

Rainbow 2

Volker Ribitsch

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

89/2006

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Rainbow 2

Univ. Prof. Dr. Volker Ribitsch

JOANNEUM RESEARCH
Forschungsgesellschaft mbH
Institut für Chemische Prozessentwicklung und -Kontrolle

Graz, Mai 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

<u>1 EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
<u>2. GRUNDLAGEN UND THEORIE.....</u>	<u>5</u>
2.1 ZELLULOSE UND ZELLULOSISCHE FASERN	5
2.1.1 DIE SUPERMOLEKULARE STRUKTUR NATIVER ZELLULOSEFASERN.....	7
2.1.2 ZELLULOSE-REGENERATFASERN.....	12
2.2 ELEKTROCHEMISCHE VORGÄNGE AN DER FEST/FLÜSSIG GRENZFLÄCHE	15
2.2.1 DIE ELEKTROCHEMISCHE DOPPELSCHICHT	16
2.2.2 DAS ZETA-POTENTIAL	18
2.2.3 BEEINFLUSSUNG DES ζ -POTENTIALS	21
2.3 ADSORPTION AN DER FEST/FLÜSSIG GRENZFLÄCHE	24
2.3.1 ADSORPTION IM GLEICHGEWICHT	25
2.3.2 TENSID-ADSORPTION	29
2.3.4 KINETIK DER ADSORPTION	31
2.4 DIFFUSION	33
2.5 DAS NEUE KINETISCHE MODELL DER FÄRBUNG.....	40
2.6 DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG	44
2.7 LICHTTECHTHEIT GEFÄRBTER FASERN	46
<u>3 EXPERIMENTELLES.....</u>	<u>49</u>
3.1 CHEMIKALIEN	49
3.1.1 FARBSTOFFE.....	49
3.1.2 FASERN	49
3.1.3 TENSIDE	50
3.2 INSTRUMENTIERUNG UND DURCHFÜHRUNG	51
3.2.1 UV-VIS ABSORPTIONSMESSUNGEN	51
3.2.2 LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN.....	51
3.2.3 LADUNGSTITRATIONEN	51
3.2.4 OBERFLÄCHENSpannung	52
3.2.5 DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG.....	53
3.2.6 ELEKTROKINETISCHE MESSUNGEN.....	53
3.2.7 DEPOLYMERISATION VON CHITOSAN	58
3.2.8 LICHTTECHTHEIT.....	58
3.2.9 ADSORPTIONSISOTHERMEN VON TUBANTIN BLAU BRR	58
3.2.10 FÄRBEKINETIKMESSUNGEN	59
3.2.11 HOCHTEMPERATURFÄRBUNGEN	61
<u>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</u>	<u>65</u>
4.1 ζ-POTENTIALMESSUNGEN AN FASERN	65
4.1.1 pH-ABHÄNGIGKEIT DES ζ -POTENTIALS	65
4.1.1.1 Vergleich gewaschene/auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Faser	65
4.1.1.2 Speziell konditionierte Proben	68
4.1.1.3 Vergleich der Prototypen des oszillierenden EKA	69
4.1.1.4 Ungebleichte Wolle.....	70

4.1.1.5 Oxidativ gebleichte Wolle.....	72
4.1.1.6 Reduktiv gebleichte Wolle	74
4.1.1.7 Viskose.....	76
4.1.1.8 Abschließender Vergleich der drei Fasertypen	77
4.1.1.9 Gefärbte Fasern	80
4.1.2 ADSORPTION VON OBERFLÄCHENAKTIVEN SUBSTANZEN	83
4.1.2.1 Rainbow-Faser	83
4.1.2.2 Oxidativ gebleichte Wolle.....	87
4.1.2.3 Zeitabhängiges Verhalten der Tensidadsorption.....	92
4.1.2.4 Vergleich der Tensidadsorption Rainbow-Viskose / Wolle.....	94
4.1.2.5 Adsorption von Tensidmodellsubstanzen	96
4.1.2.5.1 Adsorption von AR1	97
4.1.2.5.2 Adsorption von KR1 und KR2.....	102
4.1.2.5.3 Adsorption von KR3	105
4.1.2.5.4 Adsorption von KR4	108
4.1.2.5.5 Zeitabhängige Adsorption der Tenside AR1 und KR4	113
4.1.2.6 Adsorption von Chitosanen auf Rainbow-Viskose	114
4.1.2.7 Zusammenfassung.....	117
4.2 LADUNGSTITRATION VON FARBSTOFFEN UND TENSIDEN	119
4.3 DIE WECHSELWIRKUNG TENSID/FARBSTOFF	123
4.3.1 FARBSTOFF SIRIUS SCARLET K-CF	124
4.3.2 TENSID AR1	125
4.3.3 TENSID KR1	126
4.3.4 TENSID KR2	127
4.3.5 TENSID KR3	128
4.3.6 TENSID KR4	129
4.3.7 ZUSAMMENFASSUNG	131
4.4 FÄRBUNGEN VON TEXTILFASERN.....	132
4.4.1 ABSORPTIONSSPEKTREN DER FARBSTOFFE.....	132
4.4.2 ISOTHERMEN DER FARBSTOFFAUFNAHME	133
4.4.2.1 Isothermen mit Tubantin Blau.....	135
4.4.3 FÄRBEKINETIK VON RAINBOW-VISKOSE/WOLLE	137
4.4.3.1 Optimierung der Salzkonzentration	137
4.4.3.2 Optimierung des pH-Werts	141
4.4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Färbung	144
4.4.3.4 Einfluss von Tensiden auf die Färbekinetik.....	148
4.4.3.5 Vergleich der Tenside	158
4.4.4 FÄRBEKINETIK VON RAINBOW-VISKOSE/STANDARD-VISKOSE	159
4.4.4.1 Optimierung der Salzkonzentration	161
4.4.4.2 Optimierung des pH-Werts	164
4.4.4.3 Temperatur	168
4.4.4.4 Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen pH-Werten.....	172
4.4.4.5 Temperaturverhalten bei unterschiedlichen Ionenstärken.....	178
4.4.4.6 Zusammenfassung.....	184
4.4.4.7 Einfluss von Tensidmodellsubstanzen auf die Färbekinetik	186
4.4.4.7.1 Anionisches Tensid AR1.....	186
4.4.4.7.2 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von AR1.....	189
4.4.4.7.3 Kationisches Tensid KR1	193
4.4.4.7.4 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR1.....	197
4.4.4.7.5 Kationisches Tensid KR2.....	200
4.4.4.7.6 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR2.....	203

4.4.4.7.7 Kationisches Tensid KR3	208
4.4.4.7.8 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR3.....	212
4.4.4.7.9 Kationisches Tensid KR4.....	215
4.4.4.7.10 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR4.....	218
4.4.4.7.11 Zusammenfassung	221
4.5 ANWENDUNG DES NEUEN MATHEMATISCHEN MODELLS DER FÄRBUNG	224
4.5.1 TEMPERATURVERHALTEN DER FÄRBUNG	225
4.5.2 PH-WERT ÄNDERUNGEN	228
4.5.3 ÄNDERUNG DER IONENSTÄRKE	230
4.5.4 ZUSAMMENFASSUNG	232
4.6 LICHTTECHTHEIT VON DIREKTFARBSTOFFEN.....	235
4.6.1 EINFLUSS DER FARBSTOFFSTRUKTUR	237
4.6.2 STRUKTURELEMENTE UND SUBSTITUTION.....	242
4.6.3 ZUSAMMENFASSUNG	245
4.7 UNTERSUCHUNGEN ZU RAINBOW-MODAL.....	246
4.8 KONZEPT ZUR ABWASSERBEHANDLUNG VON TEXTILEN PROZESSEN.....	253
<u>5 ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>262</u>
<u>6 LITERATUR.....</u>	<u>273</u>

1 Einleitung

Mit der neuen Zellulosefaser „Rainbow“ der Fa. Lenzing AG wird ein Produkt entwickelt und in der Zukunft zur Marktreife gebracht, dass aus nachwachsenden Rohstoffen unter dem Prinzip des nachhaltigen Wirtschaftens gewonnen wird. Diese neuen, vielfach einsetzbaren funktionalen Fasermaterialien auf Zellulosebasis ermöglichen eine vermehrte Nutzung nachwachsender Rohstoffe im industriellen Maßstab.

