

## 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)

Fortsetzung (Schluß) aus Heft 5 (1974), S. 300-306

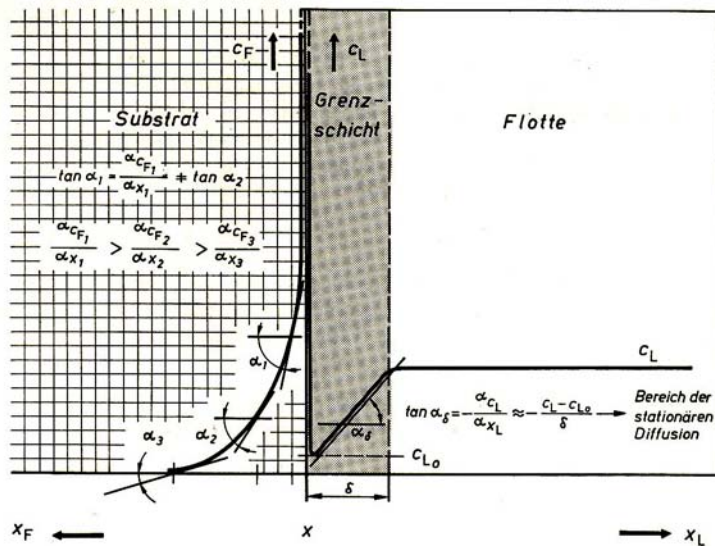
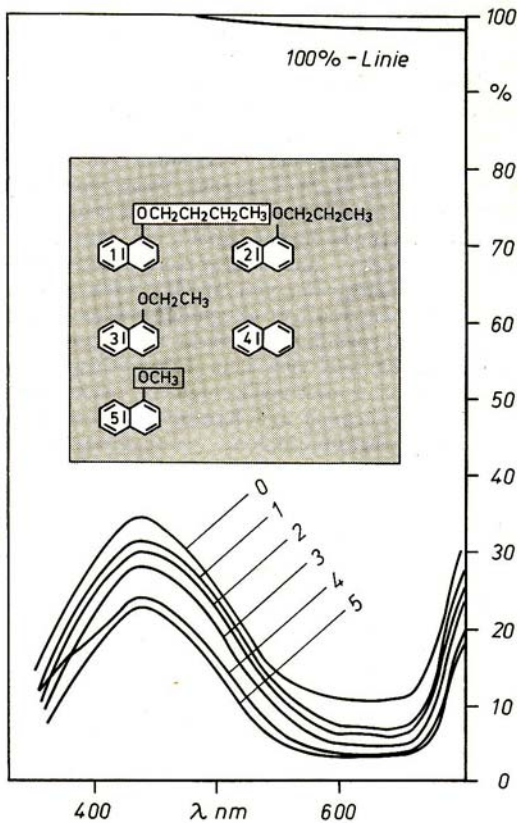
Zunächst wurden 5 %ige Ausfärbungen von C. I. Disperse Blue 73 (Fononblau S-BGL bzw. Resolinblau BSL) auf einem Polyesterprüfgewebe in Gegenwart von 0,02 Mol/l der jeweiligen Carrierverbindung hergestellt. Die Modellsubstanzen waren dabei im Masseverhältnis 8:2 mit einem Emulgator versehen, der bei allen Verbindungen sehr feinteilige Emulsionen lieferte, die in hochverdünnter Form ausgeprägten Dichroismus zeigten (Färbebedingungen: 60 min bei 100 °C). Bei höheren Temperaturen bzw. längeren Färbezeiten verwischen sich die Farbtiefenunterschiede zunehmend. Von den in üblicher Weise gespülten, reduktiv nachgereinigten und bei 80 °C getrockneten Färbungen wurden die Reflexionsspektren mit dem Beckmann-Spektralphotometer DK-2 aufgenommen (Bild 4). Auf eine exakte farbmetrische Auswertung wurde verzichtet, da diese im vorliegenden Fall kaum zusätzliche Informationen liefern kann. Die erhaltene Kurvenschar deutet darauf hin, daß die Carrierwirksamkeit der untersuchten Modellverbindungen offenbar um so stärker abnimmt, je mehr sich ihr Molekülbau vom unsubstituierten Naphthalinrundkörper entfernt. Eindeutige Zuordnungen lassen sich damit noch nicht vornehmen, weil Reflexionskurven relativ wenig über die Art der Farbstoffverteilung im Substrat aussagen.

Färbungen mit gleichem Farbstoffgehalt, aber unterschiedlichen Konzentrationsprofilen können sehr unterschiedliche Reflexionskurven liefern. Bei gleichmäßiger Farbstoffverteilung über den Faserquerschnitt erscheint eine Färbung heller und oft auch klarer gegenüber einer solchen, bei der sich die gleiche Farbstoffmenge in einer dünnen Randzone konzentriert. Färbungen des letztgenannten Types zeigen nach Thermofixierprozessen verschiedentlich auffallende Farbton- und Farbtiefenänderungen. Die Wirksamkeit eines Carriers sollte aber gerade in der Beschleunigung des radialen Konzentrationsausgleiches zum Ausdruck kommen. Demzufolge muß die Veränderung der Farbstoffdiffusionskoeffizienten ein besseres Maß für die Carrierwirksamkeit sein.

### 2.2. Veränderung der Farbstoff-Diffusionskoeffizienten in PE-Granulat durch Carrier

#### 2.2.1. Allgemeines zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Diffusionsvorgänge in Polymeren lassen sich in Anbetracht aller variablen Größen nur sehr schwer mathematisch exakt beschreiben.



4 Ausgewählte Reflexionsspektren 5%iger Färbungen von C. I. Disperse Blue 73 auf PE-Gewebe in Gegenwart von 0,02 Mol/l Carrier  
Kurve 1 identisch mit der Kurve von 1-i-propyloxynaphthalin  
Kurve 0 ohne Carrier

5 Konzentrationsprofil des Farbstoffes im Färbesystem

Zu dieser Thematik existieren zahlreiche Veröffentlichungen, ohne daß jedoch eine endgültige, theoretisch wie praktisch befriedigende Problemlösung angeboten wird. Die von den einzelnen Autoren beschrittenen, im experimentellen Detail und in der Auswertung z. T. erheblich voneinander abweichenden Wege zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten erschweren den Vergleich der absoluten Werte untereinander. Zum besseren Verständnis sollen einige Grundzüge der Theorie von Diffusionsprozessen angedeutet werden.

