

Zur Frage der Waschechtheit von Textilfärbungen*

Von WERNER A. P. LUCK

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Summary

The main-process of the wet-fastness of textil dyeings is calculated. Assuming an ideal partition equilibrium as extreme case it is shown that for normal partition coefficients of the dyestuffs some hundred adjustments of the partition equilibrium are necessary to show remarkable fade. It is shown that a fibre's treatment with acid may give a acid content of the fibres which stays during many washing processes.

Die hohe Waschechtheit textiler Färbungen kann man in einem einfachen Laboratoriumsexperiment anschaulich demonstrieren. [®]Perlonfasern angefärbt mit sauren Farbstoffen kann man eine Woche lang ununterbrochen im Soxhlet mit kochendem Wasser behandeln. Nur ein kleiner Teil des aufgezogenen Farbstoffes kann hierbei abgezogen werden. An diesen qualitativen Versuch können wir nun einen quantitativen Gedankenversuch anschließen. Wir nehmen an, in einem Extraktionsapparat würde sich bei jedem Extraktionsschritt ein vollständiges Gleichgewicht zwischen den Fasern und dem Extraktionsmittel einstellen. Wir nehmen weiter an, daß wir für jeden Extraktionsschritt ein einfaches Verteilungsgleichgewicht annehmen dürfen, daß also der Quotient k aus Farbstoffkonzentration c_F in der Faser und Farbstoffkonzentration c_L in der Flotte konstant ist:

$$k = \frac{c_F}{c_L} \quad (1)$$

Für die Extraktion ist es günstiger, nicht diesen Verteilungskoeffizienten k der Konzentrationen zu betrachten, sondern das Flottenverhältnis V aus Volumen der Fasern V_F und dem Volumen V_L des Extraktionsmittels mit einzubeziehen:

$$V = \frac{V_F}{V_L} \quad (2)$$

Man rechnet dann nicht mit dem Verteilungskoeffizienten k , sondern mit der Verteilungszahl $G = k \cdot V$. Wo bei für $V = 1$ gleich die entsprechenden Formeln für die Verteilungskoeffizienten erhalten werden. Die Verteilungszahl G gibt also die Farbstoffmengen in der Faser m_F und in der Lösung m_L ,

$$G = k \cdot V = \frac{m_F}{m_L} \quad (3)$$

Die nach n Extraktions- bzw. Entfärbeschritten erhaltenen Mengen versehen wir mit dem Index n , sie sind gegeben durch:

* Eingegangen am 20. Februar 1966.

$$G = \frac{m_{Fn}}{m_{Ln}} \quad (4)$$

Es ist nun jeweils:

$$m_{F(n-1)} = m_{Fn} + m_{Ln} \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (5) in (4) erhält man:

$$\frac{m_{Fn}}{m_{F(n-1)} - m_{Fn}} = G \quad (6)$$

$$m_{F(n-1)} = \frac{m_{Fn}}{G} + m_{Fn} = m_{Fn} \left(\frac{1+G}{G} \right) \quad (7)$$

Ebenso gelten:

$$m_{F(n-2)} = m_{F(n-1)} \left(\frac{1+G}{G} \right) = m_{Fn} \left(\frac{1+G}{G} \right)^2 \quad (8)$$

$$m_{F(n-3)} = m_{F(n-2)} \frac{1+G}{G} = m_{Fn} \left(\frac{1+G}{G} \right)^3 \quad (9)$$

$$m_{Fo} = m_{Fn} \left(\frac{1+G}{G} \right)^n \quad (10)$$

$$\frac{m_{Fn}}{m_{Fo}} = \left(\frac{G}{1+G} \right)^n \quad (11)$$

m_{Fo} ist die anfangs auf die Fasern aufgebrauchte Farbstoffmenge. Formel (11) gibt uns die gewünschte Angabe, nämlich die nach n Extraktionsschritten auf der Faser verbliebene Farbstoffmenge. Bei Färbungen von Orange II auf Polyamid erhält man scheinbare Verteilungskoeffizienten im Bereich von 1000 bis 10000¹. Wenn wir daher als Beispiel für die Verteilungszahl $G = 3000$ setzen, so erhalten wir nach (11) folgende Wertetabelle für verschiedene Extraktionsschrittzahlen n :

Tabelle 1. Bruchteil der nach n Extraktionsschritten auf der Faser verbliebenen Farbstoffmenge

n	$\frac{m_{Fn}}{m_{Fo}}$
1	99,96 %
10	99,6 %
100	96,7 %
1000	71,6 %

¹ W. LUCK, Gekoppelte Vorgänge beim Färbeprozess, *Angew. Chem.* 72 (1960) 57. Contribution à l'étude des phénomènes physico-chimiques de la teinture, *Teinture & Apprêts* 66 (1961) 3. Ein Beitrag zur physikalischen Chemie des Färbens, *Mell. Textil-Ber.* 41 (1960) 315.

Das heißt, selbst nach 1000 Extraktionsschritten wäre bei einer Verteilungszahl von 3000 erst 28,4% der ursprünglichen Farbstoffmenge von der Faser abgezogen.

Die untenstehende Abbildung zeigt graphisch einen Überblick über die Lösungen der Gl. (11) für verschiedene Verteilungszahlen im Bereich $G = 1-3000$ als Parameter. Die erhaltene Abbildung gibt nun auch eine obere Abschätzung für die Waschechtheiten. Die Zahl der Extraktionsschritte n entspricht dann der Zahl der Waschvorgänge. In der Praxis werden sich meist keine echten Gleichgewichte einstellen aus Gründen der langsamen Diffusion der Farbstoffe im Faserrinnern. Die in der Waschpraxis abgezogenen Farbstoffmengen werden also immer noch kleiner sein als nach der theoretischen Grenzwertabschätzung.