Diese neuen funktionalen Fasern werden sowohl bei der Herstellung als auch bei der sehr aufwendigen und in hohem Maße Ressourcen gebrauchenden textilen Verarbeitung den Prinzipien der Nachhaltigkeit in mehrfacher Weise entsprechen. Einerseits wird dadurch, dass diese neuen funktionalen Zellulosefasern mit anderen Fasermaterialien gemeinsam in einem Prozessschritt gefärbt werden können, ein wesentliches Einsparungspotential an Energie, Chemikalien (Farbstoff, Salz usw.) und Wasser im Färbeprozess erreicht werden, andererseits steigt somit auch die Produktivität in der Färberei enorm. Zusätzlich wird bei der Herstellung dieser neuartigen zellulosischen Fasern der nachwachsende Rohstoff Buchenholz stofflich mehrfach genutzt („Raffinerie des Holzes“), wobei durch umweltfreundliche Produktionsverfahren eine Minimierung des Schadstoffausstoßes erreicht werden kann. Durch die geringere Belastung der Prozesswässer durch den Einsatz dieser neuen Fasergeneration eröffnen sich auch neue Möglichkeiten in der Prozesswasserkreislaufschließung und der Rückgewinnung von Wertstoffen aus den textilen Ausrüstprozessen.

Darüber hinaus soll auch klar zum Ausdruck gebracht werden, dass mit diesen Entwicklungen Voraussetzungen geschaffen werden, um für einen langen Zeitraum die Standort- und Arbeitsplatzsicherheit bei der Faserherstellung in Österreich zu sichern. *Rainbow kombiniert somit ökonomische* (bis zu 100% höhere Produktivität in der Färberei) *mit ökologischen Vorteilen* (signifikante Einsparung von Wasser, Energie, Farbstoffen und Salz) ideal.

Um den Einsatz einer solchen neuen Faser in industriellen Prozessen zu ermöglichen, müssen gewisse Voraussetzungen bezüglich der Handhabbarkeit der Faser in der textilen Veredelung erfüllt sein. Aus diesem Grund ist es notwendig, die grundlegenden Eigenschaften und das Verhalten der Faser in diesen Prozessen zu

verstehen und diese zu optimieren, um eine zuverlässige Steuerung des Färbe- und Ausrüstprozesses zu ermöglichen. Nur auf diesem Weg ist das potentielle Einsparungspotential dieser Faser auch im technischen Maßstab voll ausschöpfbar.

Basierend auf dem erarbeiteten Know-how können nun Prozesse gesteuert werden, die das einbadige Färben von wirtschaftlich bedeutenden Mischfasern ermöglichen, insbesondere der Mischung von Rainbow-Viskose und Polyester (Abb. 1.1). Die Anwendung bleibt aber nicht nur auf diese Faserkombination beschränkt, so kann die Technologie auch auf Mischungen von Rainbow-Viskose und Wolle erweitert werden.

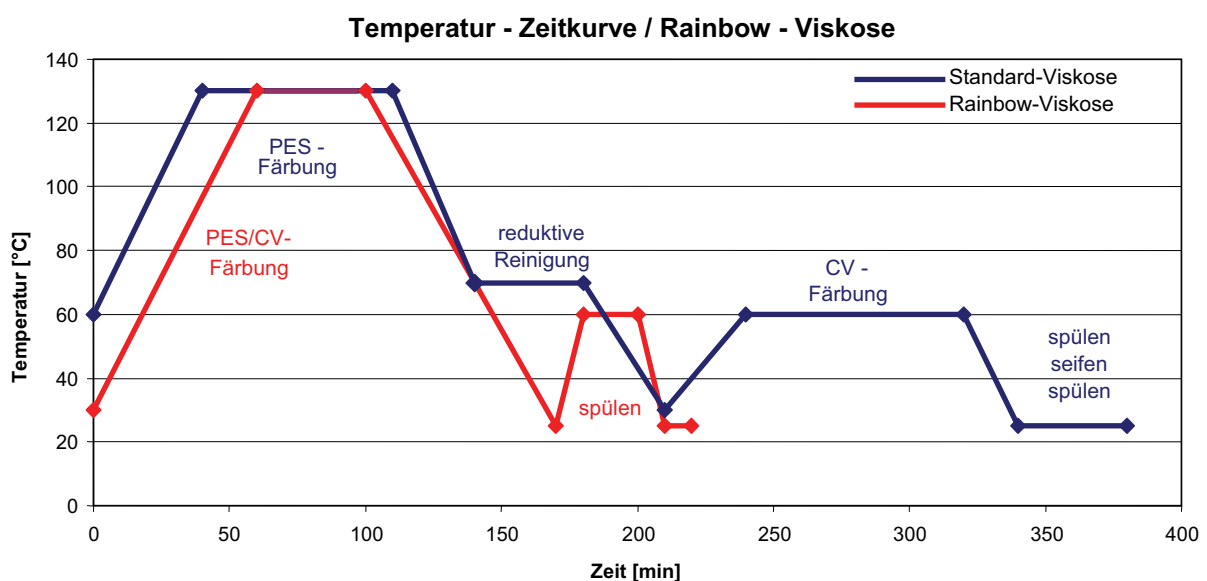


Abbildung 1.1: Temperaturverlauf der Färbung von Viskose/Polyester-Mischungen

Durch diese neuen Technologien werden Prozesse möglich, die wesentlich ressourcenschonender arbeiten. Dadurch können, bezüglich der Färbung von textilen Mischgeweben, Einsparungen in folgender Größenordnung erwartet werden:

- 95% Salz
- 60% Wasser
- 45% Energie
- 30% Farbstoff

Dieses Potential bedeutet einen enormen technologischen Fortschritt, insbesondere da die Färberei bereits jetzt schon auf Prozesse zurückgreift, die seit Jahrzehnten

optimiert werden. Durch den zusätzlichen Einsatz von modernen Abwasseraufbereitungstechnologien, wie sie in diesem Projekt evaluiert wurden, lassen sich zusätzlich etwa 30% des Frischwasserbedarfs einsparen. Auf diese Weise kann in Zukunft der „zero-waste“ Produktion in der Textilindustrie sehr nahe gekommen werden. Berechnet auf die Jahresproduktion von Viskose-Polyestermischungen in Mitteleuropa würden sich dadurch Einsparungen in folgenden Ausmaßen ergeben:

- 11 400t Salz
- 750 000m³ Wasser
- 180 000GJ Energie
- 50t Farbstoff

Dadurch entsteht nicht nur ein ökologischer Vorteil, die Industrie der Textilveredelung in Mitteleuropa kann dadurch ihre Konkurrenzfähigkeit am internationalen Markt deutlich steigern, was langfristig die Sicherung von Beschäftigung in der Textilbranche, auch in Österreich, bewirken wird.

In dem vorliegenden Projekt wurden die Grenzflächen- und Wechselwirkungseigenschaften der verschiedenen Fasern eingehend untersucht. Sie stellen jene Grenzflächen dar, deren Eigenschaften für die Wechselwirkung von Komponenten der flüssigen Phase, wie Farbstoffe und Tenside, mit der Faser maßgeblich sind. Des Weiteren wurden alle relevanten Faktoren bestimmt, die zur Veränderung der Farbstoffaufnahme der Faser beitragen und damit der Steuerung des Färbeprozesses dienen können. Hierzu wurden auch die Wechselwirkungen mit industriellen Tensiden untersucht, um eine möglichst prozessnahe Optimierung zu erreichen. Aus diesen Ergebnissen lassen sich direkt die notwendigen Prozessbedingungen im technischen Maßstab ableiten.