Ausgangspunkt der meisten Darstellungen sind die beiden Fickschen Diffusionsgesetze. Das 1. Ficksche Gesetz hat die Form

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (17)$$

Es stellt den Zusammenhang zwischen der in einer homogenen Phase durch einen bestimmten Querschnitt  $A$  in  $x$ -Richtung transportierten Stoffmenge/Zeiteinheit  $dn/dt$  und der diesen Stoffstrom antreibenden Kraft, des Konzentrationsgradienten  $dc/dx$  her.

Als Proportionalitätsfaktor tritt der Diffusionskoeffizient  $D$  mit der Dimension ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) auf. In dieser Form kann das 1. Ficksche Gesetz nur auf Vorgänge mit örtlich unverändertem Konzentrationsgradienten, d. h. konstanter Triebkraft längs des Diffusionsweges angewendet werden. Man bezeichnet einen solchen Spezialfall als stationäre Diffusion. Sie tritt z. B. bei dem unter Abschnitt 1.2. beschriebenen Transport des molekulardispers gelösten Farbstoffes durch die adhärenen Grenzschichten des Farbstoffpartikels und des Substrates auf. Hier kann der Konzentrationsgradient  $dc/dx$  angenähert durch das Konzentrationsgefälle  $(c_L - c)/\delta$  ersetzt werden. In den überaus häufigsten Fällen ändert sich der Konzentrationsgradient auf dem Diffusionsweg, er wird z. B. im Substrat (Bild 5) von der Grenzfläche nach dem Mittelpunkt immer kleiner. Mit abnehmender Triebkraft ändert sich natürlich auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Jetzt muß vom 2. Fickschen Gesetz ausgegangen werden, das die differentielle Triebkraftänderung längs des Diffusionsweges berücksichtigt:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\sigma^2 c}{\alpha^2} \quad (18)$$

In dieser allgemeinen Form läßt sich das 2. Ficksche Gesetz, das seiner Struktur nach eine partielle Differentialgleichung mit unendlich vielen Lösungen ist, nicht verwenden. Es muß unter Berücksichtigung der für die jeweilige Versuchsdurchführung gültigen Randbedingungen integriert werden. Für die Diffusion von Farbstoffen in Fasern, Drähte, Folienwickel oder Granulatteilchen lassen sich folgende Randbedingungen fixieren:

1. Das Substrat kann näherungsweise als „unendlich dicke Platte“ angesehen werden, solange die Eindringtiefe des Farbstoffes kleiner als der kleinste Halbmesser der Substratgeometrie ist.
2. Zur Zeit  $t = 0$  herrscht an der Substratgrenzfläche  $x = 0$  die durch das Verteilungsgleichgewicht festgelegte Farbstoffkonzentration  $c_{F,0}$ .
3. Auch für große Diffusionsstrecken  $x$  bleibt die Randkonzentration  $c_{F,0}$  konstant. Diese Bedingung ist in der Zeit erfüllt, solange die Flotte noch feste Farbstoffpartikel als Speicherelemente zur Konzentrationsstabilisierung enthält. Dann erfolgt die Färbung gewissermaßen aus „unendlich langer Flotte“.
4. Der Diffusionskoeffizient hängt nicht von der Konzentration ab.

Die Integration des 2. Fickschen Gesetzes unter den genannten Voraussetzungen führt zunächst zu

$$c(x,t) = c_0 \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \right) \quad (19)$$

mit

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (20)$$

Dieses Integral läßt sich nicht weiter lösen. Es ist aber unter spezieller Berücksichtigung der Substratgeometrie möglich, daraus eine Potenzreihe zu entwickeln. Für den Fall, daß sich die Fasern des Substrates als Zylinder mit dem Radius  $r$  behandeln lassen, erhält man nach *McBain* und *Hill* /20/ die Reihe

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 0,69 \left( e^{-\frac{5,79}{r^2} Dt} + 0,19 e^{-\frac{30,5}{r^2} Dt} + \dots \right) \quad (18)$$

$M_t$  zur Zeit  $t$  aufgezogene Farbstoffmenge  
 $M_\infty$  im Gleichgewicht aufgenommene Farbstoffmenge  
 $r$  Faserradius in cm

Da die Koeffizienten vor den Exponentialausdrücken sehr schnell kleiner werden, genügt es für praktische Zwecke, die Reihe nach dem zweiten Glied abzurechnen. Gemäß der gemachten Voraussetzung gilt Gleichung (21) nur solange, wie die Eindringtiefe des Farbstoffes noch kleiner als der Faserradius ist. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten geht man so vor, daß man eine Probe bis zum Gleichgewicht, eine bzw. einige andere nur bis zu den wesentlich kürzeren Zeiten  $t$  färbt. Anschließend müssen die entsprechenden Farbstoffaufnahmen, z.B. durch Extraktion des Farbstoffes in Benzylalkohol und kolorimetrische Auswertung, ermittelt werden. Der Faserradius läßt sich leicht mikroskopisch bestimmen. Aus den jeweils erhaltenen Quotienten  $M_t/M_\infty$  kann dann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Dieser Schritt läßt sich noch vereinfachen: Da die Gleichung (21) vom allgemeinen Typ

