

Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und deren Verhalten in der Foulardfärberei

Von M. CAPPONI und R. C. SENN

SANDOZ AG, Basel

1. Einleitung

Um die ständig wachsende Produktion an Textilien auf dem Gebiete der Cellulosefasern und deren Mischungen mit Synthefasern auf rationelle Weise zu bewältigen, geht die Veredlungsindustrie in steigendem Maße auf kontinuierliche Färbefahrer über. Auch die Bekleidungsindustrie hat rationalisiert und stellt ihre Erzeugnisse in hohen Auflagen her. Die modernen Konfektionierungsmethoden verlangen deshalb Stoffe, welche hinsichtlich Musterkonformität an jeder beliebigen Stelle einer Partie höchsten Ansprüchen zu genügen vermögen. Um diese Ziele zu erreichen, wurde in den letzten Jahren sowohl auf maschinentechnischem wie auch auf chemischem Gebiet intensive Forschungsarbeit geleistet. Die Forschungsarbeit seitens der chemischen Industrie fand in zahlreichen Publikationen ihren Niederschlag. Unter diesen sind für uns vor allem diejenigen Arbeiten von Interesse, die sich mit der Messung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Reaktivfarbstoffe und den Zusammenhängen dieser Größen mit der Ausbeute von Färbefahrer befassen.

Die Berechnung der färberischen Ausbeute geschieht im Falle der Reaktivfarbstoffe, wie SUMNER und VICKERSTAFF gezeigt haben¹, mittels einer vereinfachten Form der Gleichung von DANCKWERTS, wobei unter färberischer Ausbeute der Anteil vom total eingesetzten Farbstoff verstanden wird, der mit der Faser reagiert hat.

$$\text{Färberische Ausbeute} \sim \frac{S}{L} \cdot \frac{F_F}{F_W} \cdot \sqrt{D} \cdot \frac{\sqrt{k_F}}{k_W}$$

S = spezifische Faseroberfläche,

L = Flottenverhältnis,

$\frac{F_F}{F_W}$ = Substantivität,

D = Diffusionskoeffizient,

k_F = Geschwindigkeitskonstante der Fixierung,

k_W = Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse.

Von den einzelnen Gliedern dieser Gleichung ist S als spezifische Faseroberfläche eine Materialkonstante. Sie beträgt bei Cellulosefasern nach VICKERSTAFF $23 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Das Flottenverhältnis L ist eine verfahrenstechnische Gegebenheit. Der Quotient $\frac{F_F}{F_W}$ ist ein Ausdruck für die

Substantivität und ist unter gegebenen Bedingungen eine Materialkonstante des Farbstoffes. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Proportionalitätsfaktor für die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Faseroberfläche diffundierende Farbstoffmenge. D ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Zusammensetzung des Lösungsmittels und Beschaffenheit des Substrates, ist aber unter gegebenen Verhältnissen ebenso eine physikalisch-chemische Konstante des Farbstoffes. k_F und k_W sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Farbstoffes mit der Faser bzw. mit dem Wasser. Sie sind ein Ausdruck für die Reaktivität der Farbstoffe.

Verschiedene Autoren haben sich mit Untersuchungen über die Reaktivität befaßt. Die Kinetik der Hydrolyse-reaktion kann auf chromatographischem^{3, 4} und auf färberischem Wege verfolgt werden⁵. Durch Analogieschlüsse kann man aus den Reaktionsgeschwindigkeiten mit wasserlöslichen Modellschubstanzen, z. B. Alkoholen oder Zuckern^{6, 7, 8}, auf die Fixiergeschwindigkeit schließen. Auch anhand von Färbefahrer kann k_F näherungsweise bestimmt werden^{5, 6}; diese Methode ist von HILDEBRAND und BECKMANN⁴ vervollkommen worden. Eine letzte Möglichkeit ist die in England entwickelte Berechnungsmethode mit Hilfe der DANCKWERTS-Gleichung^{1, 9}, wobei die Werte für Ausbeute, spezifische Oberfläche, Flottenverhältnis, Substantivität, Diffusion und k_W eingesetzt werden.

2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit ist aus den für Reaktivfarbstoffe besonders wichtigen Anwendungsgebieten das Foulardfärbefahrer in einigen seiner Ausführungen herausgegriffen. Es soll an ihm der Einfluß des Diffusionskoeffizienten und der Substantivität auf das Ergebnis von Baumwoll- und Viscosefärbungen gezeigt werden.

³ U. BAUMGARTE und F. FEICHTMAYR, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 267.

⁴ D. HILDEBRAND und W. BECKMANN, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 1138.

⁵ E. BOHNERT und R. WEINGARTEN, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 1036.

⁶ H. ACKERMANN und P. DUSSY, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1167.

⁷ T. L. DAWSON, A. S. FERN und C. PRESTON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 120.

⁸ U. BAUMGARTE und F. FEICHTMAYR, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 163.

⁹ C. PRESTON und A. S. FERN, *Chimia* 15 (1961) 177.

¹ H. H. SUMNER und T. VICKERSTAFF, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1161.

² T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, London 1954, S. 172.

Zu diesem Zwecke waren Prüfverfahren zu entwickeln, einerseits zur Messung der physikalisch-chemischen Größen und andererseits zur Beurteilung des färberischen Verhaltens. Im weiteren stellte sich die Aufgabe, auf Grund der gefundenen Zusammenhänge Wege zur Verbesserung der Färbverfahren hinsichtlich Betriebssicherheit aufzuzeigen.

3. Substantivitätsmessung

Unter der Substantivität wird, wie bereits erwähnt, das Verhältnis zwischen der Konzentration des aufgezogenen und des in Lösung gebliebenen Farbstoffes nach dem Erreichen des Färbegleichgewichtes verstanden¹⁰. Es handelt sich also um einen Verteilungskoeffizienten, der ein Maß für die Affinität zwischen Farbstoff und Substrat ist. In der färberischen Praxis hat sich ein anderer Begriff eingebürgert, das Aus- oder Aufziehvermögen. Dieses sagt aus, wieviel Prozent des total eingesetzten Farbstoffes unter den gegebenen Bedingungen auf die Faser aufgezogen hat. Mißt man diesen Wert nach dem Erreichen des Färbegleichgewichtes, so ist auch er ein Maß für die Affinität zwischen Farbstoff und Substrat, wenn man unter Standardbedingungen arbeitet. Er kann wie folgt mit der Substantivität in Beziehung gebracht werden:

$$\frac{F_F}{F_W} = \frac{A}{L(100-A)} = \frac{x \cdot A}{100-A}$$

F_F = Farbstoffkonzentration auf der Faser,
 F_W = Farbstoffkonzentration in der Flotte,
 A = Ausziehvermögen,
 L = Flottenverhältnis 1 : x.

Die Definition zwingt uns, die Substantivität bzw. das Ausziehvermögen unter Bedingungen zu bestimmen, unter denen die Reversibilität des Färbvorganges gewährleistet ist, d.h. es darf keine chemische Fixierung eintreten. Dies ist prinzipiell auf zwei verschiedene Arten möglich. Man arbeitet entweder neutral und verwendet intakten reaktiven Farbstoff, oder man arbeitet unter praktischen Färbbedingungen bzw. in alkalischem Medium, wobei man inaktiven oder hydrolysierten Farbstoff verwenden muß. Die erste Methode erscheint auf den ersten Blick unrealistisch, da erwartet werden darf, daß sowohl Farbstoff wie Substrat sich im alkalischen Medium anders verhalten als im neutralen. Versuche nach der andern Methode wurden von PRESTON und FERN⁹ mit Farbstoffen ohne Reaktivgruppe und mit aminolysiertem Farbstoff und von uns selbst mit hydrolysierten Drimarenfarbstoffen durchgeführt. Bei unsern Versuchen zeigte sich eine weitgehende Unabhängigkeit der Substantivität vom pH (Abb.1), wobei die Ionenstärke des Puffers derjenigen des unten beschriebenen Normverfahrens entspricht. Wir erachten es deshalb als zulässig, die Substantivitätsmessungen in neutralem

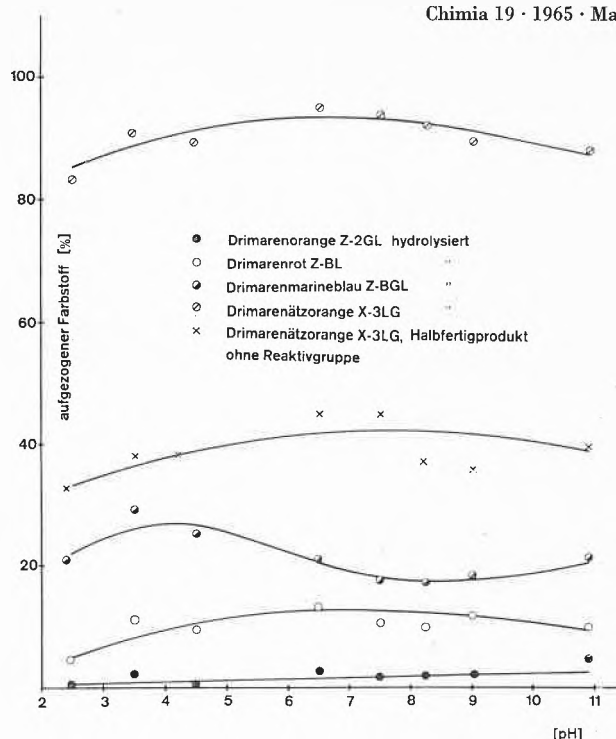


Abb. 1. Substantivität in Abhängigkeit vom pH-Wert

Medium und an aktivem Farbstoff vorzunehmen, sofern nicht in Ausnahmefällen bei hohem pH zusätzlich löslichmachende Gruppen in Aktion treten. Unser Meßverfahren ist das folgende:

10 g mercerisiertes Baumwollgarn werden in einer Flotte, enthaltend 0,05 g Farbstoff und 30 g/l Kochsalz, bei 50°C und einem Flottenverhältnis von 1:30 auf einem thermostatierten Färbegrad mit automatischer Umziehvorrückung (Typ AHIBA) solange gefärbt, bis die Farbstoffkonzentration in der Flotte nicht mehr abnimmt. Die Endkonzentration wird, wie auch die Konzentrationsabnahme, kolorimetrisch bestimmt. Sie wird in % vom Farbstoffgehalt einer Färbeflotte gleicher Zusammensetzung angegeben, die während der gleichen Zeitdauer, aber ohne Garn, auf 50°C gehalten wurde, und stellt das Ausziehvermögen A dar.

