gegenwärtigen Erkenntnisstand kaum exakt möglich. Nimmt man vorerst an, dass die Ablöseenergie  $\Delta U^*$  größenordnungsmäßig etwas mit der Standardaffinität  $\Delta G^0$  vergleichbar ist, dann leistet die Lochbildungsenergie den weitaus größten Beitrag zur Gesamtkativierungsenergie  $\Delta E^*$ . Die aus der Literatur zu entnehmenden Standardaffinitäten betragen etwa  $1/10$  der Aktivierungsenergie.

### 1.4. Rolle des Carriers im Färbeprozess

Da der Konzentrationsausgleich des Farbstoffes über den Substratquerschnitt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des gesamten Färbeprozesses angesehen werden muss, ist der Funktionsmechanismus des Carriers in diesem Bereich zu suchen. Als offensichtliche Folge der methodischen Schwierigkeiten, die der exakten Erfassung und Aufgliederung des vielschichtigen Färbeprozesses im Wege stehen, wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine ganze Reihe, z. T.

einander widersprechende Hypothesen zur Begründung des empirisch gefundenen Carriereffektes aufgestellt.

In der zusammenfassenden Darstellung der *Piedmont-Section* /14/ /15/ hat man neun Erklärungsversuche unterschieden. Die Wirkung des Carriers soll danach beruhen:

1. Auf einem "Träger"-Mechanismus, wobei sich der Carrier in Form einer Adduktbildung mit Farbstoff belädt und diesen dann in die Faser transportiert. Diese Ansicht von Hees stand bei der Namensgebung Pate (Carrier = englisch Träger),
2. auf der Erhöhung der Wasseraufnahme des Substrates ("Imbitionstheorie" von Vickerstaff),
3. auf der Bildung eines Filmes auf der Substratoberfläche, in dem sich der Farbstoff in hoher Konzentration löst und von da aus begünstigt zum Substrat übergehen kann (Peters und Summers),
4. auf der Formierung eines flüssigen "Ko-Substrates" im PE, das den Farbstoff wesentlich leichter aufnehmen kann, 5. auf der gesteigerten Farbstofflöslichkeit im Färbebad (Zimmermann u. a.),
6. auf einer Porenerweiterung des PE durch die Quellwirkung des Carriers (Waters),
7. auf der Lockerung der Faserstruktur (Fortess und Salvin, auch Elöd /16/),
8. auf der Wirkung als „molekulares Schmiermittel“ im Substrat (Schuler) und
9. auf der Erhöhung der Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen des PE durch den Carrier, der analog wie ein Dispersionsfarbstoff aufgenommen wird, aber infolge seiner geringeren molekularen Dimensionen schneller als dieser diffundieren kann. Auf seinem Diffusionsweg verursacht der Carrier eine Schwächung der Haftpunkte zwischen den PE--Ketten, indem die PE-PE- durch weniger intensive PE-Carrier-Wechselwirkungen ersetzt werden.

Man könnte noch die Auffassung von Sand /17/ hinzufügen, der den Mechanismus der Carrierwirkung in einer Herabsetzung der Glastemperatur des amorphen PE sieht.

Aus der heutigen Sicht erscheinen die Hypothesen 1 bis 5 nicht mehr diskutabel, weil sie experimentell nicht bewiesen werden konnten und auch einigen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten widersprechen. Trotzdem stößt man in der Praxis noch auf derartige Vorstellungen.

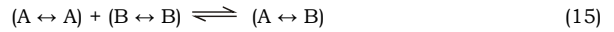
So erscheint die "Träger"-Hypothese unlogisch, da die Abmessungen des Komplexteilchens Farbstoff + Carrier in jedem Falle größer sein sollten, als die des einzelnen Farbstoffmoleküls. Nach der vielfach bestätigten Beziehung (12) hätte das aber gerade eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten zur Folge. Die „Imbitions“-Hypothese träfe nur auf solche Carrier-substanzen zu, die hydrophile Gruppen im Molekül besitzen. Die Erfahrung lehrt aber, daß die wirksamsten Carrier ausgesprochen hydrophober Natur sind. Auch die Rolle des Wassers in einem solchen Substrat ist nicht sehr überzeugend.