Darüber hinaus wird auch die Möglichkeit der Übertragung des Herstellungs-Know-hows der Rainbow-Viskose auf andere zellulose Fasern, wie Modal, diskutiert. Zusätzlich wurde auch eine Studie zur Lichtechtheit der Färbungen durchgeführt, um die Auswahl des optimalen Farbstoffs für jede Faser zu ermöglichen. Abschließend wurden die Möglichkeiten untersucht, mittels moderner Wasseraufbereitungstechnologien den Färbeprozess der neuen Fasern noch

ressourcenschonender zu gestalten und damit dem Ziel der „zero-waste“ Produktion noch näher zu kommen.

2. Grundlagen und Theorie

2.1 Zellulose und zellulosische Fasern

Zellulose ist sowohl von der Menge als auch von ihrer Verbreitung her das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur. Die jährliche Produktion von Zellulose durch Photosynthese in Pflanzen wird auf etwa $1.7 \cdot 10^{10}$ Tonnen geschätzt, wobei nur etwa 3% davon produktiv genutzt werden [1].

Die Aufklärung der molekularen Grundstruktur der Zellulose begann 1838 mit *Payen*, der erstmals deren elementare Zusammensetzung bestimmte. Daraus wurde die empirische Summenformel $C_6H_{10}O_5$ abgeleitet. Erst 1932 konnte *Staudinger* die hochpolymere Natur der Zellulose durch „polymer-analoge“ Reaktionen beweisen, die kettenförmige, makromolekulare Struktur der Zellulose wurde erstmals von *Haworth* in den späten 1920igern vorgeschlagen.

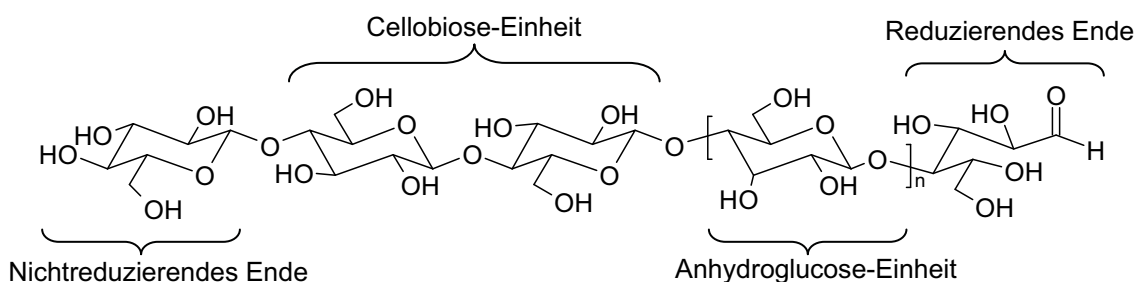


Abbildung 2.1: Struktur der Zellulose, aus [2]

Zellulose kann somit als lineares, syndiotaktisches Homopolymer der Anhydroglucose-Pyranose aufgefasst werden, die durch β -(1-4)-glukosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Wählt man das Disaccharid Cellobiose als Monomer-Einheit, so ergibt sich die Zellulose als isotaktisches Homopolymer (Polyacetal) derselben, ebenfalls durch β -(1-4)-glukosidische Bindungen untereinander verknüpft (Abb. 2.1) [2].

Die Konformation der D, β -Glukose in Zellulose wurde als 4C_1 -Sesselform durch unterschiedliche Untersuchungsmethoden bestätigt [3]. Dies stellt die Form mit dem niedrigsten Energieinhalt und dadurch die thermodynamisch stabilste Konformation der D-Glukopyranose dar. Abhängig von der relativen Position der Wasserstoffatome

in Bezug auf die Ebene des Pyranoserings existieren zwei mögliche Konformationen. In der axialen Konformation sind die Wasserstoffatome abwechselnd ober- und unterhalb der Ringebene lokalisiert, in der äquatorialen Konformation sind sie in der Ebene des Rings positioniert. Letztere hat den geringeren Energieinhalt und ist folglich die stabilere und wahrscheinlichere Form [3, 4].

Aufgrund dieser Strukturen und β -(1-4)-glukosidischen Verknüpfung der D-Glukopyranose-Einheiten bilden sich zwischen den Monomeren intramolekulare Wasserstoffbrücken aus. Daran beteiligt sind die jeweils drei Hydroxy-Funktionen jeder Glukose-Grundeinheit. Diese sekundären Valenzbindungen liegen in der Bindungsstärke bei etwa 25kJ/mol und sind damit mehr als 100fach stärker als van der Waals Wechselwirkungen (ungefähr 0.15kJ/mol). Im Vergleich zur kovalenten O-H Bindung liegt die Wasserstoffbrückenbindung bei weniger als einem Zehntel der Energie (460kJ/mol) [3].

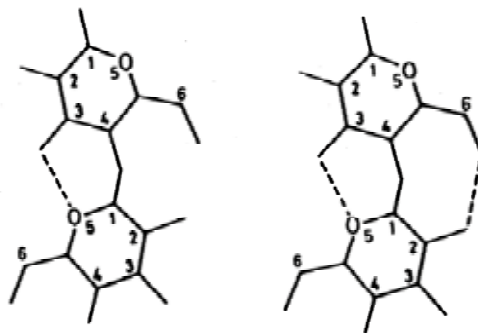


Abbildung 2.2: Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Zellulose, aus [3]

Die intramolekularen H-Brücken werden zwischen der Hydroxylgruppe am C(3) Kohlenstoffatom und dem Ringsauerstoffatom O(5') aus dem Pyranosering der in der Molekülkette benachbarten Glucoseeinheiten gebildet (Abb. 2.2). Von *Blackwell* wird die Existenz einer weiteren intramolekularen H-Brückenbindung diskutiert, welche vom Wasserstoffatom der Hydroxyl-Gruppe an C(6) zur Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoffatom C(2') der benachbarten Glukoseeinheit reichen soll [3].

Diese intramolekularen Wasserstoffbrückenbildungen sind für die relative Steifheit des Zellulosemoleküls verantwortlich, zusätzlich begünstigt durch die β -(1-4)-glukosidische Verknüpfung der Monomeren. Diese H-Brücken fixieren auch die helicale Anordnung der Zellulosemoleküle im Kristallgitter der kristallinen Anteile von zellulosischen Polymeren. Diese Eigenschaft spiegelt sich in der hohen Viskosität

von Zelluloselösungen, der Tendenz zur Kristallisation und der Fähigkeit, Stränge zu bilden, wieder.

Der Parameter n in der Struktur von Zellulose in Abb. 2.1 gibt die Anzahl der Anhydroglukose-Einheiten an, die sich in einem Zellulosemolekül befinden und wird als Polymerisationsgrad (DP) bezeichnet. Die Länge von nativen Zellulosemolekülen ist immer polydispers, der DP und ein daraus berechnetes Molekulargewicht können daher immer nur Mittelwerte darstellen, die sich auch durch die Art der zugrunde liegenden Messmethode für dieselbe Probe deutlich voneinander unterscheiden können. Native Zellulosen weisen einen DP von über 10000 auf, dies korrespondiert mit einer Molmasse von 2 Millionen g/mol. Je nach Isolationsmethode haben verwendete Zellulosesubstrate einen DP von 800-3000, was Molmassen von 130000 bis 500000 g/mol entspricht [3]. Zellulose „man-made“ Fasern und Filamente zeigen üblicherweise Polymerisationsgrade zwischen 250 und 500 [5].

2.1.1 Die supermolekulare Struktur nativer Zellulosefasern

Die Fähigkeit der Hydroxylgruppen der Glukose-Monomeren, sekundäre Valenzbindungen wie Wasserstoffbrücken auszubilden, ist ein entscheidender Grund, dass Zellulosemoleküle eine starke Tendenz zeigen, sich in parallelen Anordnungen von Kristalliten und kristallinen Bündeln, den grundlegenden Elementen der supermolekularen Struktur der Zellulose, zu ordnen [3].