Die auf diese Weise erhaltenen Substantivitäten werden am Schluß des Abschnittes über die Diffusion diskutiert.

4. Diffusionsmessung

Für die Bestimmung der Diffusion von Farbstoffen in Cellulose sind in der Literatur eine große Anzahl von Methoden beschrieben, die aber zum Teil einen sehr großen Arbeits- und Meßaufwand erfordern. Unter diesen Methoden erschien uns diejenige am geeignetsten, die den Diffusionskoeffizienten anhand der Eindringtiefe in das Substrat bestimmt. Wir versuchten zuerst die Methode von MORTON *et al.*¹¹ Hierbei wird die Eindringtiefe des Farbstoffes mikroskopisch an einem Film be-

¹⁰ H. ZOLLINGER, *Textil-Rdsch.* 15 (1960) 75.

¹¹ T. H. MORTON, J. BOULTON, A. E. DELPH und F. FOTHERGILL, *J. Text. Inst.* 24 (1933) P 113.

stimmt. Dieser wird in der Weise zwischen zwei planparallelen Platten eingespannt, daß der Farbstoff nur von der Kante her Zutritt hat. Da die Eindringtiefe sich in der Größenordnung um 1 mm bewegt und die Grenze zwischen dem gefärbten und ungefärbten Film nur unscharf ist, erwies sich die Methode bei visueller Arbeitsweise als zu ungenau. Wir versuchten es in der Folge mit einer uns von MINORU SEKIDO¹² mitgeteilten Methode zur Diffusionsmessung von Dispersionsfarbstoffen in Polyester. Sie erwies sich nach einigen Abwandlungen auch für unsere Zwecke als brauchbar.

Danach wird eine 40 cm lange und 4 cm breite Cellophanfolie vom Typ PT 600 (Stärke 60 g/m²) durch 15-minütiges Kochen in destilliertem Wasser vorgequollen; die Filmdicke beträgt nun etwa 0,085 mm. Der Film wird sofort nach dem Auskochen naß auf ein Glasrohr von etwa 8 cm Länge und einem Durchmesser von 9,5 mm gewickelt und mit einem hydrophoben Garn, z. B. Polyesterarn, an beiden Seiten abgebunden. Der so präparierte Film wird bis zur Weiterverwendung unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Zur Messung wird die Filmrolle auf den Materialträger eines automatischen Färbekabes (vgl. voriges Kapitel) gesteckt und in 300 ml Färbeflotte gebracht. Als Standardbedingungen wählten wir eine Konzentration von 0,75 g Farbstoff und 4,0 g Kochsalz in 300 ml dest. Wasser und eine Temperatur von 95°C. Wir kamen je nach dem Diffusionsvermögen der Farbstoffe mit Färbezeiten von 20 min bis 4 h aus. Nachher wird der Film sofort entrollt und zum Trocknen flach auf eine Glasscheibe geklebt. Das Aussehen derart hergestellter Filme ist in Abb. 2 (S. 277) dargestellt.

Um nun den Diffusionskoeffizienten nach der Formel

$$D = \frac{x^2}{2 \cdot t} \quad 13, 14, 15$$

(D = Diffusionskoeffizient, x = Eindringtiefe, t = Diffusionszeit)

zu berechnen, benötigen wir die Eindringtiefe. Es läßt sich jedoch an solchen Filmen die Eindringtiefe nicht visuell bestimmen, da der Übergang zwischen gefärbtem und ungefärbtem Material ein allzu unmerklicher ist. Auch spektrophotometrisch läßt sich die vorderste Grenze des eingedrungenen Farbstoffes nicht fassen. Wir wählten deshalb folgendes recht vereinfachte Verfahren: Die optische Dichte jeder einzelnen Filmlage wird bei

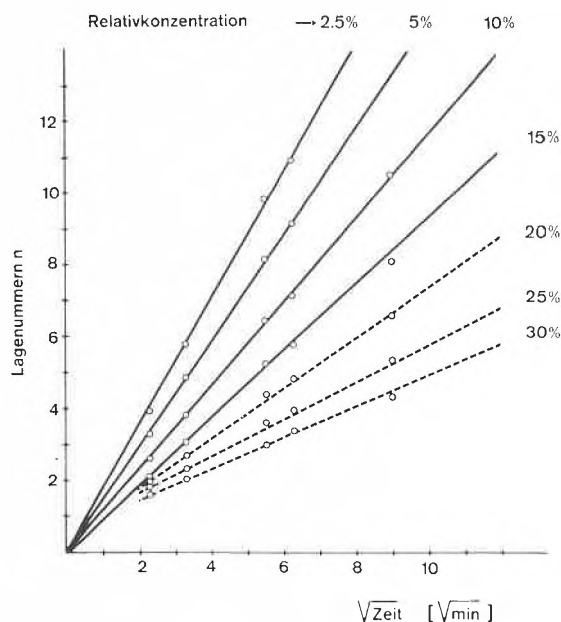


Abb. 4. Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Diffusionsdauer. Prociongelb M-R bei 95°C

λ_{max} kolorimetrisch gemessen. Hierzu zieht man den Film, ohne ihn zu zerschneiden, durch eine in einem Kolorimeter (Metrohm Typ E 1009) befestigte Kartonmaske. Die erhaltenen Werte werden in relative Konzentrationszahlen umgerechnet, wobei für den Farbstoffgehalt der äußersten Lage (= Lage Nr. 0) der Wert von 100% eingesetzt wird. Die relativen Konzentrationen gegen die zugehörigen Lagennummern aufgetragen ergeben Kurven, die in Abb. 3 dargestellt sind.

Willkürlich definieren wir nun die Eindringtiefe als den Punkt, wo unsere Kurve die 10%-Marke schneidet. Der Wert dieser Eindringtiefe erwies sich als proportional der Wurzel aus der Diffusionsdauer. Es erscheint uns daher statthaft, den relativen Diffusionskoeffizienten daraus zu errechnen, indem wir die Eindringtiefe ins Quadrat erheben und durch die Diffusionsdauer dividieren. Zur Kontrolle haben wir eine Serie verschieden lang eingetauchter Filme vermessen, wobei erwartungsgemäß die kürzeren Zeiten einen steileren Kurvenverlauf ergaben als die langen Färbezeiten. Wir haben so dann für 10% relative Konzentration die Eindringtiefe bestimmt und als Funktion von $\sqrt{t}$ aufgetragen (Abb. 4). Es ergab sich eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht.

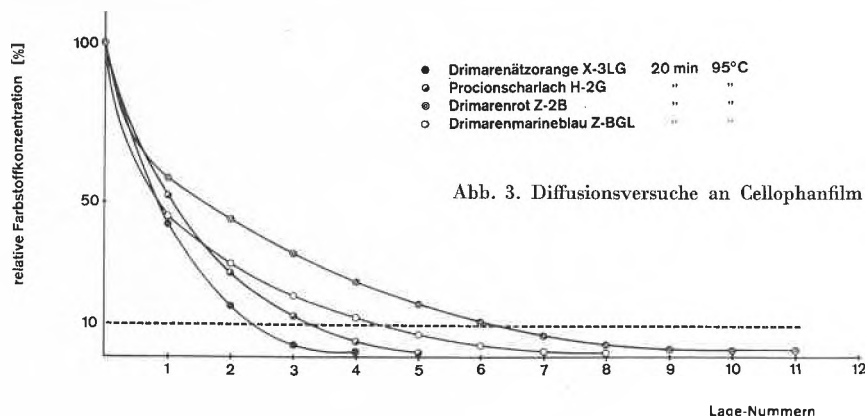


Abb. 3. Diffusionsversuche an Cellophanfilm

¹² MINORU SEKIDO, persönliche Mitteilung.

¹³ A. EUCKEN, *Grundriß der physikalischen Chemie*, 10. Auflage (1959), S. 393.

¹⁴ W. JOST, *Angew. Chemie* 76 (1964) 473.

¹⁵ B. KRAMER, *Melliand Textilber.* 35 (1954) 518.

Ebensolche Geraden ergeben sich, wenn man als Relativkonzentration irgendeinen Wert zwischen 2,5 und 15% wählt. Auch die 20- und 30%-Werte ergeben Geraden; diese gehen jedoch nicht mehr durch den Nullpunkt. Hohe relative Konzentrationen ergeben somit ungenaue Diffusionskoeffizienten, wobei jedoch die kolorimetrische Messung sehr genau ist. Bei niedrigen %-Werten ist das Resultat näher der eigentlichen Eindringtiefe, die kolorimetrische Messung dagegen wird ungenau. Die Verwendung des 10%-Wertes stellt einen Kompromiß dar.

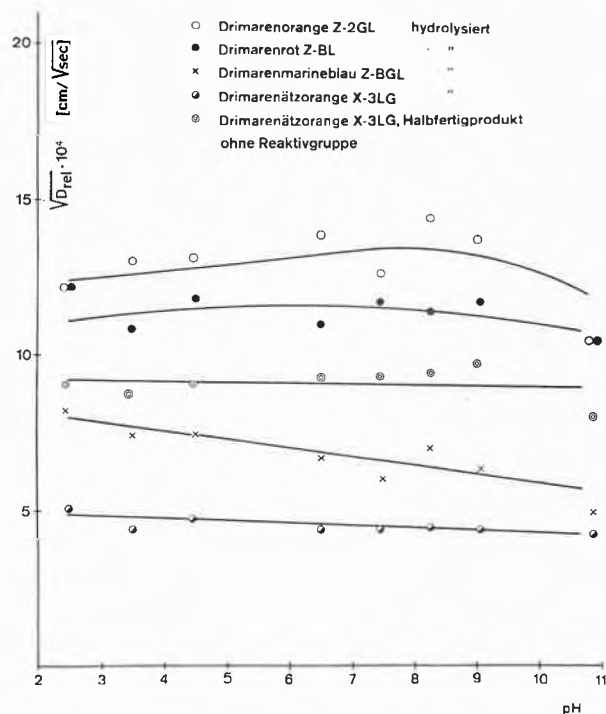


Abb. 5. Diffusion in Abhängigkeit vom pH-Wert

Wir verwenden in der Folge an Stelle des relativen Diffusionskoeffizienten den Wert seiner Quadratwurzel $\sqrt{D_{rel}}$, da diese Größe in der DANCKWERTS-Gleichung vorkommt. Die Berechnung von $\sqrt{D_{rel}}$ geschieht wie folgt:

$$\text{Eindringtiefe } x = n \cdot \text{Filmdicke} = n \cdot 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm},$$

$$D_{rel} \cong \frac{(n \cdot 85 \cdot 10^{-4})^2}{2 \cdot h \cdot 3600} \cong \frac{n^2 \cdot 10^{-8}}{h} \text{ (cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}\text{)},$$

$$\sqrt{D_{rel}} \cong \frac{n}{\sqrt{h}} \cdot 10^{-4} \text{ (cm} \cdot \text{sec}^{-1/2}\text{)},$$

wobei n die Eindringtiefe in Anzahl Schichtdicken und h die Diffusionsdauer in Stunden bedeutet. Wie schon bei der Substantivität kann auch hier der Einwand geltend gemacht werden, daß die Messung im Neutralbereich unrealistisch ist. Wir haben deshalb die Diffusion einzelner hydrolysierten Farbstoffe über den gesamten pH-Bereich bestimmt und fanden auch hier bei konstant gehaltener Ionenstärke keinen ins Gewicht fal-