Recht hartnäckig hat sich auch die „Film“-Hypothese gehalten. Abgesehen davon, dass nach ihr der Carrier nicht in den wirklich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Färbevorganges eingreift, kann sie auch experimentell eindeutig widerlegt werden. Das lässt sich an Substanzen wie Triisopropyl- oder Triisobutylphosphat zeigen, die derartige mikroskopisch erfassbare Oberflächenfilme mit hohem Farbstofflösevermögen bilden. Zwar reicht sich darin der Dispersionsfarbstoff stark an, es findet aber kein nennenswerter Übergang von dort ins Substrat statt. Man kann im Gegenteil schon gefärbtes PE damit wieder etwas aufhellen. Das ist an sich von der Theorie her auch einleuchtend, denn notwendige Voraussetzung für den Übergang „Carrierfilm“/PE ist das Vorhandensein einer thermo-dynamischen Triebkraft. Gerade diese wird aber gemäß den Formeln (1) und (2) um so kleiner, je geringer der Löslichkeitsunterschied des Farbstoffes in beiden Phasen wird. Ursache der hohen Verteilungskoeffizienten der Dispersionsfarbstoffe ist gerade die extrem geringe Wasserlöslichkeit. Diese unumstößliche Tatsache bildet auch eine der Schranken, die dem Färben von PE in organischen Lösungsmitteln im Wege steht. Durch die relativ hohe Löslichkeit zahlreicher Dispersionsfarbstoffe in diesen Medien sinkt die erzielbare Farbstoffausbeute rapide ab, zumindest was das Färben aus "lange Flotten" anbetrifft.

Ähnliche Gesichtspunkte sprechen auch gegen die „Ko-Faser“-Hypothese und die Auffassung, dass der Carrier die Wasserlöslichkeit der Dispersionsfarbstoffe erhöht. Wirksame hydrotrope Verbindungen steigern die Färbegeschwindigkeit nicht wesentlich, vermindern aber zwangsläufig den Verteilungskoeffizienten und damit die Farbstoffausbeute. In der Praxis lässt sich jedoch durch Carrierzusatz eine deutliche Löslichkeitsverbesserung der Farbstoffe beobachten, die aber mehr auf dispergierende bzw. emulgierende Bestandteile der Carrierformulierung zurückzuführen sind.

Die in /14/ und /15/ getrennt aufgeführten Hypothesen 6 bis

9, mit der Ergänzung von Sand erweisen sich dagegen bei näherer Betrachtung als Erscheinungsbilder eines Phänomens: der Funktion des Carriers als partielles Lösungsmittel der Polyesterkettensegmente in den nichtkristallinen geordneten Bereichen. Man kann sich die vollständige oder teilweise Auflösung eines Stoffes A in einem Lösungsmittel B als einen Prozess vorstellen, in dessen Verlauf aus stofflich einheitlichen Teilchenvereinigungen A und B in mehr oder weniger großem Umfang gemischte Teilchenverbände AB entstehen:



Als Teilchen gelten hierbei Moleküle bzw. Ionen bei niedermolekularen Stoffen oder Struktureinheiten bei Hochpolymeren. Die Vereinigung verschiedener Teilchenarten im Sinne der Gleichung (15) wird als Solvation bezeichnet. Für den Spezialfall, dass Wasser als Lösungsmittel B fungiert, ist der Begriff Hydratation üblich. Die Doppelpfeile innerhalb der Klammern sollen die zwischen den jeweiligen Teilchen wirkenden Attraktionskräfte symbolisieren, deren Intensität das physikalische Eigenschaftsbild der Stoffe maßgeblich bestimmt. Grundsätzlich ist jeder Lösungsvorgang mit einem Entropiezuwachs  $+\Delta S_L$  verbunden, da sich in dessen Verlauf die "molekulare Unordnung" im System vergrößert. Auf der linken Seite der Gleichung (15) ist das betrachtete System gewissermaßen nach Teilchenarten sortiert, auf der rechten Seite ist dieses Ordnungsprinzip in einer stochastischen Teilchenverteilung untergegangen. Die stets positive Lösungsentropie zielt folglich auf die totale Vermischung aller beteiligten Molekülarten. Ob dieser Zustand tatsächlich realisiert werden kann, hängt gemäß

$$\overline{\Delta G}_L = \overline{\Delta H}_L - T \overline{\Delta S}_L \quad (15a)$$

$\overline{\Delta G}_L$	Triebkraft des Lösungsmittelprozesses (partiell molekulare freie Enthalpie)
$\overline{\Delta H}_L$	partielle molekulare Lösungswärme
$\overline{\Delta S}_L$	partielle molekulare Lösungsentropie
T	absolute Lösungstemperatur

vom energetischen Unterschied zwischen Anfangs- und vollständigem Lösungszustand (ausgedrückt in der Standard-Lösungsenthalpie  $\Delta H^o_L$  ab.