Zellulosemoleküle neigen dazu, sich organisiert aneinander zu lagern, was zur Ausbildung eines so genannten „parakristallinen“ Zustands führt. Der regelmäßige Aufbau der Zellulosekette, die Steifigkeit des Moleküls und die Möglichkeit, intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden, begünstigen die stabile Gruppierung der Zellulosemoleküle untereinander.

Einen historischen Ausgangspunkt der Betrachtungen des supermolekularen Zustands zellulosefaseriger Substanzen bietet das 1865 von *Nägeli* und *Schwendener* diskutierte „Mizellarmodell“. Hierbei sind natürliche Gerüststoffe, wie Zellulosefasern, aus Teilchen der Substanz in kolloidaler Größe, den so genannten Mizellen, aufgebaut. Diese Teilchen werden von quellfähigen Klebersubstanzen zusammengehalten.

Nachdem der Bau der Zellulose als Polymeres der Glukose mit möglicherweise ringförmig verknüpften Einheiten erkannt worden ist, entstand das modifizierte

Mizellarmodell, welches von *Hengstenberg*, *Meyer*, *Mark* und *Seifritz* vertreten wurde. Aus heutiger Sicht sind beide Modellvorstellungen nicht mehr adäquat.

Mit der Durchsetzung der grundlegenden Erkenntnisse von Staudinger über die hochpolymere Natur der Zellulose entwickelte sich das „Fransenmizellarmodell“. Gemäß dieser Vorstellung des festen Zustands polymerer Substrate lagern sich die kettenförmigen Makromoleküle über gewisse Segmentlängen in kristallinen Bereichen zusammen. Aufgrund ihrer Länge sind sie, mehrfach alternierend, Teil dieser kristallinen Bereiche und einer wenig geordneten, amorphen Matrix [6].

Zellulosische Fasern weisen eine fibrilläre Struktur auf, die in Makro- und Mikrofibrillen eingeteilt wird. Aber selbst diese Fibrillen stellen Aggregate noch feinerer Strukturen, den so genannten Elementarfibrillen, dar. Diese liegen in einem Größenordnungsbereich von 2-3nm Breite und mehreren 100nm Länge.

Nach den Modellen von *Hess*, *Kratky* und *Frey-Wyssling* (Abb. 2.3) lagern sich einzelne Zellulosemoleküle über gewisse Segmentlängen durch die intermolekularen Wechselwirkungen der Hydroxylgruppen in geordneter Weise in so genannten „Elementarkristalliten“ zusammen. Aufgrund ihrer Länge ragen die Makromoleküle als Fortsätze aus diesen Elementarkristalliten heraus, und gehen zum Großteil in anschließende Kristallite über, wodurch das „Perlenband“ der Elementarfibrille gebildet wird. Zwischen den Kristalliten entstehen dadurch wenig geordnete Verknüpfungsbereiche. Solche molekularen Übergänge können in beliebiger Anzahl auftreten.

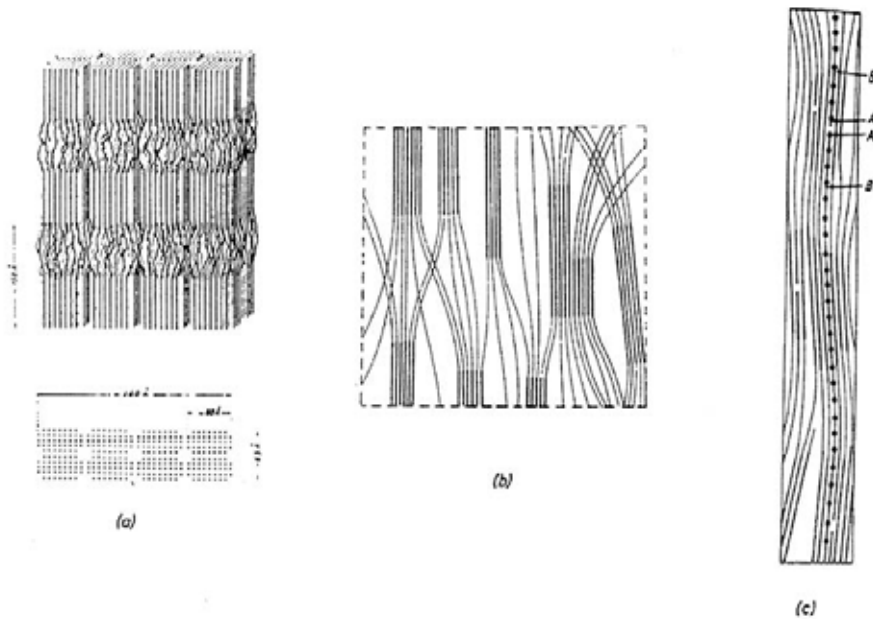


Abbildung 2.3: Feinstruktur der Zellulosefaser nach *Hess* (a), *Frey-Wyssling* (b) und *Kratky* (c)

Aus diesen Modellvorstellungen bezüglich des Aufbaus der Elementarfibrille werden der Aufbau und die Morphologie der supermolekularen Struktur der Zellulosefasern durch das „Fransenfibrillarmodell“ dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen Zwei-Phasen-Ansatz, bei dem sich hoch geordnete Bereiche (kristallin) mit wenig geordneten Bereichen (amorph) abwechseln. Dieses Modell wurde erstmals von *Hearle* 1958 vorgeschlagen, und stellt bis heute das Standardmodell zur Beschreibung von Vorgängen in zellulosischen Fasern dar.

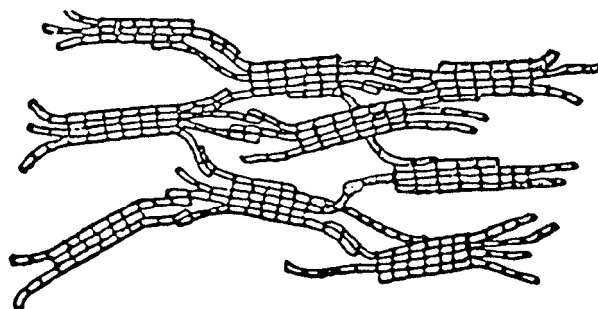


Abbildung 2.4: Fransenfibrillarmodell nach *Hearle*

In diesem Modell ist der Aufbau von zellulosischen Fasern als Netzwerk von Elementarfibrillen und deren zufälligen Zusammenlagerungen zu verstehen. Die molekularen Übergänge zwischen den Elementarkristalliten sind für den Zusammenhalt der einzelnen Kristallite verantwortlich (Abb. 2.4).

Die soeben diskutierten Elementarkristallite der nativen Zellulose weisen eine einheitliche Gitterstruktur auf, die als Zellulose I bezeichnet wird. Die Kristallgitterstruktur dieser Zellulosemodifikation wurde 1926 von *Meyer, Mark* und *Misch* vorgeschlagen (Abb. 2.5). Danach enthält jede Elementarzelle zwei Cellobiose-Einheiten, die antiparallel angeordnet sind.

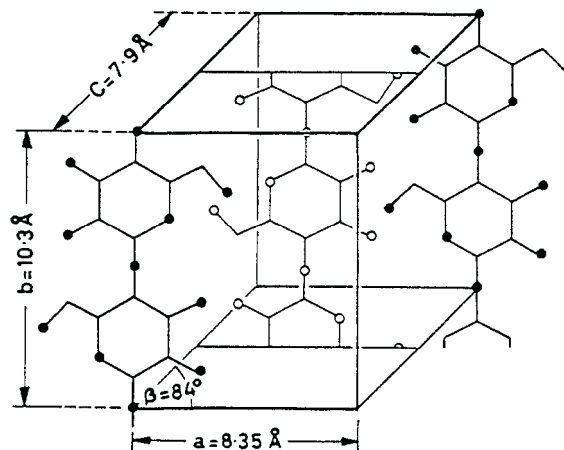


Abbildung 2.5: Struktur der Elementarzelle von Zellulose I nach *Meyer, Mark* und *Misch*

Zellulose I kommt in zwei unterschiedlichen Modifikationen, der triklinen I_α und der monoklinen I_β Modifikation, vor.