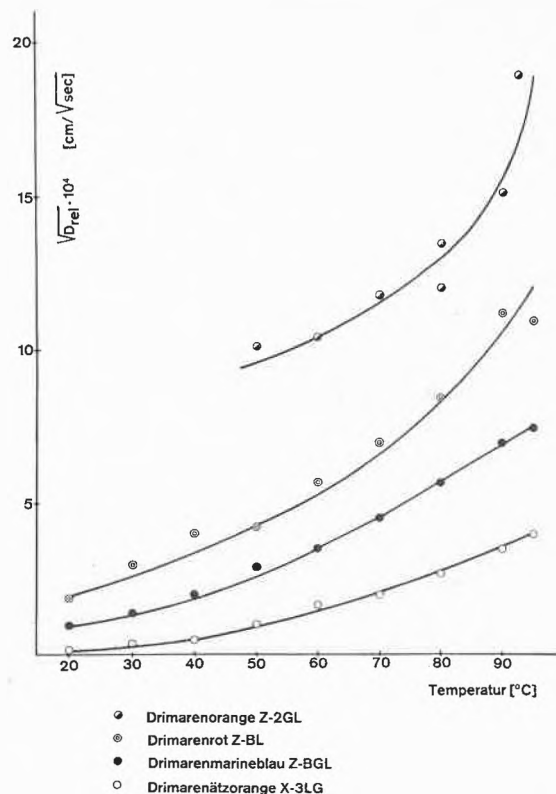


Abb. 6. Diffusion in Abhängigkeit von der Temperatur

lenden Einfluß des pH-Wertes (Abb. 5). Dagegen besteht erwartungsgemäß ein sehr großer Einfluß der Temperatur (Abb. 6)^{1, 16}.

5. Diskussion der Substantivitäts- und Diffusionsmessungen

5.1. Zusammenhänge zwischen Diffusion und Substantivität

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen im großen und ganzen die Zusammenhänge zwischen der Substantivität und der Diffusion, wie sie SUMNER und WESTON¹⁷ beschrieben haben: Wir fanden, daß in der Regel Substantivität und Diffusion in einem umgekehrten Verhältnis zueinander stehen. Trägt man die Meßwerte in ein Koordinatensystem mit $\sqrt{D_{rel}}$ als Abszisse und der Substantivität als Ordinate ein, so erscheinen Farbstoffe mit vergleichbarer Konstitution auf einem relativ schmalen Streifen, der von oben links nach unten rechts verläuft. Liegen die Farbstoffe außerhalb des Streifens ihres Sortiments, so handelt es sich in der Regel um Phthalocyanin bzw. 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Ihre Diffusion ist im Verhältnis zu ihrer Substantivität zu gering (vgl. Kapitel 5.2). Sehr schmale Streifen weisen die Farbstoffe vom

¹⁶ W. WELTZIEN und A. BULL, *Z. ges. Textilind.* 64 (1962) 498.

¹⁷ H. H. SUMNER und C. D. WESTON, *Amer. Dyestuff Rep.* 52 (1963) P 442.

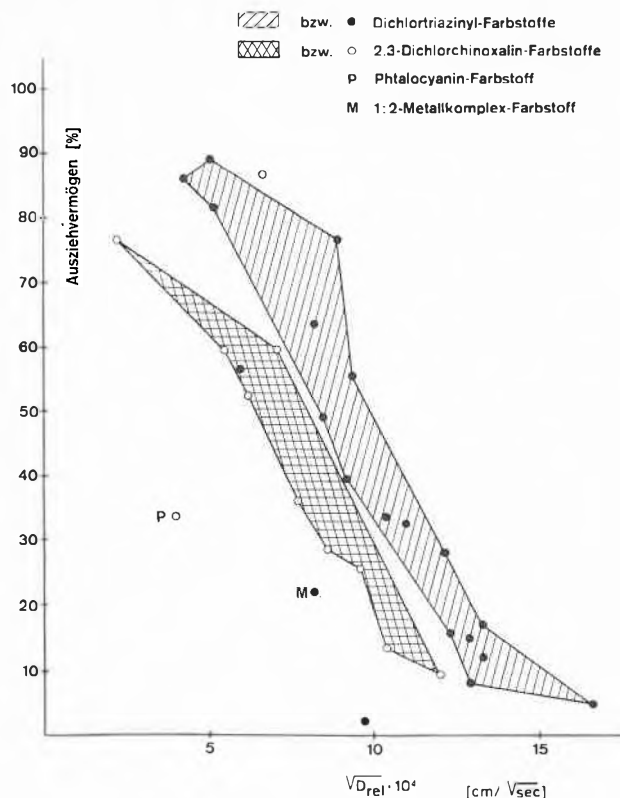


Abb. 7. Diffusion und Substantivität bei Dichlortriazinyl- und Dichlorchinoxalin-Farbstoffen

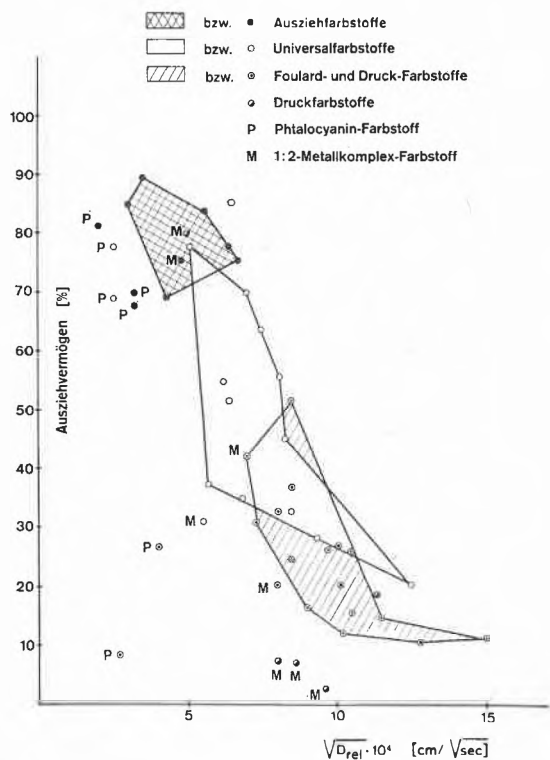


Abb. 8. Diffusion und Substantivität bei Monochlortriazinyl-Farbstoffen

Dichlor-s-triazinyl-Typus (Procion M) und vom 2,3-Dichlorchinoxalin-Typus (Levafix-E-Farbstoffe) auf (Abb. 7). Die beiden Streifen liegen parallel, wobei die Procion-M-Farbstoffe höhere Diffusionskoeffizienten aufweisen. Die Remazolfarbstoffe wurden hier nicht in Betracht gezogen, da sie in ihrer Handelsform die Reaktivgruppe in stabilisierter Form aufweisen und daher in neutraler Lösung nicht als Vinylsulfonfarbstoffe vorliegen. Die Monochlor-s-triazinyl-Farbstoffe (Cibacron- und Procion-H-Farbstoffe) (Abb. 8) weisen einen wesentlich breiteren Streifen auf als die beiden oben erwähnten Sortimente. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der zweite Substituent des Cyanurchlorids jeweils ganz unterschiedlicher Natur ist. Die Diffusionswerte liegen im Mittel bei denen des Dichlorchinoxalinsystems. Demgegenüber liegen die 2,5,6-Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe erwartungsgemäß auf einem schmalen Streifen (Abb. 9) mit Diffusionswerten, die denen der Dichlortriazinyl-Farbstoffe entsprechen.

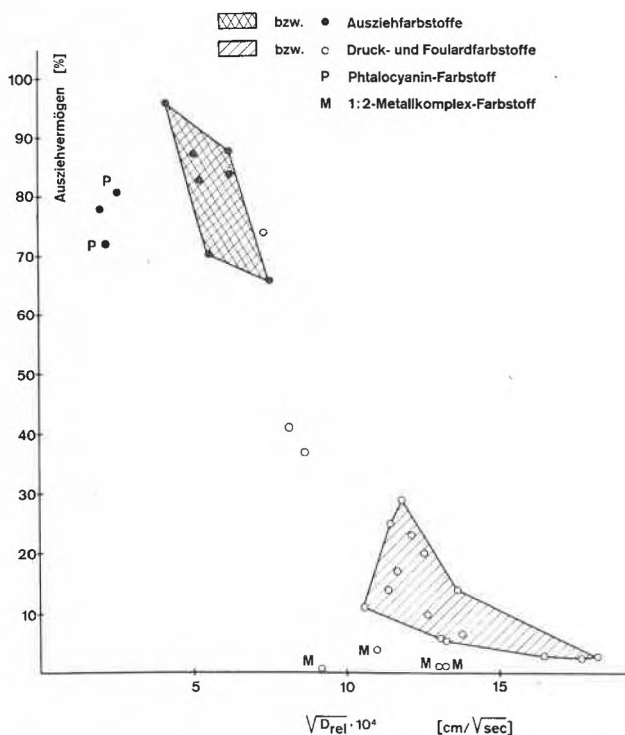


Abb. 9. Diffusion und Substantivität bei Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen

Die Reaktivsortimente werden in der färberischen Praxis in Heiß- und Kaltfärber unterteilt. Diese Unterteilung entstammt ursprünglich dem Ausziehverfahren, das je nach Reaktivität bei höheren oder niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird. Bei den heute angewandten Foulardverfahren verwischen sich diese Unterschiede und kommen zur Hauptsache nur noch in den zur Anwendung gebrachten Alkaliarten bzw. Alkalikonzentrationen zur Auswirkung. Die Dichlortriazinyl-

und die Dichlorchinoxalin-Farbstoffe gehören zu den Kaltfärbern, während die Monochlortriazinyl- und die Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe Heißfärber sind.