Die Energielage der beiden Grenzzustände ist aber eine Funktion der zwischen den jeweiligen Teilchen wirkenden Attraktionskräfte. Für den Ablauf des Lösungsprozesses sind prinzipiell zwei Fälle zu unterscheiden:

1. nie Attraktionskräfte zwischen den ungleichartigen Teilchen (A ↔ B) sind dem Betrag nach gleich oder größer, als die zwischen den gleichen Teilchensorten (A ↔ A) und (B ↔ B). Der unbegrenzten Vermischung steht dann kein energetisches Hindernis im Wege bzw. vergrößert der auftretende Energiegewinn noch zusätzlich die Triebkraft des Lösungsprozesses  $\Delta H^o_L < 0 =$  exotherme Auflösung).

2. Die Wechselwirkungskräfte der gleichartigen Systemteilchen (A ↔ A) und (B ↔ B) sind wesentlich größer als die der gemischten Teilchen (A ↔ B). Die Vereinigung der Teilchen des Stoffes A mit Lösungsmittelmolekülen B muß hierbei gegen ein mehr oder weniger großes Energiegefälle in Richtung des vollständig entmischten Ausgangszustandes durch Energiezufuhr von außerhalb - also durch Erhitzen erzwungen werden. Totale Lösung tritt erst dann ein, wenn es gelingt, dem System die entsprechende (integrale) Lösungsenthalpie aus der Umgebung zuzuführen. Bei stark positiven Lösungsenthalpien ist das problematisch, da die notwendigen hohen Temperaturen oft nicht erreichbar sind, ohne das z. B. das Lösungsmittel verdampft oder sich der Stoff A thermisch zersetzt.

Das Lösungsverhalten von hochpolymeren Verbindungen zeigt gegenüber dem niedermolekularen Stoffe bestimmte Eigentümlichkeiten. Im ersten Falle ( $\Delta H^o_L \leq 0$ ) löst sich ein Polymer analog vollkommen auf, nur erheblich langsamer. Ein negativer Wert für  $\Delta H^o_L$  bedeutet nach den Vorzeichenfestlegungen der Thermodynamik, daß bei der Vereinigung der Kettensegmente mit Lösungsmittelmolekülen (Kettensolvatation) mehr Energie frei wird, als zur Trennung des bestehenden Haftpunktesystems aufgewendet werden muß. Beispiel hierfür sind die Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser, von Polyakrylnitril in Dimethylformamid, von Zellulose in Kuoxam - um nur einige zu nennen. Eine einzelne Molekülkette kann sich aber erst dann vom Polymerkettenverband ablösen,



wenn sie vollständig durchsolvatisiert ist, d. h. keinerlei Haftstellen mehr besitzt.

Infolge der gegenseitigen Kettenverschlingungen setzt das weiter voraus, daß sich die unmittelbar benachbarten Makromoleküle in einem vergleichbaren Solvationszustand befinden. Deshalb durchläuft ein Polymersubstrat vor der eigentlichen Auflösung alle Stufen der Quellung: Aus kinetischen Gründen dringen die Moleküle des Lösungsmittels zuerst in die Bezirke der geringsten Kettenordnung ein. Von dort aus schreitet die Solvation in immer geordnetere Bereiche bis hin zu den Kristalliten fort. Die erfassten Kettenteile entfernen sich mit zunehmender Quellung immer mehr voneinander, bis der ursprüngliche Molekülverband seine Existenz nach und nach aufgibt und nun unabhängige Makromolekülknäuel im Lösungsmittel übrig bleiben.