Bei der Herstellung von regenerierten Zellulosefasern, wobei Zelluloselösungen aus sauren Bädern gefällt werden, sowie bei Behandlung nativer Zellulosen mit konzentrierter Alkalilauge entsteht eine weitere Modifikation der Zellulose, die so genannte Zellulose II. Auch in dieser Kristallmodifikation liegen die Cellobioseeinheiten antiparallel, also gegenläufig, vor (Abb. 2.6).

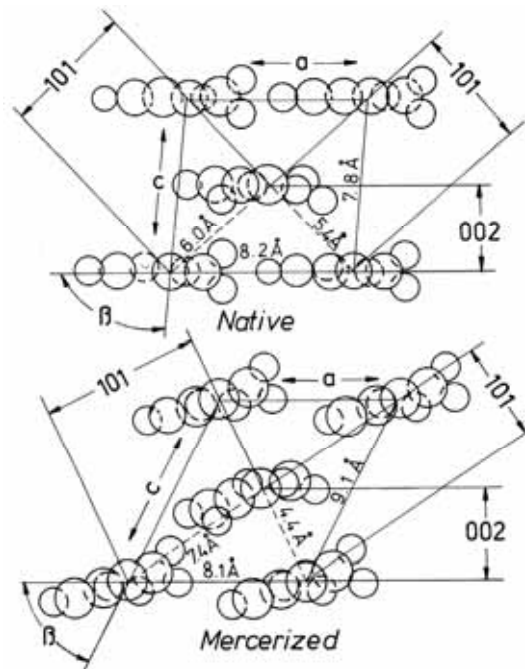


Abbildung 2.6: Einheitszelle der nativen (Zellulose I) und mercerisierten (Zellulose II) Zellulose nach Meyer, Mark, Misch und Andress, mit indizierten Netzebenen

Ein wichtiger Grund für die Entstehung der Elementarkristallite ist die Möglichkeit der Zellulose, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Zellulosemolekülen auszubilden (Abb. 2.7). Im Kristallgitter der Zellulose I liegen innerhalb der 002-Netzebenen intermolekulare H-Brücken vor, an denen die Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatom C(3) des einen Moleküls bzw. am Kohlenstoffatom C(6) eines in der gleichen Ebene benachbarten Moleküls beteiligt sind [7].

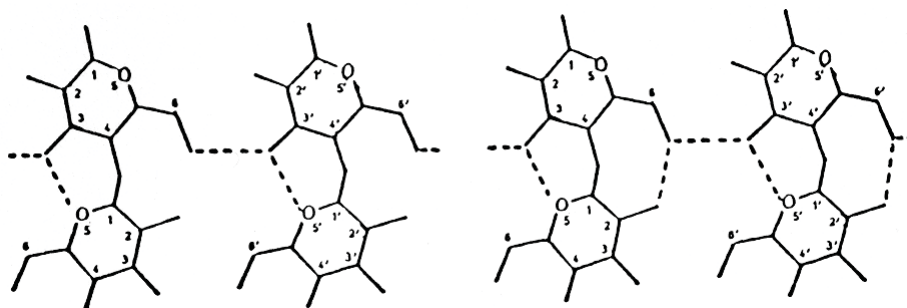


Abbildung 2.7: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nach Liang und Marchesault (links) und Blackwell (rechts)

Sofern man nur eine intramolekulare H-Brückenbindung zwischen zwei Glukosemolekülen in der Kette annimmt (nach Liang und Marchesault), ist daneben noch eine zusätzliche interplanare H-Brücke zwischen benachbarten 002

Netzebenen möglich, an der die Hydroxylgruppe an C(6), und der glukosidische Sauerstoff eines in der benachbarten Ebene liegenden Moleküls beteiligt sind.

Blackwell hingegen, welcher von zwei intramolekularen Nebervalenzen ausgeht, erklärt den interplanaren Zusammenhalt durch starke Dispersionskräfte zwischen den Glukoseringen.

Die Kristallmodifikation Zellulose II lässt noch engere Verknüpfungen durch intra- und interplanare Wasserstoffbrückenbindungen zu. Innerhalb der 002-Netzebene beteiligen sich die Hydroxylgruppen an C(3) und C(6), sowie auch zum Teil die Hydroxylgruppe an C(2). Interplanare H-Brücken zwischen 002 und 101 Netzebenen bilden sich nach *Liang* und *Marchesault* durch die Hydroxylgruppen an C(6) und dem Ringsauerstoff, *Blackwell* nimmt hier Wechselwirkungen der Hydroxylgruppe an C(2) an.

Neben den Wasserstoffbrückenbindungen führen starke Van der Waals Wechselwirkungen im Kristallgitter zwischen den 002 Netzebenen (Zellulose I) und 101 Ebenen (Zellulose II) zur Ausbildung der stabilen Kristallite.

Diese beiden Arten der Wechselwirkung, sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch Van der Waals Kräfte, sind verantwortlich für die Zusammenlagerung der Zellulosemoleküle zu Elementarkristalliten innerhalb der Elementarfibrille, und ebenso für den Zusammenhalt der aus den Elementarfibrillen gebildeten kristallinen Bereiche der Zellulosefaser.

Dichte und Stärke dieser Wechselwirkungen sind nicht nur für den inneren Zusammenhalt verantwortlich, sie kontrollieren auch in großem Maße das Quellverhalten der Fasern sowie das Eindringen von Reaktanden in die amorphen Bereiche. Die Beteiligung der verschiedenen Hydroxylgruppen an den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst darüber hinaus auch deren Reaktivität. Aus der durchwegs geringeren Beteiligung der Hydroxylgruppe an C(2) lässt deren oft beobachtete, bevorzugte Reaktivität verstehen [6].

2.1.2 Zelluloseregeneratfasern

Den geschichtlichen Ausgangspunkt für Zelluloseregeneratfasern, die nach dem Viskose-Verfahren hergestellt werden, stellt die Beobachtung von *Mercer* im Jahr 1844 dar, dass es zu eigenartigen Effekten kommt, wenn Zellulose mit Natronlauge behandelt wird. Im Jahr 1891 fanden *Cross*, *Bevan* und *Beadle*, dass mit

Natronlauge behandelte Zellulose eine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff eingeht, das Natriumzellulosexanthogenat, welches in verdünnten Alkalilaugen löslich ist. Aus diesen Lösungen kann die Zellulose mit Säuren wieder gefällt werden. Die hohe Viskosität der Zelluloselösung führte zu der Bezeichnung „Viskose“ für diese Lösung [8]. Im Jahr 1893 wurde diese Reaktion ins deutsche Patentregister eingetragen und stellt bis heute die Grundlage der Produktion von Viskose-Fasern dar.