Im Laufe der Vervollkommnung und des Ausbaus der Sortimente hat es sich nun herausgestellt, daß innerhalb der beiden Heißfärbersortimente nicht alle Farbstoffe gleichermaßen für alle Anwendungsarten geeignet sind. Man sah sich gezwungen, zur Erzielung optimaler Ergebnisse die Sortimente in Untergruppen zu unterteilen. Im Falle der Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe hatte man sich schon bald entschlossen, Typen mit spezieller Eignung für das Ausziehverfahren zu entwickeln. Es sind dies Farbstoffe am oberen Ende des Streifens auf Abb. 9. Sie sind durch hohe Substantivität und entsprechend relativ niedrige Diffusionskoeffizienten charakterisiert. Die übrigen Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe, speziell für den Druck und für Foulardfärbeverfahren entwickelt, befinden sich praktisch alle im untern Teil des Streifens und weisen daher neben niedriger Substantivität besonders hohe Diffusionskoeffizienten auf.

Für die Monochlortriazinyl-Farbstoffe wurde, wenigstens für das Cibacronsortiment, eine ähnliche Unterteilung vorgenommen. Allerdings sind im Falle dieser Reaktivprinzipien die Farbstoffe auf die ganze Länge des Streifens gleichmäßig verteilt (Abb. 8). Dies machte eine noch differenziertere Einteilung nötig: Neben den Farbstoffen, die sich speziell für das Auszieh- bzw. Foulard- oder Druckverfahren eignen, sind auch solche vorhanden, die auf Grund ihrer Substantivität und Diffusion zwischen den Auszieh- und den Foulardfarbstoffen liegen. Diese Farbstoffe werden von ihren Herstellern als für alle Verfahren geeignet bezeichnet. Überdies wird eine Anzahl weiterer Farbstoffe ausschließlich für den Druck empfohlen.

Das relativ breite Anwendungsspektrum der Kaltfärber wird durch deren hohe Reaktivität bedingt. Dabei wird allerdings durch die hohen Hydrolysegeschwindigkeiten gewissen Färbeverfahren Grenzen gesetzt. So benötigen die Dichlortriazinylfarbstoffe z. B. für das Kalt-aufdockverfahren wegen der geringen Flottenstabilität Mischgeräte, die es ermöglichen, Farbstoffe und Alkali erst kurz vor dem Färben zusammenzugeben. Ferner ist die Kombinierbarkeit von extrem auseinanderliegenden Farbstoffen häufig nicht gewährleistet^{18, 19, 20}. Im Sinne einer optimalen Kombinierbarkeit der Farbstoffe ist eine möglichst gute Übereinstimmung bezüglich Substantivität und Diffusion erstrebenswert. Diese Forderung wurde in den beiden Trichlorpyrimidyl-Sortimenten weitgehend verwirklicht.

5.2. Farbstoffe mit abweichendem Verhalten

Man war indessen bei allen Reaktivsortimenten gezwungen, sei es aus nuancenmäßigen (Türkis), sei es

aus echtheitsmäßigen Gründen (Braun, Marineblau, Schwarz), Farbstoffe mitzuverwenden, deren Diffusions- und Substantivitätsverhalten von demjenigen der betreffenden Sortimente abweicht (vgl. Abb. 7 bis 9). So weisen Phthalocyaninfarbstoffe in der Regel bei relativ hohen Substantivitäten auffallend niedrige Diffusionswerte auf²¹. Ebenso fallen die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe wegen ihrer niedrigen Substantivität teilweise aus dem Rahmen, wobei auch hier die Diffusionskoeffizienten normalerweise kleiner sind, als es den Substantivitäten entsprechen würde. Das abweichende Verhalten dieser beiden Farbstoffklassen kann auf deren starren Molekülbau zurückgeführt werden, da nach JOST¹⁴ ein bewegliches Molekül für die Diffusion ein geringeres freies Volumen benötigt als ein starr gebautes. Außer diesen zeigen einige weitere Farbstoffe ein abweichendes Verhalten, das teilweise auf eine ungewöhnlich starke pH-Abhängigkeit der Substantivität oder der Diffusion zurückzuführen ist.

5.3. Beziehungen zum färberischen Verhalten

Auf Mantelfasern (Viscose), die dem Eindringen von Farbstoffen großen Widerstand entgegensetzen, wirkt sich das abweichende Verhalten der Phthalocyanin- und 1:2-Metallkomplexfarbstoffe je nach Färbeverfahren besonders stark aus. Dies geht auch aus den Spezialfärbeverfahren und applikativen Einschränkungen in den betreffenden Musterkarten hervor²². So sind Farbstoffe, die außerhalb der linken Begrenzungslinie (Abb. 7 bis 9) ihres Sortimentes liegen, z. B. für das Thermofixierverfahren bzw. Pad-Dry-Verfahren auf regenerierter Cellulose ungeeignet, da sie in der kurzen Zeitspanne zwischen Klotzen und Trocknen bzw. Fixieren wegen ihres schlechten Diffusionsvermögens nur ungenügend in die Faser eindringen und daher sehr schlechte Ausbeuten ergeben.

Auch das Deckvermögen für streifigfärbende Viscose, besonders beim Färben nach kontinuierlichen Verfahren, entspricht der Lage des Farbstoffes innerhalb des Diffusions-Substantivitäts-Graphikons: Farbstoffe, die sich außerhalb, auf oder knapp innerhalb der linken Grenze befinden, decken derartige Viscose ungenügend, während Farbstoffe, die auf sämtlichen natürlichen und regenerierten Cellulosefasern für das Thermofixierverfahren geeignet sind, erwartungsgemäß entlang der rechten Begrenzung des betreffenden Sortimentes liegen.

Währendem beim Färben von Viscose die Diffusionseigenschaften der Farbstoffe eindeutig das wichtigste Kriterium darstellen, scheint für das Decken von toter oder unreifer Baumwolle nach unseren Versuchen eher die Substantivität maßgebend zu sein. Wir fanden, daß das Deckvermögen bei hohen und bei ganz niedrigen Substantivitäten am besten ist.

¹⁸ J. A. FOWLER, *Textile Rec.* 1963 (Dezember) 55.

¹⁹ I. I. RATTEE, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 782.

²⁰ ICI, Technical Information, Dyehouse No. 708, 709, 710.

²¹ M. HAELTERS, *svf* 18 (1963) 287.

²² Vgl. z. B. CIBA Ratschläge für die Praxis, Färberei 024.

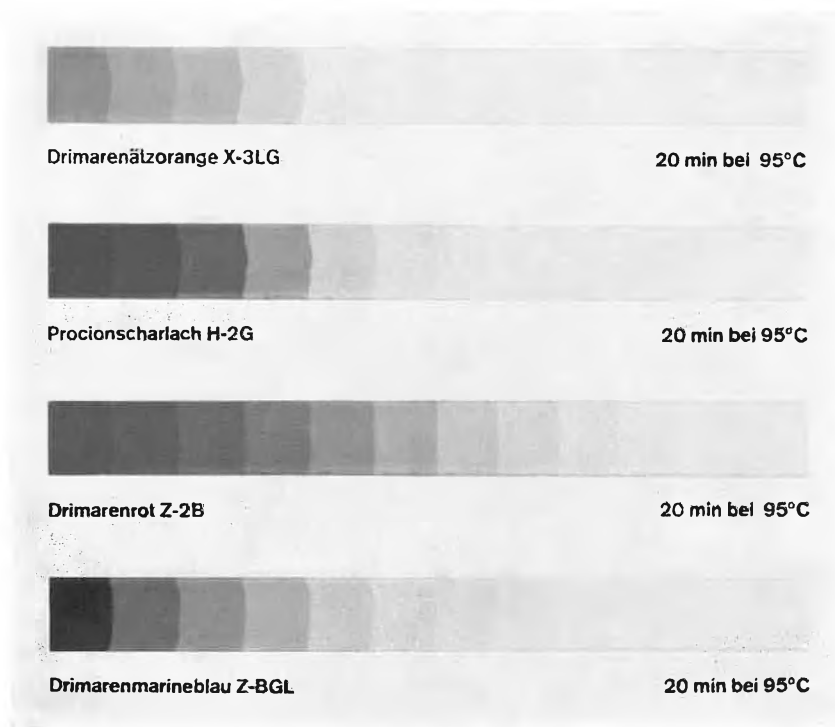


Abb. 2. Diffusionsversuche an Cellophanfilm

6. Das Migrieren der Farbstoffe beim Zwischentrocknen

Im folgenden soll kurz auf die Farbstoffmigration bei Verfahren mit Zwischentrocknung (Thermofixier- und Pad-Steam-Verfahren) eingegangen werden. Beim Trocknen eines feuchten Gewebes wandert die Flüssigkeit in Richtung auf die Wärmequelle²³. Wenn nun der Farbstoff beim Eintreten dieser Wanderung noch nicht vollständig von der Faser adsorbiert oder nur ungenügend festgehalten wird, wandert er mit. Dies führt immer dann, wenn die Wärmezufuhr nicht auf beiden Seiten gleich stark ist, zu Nuancen- und Farbstärkeunterschieden zwischen beiden Seiten des Stoffes (Zweiseitigkeit). PRESTON und BENNETT²⁴ sowie HEIMANN²⁵ haben gezeigt, daß für eine bestimmte Faser hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes Grenzwerte bestehen, unterhalb deren keine Farbstoffmigration mehr stattfindet. Diese Grenzwerte liegen für Baumwolle bei etwa 30%. Dieser Wert wird als kritischer Feuchtigkeitsgehalt (*critical regain*) oder Quellungswasseraufnahme bezeichnet und als Differenz zwischen dem sogenannten Schleuderquellwert und dem Oberflächen- oder Kapillarwasser definiert²⁶. Für den Farbstofftransport während des Trocknens ist das Oberflächenwasser verantwortlich. Da man in der färberischen Praxis mit Flüssigkeitsaufnahmen weit über dem Schleuderquellwert arbeitet, ist es von Bedeutung, daß der Farbstoff bei Beginn des Trocknens das Oberflächenwasser durch Adsorption an die Faser verlassen hat.

Allerdings haben bei dem extrem kurzen Flottenverhältnis, welches normalerweise 1 : 0,7 bis 0,8 beträgt, auch niedrig substantive Farbstoffe ein relativ gutes Ausziehvermögen. Da es sich also auch hier um einen Ausziehvorgang handelt, spielen Substantivität und Diffusion insofern eine wichtige Rolle, als vor allem unsubstantive oder schlecht diffundierende Farbstoffe zur Migration neigen. Die Maßnahmen zur Verhinderung der Migration sind denn auch stets solche, welche die Substantivität heraufsetzen (Elektrolytzusatz) oder die Viskosität des Oberflächenwassers erhöhen (Verdickung).