Bei insgesamt positiver Lösungsenthalpie kann die Ketten-solvation nicht mehr den gesamten Polymerverband - vor allem nicht mehr die Kristallite - erfassen, sondern sie kommt in Bereichen der Molekülordnung zum Stillstand, bei der die differentielle Lösungsenthalpie gerade noch vom differentiellen

Entropiezuwachs  $Td\bar{S}_L$  ausgeglichen werden kann. Dieser in Frage kommende Anteil des inneren Volumens  $V_i$  (siehe Abschnitt 1.1.) wird von der jeweils vorliegenden Strukturverteilung bestimmt, die eine komplizierte Funktion der thermisch-technologischen Vorgeschichte des Substrates darstellt. Da die unter solchen Bedingungen nicht solvatisierbaren Kristallite die Molekülketten untereinander vernetzen, ist die totale Abtrennung einzelner Ketten praktisch unmöglich geworden. Deshalb ergeben sich je nach Wert der positiven Standard-Lösungsenthalpie  $\Delta H^o_L$  nur noch bestimmte Quellungsgrade als Endzustand, ohne dass ein merklicher Anteil der polymeren Substanz in Lösung gehen kann. Da die hochpolymere Verbindung nun nicht mehr in eigentlichen Sinne aufgelöst werden kann, sondern die Solvation auf bestimmte Bezirke des Substrates begrenzt bleibt, spricht man hier besser von partiellen Lösungsmitteln. Solche partiellen Lösungsmittel z. B. Wasser für Zellulose-, Einweiß- und Polyamidfaserstoffe oder auch die bekannten Carrierverbindungen für die PE-F.

Es ist einzusehen, dass die von der Solvation erfassten Substratbereiche ein erheblich höheres Maß an Kettenbeweglichkeit besitzen, als in Abwesenheit des partiellen Lösungsmittels. Der insgesamt zur Trennung eines Kettenhaftpunktes erforderliche Arbeitsaufwand, den die thermische Molekularbewegung leisten muss, wird um den Betrag der Solvationsenergie vermindert. Folglich muss auch die Mikro-Brownsche Kettenbewegung schon bei niederen Temperaturen auftauen, was sich durch Absinken der Glasumwandlungstemperatur messbar widerspiegeln sollte. Tatsächlich verringert sich die Glasumwandlungstemperatur von Polyester in Abhängigkeit der aufgenommenen Carriermenge von etwa 75 °C<sup>2)</sup> auf 30 bis 40 °C. Die von absolut trockenem Polyamid fällt bereits durch die aus dem Normalklima aufgenommene Feuchtigkeit von etwa 75°C um 30 bis 40 grd, bei Gleichgewichtsquellung in wässrigen Flotten sogar auf Werte unter 0 °C ab. Der Abstand zwischen Färbe- und Glasumwandlungs-temperatur besitzt für den zeitlichen Ablauf des Färbeprozesses die zentrale Bedeutung. Zwischen der Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen (ausgedrückt durch die Viskosität 17 als dazu reziprokes Maß) und der Differenz von behandlungs- und Glasumwandlungstemperatur ( $T - T_g$ ) lässt sich nach /6/ folgende Beziehung herstellen:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = - \frac{a(T - T_g)}{b + (T - T_g)} \quad (16)$$

$\eta$  Viskosität bei der Behandlungstemperatur

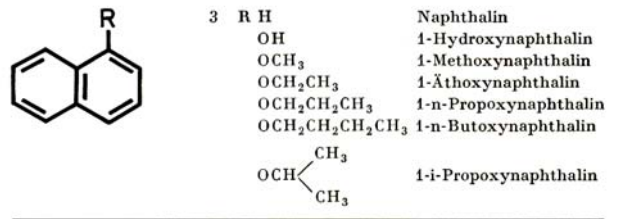
$\eta_g$  Viskosität am Glasumwandlungspunkt

$a, b$  Konstanten

Mit den von McDowell und Weingarten verwendeten Zahlenwerten für Polyester  $a = 17,4$  und  $b = 51,6$  sowie dem für viele Hochpolymere geltenden Wert  $\eta_g \approx 10^{13}$  Poise ergibt sich z. B.

für Kochtemperatur eine Steigerung der Ketten. Beweglichkeit um 2 bis 3 Zehnerpotenzen, wenn in Gegenwart eines Carriers gearbeitet wird, der die Glasumwandlungstemperatur auf 40°C reduziert.

2) Die Glasumwandlungstemperatur von Polyester wird je nach Methode zwischen 67 und 75 °C gefunden. Eichhoff und Zachmann /18/ weisen jedoch darauf hin, dass bei dieser Temperatur zunächst nur die Rotation der Äthylengruppen auftaut, während die für Transportvorgänge wichtige Bewegung der aromatischen Kerne erst 20 grd oberhalb davon einsetzt.