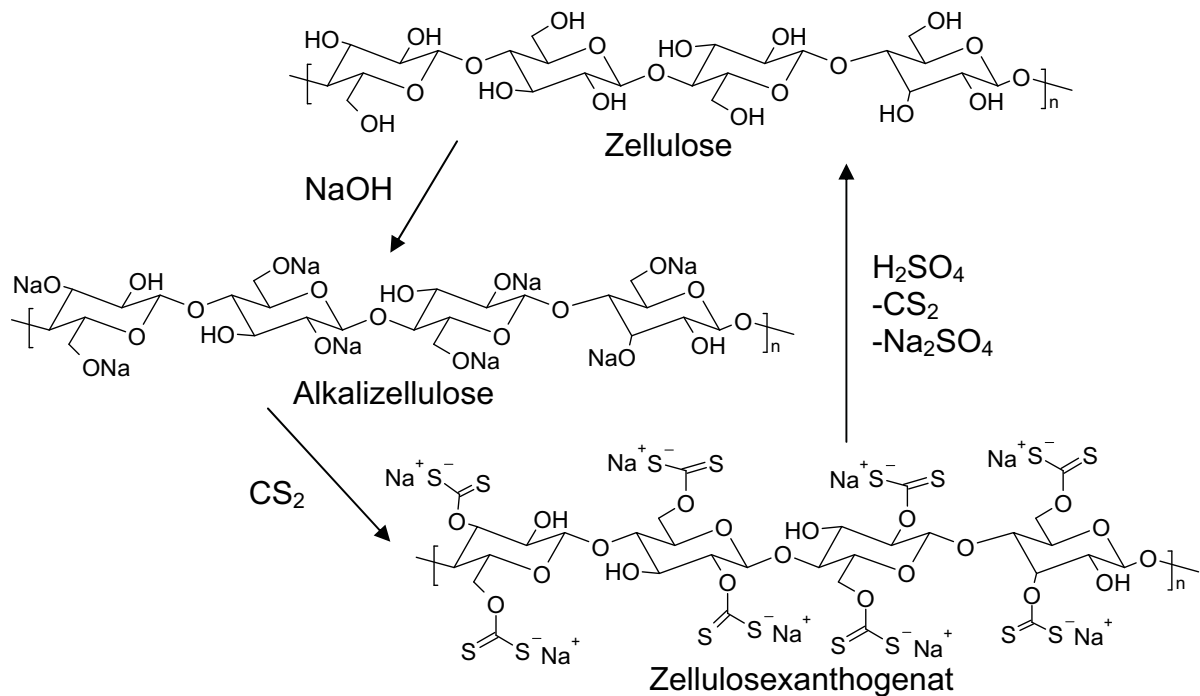


Abbildung 2.8: Schema des Viskoseprozesses

Die grundlegenden Schritte in der Regeneratfaserproduktion sind in Abb. 2.8 dargestellt. Die Zellulose (Zellstoff), welche hauptsächlich durch Delignifikation von Holz gewonnen wird, kann mit Natronlauge in die Alkalizellulose überführt werden (Tauchen oder Maischen). Nach dem Abpressen und gegebenenfalls Mahlen der Alkalizellulose wird diese für bestimmte Zeit ruhig stehen gelassen (Reife der Alkalizellulose). Durch Alterungsprozesse (Depolymerisation) wird hierbei die Viskosität der Spinnlösung herabgesetzt. Danach wird die Alkalizellulose mit CS_2 behandelt, wodurch Natriumzellulosexanthogenat entsteht, welches in verdünnter Alkalilauge gelöst wird (Spinnlösung). Diese Spinnlösung wird nun durch entsprechende Spinndüsen in ein schwefelsaures Bad gepresst, worin die Zellulose als orientierte Faser ausfällt.

Die so erhaltenen regenerierten Zellulosefasern können auf molekularer und supermolekularer Ebene mit den nativen Zellulosen verglichen werden. Auch auf Regeneratfasern ist das Fransenfibrillarmodell uneingeschränkt anwendbar. Die Fasern unterscheiden sich aber von nativen Zellulosen soweit, dass bei Regeneratfasern in den Elementarkristalliten die Kristall-Modifikation Zellulose II vorliegt.

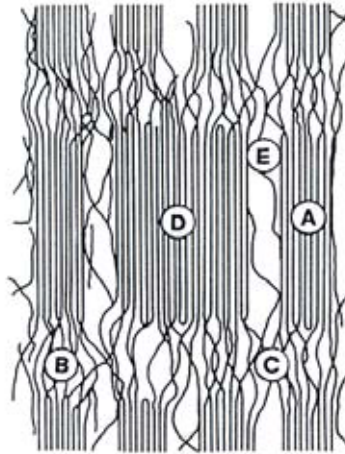


Abbildung 2.9: Struktur von Zellulose regeneratfasern nach Schurz: (A) kristalline Phase, (B) amorpher Bereich, (C) interfibrilläre Moleküle, (D) Clusterbildung, (E) Poren

Abb. 2.9 zeigt die schematische Darstellung der supermolekularen Struktur von regenerierten Zellulosefasern [9]. Die Region A bezeichnet hier Kristallite, die aus den Elementarfibrillen gebildet werden. Diese sind durch amorphe Bereiche B miteinander verbunden. Die amorphen Bereiche untereinander können durch Regionen C lateral miteinander verbunden sein, ebenso können sich kristalline Bereiche zusammenlagern und Cluster bilden (D). Entstehende Hohlräume mit einem geringen Anteil an fibrillären Strukturen können in diesem Modell als Poren angesehen werden (E).

Die Häufigkeit und Größenverteilungen dieser einzelnen Bereiche bestimmen zu einem großen Teil das Quellverhalten, die Adsorption von Wasser und Farbstoffmolekülen sowie die Reaktivität und Zugänglichkeit solcher Fasern. Für die Färbung und Ausrüstung solcher Fasern sind besonders die Eigenschaften der amorphen Bereiche interessant, da wässrige Färbesysteme nicht in die kristallinen Strukturen der Faser eindringen können.

2.2 Elektrochemische Vorgänge an der fest/flüssig Grenzfläche

Kommt eine feste Oberfläche in Kontakt mit einer polaren Flüssigkeit oder Elektrolytlösung, orientieren sich vorhandene Ladungsträger in der Lösung aufgrund der Unterschiede im chemischen Potential der beiden Phasen. An der Phasengrenzfläche kommt es dadurch zur Ansammlung von Ladungen, die feste Phase generiert so eine Oberflächenladung. Die Verteilung der Ladung um diese Phasengrenzfläche ist komplex und wird im allgemeinen mit dem Modell der elektrochemischen Doppelschicht beschrieben, obwohl die realen Verhältnisse durchaus auch mehrere Schichten mit komplizierten Potentialverläufen aufweisen können [10].

Als Ursachen der Ladungsgenerierung von Polymeren in wässrigen Medien können drei Hauptgründe genannt werden, die sowohl einzeln als auch gleichzeitig an der Oberfläche vorliegen können:

Bevorzugte Adsorption von Ionen aus der Lösung

Dafür können vor allem bei pH-Wertänderungen auftretende OH^- bzw. H_3O^+ Ionen verantwortlich sein.

Dissoziation von Oberflächengruppen

Polymere tragen häufig funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche wie Carboxylat-, Amino-, Sulfonat- und viele weitere Gruppen, die in wässrigem Medium teilweise oder vollständig dissoziieren können. Bei zellulosischen Fasern handelt es sich dabei hauptsächlich um Carboxylat-Gruppen, wodurch diese Fasern in wässrigen Medien eine negative Oberflächenladung aufweisen [11].

Adsorption von geladenen Molekülen / Polymeren

Polyelektrolyte, gelöste Polymere, Tenside und Farbstoffe können bei Adsorption an einer Polymeroberfläche das Oberflächenpotential der festen Phase verändern. Dies kann sowohl durch zusätzlich eingebrachte Ladungen verursacht werden, aber auch durch eine Veränderung der Lyophilie/Lyophobie der Oberfläche.

An einer so aufgebauten, geladenen Oberfläche werden nun hauptsächlich entgegengesetzt geladene Ionen adsorbieren, um die Oberflächenladung zu

kompensieren. Dies führt in weiterer Folge zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht.

2.2.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Die Verteilung der Ladungen an der fest-flüssig Grenzfläche wird im Allgemeinen durch die Annahme der Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht diskutiert. Eine häufig verwendete, grundlegende Beschreibung dieser Vorgänge bietet das Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG)-Modell. In Abb. 2.10 ist diese Modellvorstellung schematisch dargestellt.

