

Über Färbeprobleme von synthetischen Fasern*

Von H. HOPFF

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Mit der Entwicklung neuer Fasern durch chemische Veredelung von Naturstoffen (Cellulose und Proteine) oder durch Totalsynthese wurde das Problem der Färbung dieser Fasern aktuell. Zum erstenmal stellte es sich bei der Acetatseide, die in den zwanziger Jahren, bedingt durch die technischen Fortschritte in der Herstellung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, in steigendem Maße für Bekleidungszwecke verwendet wurde.

Alle synthetischen Fasern sind mehr oder weniger hydrophob und aus diesem Grunde mit den bekannten Farbstoffen nicht oder nur schwierig anfärbbar. Acetatseide hat ein viel höheres negatives Oberflächenpotential als Cellulose, woraus sich die Abstoßung von anionischen Farbstoffen erklärt. Man hat daher bei der Acetatseide anfangs eine oberflächliche Verseifung der Faser vorgeschlagen, um ihr dadurch Affinität für direkte Baumwollfarbstoffe zu verleihen. Eine solch brutale Behandlung, die zum Verlust wertvoller Eigenschaften führte, konnte natürlich nicht befriedigen. Andererseits wird die Adsorption kationischer Farbstoffe erleichtert.

PANETH und RADU bestimmten die von Celluloseacetatfaser aufgenommene Menge Methylenblau und fanden, daß sie einer monomolekularen Schicht auf der Faseroberfläche entspricht, also eine Adsorption darstellt. Daher waren die Querschnitte einer gefärbten Faser nur oberflächlich gefärbt. KNOEVENAGEL konnte zeigen, daß die Färbung dem Quellungsgrad proportional ist. Ferner fand er, daß Acetatseide eine Anzahl von organischen Stoffen (Phenole und Amine) aus wäßriger Lösung aufnimmt und man durch nachfolgende Diazotierung und Kupplung auf der Faser echte Farbtöne erzeugen kann (DRP 198008). KNOEVENAGEL betrachtete diesen Vorgang als eine feste Lösung der Farbstoffe in der Faser. K. H. MEYER, SCHUSTER und BÜLOW wiesen nach, daß *o*-Nitranilin aus wäßriger Lösung von Acetatseide leicht aufgenommen wird und nach 14 Tagen zu einem Gleichgewicht mit konstantem Verteilungskoeffizienten führt, das unabhängig von der Konzentration ist und durch folgende Kurve dargestellt werden kann (Abb. 1).

* Eingegangen am 20. Juli 1966.

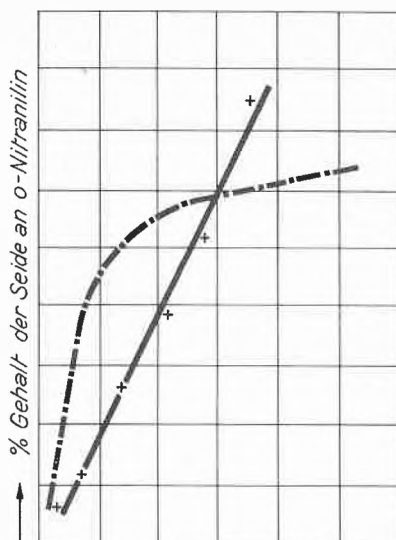


Abb. 1. % Gehalt der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes
 - - - - Schema einer Adsorptionskurve

C_{ac}/C_w ist eine Konstante (vgl. Tabelle 1). Nach MEYER handelt es sich also weder um ein Adsorptionsgleichgewicht noch um eine feste Lösung, sondern um ein Verteilungsgleichgewicht im Sinne des BERTHELOT'schen Gesetzes. Interessant erscheint die Tatsache, daß *o*-Nitranilin aus einer Tetralin-Lösung Acetatseide nicht färbt. – Tetralin ist auch nicht imstande, *o*-Nitranilin