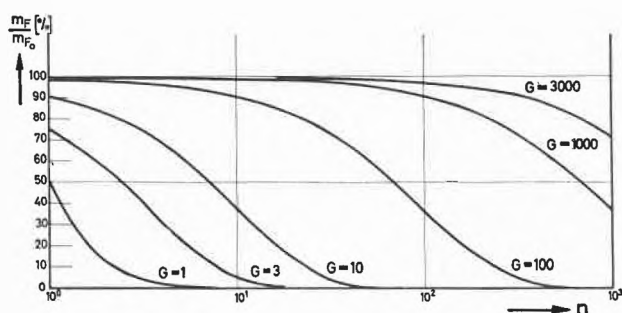


Abb. 1. Prozent abgezogener Farbstoff nach n Extraktionsschritten bzw. n idealen Waschvorgängen bei verschiedenen Verteilungszahlen G

$$\frac{m_F}{m_{F_0}} = \left(\frac{G}{G+1} \right)^n$$

Das Auge ist besonders empfindlich auf kleine Farbtonänderungen schwacher Färbungen. Nehmen wir als Beispiel daher einmal eine Oberhemdenfärbung und nehmen wir als Lebensdauer eines Oberhemdes etwa 50 Wäschen an. Nach der Abbildung würde man eine gute Färbung für die Praxis annehmen können, wenn der Farbstoff eine Verteilungszahl von etwa 300 besitzt. Natürlich ist hier die Verteilungszahl in der Waschflotte einzusetzen. Die waschaktiven Substanzen werden die Verteilungszahlen ändern gegenüber dem Färbebad. Ebenso ist die Verteilungszahl G , unter Berücksichtigung des Waschflottenverhältnisses, einzusetzen. Die Wäschen in den Haushaltwaschmaschinen haben meist ein kleines Waschflottenverhältnis, was die Waschechtheit also nochmals erhöht. Andere Verteilungszahlen gelten natürlich in organischen Lösungsmitteln. Sie sind gegenüber Wasser sehr viel kleiner, daher ist eine entsprechende Extraktion in Lösungsmitteln meist einfacher. Für die chemische Reinigung sind andererseits entsprechend hohe Verteilungszahlen auch in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in dem betreffenden Reinigungsbad zu fordern. Nachdem es sich hierbei aber nur um kleinere

«Extraktionsschritte» n handelt, sind die Anforderungen an k geringer als bei der Wäsche. Hohe Verteilungskoeffizienten werden nicht nur für Farbstoffe erhalten, die chemische Wechselwirkungen mit der Faser erfahren, sondern z.B. auch für Säuren in Polyamiden^{1,2}. Das bedeutet aber, daß beim Behandeln der Fasern mit Säuren, z.B. im Färbebad, auch eine gewisse Säuremenge in der Faser zurückbleibt. Kleinere pH-Werte als im vorgelegten Färbebad können z.B. durch Anfärben der Fasern mit Indikatoren in Fasermikrotom-schnitten direkt sichtbar gemacht werden¹. Durch alkalische Nachwäschen kann dieser Effekt natürlich rückgängig gemacht werden. Andererseits können durch Säure- oder Laugenvorbehandlung Fasern für ein späteres Färbebad modifiziert werden.

Wir möchten nochmals betonen, daß für praktische Anwendungen zu beachten ist, daß in vielen Fällen sich kein Gleichgewicht einstellen wird. Nach Entfernen der Fasern aus dem Wasserbad, erfolgt bei vielen Fasern an der Luft nur eine sehr langsame Nachdiffusion³. Es kann also der Fall eintreten, daß nach vielen Wäschen der Farbstoff in der Faserrandnähe langsam verarmt. Für den optischen Eindruck wird sich aber eine Änderung der Farbstoffkonzentration in Randnähe nur wenig bemerkbar machen (nach Rechnungen von M. KLIER)⁴. Diese Verarmung in Randnähe erhöht aber wiederum die Waschechtheit, da hierfür die Konzentration am Rand maßgebend ist.

Diese groben Grenzabschätzungen dürften ein anschauliches Bild geben, wie durch einmalige Färbungen hochwaschechte Färbungen erhalten werden können, auch im Fall von reversiblen Gleichgewichten.

Die vorliegende Abschätzung erfaßt natürlich nur einen idealen Grenzfall. Für die Waschechtheit in der Praxis können noch eine Reihe anderer Faktoren eine Rolle spielen, wie z.B. das Wiederaufziehen des im Waschbad abgezogenen Farbstoffes auf anderes Textilgut, die Einstellung von Gleichgewichten in der Faser zwischen an Fasergruppen angelagertem Farbstoff und nur über zwischenmolekularen Kräften in der Faser befindlichem «freiem» Farbstoff (vgl. hierzu¹) oder zwischen der wasserlöslichen und wasser-«unlöslichen» Form von Küpenfarbstoffen oder gar Schädigungen der Farbstoffe durch die Waschmittel, usw. – Als Verteilungskoeffizienten in den obigen Betrachtungen sind in erster Näherung die der «freien» Farbstoffformen einzusetzen.

Meinem Mitarbeiter W. DITTER danke ich für Hilfen bei den vorliegenden Rechnungen.

² W. LUCK, Über die Säureaufnahme von Polyamiden, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 706.

³ W. LUCK, Eine Mikromethode für Farbstoffdiffusionsmessungen, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 255. Festschrift 100 Jahre BASF, 1965, S. 529.

⁴ M. KLIER, Über das Lichtreflexionsvermögen optisch inhomogener Stoffe, Festschrift 100 Jahre BASF, 1965, S. 295.