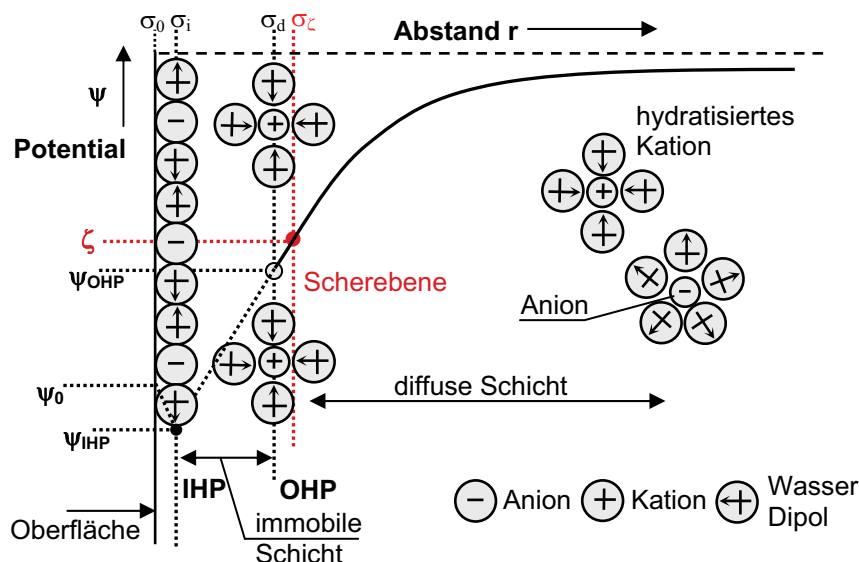


Abbildung 2.10: Gouy-Chapman-Stern-Grahame-Modell der elektrochemischen Doppelschicht

Nahe der Oberfläche, oder auf der Oberfläche (mit dem Potential Ψ_0) selbst, liegen die Ladungen, die für die Oberflächenladung σ_0 verantwortlich sind. Diese wird auch als titrierbare Ladung bezeichnet. In unmittelbarer Umgebung dieser Ladungen halten sich teilweise dehydratisierte Ionen auf, die fest an der Oberfläche adsorbieren können. Diese bilden die innere Helmholtz-Schicht (IHP), wobei das zugehörige Potential als in der Mitte der adsorbierten Ionen angenommen wird, die Dicke der Schicht bestimmt daher der Ionenradius. Der Raum zwischen der Oberfläche und der IHP kann daher als ladungsfrei angesehen werden, dadurch entsteht ein Kondensator, dessen Platten die Oberfläche und die IHP darstellen. Die Potentialdifferenz ergibt sich daher als

$$\Psi_0 - \Psi_{IHP} = \frac{\sigma_0}{C_i} \quad (1)$$

wobei C_i die spezifische Kapazität (pro Flächeneinheit) dieses Plattenkondensators darstellt. Anschließend an diese Schicht werden durch elektrostatische Wechselwirkungen die entsprechenden hydratisierten Gegenionen adsorbiert, dies stellt die äußere Helmholtz-Schicht (OHP), mit der Oberflächenladung σ_d , dar. Auch zwischen den beiden Schichten IHP und OHP kann das Plattenkondensator-Modell angenommen werden. Die Potentialdifferenz kann durch Gleichung (2) ausgedrückt werden.

$$\Psi_{IHP} - \Psi_{OHP} = \frac{\sigma_0 + \sigma_i}{C_2} \quad (2)$$

Der Parameter C_2 entspricht wiederum der spezifischen Kapazität des gebildeten Kondensators. Die Ionen in diesen beiden Schichten, der IHP und der OHP, werden als sehr stark adsorbiert angesehen. Scherkräfte können die Ionen nicht mehr von der Oberfläche ablösen. Daher wird diese Schicht auch als immobile Schicht oder Stern-Schicht bezeichnet.

Da die hydratisierten Ionen in der OHP die Oberflächenladung nicht vollständig kompensieren können, werden sich anschließend an die OHP ebenfalls bevorzugt Gegenionen aufhalten. Diese sind durch elektrostatische Wechselwirkungen aber nur mehr schwächer an die Oberfläche gebunden und erfahren Kollisionen mit den Lösungsmittelmolekülen. Daher sind diese Ionen über einen gewissen Abstand von der Oberfläche verteilt, bis sie weit entfernt von der Grenzfläche wieder im Gleichgewicht mit den entsprechenden Gegenionen in Lösung vorliegen. Diese Verteilung wird als diffuse Schicht bezeichnet, die Zusammensetzung dieser Schicht wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben. Das Potential im Abstand r von der Oberfläche in dieser Schicht ergibt sich aus der Poisson-Boltzmann Gleichung (3).

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_{i=1}^N e z_i n_i^0 \exp\left[-\frac{e z_i \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right] \quad (3)$$

Hierbei ist $\varepsilon_r \varepsilon_0$ die dielektrische Permittivität des Mediums, z_i die Ladung des Ions i , sowie n_i die Gleichgewichtskonzentration des Ions i . Die Poisson-Boltzmann-Gleichung stellt auch den Startpunkt der Gouy-Chapman-Theorie zur Beschreibung der diffusen Schicht dar.

Für eine planare Grenzfläche, bzw. einer Grenzfläche, deren Krümmungsradius viel größer ist als die Ausdehnung der diffusen Schicht, unter Annahme eines nicht zu hohen Potentials ergibt sich dieses zu:

$$\Psi = \Psi_{OHP} e^{-\kappa r} \quad (4)$$

Dies gilt streng genommen nur für 1:1 Elektrolyten in Lösung. Der Parameter k ist ein Abklingparameter, der Kehrwert k^{-1} wird als Debye-Länge bezeichnet und ist ein Maß für die Ausdehnung der diffusen Schicht. Die Debye-Länge ergibt sich aus:

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i^0} \right]^{1/2} \quad (5)$$

2.2.2 Das zeta-Potential

Wird nun die Flüssigkeit entlang der Grenzschicht bewegt, an der sich eine elektrochemische Doppelschicht aufgebaut hat, werden Ladungen aus der diffusen Schicht an der immobilen Schicht vorbeibewegt. Die feste Phase ist dabei als stationär anzusehen. Die fest anhaftenden Ionen der immobilen Schicht werden durch die Scherung nicht weiterbewegt. Diese Ladungsverschiebung verursacht eine Potentialdifferenz entlang der Grenzfläche, die als elektrokinetisches Potential oder zeta-Potential (ζ) bezeichnet wird. Derselbe Effekt kann auch durch das anlegen eines externen Feldes entlang der Grenzfläche erreicht werden. Hierbei setzen sich die Ionen der diffusen Schicht entlang des Feldes in Bewegung und werden so an der immobilen Schicht vorbeibewegt.

Die genaue Lage der erzeugten Scherebene (siehe Abb. 2.10) ist nicht bekannt. In den meisten Fällen und bei ausreichender Scherung kann aber angenommen

werden, dass die Scherebene mit dem Beginn der diffusen Schicht zusammenfällt, oder sehr nahe an dieser Schicht liegt. Das Potential an dieser Stelle entspricht dem der äußeren Helmholtz-Schicht (Ψ_{OHP}).

Dieser elektrokinetische Effekt ist die Ursache unterschiedlicher elektrokinetischer Erscheinungen wie Elektrophorese, Elektroosmose, Sedimentationspotential, Strömungspotential, elektroakustische Effekte und weitere mehr. Einige dieser Effekte können auch dazu herangezogen werden, das ζ -Potential messtechnisch zugänglich zu machen.

Die für die Charakterisierung von festen Polymerproben am häufigsten angewandte Methode stellt dabei die Strömungspotentialmessung dar [12]. Hierbei wird der Elektrolyt mit bekanntem Druck an der Grenzfläche vorbeibewegt, und das entlang der Grenzfläche entstehende Strömungspotential mit entsprechenden Elektroden gemessen. Die Berechnung des ζ -Potentials aus dem Strömungspotential nach *Smoluchowski* beruht auf mehreren Annahmen, die im Folgenden beschrieben werden.