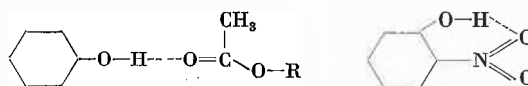
Tabelle 1. Verteilung von *o*-Nitranilin zwischen Celluloseacetatseide und Wasser (nach K. H. MEYER)

Konzentration in der Lösung %	Konzentration in der Faser %	Verteilungskoeffizient C_{ac}/C_w
0,0180	3,28	182
0,0144	2,62	182
0,0109	1,96	180
0,0070	1,32	186
0,0038	0,65	170
0,0018	0,33	182

aus Acetatseide auszuwaschen. Erst durch Zusatz von Wasser tritt Färbung und Entfärbung ein, wofür vermutlich die Quellung der Faser durch Wasser verantwortlich ist. Die Färbung von Acetatseide mit gefärbten Substanzen entspricht daher demselben Mechanismus wie die Ausschüttelung einer in Wasser gelösten Substanz durch ein organisches Lösungsmittel, und MEYER konnte zeigen, daß Essigester sich als Modell für Acetylcellulose eignet.

Die Quellwirkung von Phenol auf Acetatseide muß auf undissoziiertes Phenol zurückgeführt werden, da sie auch in Petroläther erfolgt. MARSDEN und URQUHART nehmen an, daß sich dabei eine Wasserstoffbindung mit dem Carbonyl der Acetylgruppe bildet. Demgemäß sind auch Verbindungen wie Anilin Quellmittel für Cellulose-

Acetat. Verstärkung der Wasserstoffbindung wie in den Nitrophenolen führt zu einer Verstärkung der Quellung, die aber beim *o*-Nitrophenol infolge einer inneren Wasserstoffbrücke ausbleibt.



Aus der Phenoladsorption (0,0028 Mol/g Faser) und der Volumenzunahme (0,09 ml/g) läßt sich der Porendurchmesser zu etwa 10 Å berechnen, der für das Eindringen normaler Acetatseidefarbstoffe genügt.

Da die Nitraniline wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit als Acetatseidefarbstoffe nicht in Betracht kommen, wurden die in Wasser schwer löslichen Nitroarylamine, z. B. Dinitrodiphenylamin, mit Erfolg als Acetatseidefarbstoffe vorgeschlagen (DRP 428176). Mit diesen Produkten waren aber nur gelbe und orange Färbungen zu erreichen. Mit den vom Verfasser vorgeschlagenen Aminoanthrachinonen waren dann auch alle übrigen Nuancen zugänglich (Abb. 2) (DRP 489344). Es ist in-

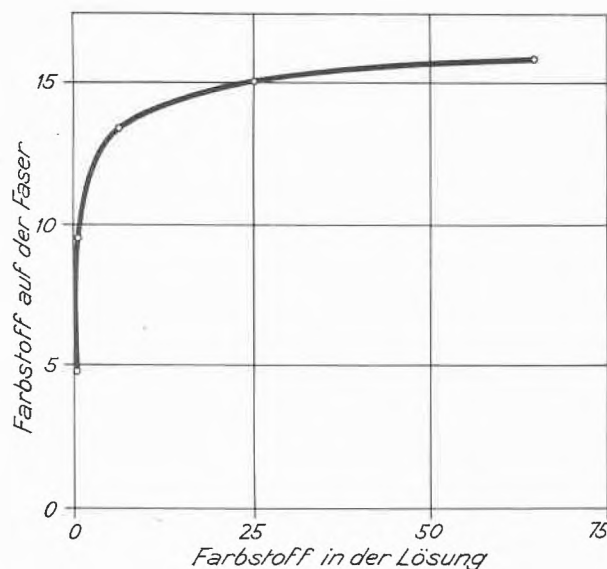


Abb. 2. Adsorption an 1-Methylamino-4-anilino-anthrachinon durch Celluloseacetatseide aus wäßriger Dispersion

teressant, daß dieses Patent in der Beschwerdeinstanz gegen den Einspruch und die Beschwerde der CIBA mit der Begründung erteilt wurde, daß Aminoanthrachinone nur gefärbte Körper, aber keine Farbstoffe im Sinne der WITTSchen Farbentheorie darstellten. Heute würde eine derartige Argumentation natürlich nicht mehr verfangen. Ebenso ist es heute kaum verständlich, daß seinerzeit ein Patent erhalten werden konnte, das generell alle schwach basischen, in Wasser schwer löslichen, gefärbten, organischen Verbindungen zum Färben von Acetatseide beansprucht (DRP 446539).