7. Die Beeinflussung von Diffusion und Substantivität

7.1. Hydrotrope Zusätze

Wir untersuchten in der Folge verschiedene Möglichkeiten, Diffusion und Substantivität zu beeinflussen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Verwendung hydrotroper Mittel. Unter hydrotropen Mitteln²⁷ versteht man Substanzen, die, wie z. B. Harnstoff und seine Abkömmlinge oder Salze organischer Säuren (z. B. Seifen) sowie Alkohole, befähigt sind, schwerlösliche Substanzen durch Desaggregation in Lösung zu halten. Dieses Zerschla-

gen von Aggregaten äußert sich z. B. darin, daß Lösungen solcher substantiver Farbstoffe, die Aggregationen bilden, in Gegenwart hydrotroper Substanzen höhere Lichtabsorptionen aufweisen²⁸. Ebenso wurde festgestellt, daß durch die Wirkung hydrotroper Mittel das Eindringen substantiver Farbstoffe in Viscose beschleunigt wird²⁹. Als wirksam werden aufgezählt: Harnstoff, Thioharnstoff, Acetamid, Methanol, Propanol, Phenol und Kresol.

Es hat sich bei Versuchen mit steigenden Konzentrationen derartiger Hilfsmittel gezeigt, daß die Substantivität bei allen getesteten Farbstoffen durch hydrotrope Mittel erwartungsgemäß stark herabgesetzt wird. Dagegen wird die Diffusion der substantiveren Reaktivfarbstoffe und von Direktblau C. I. Nr. 1 durch solche Mittel heraufgesetzt, während diejenige unsubstantiver Farbstoffe herabgesetzt wird (Abb. 10). Bei einer weiteren Gruppe von Farbstoffen, die bezüglich ihrer Diffusionseigenschaften eine Mittelstellung einnehmen, ist kein wesentlicher Einfluß feststellbar. Dieses Resultat steht scheinbar im Widerspruch zu den Resultaten von WELTZIEN und BULL²⁹, ist jedoch im Einklang mit den Beobachtungen von RATH und MÜLLER²⁷. Letztere Autoren haben gefunden, daß im Falle von Leukoküpenestern hydrotrope Mittel zwar die Diffusion vergrößern (große Poren), dagegen aber die Dialyse (kleine Poren) erschweren. Sie erklären dies dadurch, daß durch hydrotrope Mittel zwar Assoziate zerschlagen werden, daß hingegen die Teilchengröße im Falle nichtassoziierter Farbstoffe durch Anlagerung des hydrotropen Mittels vergrößert wird. Es findet also eine Nivellierung statt, die sich dadurch äußert, daß z. B. in Gegenwart von 170 g/l Phenol Direktblau C. I. Nr. 1 bei 95°C sogar einen etwas höheren Diffusionskoeffizienten aufweist als Dri-marenorange Z-2 GL (Abb. 10).

Als besonders stark wirksam hat sich bei unseren Versuchen Phenol, gefolgt von Äthylalkohol, erwiesen. Die Wirkung von Harnstoff ist wesentlich geringer, währenddem ein nichtionogenes Netzmittel vom Typus Polyglykoläther praktisch wirkungslos war. Je nachdem, ob durch hydrotrope Mittel die Diffusion gefördert oder behindert wird, kann abgeschätzt werden, ob im vorliegenden Falle überwiegend Assoziate zerschlagen wurden oder ob der Farbstoff schon vorher einen relativ hohen Dispersionsgrad aufwies. Allerdings ist auch die Möglichkeit, daß durch die genannten Zusätze die Eigenschaften der Cellulose und dadurch die Diffusion zusätzlich beeinflusst werden, nicht auszuschließen. Für die Foulardfärberei wird aus der Reihe der hydrotropen Mittel vor allem Harnstoff und teilweise auch Dicyandiamid und Thioharnstoff angewandt. Dies geschieht vor allem bei den Schnellfixierverfahren (Dampf- und Thermofixierverfahren). Der Grund dafür ist nicht nur die diffusionsfördernde, sondern auch die löslichmachende und wasserrückhaltende Wirkung des Harnstoffs.

²³ J. M. PRESTON und J. C. CHEN, *J. Soc. Dyers Colourists* 64 (1948) 60.

²⁴ J. M. PRESTON und A. BENNETT, *J. Soc. Dyers Colourists* 67 (1951) 101.

²⁵ S. HEIMANN, *Z. ges. Textilind.* 66 (1964) 129.

²⁶ D. WILSON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 84.

²⁷ H. RATH und S. MÜLLER, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 787.

²⁸ W. WELTZIEN und A. BULL, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 605.

²⁹ W. WELTZIEN und A. BULL, *Textil-Rdsch.* 17 (1962) 479.

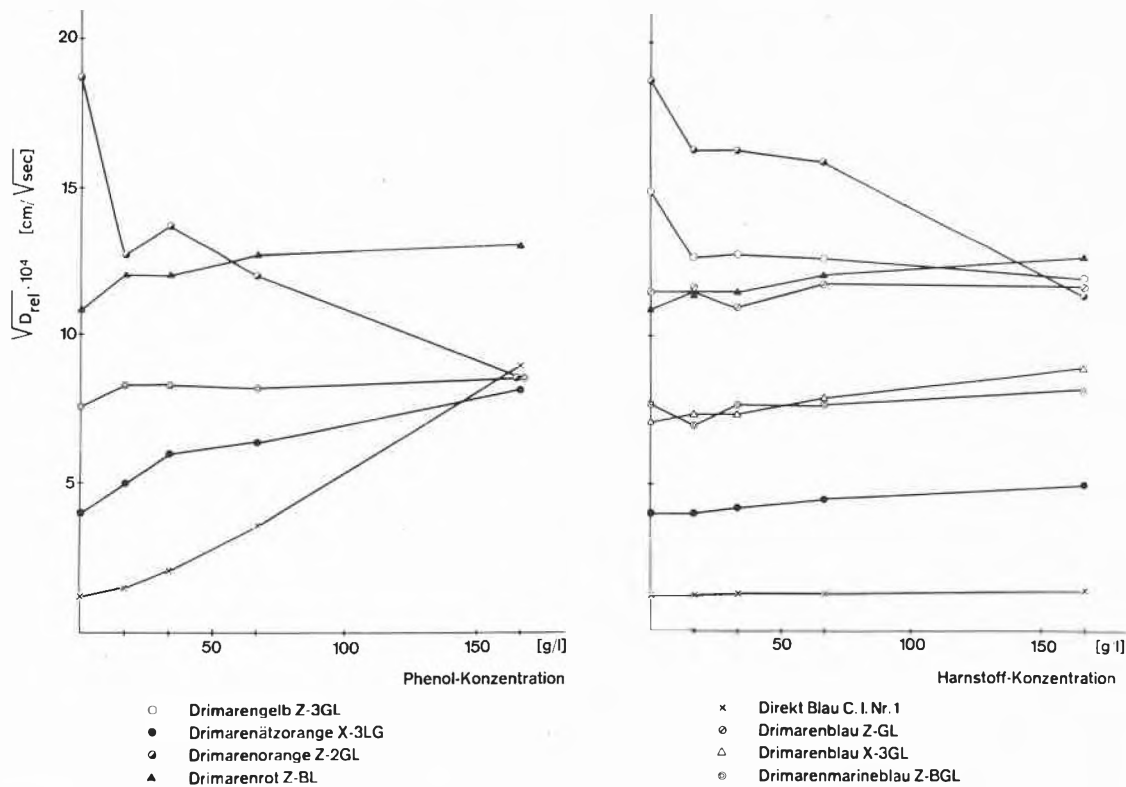


Abb. 10. Einfluß hydrotroper Mittel auf die Diffusion

7.2. Einflüsse der Farbstoff- und Salzkonzentration

Weitere Einflüsse auf Diffusion und Substantivität und damit auch auf das färberische Verhalten werden durch die Konzentration des Farbstoffes und den Elektrolytgehalt des Färbekades ausgeübt. Dieses Gebiet ist bereits von zahlreichen Autoren bearbeitet worden^{30, 31, 32, 33}. Es hat sich dabei folgendes herausgestellt: Säure- und Direktfarbstoffe weisen mit steigender Farbstoffkonzentration wachsende Diffusionskoeffizienten auf, wobei je nach Salzkonzentration die Kurve stetig ansteigt (kein oder wenig Salz) oder in eine Horizontale übergeht (viel Salz). Wird die Diffusion in Abhängigkeit vom Salzgehalt aufgetragen, so stellt man im Falle von substantiven Farbstoffen fest, daß die Diffusion bis zu einer Konzentration von 2 bis 10 g/l Kochsalz ansteigt und dann wieder abnimmt oder praktisch konstant bleibt.

Wir haben an drei typischen, salzfrei gemachten Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen den Einfluß von Salz- und Farbstoffkonzentration auf Diffusion und Ausziehvermögen untersucht. Dabei stellten wir fest, daß das Ausziehvermögen erwartungsgemäß mit steigender Farbstoffkonzentration ab- und mit steigender Salzkonzentration zunimmt. Die Diffusion dagegen ist in dem für

Foulardverfahren in Frage kommenden Konzentrationsbereich weitgehend unabhängig von Farbstoff- und Salzkonzentration, während bei Salzkonzentrationen unterhalb 1 g/l der Diffusionskoeffizient stark abhängig vom Salzgehalt ist (Abb.11 und Abb.12). Lediglich beim Farbstoff 3 nimmt der Diffusionskoeffizient bei höherem Salzgehalt leicht ab. Da der Farbstoff schlecht wasserlöslich ist, kann durch dieses Verhalten auf die Bildung von Assoziaten geschlossen werden. (Die mit «Verhältniszahl» bezeichneten Kurven werden im Kapitel 8.2 besprochen.)

8. Das Foulardieren

8.1. Theorie des Foulardvorganges

Beim Foulardieren (Klotzen) wird das trockene Färbegut mit Farbstofflösung imprägniert und hierauf durch abquetschende Walzen von überschüssiger Lösung befreit. Diese abgequetschte Ware enthält eine bestimmte Menge Flüssigkeit, die man in Prozent, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht, ausdrückt und als Trockengewichtszunahme oder Pick-up bezeichnet. Während des Imprägniervorganges nimmt 1 Teil Gewebe etwa 2 Teile Flotte als Quell-, Haft- oder Oberflächenwasser auf. Dies führt dazu, daß man die Vorgänge zwischen dem Eintauchen des Gewebes und dem Abquetschen als ein Ausziehen bei einem Flottenverhältnis von 1:2 beschreiben kann. Ein Abquetschen auf eine Trockengewichtszunahme von 75% bedeutet, daß von der teils

³⁰ R. MCGREGOR und I. Y. MAHAYAN, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2484.