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A \cdot e^{-B \cdot k} - C \cdot e^{-E \cdot k} \quad (22)$$

ist und die numerischen Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $E$  bekannt sind, ergeben sich zu jedem Verhältnis  $M_t/M_\infty$  korrespondierende Werte für  $k = D_t/r^2$ . Eine Graphik dazu findet sich in /20/. Mit den gegebenen  $t$  und  $r$  errechnet sich daraus der Diffusionskoeffizient  $D$ . Auf diesem Wege sind eine Vielzahl Diffusionskoeffizienten bestimmt und veröffentlicht worden. Der Methode haftet jedoch ein grundsätzlicher Mangel an. Sie setzt - gemäß ihrer Herleitung - voraus, daß gleichen Verhältnissen von  $M_t/M_\infty$  auch gleiche Konzentrationsprofile im Substrat entsprechen. Gerade für die vorliegende Aufgabenstellung ist diese Bedingung nur ungenügend erfüllt. Es läßt sich kein Erkenntnisgewinn gegenüber den Reflexionsmessungen erzielen, wenn sich für eine saubere Durchfärbung und Randschichtabsorption (gleiche effektive Farbstoffaufnahme voraussetzt) nach Formel (21) übereinstimmende Diffusionskoeffizienten ergeben. Auf der anderen Seite findet sich auch die Grundvoraussetzung für die Verwendung der Gleichung (21) in einem praxisgerechten Färbesystem meist nicht erfüllt: selbst in Form einer mäßig dicht gepackten Flocke verhalten sich die Fasern nicht exakt wie voneinander unabhängige Einzelzylinder. Noch weniger trifft das für Garne und schon gar nicht für Gewebe zu. Für die Farbstoffaufnahme ist hier (wie sich eindeutig an Mikroquerschnitten zeigen läßt) nur ein Bruchteil der gesamten Faseroberfläche wirksam. Folglich geht der Faserradius viel zu stark in den Diffusionskoeffizienten ein. Diese Einschränkungen müssen bei der Verwendung entsprechender Literaturwerte berücksichtigt werden.

Vertrauenswürdigeren Werte für Farbstoff-Diffusionskoeffizienten lassen sich über die direkte Messung der Diffusionszonen in einem geeigneten Substrat erhalten. Ursprünglich von *Sekido* und *Kojima* (Hinweis darauf in /21/), später von *Senner* u. a. /22/ /23/ und jetzt auch von *Hammoudeh* und *Schönpflug* /24/ wurden dazu PE-Folienwickel verwendet. Die nach dem Färben wieder entrollten Wickel ergeben die Eindringtiefe des Farbstoffes direkt aus der Anzahl angefärbter Schichten. *Senner* versuchte auf diese Weise auch Aufschluß über das Diffusionsverhalten von Carrierverbindungen zu erhalten, in dem er die einzelnen Schichten in Dimethylsulfoxid extrahierte und den jeweiligen Extrakt dünnsticht-chromatographisch untersuchte.

Buchholz, Schönpflug und Würz /25/ nahmen entsprechende Messungen an unverstreckten PE-Drähten vor. Nach der gleichen Methode bestimmte vorher Luck /26/ Diffusionskoeffizienten von Säurefarbstoffen in Polyamid. Von den gefärbten Drähten wurden Mikroquerschnitte angefertigt und daran die Eindringtiefe des Farbstoffes zur Zeit  $t$  mikrodensitometrisch bestimmt. Luck begründete die mikrodensitometrische Messung gegenüber einer durchlichtmikroskopischen Bestimmung mit der höheren Exaktheit, da die unterschiedliche Reizschwelle des menschlichen Auges für verschiedene Farbtöne ein subjektives Moment herein bringt.

Schließlich wurden von Kramer /27/ mit gutem Erfolg Diffusionskoeffizienten von Säure- und Dispersionsfarbstoffen in PA-Granulat auf mikroskopischem Wege ermittelt. Er benutzte die Berechnungsformel

$$D = \frac{x^2}{2t} \quad (23)$$

$x$  Eindringtiefe des Farbstoffes zur Zeit  $t$  in cm

Diese überraschend einfache Relation wurde von Einstein auf statistischem Wege hergeleitet. Da Diffusionsvorgänge letztlich auf der allgemeinen thermischen Molekularbewegung beruhen, müssen sie sich prinzipiell auch mit den Methoden der Molekularstatistik erfassen lassen. Ohne hier der Ableitung zu folgen, die in /28/ ausführlich dargestellt ist, erhält man für die statistische Verschiebung einer bestimmten Teilchenmenge innerhalb eines Volumenelements zur Zeit  $t$  in  $x$ -Richtung den Ausdruck

$$\frac{\sigma N}{\sigma} = \frac{x^2}{2t} \cdot \frac{\Delta^2 N}{\Delta x^2} \quad (24)$$

$N$  Teilchenzahl

Durch Vergleich der Formel (24) mit dem 2. Fickschen Gesetz ergibt sich dann die Identität

$$D = \frac{x^2}{2t} \quad (25)$$

worin  $x^2$  als „mittleres Verschiebungsquadrat“ bezeichnet wird. Die Ableitung von Gleichung (24) bezieht sich auf Selbstdiffusionsvorgänge ohne Vorzugsrichtung, die zur ständigen inneren Durchmischung einer einheitlichen Phase führen. Sie läßt sich aber auch für solche Vorgänge anwenden, wo sich dem ständigen ungerichteten Platzwechsel makroskopisch faßbare Driftbewegungen in folge eines bestehenden Konzentrationsgradienten überlagern.

### 2.2.2. Versuchsdurchführung

Aus bestimmten Gründen wurde die Beeinflussung der Farbstoffdiffusion durch die Carriermodellsubstanzen in PE-Granulat untersucht und als Testfarbstoff zunächst wieder C. J. Disperse Blue 73 verwendet. Von den zur Auswahl stehenden Granulattypen erschien das PE-Granulat TWSR 2 (Hoechst) besonders geeignet.