Nach KARTASCHOFF läßt sich Acetatseide auch durch Einbetten in Farbstoffpulver infolge Einwanderung durch die Poren und Adsorption an die CO-Gruppen des

Acetyls färben. Dies steht mit der Theorie der festen Lösung in Übereinstimmung. VICKERSTAFF und WATERS konnten den Befund von KARTASCHOFF nicht bestätigen. Sie zeigten, daß die Färbung nur durch sehr fein verteilte Farbstoffteilchen von etwa molekularen Dimensionen erfolgt. Sie fanden, daß eine Dispersion von 1-Methylamino-4-anilinoanthrachinon in einem Cellophanbeutel aus einer Netzmittel enthaltenden Flotte Acetatseide ohne direkten Kontakt mit dem Farbstoff färbt. Sie schließen daraus, daß nur die kleinsten Partikel für das Färben von Celluloseacetat in Betracht kommen, die durch die Cellophanporen wandern können. Daß die Verteilung tatsächlich großen Einfluß auf die Färbung ausübt, geht aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor, die den Einfluß des Mahlens auf die Farbstoffaufnahme illustriert. Die Art des Substituenten an der

Tabelle 2. Wirkung des Mahlens auf die Färbung mit 1-Methylamino-4-anilinoanthrachinon (nach VICKERSTAFF)

Behandlung	mg Farbstoff per 2 g Faser adsorbiert in 24 h
Kristalliner Farbstoff suspendiert in «Lissapol» LS	0,1 bis 0,2
dito mit «Lissapol» LS im Mörser gemahlen	5,5
dito 1 h in der Kugelmühle gemahlen	7,3
dito 10 h in der Kugelmühle gemahlen	8,6
dito 48 h in der Kugelmühle gemahlen	10,9

Aminogruppe hat einen großen Einfluß sowohl auf die Löslichkeit in Aceton als auch in Celluloseacetat (Tabelle 3).

Tabelle 3. Löslichkeit und Verteilungskoeffizient von 1-Amino-4-anilinoanthrachinon Derivate in Aceton und Celluloseacetat

Substituent auf 1-Amino-Gruppe	Löslichkeit in Aceton (g/l)	Löslichkeit in Celluloseacetat (g/kg)	$t^{1/2}$ (min)
Methyl	12,0	8,8	30
Äthyl	1,3	1,5	37
Hydroxyäthyl	2,1	4,2	35
Isobutyl	—	4,1	—

Polyamide

In Polyamiden sind vier funktionelle Gruppen nachgewiesen (Tabelle 4). Demgemäß werden Säurefarbstoffe salzartig wie bei Wolle und Seide gebunden, wobei in schwach saurem Bad nur die Aminoendgruppen reagieren, während in stark saurem sich auch die Carbonamidgruppen an der Farbstofffixierung beteiligen. Die dabei beobachtete Erhöhung der Farbstoffaufnahme ist auf Hydrolyse zurückzuführen (Abb. 3). Die Polyamidfaser verhält sich also gegenüber Säurefarbstoffen wie

Tabelle 4. Konstitution des Nylon-Garns (nach VICKERSTAFF)

Gruppen	Gramm-Äquivalente per kg trockene Faser
Amid	8,85
Carboxyl	0,090
Amin	0,036
End-Amid	0,063