³¹ T. H. MORTON, *Textil-Rdsch.* 4 (1949) 39.

³² W. M. GARVIE und S. M. NEALE, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 335.

³³ J. O. WARWICKER, *J. Polymer Sci.* 1 (1963) 3105.

Abb. 11. Einfluß der Farbstoffkonzentration auf Diffusion, Substantivität und Foulardverhalten in Gegenwart von 10 g/l Kochsalz

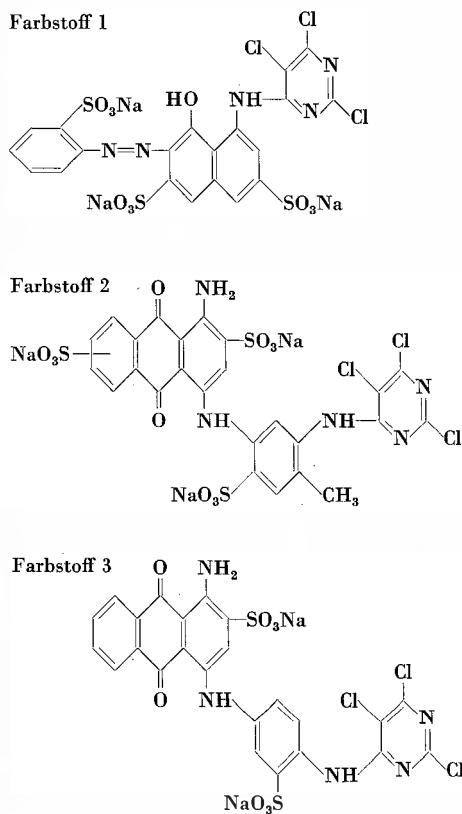
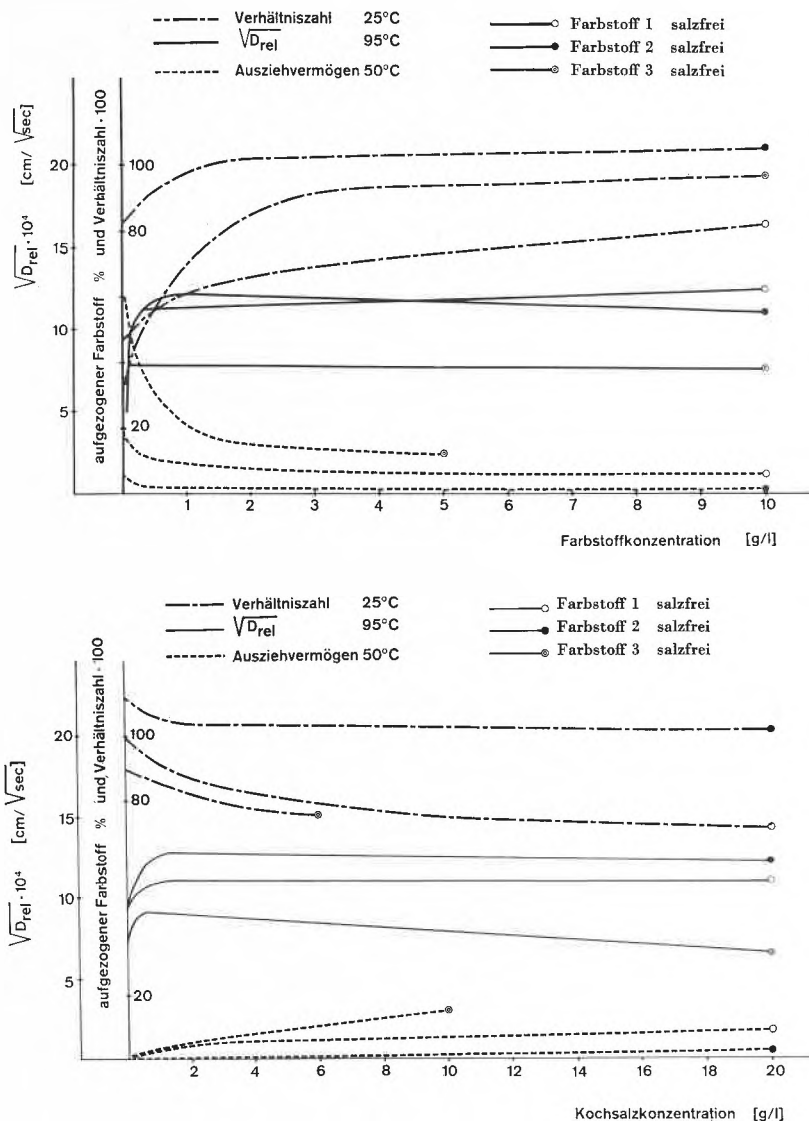


Abb. 12. Einfluß der Salzkonzentration auf Diffusion, Substantivität und Foulardverhalten. Farbstoffkonzentration 2 g/l



mitgerissenen, teils eingedrungenen Flotte 62,5% abgequetscht und an die Flotte zurückgegeben werden, während 37,5% auf der Faser verbleiben und durch frischen Flottennachsatz in den Trog ersetzt werden müssen. Wenn diese abgequetschte Flotte nicht mehr die ursprünglichen Konzentrationen aufweist, so verändert sich auch die Zusammensetzung der Imprägnierflotte.

Unsere Tests zur Messung von Konzentrationsverschiebungen in der Klotzlösung sind so aufgebaut, daß man ein Stück Gewebe in eine Färbeflotte vom Flottenverhältnis von 1:2 eintaucht und dann nach einer gewissen Tauchzeit (Norm-Testbedingung: 5 sec) abquetscht. Der Konzentrationsvergleich zwischen der frischen und der abgequetschten Flotte ergibt eine Verhältniszahl (vgl. Abb. 11 und 12). Diese Verhältniszahl k ist ein Ausdruck dafür, ob unter den gegebenen Verhältnissen das betreffende Substrat entweder Wasser oder die gelöste Substanz (z.B. Farbstoff) bevorzugt aufnimmt. In einer früheren Arbeit haben wir diese Methode beschrieben und gezeigt, daß z.B. für das Färben nach

dem Kaltaufdockverfahren neben der Verhältniszahl der Farbstoffe auch diejenige der Hydroxylionen wichtig ist³⁴.

Die zeitlichen Konzentrationsveränderungen in der Klotzflotte, welche auftreten, sobald die Verhältniszahl von 1 abweicht, sind abhängig von der Warengeschwindigkeit, vom Volumen des Foulardtroges sowie vom Abquetschgrad des Gewebes. Der Zusammenhang zwischen diesen Gegebenheiten, der Verhältniszahl und den Konzentrationsabweichungen läßt sich mathematisch formulieren³⁵. Unsere Rechnungsmethode unterscheidet sich von derjenigen, die MARSHALL³⁶ anwendet, lediglich dadurch, daß wir von anderen, uns besser zugänglichen Ausgangsgrößen ausgehen. Für die Berechnung des Foulardiervorganges müssen die folgenden Größen berücksichtigt werden:

³⁴ M. CAPPONI, SVF 16 (1961) 341.

³⁵ Die Ableitung der Formeln I und II verdanken wir Herrn Dr. P. BUCHNER.

³⁶ W. J. MARSHALL, J. Soc. Dyers Colourists 71 (1955) 13.

- (1) $C_{B,0}$ = Badkonzentration am Anfang
 $C_{B,\infty}$ = „ nach Erreichen des Gleichgewichtes
 C_B = „ zum Zeitpunkt t
 C_0 = Konzentration des Nachsatzes, normalerweise $= C_{B,0}$
 C_R = „ der abgequetschten Flotte (Rücklauf)
- (2) $\frac{C_R}{C_B} = k$ = Verhältniszahl; sie wird für unsere Berechnungen in stark vereinfachter Weise als von C_B unabhängig angenommen
- (3) V_B = Trogvolumen in cm^3
- (4) $\dot{V}_0$ = Zuflußgeschwindigkeit des Nachsatzes in cm^3/min
 $\dot{V}_0$ hängt von den folgenden Faktoren ab:
 Warengeschwindigkeit $\dot{V}_W$ (m/min)
 Warenbreite b (m)
 Warengewicht Q (g/m^2)
 Trockengewichtszunahme P
- $$P = \frac{\text{Gewicht geklotzter Ware} - \text{Trockengewicht}}{\text{Trockengewicht}}$$
- $$\dot{V}_0 = \frac{\dot{V}_W \cdot b \cdot Q \cdot P}{d}$$
- (5) $q = \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_0} = \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_0}$ = Zuflußverhältnis zwischen Rücklauf und Nachsatz. q hängt unter der Annahme (s. oben) eines Flottenverhältnisses von 1:2 folgendermaßen mit der Trockengewichtszunahme zusammen:
- $$q = \frac{2}{p} - 1$$
- (6) t = Zeit in Minuten

Mit Hilfe dieser Größen läßt sich der Verlauf der Konzentration in einem Foulardiertrog wie folgt darstellen: Beim Beginn der Imprägnierung besitzt das Bad eine Konzentration $C_{B,0} = C_0$. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Konzentrationen von Nachsatz und Rücklauf sich zur Konzentration des Bades ergänzen. Diese Gleichgewichtskonzentration errechnet sich mit Gl. (I).

$$C_{B,\infty} = \frac{C_0}{1 + q(1-k)} \quad (\text{I})$$

Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch Gl. (II) dargestellt:

$$C_B = (C_{B,0} - C_{B,\infty}) \cdot e^{-\frac{\dot{V}_0 \cdot t}{V_B} [1 + q(1-k)]} + C_{B,\infty} \quad (\text{II})$$

Aufgelöst nach der Zeit erhält man aus Formel II die Berechnungsgrundlage zur Ermittlung des Zeitbedarfs, welcher zur Erreichung einer bestimmten Badkonzentration C_B nötig ist (Formel III).

$$t = \frac{\ln \frac{C_{B,0} - C_{B,\infty}}{C_B - C_{B,\infty}}}{\frac{\dot{V}_0}{V_B} [1 + q(1-k)]} \quad (\text{III})$$

In der Folge sei anhand einiger graphischer Darstellungen der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Kurvenverläufe der Gleichungen (I) bis (III) erläutert.