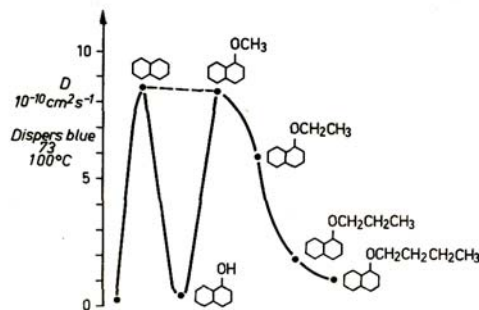
Es zeigte die günstigsten färberischen Resultate und konnte auch in folge seiner Teilchenabmessungen im Mikrotom direkt angeschnitten werden. Aufgrund der recht uneinheitlichen Teilchengröße und -geometrie machte sich eine Sortierung erforderlich. Die verwendeten Schnitzel hatten etwa die Abmessungen 2 mm x 4 mm x 6 mm. Die Färbung erfolgte im Linitest-Laborfärbegerät mit HT-Bestückung (Färbebedingungen: Flottenverhältnis 1: 40; 5 % Disperse Blue 73; pH 5; 0,01, 0,02 und 0,04 Mol/l Carriersubstanz + entsprechenden Emulgatoranteil; 4 h bei 100°C bzw. 2 h bei 120°C). Nach dem Färben wurde gespült, reduktiv nachgereinigt und bei 60 °C getrocknet. Von jeder Probe wurden vorerst fünf Granulateilchen entnommen, in einem Ultramikrotom (VEB Freiburger Präzisionsmechanik) mit prismenförmig gebrochenen Glasmessern parallel angeschnitten und mit einem Zeiss-Lg-Mikroskop mit Meßokular und Auflichteinrichtung konnten dann die jeweiligen Diffusionszonen ausgemessen werden. Das erfolgte bei 60facher Vergrößerung an jedem angeschnittenen Teilchen fünfmal. Als Forderung wurde ein Standardfehler bei der Bestimmung der Eindringtiefe von 1 % angesehen.

Die gefärbten quaderförmigen Granulateilchen ließen schon äußerlich erkennen, daß sich ihre begrenzenden Flächen nicht gleichermaßen für eine Auswertung eigneten. Die Schmalseiten zeigten schartige Verformungen und nur geringe, unegale Anfärbungen, während Ober- und Unterseite gut ausgebildete, glatte Oberflächen hatten und wesentlich intensiver angefärbt waren. Die beiden gleichmäßigen Begrenzungsflächen wiesen im Anschnitt ebenfalls noch einen ständig wiederkehrenden Unterschied in der Eindringtiefe des Farbstoffs auf. Dieses Erscheinungsbild weist auf die Schnitzelherstellung nach dem Breitband-Trockengeißverfahren /29/ hin. Die Bedingungen dieses Verfahrens haben zur Folge, daß praktisch an jeder Seite eines Granulateilchens andere Diffusionszonen registriert werden, die sich aber so markant unterscheiden, daß eine Seitenverwechslung (auch bei angenähert würfelförmigen Teilchen) fast ausgeschlossen ist. Berücksichtigt wurden jeweils die Seiten mit der größten Eindringtiefe, da sich hier die genaueste Messung ermöglichen ließ. Aus den gemessenen Eindringtiefen  $x$  in cm des Farbstoffes bei den jeweiligen Färbezeiten  $t$  in s errechnete sich der Diffusionskoeffizient des Farbstoffes entsprechend Formel (23). Als Maß für die Temperaturabhängigkeit des Färbeprozesses wurde die Aktivierungsenergie  $\Delta E^*$  nach der Beziehung

$T_1, T_2$  Färbetemperaturen in °K  
 $D_1, D_2$  Diffusionskoeffizienten bei  $T_1$  bzw.  $T_2$  berechnet.

$$\Delta E^* = \frac{4,57 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{D_2}{D_1} \quad (26)$$

$T_1, T_2$  Färbetemperaturen in °K  
 $D_1, D_2$  Diffusionskoeffizienten bei  $T_1$  bzw.  $T_2$  berechnet.



6 Beeinflussung des Diffusionskoeffizienten von C. I. Disperse Blue 73 durch 0,02 Mol/l Carrier bei 100 °C

### 2.2.3. Resultate

Die Veränderung des Diffusionskoeffizienten von C. I. Disperse Blue 73 in Gegenwart von 0,02 Mol/l der jeweiligen Carriermodellverbindung bei einer Färbetemperatur von 100°C ist im Bild 6 dargestellt. Diese Konzentration ist deshalb besonders interessant, weil sie im Bereich der praxisüblichen Einsatzmengen liegt. Die einzelnen Carrierverbindungen verursachen signifikante Beschleunigungseffekte. Als Maß für die Carrierwirksamkeit bietet sich der Quotient der Diffusionskoeffizienten mit und ohne Carrier an:

$$\text{Carrieraktivität} = \frac{D_T}{D_{OT}} \quad (27)$$

Durch Zusatz von 0,02 Mol/l Naphthalin zum Färbegrad wird der ursprüngliche Diffusionskoeffizient des Farbstoffes bei Kochtemperatur um das 48fache erhöht, durch die äquivalente Menge 1-Hydroxynaphthalin interessanterweise nur auf den doppelten Wert. Bei Methylierung der OH-Gruppe steigt die Carrieraktivität unter diesen Bedingungen wieder auf 46 - erreicht also fast den Wert der unsubstituierten Grundverbindung - und fällt danach mit Vergrößerung der Alkylkette verhältnismäßig schnell ab (1-Äthoxynaphthalin 32, 1-n-Propoxynaphthalin 10, 1-n-Butoxynaphthalin 6).

Für die auffallende Verminderung der Carrierwirksamkeit beim Übergang von Naphthalin zum 1-Hydroxynaphthalin können zwei mögliche Ursachen diskutiert werden:

1. Durch die eingeführte OH-Gruppe steigt die Wasserlöslichkeit so stark an, daß nur noch ein relativ kleiner Teil der Carrierverbindung zum Substrat übergeht (Triebkraftverminderung) oder/und

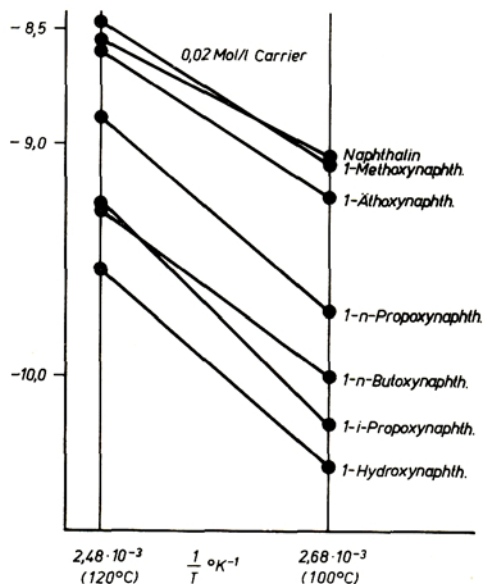
2. durch die Fähigkeit zur Ausbildung starker H-Brücken zwischen der OH-Gruppe und den Carbonylgruppen des Polyäthylenterephthalates tritt energetische Diffusionshemmung (Anstieg der Ablöseenergie  $\Delta U$   $\neq$  siehe Abschnitt 1.3.) auf.

Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß der letztgenannte Faktor stärker beteiligt ist. Einmal ergeben sich beim 1-Hydroxynaphthalin deutlich höhere Aktivierungsenergien als bei den anderen Verbindungen, zum anderen ist die Konzentrationsabhängigkeit (hier ist die Einsatzkonzentration gemeint) nicht so ausgeprägt, wie man erwarten sollte, falls die höhere Wasserlöslichkeit ausschlaggebend wäre. Dazu gibt es auch Beispiele auf der Farbstoffseite. So liegt der Diffusionskoeffizient von 4-Nitro-4'-dihydroxyaminoazobenzol (C. I. Disperse Red 19) in Polyester derart niedrig, daß es sich heute in keiner Handelspalette mehr findet.

Beim Übergang vom 1-Hydroxynaphthalin zum 1-Methoxynaphthalin verliert sich gleichfalls die Fähigkeit zur H-Brückenbildung, und der Carriereffekt liegt nur geringfügig unter dem des unsubstituierten Naphthalins. Der danach mit größer werdender Alkylkette einsetzende Wirksamkeitsabfall scheint eindeutig in der zunehmenden Molekülsperigkeit zu liegen: Das Carriermolekül beansprucht immer größere Löcher für seine eigene Diffusion, kann dem Farbstoff immer weniger vorauslaufen und erfüllt seine Aufgabe als partielles Lösungsmittel in der verfügbaren Zeit immer schlechter. Um das Anwachsen des molekularen Raumbedarfes einigermaßen ausdrücken zu können, wurden die Carrierverbindungen in Kalottenmodellen nachgebildet und die jeweils umschließenden Volumenelemente abgemessen. Die verwendeten Stuart-Kalotten geben die atomaren Wirkungsradien in  $2 \times 10^8$ facher Vergrößerung wieder. Es ergaben sich die in Tafel 1 dargestellten Relationen.

Tafel 1

Substanz	umschließendes Volumenelement <sup>3)</sup> in A <sup>3</sup>
Naphthalin	etwa 200
1-Hydroxynaphthalin	etwa 250
1-Methoxynaphthalin	etwa 325
1-Äthoxynaphthalin	etwa 370
1-n-Propoxynaphthalin	etwa 400
1-n-Butoxynaphthalin	etwa 440
1-i-Propoxynaphthalin	etwa 490
Anthrachinonfarbstoffe	etwa 600 bis 800



7

<sup>3)</sup> Der Bestimmung wurde die Molekülkonformation zugrunde gelegt, die die meisten Berührungspunkte zu einer ebenen Auflage besitzt.

Es ist offensichtlich, daß ein Zusammenhang zwischen dem molekularen Raumbedarf und der beobachteten Wirksamkeit einer Carriersubstanz besteht, dem sich aber noch energetische Einflüsse überlagern können.

Trägt man die Logarithmen der jeweiligen Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Färbetemperatur in °K auf, dann ergeben sich Geraden, deren Neigung die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsprozesses charakterisiert und deren Höhe ein Maß für die Carrierwirksamkeit ist. Die Verhältnisse bei Einsatz von 0,02 Mol/l Carrier sind im Bild 7 dargestellt. Es zeigt sich, daß der Carrier entsprechend der Geradengleichung

$$\lg D = \frac{\Delta E^{\neq}}{4,57 T} + \lg D_0 \quad (28)$$

neben der ursprünglichen Aktivierungsenergie der Farbstoffdiffusion vor allem den Betrag der Konstante  $D_0$  verändert. Durch Vergleich mit der Eyringschen Gleichung (13) erhält man den Zusammenhang

$$D_0 = A \cdot \frac{k \cdot T}{h} l^2 e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \quad (29)$$

A	geometrischer Faktor
h	Boltzmann-Konstante
h	Plancksches Wirkungsquantum
l	mittlere Sprungentfernung
$\Delta S^{\neq}$	Aktivierungsentropie

Unter der Voraussetzung, daß diese Beziehung im vorliegenden Fall Gültigkeit besitzt, erscheint es naheliegend, den Hauptanteil der Carrierwirkung in der verschieden starken Beeinflussung von  $l$  zu suchen. Die Größe  $l$  (die die Bedeutung einer mittleren freien Weglänge besitzt) sollte in dem Maße anwachsen, wie das Diffusionsmedium "flüssigkeitsähnlicher" wird. Hier kommt also auch die kettenolvatisierende Wirkung des Carriers zum Ausdruck. Bei der Betrachtung der sich im  $\lg D$  gegen  $1/T$ -Diagramm für die einzelnen Carriersubstanzen ergebenden Geraden wird ersichtlich, daß sich deren Rangfolge bei steigender Färbetemperatur verändern kann. Das unterstreicht die in der Praxis bekannte Tatsache, daß bei Kochtemperatur optimal wirksame Carrier nicht unbedingt für den HT-Einsatz geeignet sind. Wird - wie hier z. B. durch Naphthalin - die Aktivierungsenergie der Farbstoffdiffusion zu stark vermindert (von fast 40 kcal/Mol auf wenig über 10 kcal/Mol), dann findet bei Temperaturerhöhung keine allzu starke Intensivierung des Färbeprozesses mehr statt. Carrierverbindungen, die etwas sperriger gebaut sind und im vorliegenden Fall etwa in der molekularen Größenordnung von 1-Methoxynaphthalin liegen, scheinen dagegen erst im HT-Bereich ihre optimale Wirkung zu entfalten.