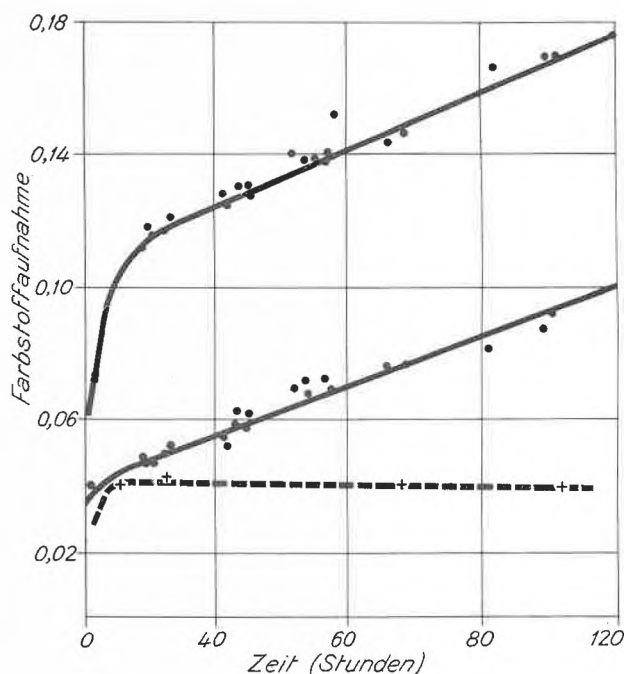


Abb. 3. Hydrolyse von Nylongarn beim Färben in stark saurer Lösung (nach VICKERSTAFF). Die obere Kurve zeigt ein ständiges Anwachsen der Farbstoffaufnahme mit der Zeit bei niedrigem pH. Die untere, punktierte Kurve zeigt das Fehlen von Hydrolyse beim Färben in schwach saurem Bad. Bei der mittleren Kurve wurde die stark saure Färbung unterbrochen und 1 Stunde in einem schwach sauren Bad gefärbt. Die vermehrte Farbstoffaufnahme im Vergleich zur punktierten Kurve zeigt die Anwesenheit von neuen, durch Hydrolyse entstandenen Aminogruppen

gegenüber Mineralsäuren. MCCREW und SCHNEIDER studierten die Adsorption von ein- und zweibasischen Säurefarbstoffen auf verschiedene Nylonfasern mit verschiedenem Gehalt an NH_2 -Gruppen. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen Farbstoffadsorption und dem Gehalt an Aminoendgruppen (vgl. Tabelle 5). Diese Methode kann auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden nach der Endgruppenmethode dienen. Bei dem geringen Gehalt an Aminoendgruppen in Polyamiden (20- bis 40mal kleiner als bei Wolle) sind tiefe Farbtöne nur durch Verwendung hydrophober Metallkomplex-Farbstoffe des 1:2-Typs (Irgalane, Cibalane) bzw. Säurefarbstoffe des Carbolantyps zu erhalten. Nach ZOLLINGER und Mitarbeiter ist die Färbung dabei nicht nur durch Salzbildung, sondern auch durch den Lösungsmechanismus bedingt. Bei Dispersionsfarbstoffen verläuft die Adsorption des Farb-

Tabelle 5. Wirkung des Amin-Gehalts auf die Färbung Farbstoffadsorption an verschiedenen Polyamidfasern (alle Werte in Äquivalenten per kg Faser) (nach VICKERSTAFF)

Faser	Carboxyl- Endgruppen	Amino- Endgruppen	Farbstoff- Adsorption	
			1 basisch	2 hasisch
A	—	0,012	0,004	0,004
B	0,064	0,038	0,035	0,032
C	0,023	0,064	0,066	0,060
D	0,042	0,086	0,084	—
E	0,007	0,375	0,340	—

stoffes nur im Sinne der Lösungstheorie, wie das Verhalten von Nitranilin zeigt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Verteilungskoeffizient von *o*-Nitroanilin zwischen Nylonfaser und Wasser bei 18°C (nach VICKERSTAFF)

Konzentration in Wasser (g/l)	Konzentration in der Faser (g/kg)	Verteilungs- koeffizient
0,0805	4,68	58,2
0,1765	8,93	50,6
0,259	14,04	54,2
0,354	17,44	49,3
0,450	21,60	48,0
0,521	27,16	52,0