Einfluß des Abquetscheffektes und der Verhältniszahl auf die Lage des Gleichgewichtszustandes, Gl. (I)

Je größer die Abweichung der Verhältniszahl k von 1 ist, desto schlimmer wirkt sich bekanntlich die Endenungleichheit aus. Viel weniger bekannt ist, daß auch das Abquetschen einen großen Einfluß hat. Bei einer stark abgequetschten Färbung ist die Erscheinung der Endenungleichheit viel ausgeprägter als bei einer Ware mit höherer Trockengewichtszunahme. In Abb. 13 ist die Abhängigkeit von $C_{B,\infty}$ (Badkonzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes) als Funktion der Verhältniszahl (Annahme: Anfangs- und Nachsatzkonzentration $C_0 = 100\%$) für verschiedene Werte von P dargestellt.

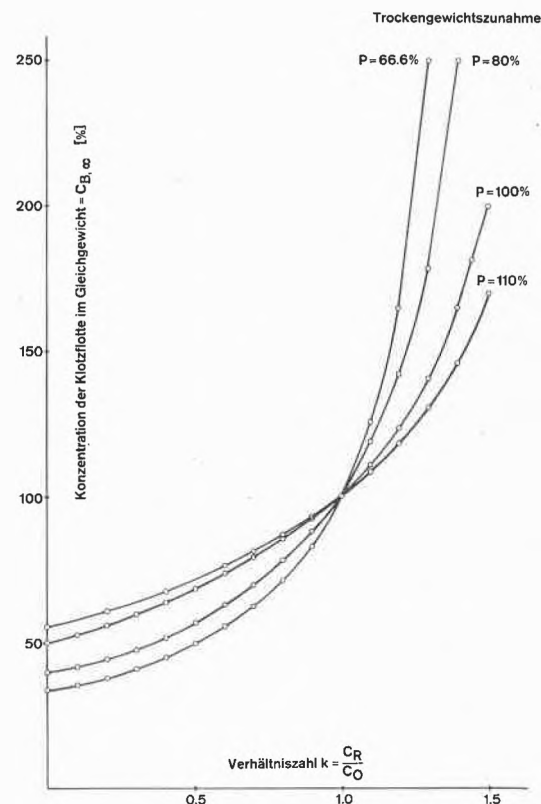


Abb. 13. Einfluß von Trockengewichtszunahme und Verhältniszahl auf die Gleichgewichtskonzentration

Außer dem Einfluß des Abquetscheffektes sind noch folgende überraschende Tatsachen ersichtlich:

1. Bei einer gegebenen Trockengewichtszunahme kann die Badkonzentration nicht unter einen gewissen Grenzwert absinken.
2. Ist die Verhältniszahl deutlich größer als 1, dann sind, besonders bei starker Abquetschung, der Anreicherung der Badkonzentration theoretisch keine Grenzen gesetzt.

Eine zu starke Abquetschung kann auch noch weitere Schwierigkeiten zur Folge haben: Die Tiefe einer Ausfärbung hängt davon ab, wieviel Farbstoff auf die Faser gebracht wird; das bedeutet, daß mit steigendem Walzendruck zwangsläufig auch die Farbstoffkonzentration erhöht werden muß. Dies kann zur Folge haben, daß die Löslichkeitsgrenze eines Farbstoffes überschritten wird, was unter allen Umständen vermieden werden muß. Da bei Farbstoffen mit Verhältniszahlen größer als 1 der k -Wert mit steigender Farbstoffkonzentration zunimmt, addieren sich bei ihnen die Einflüsse der Abquetschung und der dadurch bedingten Farbstoffkonzentration. Bei Farbstoffen mit k -Werten kleiner als 1 nähert sich k mit steigender Konzentration dem Wert 1. Da jedoch wegen des verstärkten Rückflusses das Ausmaß der Farbstoffverarmung bei einer abnehmenden Trockengewichtszunahme zunimmt, bietet in bezug auf die Endenungleichheit auch hier ein erhöhter Walzendruck keine Vorteile.

*Konzentrationsverlauf im Foulardtrog,
Gleichungen (II) und (III)*

Auf der Abb. 14 ist der Konzentrationsverlauf im Trog als Funktion der Zeit für verschiedene Werte von k dargestellt. Der Berechnung (Formel II) liegen folgende Gegebenheiten zugrunde:

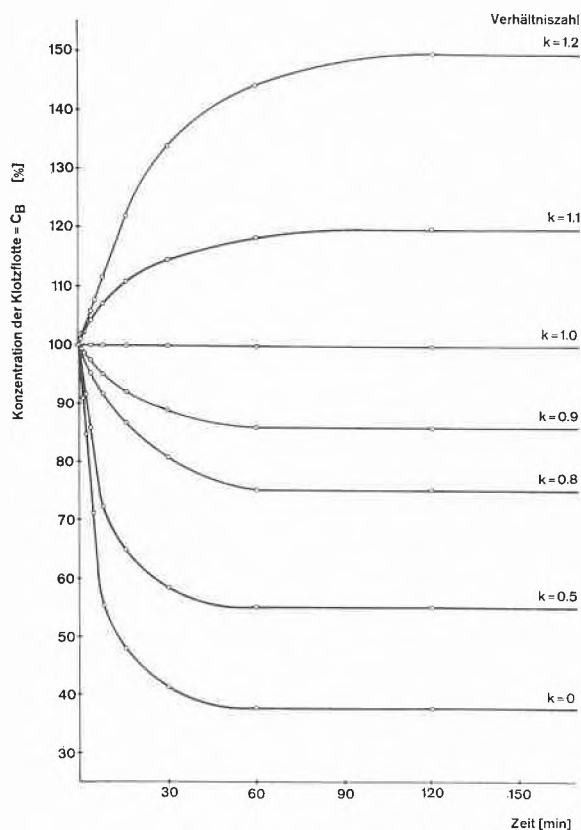


Abb. 14. Einfluß der Verhältniszahl auf den Konzentrationsverlauf in der Klotzflotte

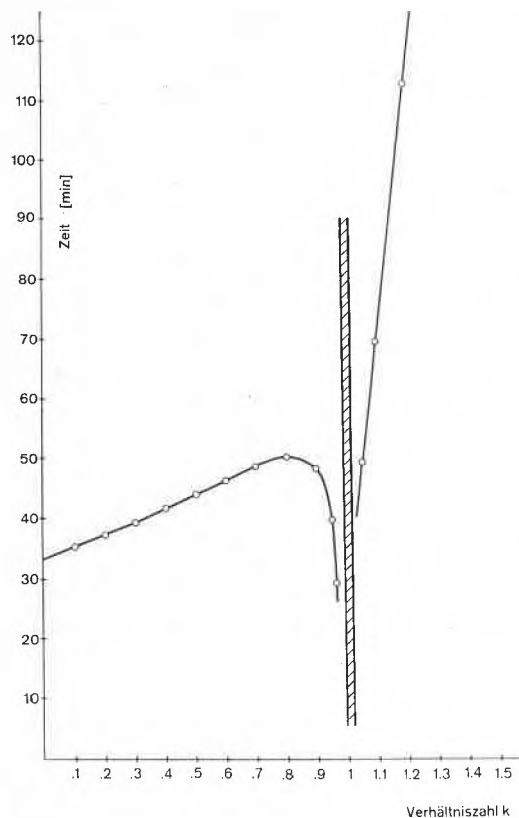


Abb. 15. Zeitbedarf zur Erreichung des Gleichgewichtes (bzw. 99% von $C_{B, \infty}$) in Abhängigkeit von der Verhältniszahl

Trogvolumen 30 Liter
Warengeschwindigkeit 30 m/min
Warenbreite 110 cm
Warengewicht 80 g/m²
Trockengewichtszunahme 75%
Spezifisches Gewicht der Klotzflotte 1,1

Die errechnete Zuflußgeschwindigkeit $\dot{V}_0$ beträgt 1800 cm³/min. Die Ausgangskonzentration wurde mit 100% angenommen. Auffallend an dieser Figur ist folgendes: Bei kleinen Werten von k wird das Gleichgewicht schneller erreicht als bei größeren; insbesondere bei k -Werten über 1 stellt es sich sehr viel später ein als bei solchen unterhalb 1. Dieses interessante Verhalten zeigt sich noch deutlicher auf der Abb. 15. Hier ist mit Hilfe der Formel III die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes (bzw. 99% von $C_{B, \infty}$) benötigt wird, als Funktion der Verhältniszahl k aufgetragen. (Die Daten sind die gleichen wie in Abb. 14, lediglich P ist auf 66,6% reduziert.) Innerhalb des Intervalles von $k=0$ bis $k=1$ steigt die Zeit zuerst leicht an, durchläuft kurz vor $k=1$ ein Maximum und fällt dann rapid ab. Oberhalb des Toleranzbereiches von $k=1 \pm 0,01$, wo der Zeitbedarf natürlich 0 ist, steigt dann die Kurve außerordentlich rasch an. Bei $k=1,5$ ist z. B. der Zeitbedarf theoretisch etwa 20 mal größer als für $k=0,5$; praktisch ist dies allerdings nicht mehr feststellbar, da schon viel früher der Farbstoff ausfallen würde. Die Kurve soll denn auch vor

allem dazu dienen, die Gefährlichkeit aller Verfahren bzw. Farbstoffe zu zeigen, bei denen k -Werte oberhalb 1,1 bis 1,15 auftreten.

8.2. Der Einfluß von Diffusion und Substantivität auf den Verlauf von Foulardfärbungen

Aus dem vorigen Kapitel geht hervor, daß die Verhältniszahl einen ausschlaggebenden Einfluß auf den Ausfall einer Foulardfärbung ausübt. Diese Verhältniszahl wird üblicherweise mit der Substantivität in Beziehung gebracht (z. B. *affinity factor*³⁶), was auch berechtigt scheint, wenn man den Foulardiervorgang als Ausziehprozeß betrachtet (vgl. Kapitel 8.1). Eine Gleichsetzung ist jedoch, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht statthaft.

Die Substantivität ist der Wert, der die Lage des Färbegleichgewichtes angibt, während k angibt, wieviel Farbstoff nach Ablauf der Tauchzeit aufgezogen hat. Nun ist es jedoch seit langem bekannt, daß die Aufziehggeschwindigkeit (Halbfärbezeit³⁷) dem Diffusionskoeffizienten proportional ist. Noch genauer wird dieser Umstand durch die SPEAKMANsche «Wurzel-Zeit-Beziehung» ausgedrückt, die für die Anfangsperiode des Ausziehfarbervorganges gilt³⁸:

$$\frac{F_t}{F_\infty} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

t = Färbedauer,
 F_t, F_∞ = Farbstoffkonzentration nach der Zeit t bzw. nach Einstellung des Gleichgewichtes.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß einerseits die Menge des zur Zeit t aufgezogenen Farbstoffs der Substantivität proportional ist und daß die Ziehgeschwindigkeit andererseits proportional dem Diffusionskoeffizienten ist. Dadurch ist erklärt, weshalb bei konstanter Substantivität der k -Wert mit steigendem Diffusionskoeffizienten abnimmt und bei konstantem Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Substantivität steigt (vgl. Abb. 11 und 12). Keinesfalls ist dadurch jedoch das bekannte Auftreten von k -Werten oberhalb 1^{39, 40} erklärt.