### 2.3. Sorptionsverhalten der Carrier-Modellverbindungen

Da aus den vorhergehenden Versuchen nur indirekt aus der Beeinflussung der Färbekinetik auf das Sorptions- und Diffusionsverhalten des jeweiligen Carriers geschlossen werden kann, erschien es von Interesse, hierzu nähere Untersuchungen durchzuführen. Die direkte Bestimmung der Diffusionszonen im Granulat schied aus, da es sich um farblose Substanzen handelte, die (mit Ausnahme von 1-Hydroxynaphthalin) auch nachträglich nicht in genügend intensiv gefärbte Verbindungen überführt und lokalisiert werden konnten. So konnte nur aus dem Sorptions- auf das Diffusionsverhalten gefolgert werden. Die Aussagekraft dieses Verfahrens hängt wesentlich davon ab, wie genau man die in Abhängigkeit von der Zeit auf das Substrat übergehende Carriermenge bestimmen kann.

In älteren Arbeiten wurde das auf gravimetrischem Wege versucht, indem man die Massenveränderung der definiert getrockneten und klimatisierten PE-Proben mit der Carriersorption gleichsetzte. Diese Arbeitsweise versprach hier keine überzeugenden Resultate, da unter den Applikationsbedingungen (besonders im HT-Bereich) auch ein bestimmter Teil der enthaltenen Oligomere extrahiert wird. Das führt zwangsläufig zu einer verfälschten Massenbilanz. Auf der anderen Seite besitzt das aromatische Grundgerüst der verwendeten Carriersubstanzen ein relativ gut gegliedertes und quantitativ auswertbares Absorptionsspektrum im UV-Bereich. Damit ließ sich die Sorptionskinetik der Carrier verhältnismäßig sicher und gut reproduzierbar über UV-Extinktionsmessungen verfolgen. Aus den erhaltenen UV-Spektren konnte der Extinktionswert am Absorptionsmaximum direkt entnommen



werden. Aus der Extinktionsabnahme gegenüber der Vergleichsprobe ergab sich dann der jeweilige prozentuale Carrierauszug. Aus der Baderschöpfung nach 120 min wurde der Verteilungskoeffizient nach der Beziehung

$$K = \frac{A \cdot F}{100 - A} \quad (30)$$

A prozentuale Baderschöpfung nach 120 min  
F reziprokes Flottenverhältnis (hier 200)

berechnet. Zur Bewertung des Diffusionsverhaltens bot sich zunächst die Methode der Hillschen Diffusionsgleichung (21) an: für den Quotienten aus den Baderschöpfungen nach 15 bzw. 30 und 120 min  $M_t/M_\infty$  wurde mit Hilfe des in /20/ enthaltenen Funktionsbildes der korrespondierende Wert für  $Dt/r^2$  abgelesen und daraus mit  $t = 0,9$  bzw.  $1,8 \cdot 10^3$  s und  $r = 1,0 \cdot 10^{-3}$  cm der Diffusionskoeffizient der betreffenden Carrierverbindung auf PE-Garn errechnet. Aus den Diffusionskoeffizienten für 100 und 120°C ließ sich mit Formel (26) die Aktivierungsenergie bestimmen. Ohne hier näher auf die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate einzugehen, soll nur gesagt werden, daß sich um etwa eine Größenordnung kleinere Diffusionskoeffizienten als die für Disperse Blue 73 in PE-Granulat ergaben.

Tafel 2. Zusammenstellung einiger Sorptionsdaten der Carrier-Modellverbindungen auf PE-Garn

Temperatur in °C	Auszug in % nach 120 min	Verteilungs- koeffizient K	tan α	ΔE≠ in kcal/Mol
I. Naphthalin (Messung bei 275 nm)				
100	42,8	150	15,9	
120	28,6 (?)	68	29,7	9,1
II. 1-Hydroxynaphthalin (294 nm)				
100	32,5	112	3,3	
120	44,6	162	9,4	15,3
III. 1-Methoxynaphthalin (291 nm)				
100	64,5	362	12,1	
120	63,2	348	24,5	10,2
IV. 1-Äthoxynaphthalin (290 nm)				
100	62,1	327	7,1	
120	59,6	295	15,2	11,0
V. 1-n-Propoxynaphthalin (290 nm)				
100	59,8	298	9,3	
120	57,4	270	22,6	13,1
VI. 1-n-Butoxynaphthalin (290 nm)				
100	57,8	274	6,2	
120	60,8	309	17,2	13,4
VII. 1-i-Propoxynaphthalin				
100	60,5	305	7,8	
120	59,2	290	21,5	14,7

Die Beträge der Diffusionskoeffizienten und der daraus errechneten Aktivierungsenergien ließen keinen Gang erkennen, der mit den molekularen Parametern der Carrierverbindungen vernünftig in Einklang zu bringen war. Zu den unter Abschnitt 2.2.1. gemachten Einwänden gegen diese Methode muß offenbar für PE noch der hinzugefügt werden, daß die Sättigungswerte der Farbstoffe und Carrier im Substrat zeitlich veränderlich sind und infolge von Relaxationsvorgängen mit zunehmender Zeit meist kleiner werden. Diese Erscheinung, daß sich durch Verlängerung der Färbezeiten über 120 min in der Regel keine Zunahme, sondern eine Verringerung der Farbstoffaufnahme erreichen läßt, ist auch in der Praxis bekannt.