Polyesterfasern

Bei dem stark hydrophoben Charakter der Polyesterfasern (Terylen, Dacron, Trevira usw.) ist die Diffusion der gewöhnlichen Dispersionsfarbstoffe, die sich für Acetatseide und Nylon eignen, sehr erschwert. Der Färbemechanismus für das Färben von Terylen ist nach SCHRÖDER und REMINGTON mit dem von Celluloseacetat identisch, wie der Vergleich der Adsorptionsisothermen zeigt. Die Verfasser nehmen an, daß der Farbstoff nur in den nicht kristallinen Bereichen der Faser aufgenommen wird. Der Diffusionskoeffizient von Terylen bei 85°C beträgt nur $1/500$ bis $1/1000$ des von Nylon, obwohl die Sättigungswerte von Terylen wesentlich über denen von Nylon liegen und nur wenig von den Werten für Celluloseacetat verschieden sind (Tabelle 7). Daraus ergeben sich für das Färben von Polyesterfasern folgende Konsequenzen:

- die Anwendung von Farbstoffen mit kleinen Molekülen,
- die Verwendung von Quellmitteln, um die Durchlässigkeit der Faser zu erhöhen,
- die Anwendung von höheren Färbetemperaturen, d.h. das Färben unter Druck.

Als Quellmittel haben sich Phenol und Phenolderivate bewährt, wobei wieder Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen. Außer Phenol haben sich auch aromatische Amine und Aminocarbonsäuren als brauchbar erwiesen. Die besten Ergebnisse werden durch Hochtemperaturfärbung erzielt. Beispielsweise läßt sich derselbe Färbe-

Tabelle 7. Das Färben von Terylen mit dispergiertem Farbstoff (nach VICKERSTAFF)

Sättigungswerte bei 85°C			
Farbstoff	Terylen	Nylon	Cellulose-Acetat
Dispersol Fast Orange			
G 300	4,1	2,1	5,1
Duranol Red 2B 300	12,0	4,5	10,8
Duranol Violet 2R 300	4,4	4,9	9,4
Dispersol Fast Yellow			
A 3000	7,1	5,0	16,0

Relativer Diffusionskoeffizient				
	Terylen (85°C)	Nylon (85°C)	Cellulose- Acetat (85°C)	Terylen (100°C)
Dispersol Fast Orange				
G 300	1	680	460	48
Duranol Red 2B 300	1	1000	—	—
Duranol Violet 2R 300	1	450	—	—

effekt, der bei 60° eine Woche beansprucht, bei 200° in einer Sekunde erzielen. Ähnliche Effekte sind übrigens auch bei den Acrylnitrilfasern zu erreichen.

Polyacrylnitrilfasern

Da diese Fasern mit Persulfaten als Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden, enthalten sie Schwefelsäureester- und Sulfonsäure-Endgruppen, die die Affinität zu basischen Farbstoffen stark erhöhen. Dazu kommt, daß kationische Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern eine sehr gute Lichtechtheit besitzen, was mit der Komplexbildung der Nitrilgruppen zusammenhängt. Die Affinität zu sauren Farbstoffen kann natürlich durch geeignete Kopolymerisation, z.B. mit Vinylpyridin oder Vinylimidazol erreicht werden. Durch eine Beize mit Kupfer-I-Salzen sind ebenfalls starke Erhöhungen der Farbstoffaufnahme zu erzielen.

Neben den Dispersionsfarbstoffen sind auch Küpenfarbstoffe für Polyacrylnitrilfasern, wenn auch in beschränktem Maße, brauchbar. Die meisten indigoiden und thioindigoiden Küpenfarbstoffe ziehen aus ätzalkalischem Bad bei 100° auf Orlon auf, während Anthrachinon-Küpenfarbstoffe nur sehr geringe Affinität zeigen. Eine gute Durchfärbung ist bei indigoiden Farbstoffen allerdings erst bei Temperaturen über 120° zu erzielen. Die hohe Alkalinität der Küpe bewirkt einen starken Abbau, der durch Zugabe von Natriumbicarbonat zurückgedrängt wird. Auch das Küpensäureverfahren ist bei Orlon anwendbar, doch muß die Nachoxydation durch eine Wasserstoffsperoxydbehandlung vervollständigt werden. Auch im Falle der Küpenfarbstoffe ist der Zusatz von Quellmitteln wie Phenol oder Betanaphthol vorteilhaft.