Beim Foulardverfahren gelangt das Gewebe in trockenen Zustand in die Färbeflotte und saugt sich durch Kapillarwirkung fast augenblicklich voll Flüssigkeit. Aus dieser aufgenommenen Flotte, die zum Substrat in einem Mengenverhältnis von etwa 1:2 steht (vgl. Kapitel 8.1), nimmt nun die Faser das sogenannte Quellungswasser auf. Dies führt zu einer Volumeneinengung und Konzentrierung der Flotte, wobei das Ausmaß von der Art des Fasermaterials abhängt: Zellwolle nimmt bis 66% vom Fasergewicht Quellungswasser auf, während der Wert für Baumwolle bei 33% liegt⁴.

Das Resultat einer Überlagerung dieses Konzentrierungseffektes mit dem bis zur Beendigung der Tauchzeit erfolgten Aufziehen ist der k -Wert. Daher ist es verständlich, daß Farbstoffe, die aus Gründen sehr geringer Substantivität (Druckfarbstoffe) oder ungenügenden Diffusionsvermögens (Zellwolle, Phthalocyanin und 1:2-Komplexe) in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nur wenig auf die Faser aufgezogen haben, k -Werte aufweisen, die größer als 1 sind. Auch die k -Werte der andern, schneller aufziehenden Farbstoffe sind deshalb höher, als dies ihrer Ziehcharakteristik entsprechen würde. Aus den Zahlen für die Quellungswasseraufnahme kann jedoch geschlossen werden, daß auch unter ungünstigsten Verhältnissen und auf Zellwolle die Verhältniszahl k kaum über 1,5 ansteigen kann.

Der Verlauf von Foulardfärbungen scheint oftmals in Widerspruch zu der für die selbe Flottenzusammensetzung bestimmten Verhältniszahl zu stehen. Dies ist dadurch zu erklären, daß außer den Farbstoffen auch die andern in der Klotzflotte gelösten Substanzen Wechselwirkungen mit dem Substrat unterworfen sind. Daher verändern gegebenenfalls auch sie ihre Konzentrationen. So fällt beispielsweise beim Färben nach dem Kaltaufdockverfahren vor allem die Veränderung der Alkalinität ins Gewicht³⁴. Trägt man für die verschiedenen Farbstoffe die färberische Ausbeute als Funktion des Alkaligehaltes in der Klotzflotte auf, so stellt man in den meisten Fällen das Durchlaufen eines Optimalwertes fest. Je nach der Lage dieses Maximums und der Steilheit des Kurvenverlaufs reagieren die Farbstoffe mehr oder weniger empfindlich auf pH-Schwankungen im Reaktionsmedium. In solchen Fällen sind dann Nuancen- und Farbtiefenunterschiede (Endenungleichheiten) nicht oder nicht nur auf die sogenannten Substantivitätseffekte (k -Werte) zurückzuführen; manchmal kompensieren sich die Alkaliverarmung und die Farbstoffanreicherung auch.

8.3. Labortest

Unsere Untersuchungen zeigen, daß lediglich anhand von Farbstoff- k -Werten keine Direktschlüsse auf das färberische Verhalten von Klotzflotten unter Praxisbedingungen gezogen werden können. Da es jedoch für die Applikationsforschung unumgänglich ist, Versuche unter Praxisbedingungen und mit Praxismaterialien durchzuführen und es andererseits in jeder Hinsicht unmöglich ist, ständig im großtechnischen Maßstab Versuche anzustellen, haben wir zur Bestimmung des Verhaltens hinsichtlich Endengleichheit einen Labortest ausgearbeitet. Dieser gestattet es, Farbstoffe, Zusätze, Materialien und Verfahren in guter Übereinstimmung mit der Praxis zu prüfen. Der Test beruht wiederum auf einem Vergleich zwischen frischer und abgequetschter Flotte. Es werden jedoch nicht Konzentrationen, sondern direkt färberische Resultate erhalten und verglichen. Die Arbeitsmethode besteht darin, daß mit Hilfe eines Foulards und

³⁷ J. BOULTON und B. READING, *J. Soc. Dyers Colourists* 50 (1934) 381.

³⁸ H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 272 f.

³⁹ H. B. MANN, Diskussionsbeitrag zu Lit. ³⁶.

⁴⁰ M. CAPPONI, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 720.

einem größeren Stück des entsprechenden Gewebes in einem ersten Arbeitsgang eine genügende Menge abgequetschter Flotte hergestellt wird. Hierbei wird eine Tauchzeit von mindestens 5 sec eingehalten. Dazu kann ein beliebiges Laborfoulard verwendet werden, sofern eine Möglichkeit zum Auffangen der abgequetschten Flotte besteht. In einem zweiten Arbeitsgang werden mit der frischen und der abgequetschten Flotte je eine Färbung unter den zu untersuchenden Praxisbedingungen hergestellt. Die beiden Färbungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Anfang und Ende einer Praxisfärbung.

Der Stärke- und Nuancenvergleich dieser beiden Färbungen ist ein Ausdruck für das Zusammenwirken der k -Werte sämtlicher in der Klotzflotte gelöster Substanzen. Hierbei werden allerdings die vor allem bei den Kaltfärbern auftretenden Endenungleichheiten nicht erfaßt, die durch vorzeitige Hydrolyse der sich im Foulardtrog anreichernden abgequetschten Flotte hervorgerufen werden.

8.4. Folgerungen

Zusammenfassend kann als Resultat dieser Erörterungen über das Foulardieren folgendes festgestellt werden: Bei der Planung von Foulardfärbungen muß man zu verhindern trachten, daß die k -Werte wesentlich von 1 abweichen. Die verfahrenstechnische Gegenmaßnahme ist das Verkürzen des Tauchweges und der Tauchzeit³⁴, sei es, daß man im Spickel eines horizontalen Zwei- oder Mehrwalzenfoulards arbeitet oder indem man die Warengeschwindigkeit erhöht. Eine sehr gute Saugfähigkeit des Gewebes ist hierbei jedoch unerläßliche Voraussetzung. Da jedoch wegen der schlechten Benetzbarkeit vieler Gewebe oftmals eine relativ lange Tauchzeit benötigt wird, führt dieser Weg nicht immer zum Erfolg. Der Erhöhung der Trockengewichtszunahme zur Milderung von Endenungleichheiten ist aus Gründen der Weiterverarbeitung (Migration beim Zwischentrocknen, Sackbildung beim Aufdocken) schon bei etwa 100% eine Grenze gesetzt. Es müssen daher für schwierige Fälle konstruktive Maßnahmen zur Anwendung gelangen.

Der sicherste Weg zur Vermeidung von Endabläufen ist der, daß man die abgequetschte Flotte nicht ins Bad zurücklaufen läßt, sondern verwirft. Eine solche Maßnahme ist indessen nur bei sehr blassen Nuancen wirtschaftlich. Als Kompromißlösung schlagen wir daher ein Zweistufenverfahren vor. Bei diesem wird eine erste sehr schwache Abquetschung unter Rücklauf der abgequetschten Flotte vorgenommen und hernach in einer zweiten Quetschfuge auf den gewünschten Wert weiterabgequetscht. Die bei der zweiten Quetschung anfallende geringe Menge Flotte wird nun verworfen und kann daher zur Endenungleichheit nicht weiter beitragen. Diese Ar-

beitsweise hat ferner bei Verfahren mit Zwischentrocknung den Vorteil, daß man mit Hilfe einer sehr starken Abquetschung die Farbstoffmigration herabsetzen kann.

Als chemische Maßnahmen sind die folgenden zu nennen: Endenungleichheiten, die durch den pH-Schwund bedingt sind, werden in erster Linie durch Pufferung gemildert. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß man die Reaktionszeit der Fixierung weit über die theoretisch benötigte Dauer verlängert, so daß auch die an Alkali verarmten Stoffpartien ausfixieren können. Dabei ist jedoch die Bindungsstabilität der Färbungen bei der alkalischen Hydrolyse^{41, 42} zu berücksichtigen.

Endabläufe dagegen, die in erster Linie auf die k -Werte der Farbstoffe zurückzuführen sind, müssen auf andere Art korrigiert werden. Dies geschieht entweder durch die Verwendung einer geeigneten Elektrolytkonzentration (Abb. 12) oder durch Vermeidung gefährlicher Farbstoffkonzentrationen (Abb. 11). So bietet insbesondere das Färben niedrig substantiver Farbstoffe in dunkeln und hoch substantiver in hellen Farbtönen etwelche Schwierigkeiten. Die sorgfältige Wahl des geeigneten Farbstoffes anhand der Angaben der Farbstoffhersteller und die Überprüfung im Labortest muß daher stets als die sicherste Maßnahme betrachtet werden.

9. Zusammenfassung

Der Einfluß des Diffusionskoeffizienten und der Substantivität auf das Färben von Reaktivfarbstoffen nach Foulardverfahren wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden Testmethoden entwickelt. Die theoretischen Grundlagen des Foulardierens werden beschrieben.

Resultate

1. Diffusionskoeffizient und Substantivität sind einander jeweils innerhalb eines Sortimentes ungefähr umgekehrt proportional. 1:2-Metallkomplex- und Phthalocyaninfarbstoffe zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten.
2. Bei Schnellfixierverfahren sowie auch beim Färben von Viscosefasern ist ein gutes Diffusionsvermögen notwendig. Für das Zwischentrocknen ist eine gute Diffusion und eine Mindestsubstantivität Voraussetzung.
3. Außer der Warengeschwindigkeit hat auch das Abquetschen einen Einfluß auf den Verlauf von Foulardfärbungen.
4. Der beschriebene Labortest zur Prüfung der Endenungleichheit zeigt gute Übereinstimmung mit der Praxis.
5. Ein neuartiges zweistufiges Foulardiervorgehen mit einer ersten, schwachen und einer zweiten, starken Abpressung wird vorgeschlagen.

⁴¹ R. CH. SENN und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 781.

⁴² J. BENZ, *J. Soc. Dyers Colourists* 77 (1961) 734.