Die Sorptionskinetik ließ sich besser durch Auftragen der Baderschöpfungen gegen die Wurzel der Behandlungszeiten charakterisieren. Der Richtungsfaktor der resultierenden Kurven für  $t^{1/2} = 0$  sollte nach den Gesetzen der Diffusion dem Diffusionskoeffizienten proportional sein. Aus diesen Werten werden ebenfalls Aktivierungsenergien nach der Beziehung

$$\Delta E^{\neq} = \frac{4,57 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{\tan \alpha_2}{\tan \alpha_1} \quad (31)$$

In den tan-Werten ist der Diffusionskoeffizient zwar nur implizit enthalten, aber man kann die mit ihm verbundenen Größen in erster Näherung als temperaturunabhängige Konstanten annehmen, die sich bei der Bildung des Quotienten  $\tan \alpha_2 / \tan \alpha_1$  herauskürzen. Trotz aller Vorbehalte gegen die Genauigkeit einer graphischen Bestimmungsmethode ergibt sich doch hier (Tafel 2) in den ΔE≠-Werten ein Gang, der sich mit der vorher beobachteten Temperaturabhängigkeit der Carrierwirkung zwanglos in Übereinstimmung bringen läßt: Die niedrigste Aktivierungsenergie besitzt das am wenigsten sperrige Naphthalin. Mit Einführung einer OH-Gruppe steigt die Aktivierungsenergie sprunghaft an. Der auffallende Rückgang bei Methylierung dieser Gruppe deutet auf eine durch H-Brückenbildung zum Substrat verursachte energetische Hemmung hin. Bei der nachfolgenden Molekülvergrößerung erhöht sich die Aktivierungsenergie wieder, da das Carriermolekül immer größere Löcher für seine eigene Diffusion benötigt. Im Gegensatz zu den Aktivierungsenergien zeigen die Verteilungskoeffizienten eine Tendenz, die nicht ohne weiteres einzusehen ist.

Tafel 3. Einfluß von Art und Menge des Emulgators auf den Carrier-Verteilungskoeffizienten

Emulgator	Einsatz- verhältnis	Carrierauszug nach 120 min	Verteilungs- koeffizient
1. Naphthalin	8: 1	51,2	209
Emulgator I	8:2	42,8	150
	8: 4	40,2	1M
Naphthalin			
Emulgator II	8: 2	58,5	282
	8:4	56,6	260
1-Äthoxynaphthalin			
Emulgator I	8: 1	63,0	340
	8:2	62,1	327
	8:4	59,2	290
Emulgator II	8:2	64,4	362
	8: 4	62,1	327

Man sollte erwarten, daß der Verteilungskoeffizient in dem Maße anwächst (d. h. das Verteilungsgleichgewicht sich immer mehr in Richtung Substrat verschiebt), wie die Carrierverbindung durch Verlängerung der Alkylkette hydrophober wird. Die erhaltenen Werte beweisen das Gegenteil. Das kann daher rühren, daß sich das Verteilungsgleichgewicht nach 120 min bei den höher alkylierten Verbindungen noch nicht eingestellt hat. Ein thermodynamisch echtes - also zeitlich unveränderliches und wegunabhängiges Gleichgewicht, kann ohnehin nicht angenommen werden. Da die Applikationsflotte aber außer der Carrierverbindung noch eine bestimmte Menge Emulgator enthielt und bekannt ist, daß derartige Stoffe mehr oder weniger solubilisierend wirken können, muß auch dieser Faktor berücksichtigt werden. Um zu klären, in welchem Umfange hier mit einem Solubilisierungseffekt gerechnet werden kann, wurden weitere Sorptionsversuche mit Naphthalin und 1-Äthoxynaphthalin bei 100°C je einmal mit der halben und der doppelten Emulgatormenge durchgeführt und zusätzlich der verwendete Emulgator gegen oxäthyliertes Nonylphenol (Präwozell W-ON 100 - nachfolgend als Emulgator II bezeichnet) ausgetauscht (Tafel 3). Daraus geht eindeutig hervor, daß Menge und Art des verwendeten Emulgators maßgeblichen Einfluß auf die Lage des Verteilungsgleichgewichtes der Carrierverbindung (und offenbar auch des Farbstoffes) zwischen P I, und Wasserphase ausübt. Da bei den Sorptionsversuchen einheitlich mit einer Produktkonzentration 1 g/l (wobei sich dies jeweils aus 80 [Massen-] % Aktivsubstanz und 20% Emulgator zusammensetzte) gearbeitet wurde, veränderte sich mit wachsender Alkylkette des Molverhältnis Carriersubstanz : Emulgator. Da mit steigender Emulgatormenge aber auch der effektiv solubilierte Carrieranteil steigt, wäre die Abnahme der Verteilungskoeffizienten trotz stärkerer Ausprägung des hydrophoben Charakters erklärlich\*).

\* Es wäre auch denkbar, daß die Alkoxy-naphthalinverbindungen mit länger werdender Alkylkette sterisch günstiger in die Emulgatormizellen (deren Inneres ja ebenfalls aus Alkylketten gebildet wird) eingebaut und so solubilisiert werden können.

Ein ähnlicher Effekt, ausgelöst durch die in der Formulierung der Farbstoffe enthaltenen Dispergatoren, ist auch für die schlechte Ökonomie höherprozentiger Färbungen, besonders von Schwarzfärbungen auf Polyester, verantwortlich.

Das beweist erneut, wie problematisch der absolute Vergleich experimenteller Daten wird, wenn sich Art und Anteil an Formulierungsbestandteilen, an zusätzlich eingebrachten grenzflächenaktiven Stoffen usw. von Fall zu Fall in unkontrollierter Weise ändern. Die Ermittlung allgemeingültiger kinetischer und thermodynamischer Größen an realen Färbesystemen ist aus dieser Sicht leider fast aussichtslos.

### 3. Zusammenfassung

Die in diesem Beitrag behandelten Aspekte des Färbens von Polyestersubstraten in Gegenwart von Carriern lassen sich etwa in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Der zentrale Ort des färberischen Geschehens sind die Substratzonen, die unter den gegebenen Färbebedingungen im geschmolzenen (viskoelastischen) Zustand vorliegen. Das partielle Schmelzen setzt beim Glaswandlungspunkt ein, zu dem die Glastemperatur  $T_g$  gehört. Welcher Substratbruchteil davon erfaßt wird, hängt von der jeweiligen Strukturverteilung ab, die ihrerseits eine komplizierte Funktion der thermisch-technologischen Vorgeschiechte des Substrates ist.

2. Der Farbstofftransport im Substrat als der für den gesamten Färbeprozess geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, ist eng mit der Platzwechseldynamik der Polyesterkettensegmente verknüpft. Die Kettenbeweglichkeit ist um so größer, je höher die Färbetemperatur über der Glastemperatur liegt.