Nach der Einstein-Stokesschen Gleichung (12) würde sich dadurch eine Vergrößerung der Farbstoff-Diffusionskoeffizienten um ebenfalls zwei bis drei Zehnerpotenzen erwarten lassen.

Diese Größenordnung der Intensivierung des Färbeprozesses durch Carrier ist unter optimalen Voraussetzungen tatsächlich erreichbar. Für die Praxis muss jedoch hierbei eine Einschränkung gemacht werden: Um seiner Aufgabe als partielles Lösungsmittel voll gerecht zu werden, muss sich der Carrier erst einmal in ausreichender Menge im Substrat befinden.

Von Schuler /19/ und Sand /17/ wurde dazu die bemerkenswerte Feststellung gemacht, dass die Wirkung verschieden aufgebauter Carrierverbindungen etwa vergleichbar ist, wenn sie in vergleichbarer Konzentration im Substrat enthalten sind. Da der Einfluss der Carrierkonzentration im Substrat offenbar den anderer spezifischer Effekte überdeckt, sollten die Unterschiede in der Wirksamkeit der einzelnen Carrierverbindungen in erster Linie auf das unterschiedliche Adsorptionsverhalten aus wässrigen Flotten und/oder das Diffusionsverhalten im Substrat zurückzuführen sein. In den zu dieser Thematik vorliegenden Veröffentlichungen wurden jedoch fast immer solche Carrierverbindungen miteinander verglichen, die sich vom molekularen Aufbau her signifikant unterscheiden. Da sich hier mehrere Molekülparameter von Substanz zu Substanz verändern, nimmt die Ausdeutung der Resultate z. T. recht spekulativen Charakter an. Tiefergehende Aussagen über den Einfluss der Molekülstruktur auf Adsorptions- und Diffusionsverhalten sollten dagegen bei solchen Modellsubstanzen möglich sein, die den Charakter einer homologen Reihe zeigen. Das ist z. B. bei der Reihe Naphthalin, 1-Hydroxynaphthalin, 1-Methoxy-, 1-Äthoxy-, 1-n-Propoxy- und 1-n-Butoxynaphthalin bzw. zum weiteren Vergleich auch 1-i-Propoxynaphthalin der Fall. Das aromatische Grundsystem stimmt in dieser Substanzgruppe überein, Unterschiede in der Carrierwirksamkeit lassen sich deshalb mit Sicherheit auf die verschiedenen Substituenten in 1-Stellung zurückführen (Bild 3).

## 2. Einige Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirksamkeit von Carrierverbindungen

### 2.1. Koloristischer Effekt

Da der Carrier in der Praxis nur mittelbar über die mehr oder weniger ausgeprägte Erhöhung der Farbtiefe innerhalb der üblichen Färbezeiten in Erscheinung tritt, ist es naheliegend, zunächst die mit den einzelnen Verbindungen erzielbaren Färberesultate miteinander zu vergleichen. Dabei müssen selbstverständlich alle Färbeparameter (übereinstimmende Temperaturführung und gleiche effektive Färbezeit, Substrat mit gleicher technologischer Vorgeschichte, Eliminierung von Verdampfungsverlusten durch Arbeiten im geschlossenen System und gleiche molare Konzentrationen aller Zusätze) so gehalten werden, dass die Veränderung der Carrierstruktur als einzige Variable auftritt.

Auch der übereinstimmende Verteilungszustand der eingesetzten Carriersubstanzen sollte explizit als Forderung stehen. Das lässt sich jedoch praktisch nur näherungsweise realisieren. Die apparativen Voraussetzungen für diese Aufgabenstellung liefert in fast idealer Weise das Linitest-Gerät mit HT-Ausrüstung. Von der mechanischen und regeltechnischen Seite ist hier die exakte Vergleichbarkeit der laufenden Versuchsserie gewährleistet. Zwischen verschiedenen Serien besteht immerhin noch eine Vergleichbarkeit, die die der meisten anderen Laborfärbereinrichtungen übertrifft. Durch die ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit beim Färben von Polyester-materialien mit Dispersionsfarbstoffen (Aktivierungsenergien ohne Carrier zwischen 30 und 50 kcal/Mol) ist der Reproduzierbarkeit von Färbeergebnissen eine bestimmte Grenze gesetzt.

DTA 5153

(wird fortgesetzt)