Polyvinylchloridfasern

Infolge der starken Hydrophobie und geringen Wärmebeständigkeit dieser Fasern ist ihre Färbung nur

unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchführbar. Der niedrige Erweichungspunkt (etwa 80°) läßt ein Färben bei hohen Temperaturen ohnehin nicht zu. Daher ist die Anwendung von Carriern meist nicht zu umgehen. Auch in diesem Falle sind die Dispersionsfarbstoffe am besten geeignet. Die Kopolymerisate des Vinylchlorids mit Vinylacetat oder Acrylnitril sind infolge der Anwesenheit von polaren Gruppen leichter als reines PVC färbbar. In diesem Falle kann man auch von der Adsorption von aromatischen Aminen durch die Faser mit nachheriger Diazotierung und Kupplung Gebrauch machen. Auch der Zusatz von flüssigen Quellmitteln wie Methyl-isobutyl-keton oder Dibutylphthalat zum Färbebad verbessert die Anfärbbarkeit.

Polyolefinfasern

In diese Kategorie gehören die Polyäthylen- und Polypropylenfasern, von denen die ersteren wegen ihres niedrigen Erweichungspunktes von etwa 110° noch keine technische Bedeutung besitzen, während die Polypropylenfasern mit dem Schmelzpunkt von 170° bereits einen kleinen Markt erobert haben (Meraklon usw.). Bei der Paraffin-Natur der Polyolefine ist das Färben aus wäßrigem Bad natürlich schwierig. Tiefe Farbtöne lassen sich am besten durch Vermischen mit Pigmenten in der Strangpresse und anschließender Extrusion erzielen. Fettlösliche Farbstoffe sind für zarte Töne auch aus wäßriger Suspension anwendbar. Eine aussichtsreiche

Methode zur Erhöhung der Farbstoffaufnahme ist auch in diesem Falle die Kopolymerisation mit Verbindungen, die polare Gruppen besitzen, wie Acrylsäure, Vinylacetat, Vinylpyridin usw. Bei der günstigen Rohstoffbasis für die Polyolefinfasern steht ihre Verwendung für technische Zwecke, wie Filtergewebe und Säcke, vorläufig im Vordergrund. Die Verwendung für wasserabstoßende Gewebe, wie Markisenstoffe, Regenschutzbekleidung, Schirmgewebe, ist noch im Versuchsstadium. Da man durch isotaktische Polymerisation von höheren Olefinen, z. B. von 2-Methylbuten, auch Polymere mit Erweichungspunkten über 240° herstellen kann, darf man der weiteren Entwicklung von Polyolefinfasern mit einer gewissen Zuversicht entgegensehen. Für das Gebiet der Seile und Taue für die Schifffahrt ist die Polypropylenfaser heute bereits gut eingeführt. Dabei kommt ihr niedriges spezifisches Gewicht von 0,92 insofern vorteilhaft zur Geltung, als die Taue auf dem Wasser schwimmen, was ihre Verwendung für Fischnetze ebenfalls aussichtsreich erscheinen läßt. Hierbei spielen die Färbeprobleme natürlich eine untergeordnete Rolle.

Gesamthaft gesehen ist man heute dank der vielfachen Erfahrungen auf dem Gebiet der Färbung synthetischer Fasern imstande, alle neuen Typen von Kunstfasern in befriedigender Weise zu färben. Alle großen Farbfabriken besitzen Sortimente von Farbstoffen, deren Echtheitseigenschaften dem speziellen Fasertyp angepaßt sind.