3. Der Färbeprozess läßt sich durch Abstandsvergrößerung zwischen Färbe- und Glastemperatur ( $T - T_g$ ) intensivieren. Das kann

- a) durch Erhöhung der Färbetemperatur (HT - Verfahren) oder/und
- b) durch Herabsetzung der Glastemperatur mit partiellen Lösungsmitteln (Carriern) erfolgen.

4. Der Carrier unterliegt prinzipiell den gleichen thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten wie der Dispersionsfarbstoff. Zwischen beiden bestehen nur graduelle Unterschiede<sup>5)</sup>. Die einzelnen Carrierverbindungen unterscheiden sich in ihrem Sorptions- und Diffusionsverhalten.

5. Bei den hier untersuchten Modellsystemen ließ sich das unsubstituierte Naphthalinsystem als Träger der Carrierwirksamkeit erkennen<sup>6)</sup>. Die Einführung einer OH-Gruppe verursacht offensichtlich energetische Diffusionshemmung, da die Möglichkeit zur Ausbildung ziemlich stabiler H-Brücken zum Substrat ein Anwachsen der Ablöseenergie  $\Delta U^\ddagger$  bedingt. Die Alkylierung der OH-Gruppe beseitigt zunächst diese Behinderung, führt aber mit wachsender Alkylkette zu immer sperriger gebauten Molekülen und damit zur sterischen Diffusionshemmung.

6. Die Rangfolge der Carrierwirksamkeiten kann sich mehr oder weniger stark mit der Temperatur ändern. Mehrere Befunde deuten darauf hin, daß zwischen Carrier und Farbstoff in den einzelnen Temperaturbereichen optimale Molekülgrößenrelationen existieren.

7. Es muß sicher nicht betont werden, daß der Beschleunigungseffekt keinesfalls das einzige Bewertungskriterium für die praktische Brauchbarkeit eines Carriers darstellt. Hier besteht ein vielgestaltiges, vom Einsatzgebiet her bestimmtes Forderungsprogramm, nach dem der von Fall zu Fall bestmögliche Kompromiß gesucht wird.

<sup>5)</sup> Auch der Dispersionsfarbstoff fungiert als partielles Lösungsmittel. Bekannt ist ebenfalls der Beschleunigungseffekt, den kleinmolekulare E-Farbstoffe auf die Diffusion sublimierender Anthrachinonfarbstoffe ausüben.

<sup>6)</sup> Das resultiert daraus, daß die zwischen den aromatischen Kernen der Terephthalsäure wirkenden Dispersionskräfte den größten Beitrag zu den insgesamt für den Zusammenhalt der PE-Ketten verantwortlichen Kräften leisten. Das aromatische Naphthalinsystem kann deshalb einen relativ hohen Gewinn an Solvationsenergie bewirken.

Anliegen dieses Beitrages war die für den interessierten Praktiker verständliche Darstellung der Grundprinzipien, die für Ablaufrichtung und -geschwindigkeit des Färbeprozesses und seiner Teilvergänge verantwortlich sind und die den Aktionsraum begrenzen, innerhalb dessen färberische Aufgabenstellungen lösbar sind.

### Literatur

- /1/ Schreiner, G.: Vortrag zum VIII. Int. Koloristenkongreß. 1971 in Varna.
- /2/ Pajgr, O., Kaloujskova, V.: Chemiefasern 19 (1969), S. 686.
- /3/ Bonart, R.: Kolloid-Z. 199 (1964), S. 136.
- /4/ Schroth, R., Henkel, H.: Faserforsch. u. Textiltechnik 22 (1971) S. 273.
- /5/ Jenckel, E., in Stuart, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren. Bd. 111. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1955, S. 615.
- /6/ McDowell, W., Weingarten, R.: Melliand-Textilber. 50 (1969) 59, S. 814.
- /7/ Zosel, A.: Kolloid-Z 199 (1964), 113.
- /8/ Schuler, M., Remington, W. R.: Discuss. Faraday Soc. 16 (1954) 201, S. 246.
- /9/ Bird, C. L., Manchester, F.: J. Soc. Dyers Colourists 71 (1955), S. 604; 72 (1956), S. 343.
- /10/ Patterson, D., Sheldon, R. P.: J. Soc. Dyers Colourists 76 (1960), S. 178.
- /11/ McGregor, W.: J. Soc. Dyers Colourists 83 (1967), S. 52.
- /12/ Brückner, H.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin 1962, S. 340.
- /13/ Sand, H.: Festschrift 100 Jahre BASF. S. 277.
- /14/ Piedmont Section: Amer. Dyestuff Rep. 48 (1959) 22, S. 23 und 37.
- /15/ Sitek, A.: Färben von Textilien aus synthetischen Fasern. Leipzig VEB Fachbuchverlag 1970, S. 37.
- /16/ Elöd, E.: Melliand Textilber. 41 (1960), S. 195.
- /17/ Sand, H.: Melliand Textilber. 45 (1964), S. 1260.
- /18/ Eichhoff, V., Zachmann, H. G.: Makromol. Chem. 147 (1971), S. 41.
- /19/ Schuler, M.: Textile Res. J. 27 (1957), S. 352.
- /20/ Vickerstaff, Th.: The Physical Chemistry of Dyeing London - Edinburgh: 1950, S. 135.
- /21/ Beckmann, W., Brieden, H.: Chemiefasern 20 (1970), S. 553.
- /22/ Senner, P., Bessel, H.: Melliand Textilber. 48 (1967), S. 75.
- /23/ Rath, H., Senner, P.: Z. ges. Textilind. 69 (1967) S. 77.
- /24/ Hammoudeh, M., Schönplflug, E.: Melliand Textilber. 52 (1971), S. 716.
- /25/ Buchholz, S., Schönplflug, H., Würz, A.: Z. ges. Textilind. 68 (1966) S. 113.
- /26/ Luck, W.: Melliand Textilber. 36 (1955), S. 927 und 1028.
- /27/ Kramer, B.: Melliand Textilber. 35 (1954), S. 518.
- /28/ Stauff, J.: Kolloidchemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1960, S. 46.
- /29/ Ludewig, H.: Polyesterfasern. Berlin: Akademie-Verlag 1965.
- /30/ Schreiner, G.: Diplomarbeit Universität Halle 1972.

DTA 5153