Wenn eine Flüssigkeit in einer Kapillare durch einen angelegten Druckgradienten in Bewegung gesetzt wird, bewegen sich die Ladungen der diffusen Schicht mit der strömenden Flüssigkeit, was einen elektrischen Strom verursacht. Der resultierende Ladungstransfer induziert ein elektrisches Feld in die Gegenrichtung, welches versucht, den Strom zu reduzieren bis, nach einer sehr kurzen Zeit, der Strömungsstrom durch den Druckgradienten ausbalanciert wird durch einen Strömungsstrom in entgegengesetzter Richtung (durch das induzierte Feld). Der Potentialabfall, verursacht durch dieses elektrische Feld, wird als Strömungspotential bezeichnet [13].

Der Strömungsstrom I_1 durch den Druckgradienten Δp , wenn die Strömungsgeschwindigkeit nach der Poiseuille-Gleichung approximiert wird, ergibt

$$I_1 = -\frac{\Delta p a^2 \pi}{\eta L} \int_0^a \rho_e(y) y dy \quad (6)$$

wobei a den Radius der Kapillare, η die Viskosität des Lösungsmittels, L die Länge der Kapillare, ρ_e die Volumsladungsdichte und $y=a-r$ bezeichnet. Durch die Poisson-Gleichung (7) kann ρ_e ersetzt werden und I_1 reduziert sich nach Integration zu (8):

$$\rho_e(y) = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 d^2 \Psi_e}{dy^2} \quad (7)$$

$$I_1 = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \frac{\pi a^2}{L} \Delta p \quad (8)$$

Dieser Strom I_1 wird nun ausbalanciert durch einen Strom I_2 in Gegenrichtung, induziert durch das Feld E_s , welcher näherungsweise durch Gleichung (9) gegeben ist.

$$I_2 = K_e \pi a^2 E_s \quad (9)$$

Der Parameter K_e entspricht der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung. Hierbei werden Beiträge zu I_2 , die durch die Doppelschicht hervorgerufen werden, vernachlässigt. Diese Annahme ist gültig, sofern Gleichung (10) erfüllt ist (für symmetrische 1:1 Elektrolyte).

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right)}{\kappa a} \ll 1 \quad (10)$$

Ausgehend von dieser Annahme kann für die Bedingung, dass der Nettostrom im System 0 ist, für E_s angenommen werden:

$$E_s = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_e} \frac{\Delta p}{L} \quad (11)$$

Dadurch wird die Potentialdifferenz entlang der Kapillare bestimmt (12).

$$\Delta E = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_e} \Delta p \quad (12)$$

Aus dieser Gleichung kann durch einfaches Umformen das ζ -Potential berechnet werden. *Overbeek* hat gezeigt, dass diese Herleitung nicht nur für eine Kapillare, sondern auch für Kapillarbündel und Faserpfropfen gültig ist, solange Gleichung (10) erfüllt ist. Durch das Einbeziehen der Messgeometrie nach *Fairbrother* und *Mastin*, sowie das simultane Messen der spezifischen Leitfähigkeit K_{sp} der Elektrolytlösung, der Druckdifferenz und des Strömungspotentials U_s kann das ζ -Potential nach folgender Formel berechnet werden (13):

$$\zeta = \frac{U_s \eta K_{sp}}{\Delta p \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (13)$$

Hierbei wird eine eventuell vorhandene Oberflächenleitfähigkeit nicht berücksichtigt. Bei Faserproben aus zellulosischem Material, welche nur eine geringe Oberflächenladungsdichte und somit nur eine geringe Oberflächenleitfähigkeit aufweisen, ist diese Approximation gerechtfertigt.

2.2.3 Beeinflussung des ζ -Potentials

An der fest/flüssig-Grenzfläche von polymeren Faserstoffen werden hauptsächlich zwei Mechanismen zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht führen. Zum einen die pH-wertabhängige Dissoziation von Oberflächengruppen, und zum anderen die Adsorption von Ionen, Farbstoffen und Tensiden aus der Lösung. Die fest/flüssig-Grenzfläche von hydrophilen, zellulosischen Fasern ist dabei nicht molekular scharf zu ziehen, sie kann sich durch Quellung und vorhandene Porenstruktur auch zum Teil ins Faserinnere erstrecken.

Durch die Messung des ζ -Potentials solcher Fasern sollte es möglich sein, Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, der Wechselwirkungen zwischen Bestandteilen der Flotte und der Faser, sowie über die Struktur von adsorbierten Schichten treffen zu können.

Die Faser selbst beeinflusst dabei das ζ -Potential auf unterschiedliche Art und Weise. Die wichtigsten faserspezifischen Einflussfaktoren sind:

- Chemische Zusammensetzung der Faser
- Polarität der Oberfläche
- Feinstruktur, Porosität und spezifische Oberfläche der Faser
- Wechselwirkungsenergie und Quellverhalten in wässrigen Medien

Aber auch die Zusammensetzung der umgebenden flüssigen Phase führt zu spezifischen Veränderungen des messbaren Potentials. Viele Polymere zeigen eine Abhängigkeit des ζ -Potentials von der Konzentration des Elektrolyten. Hierbei handelt es sich um Effekte der spezifischen Adsorption von Ionen aus der Lösung. Üblicherweise zeigt sich eine parabolische Abhängigkeit des Potentials von der Elektrolytkonzentration [14]. Das ζ -Potential steigt mit dem Beginn der spezifischen Adsorption von Ionen und sinkt bei höheren Konzentrationen, aufgrund der Komprimierung der Doppelschicht mit steigender Ionenstärke [15].

In Gegenwart von dissoziierbaren, sauren oder basischen Gruppen an der Faseroberfläche hat der pH-Wert der wässrigen Phase großen Einfluss auf die Form von Darstellungen des ζ -Potentials, aufgetragen gegen den pH-Wert (Abb. 2.11).

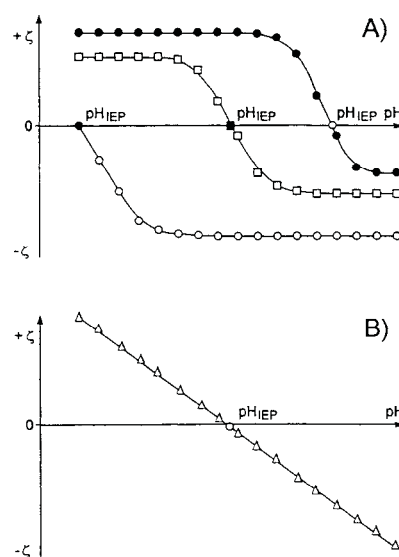


Abbildung 2.11: Abhängigkeit des ζ -Potentials vom pH-Wert: ∇ dissoziierbare saure und basische Oberflächengruppen, \square basische Gruppen, \circ saure Gruppen, \bullet unpolare Oberfläche ohne dissoziierbare Gruppen

Falls auf der Oberfläche nur eine einzige Art von dissoziierbaren Gruppen vorliegt, so spricht man von einer „single site dissociation“. Der typische Verlauf der Kurve zeigt ein stabiles Potentialplateau mit einem Anstieg zum „point of zero charge“ (p.z.c.), bei dem das ζ -Potential den Wert 0 annimmt. Nach *Healy and White* kann das Oberflächenpotential dieses Modells aus solchen pH-wertabhängigen Messungen berechnet werden (14) [13].

$$\Psi_0 = 59.8(pK_a - pH) - 59.8 \log \left[\frac{-\xi}{\sinh(0.0195\Psi_0)} - 1 \right] \quad (14)$$

Liegen an der Oberfläche sowohl saure als auch basische Gruppen vor, spricht man von einem „two-site dissociation“ Modell. Der Kurvenverlauf der Auftragung ζ -Potential gegen pH-Wert nimmt eine sigmoidale Form an, die einen isoelektrischen Punkt (IEP) aufweist, an dem beide Arten von Gruppen gleich stark dissoziiert nebeneinander vorliegen. Auch in diesem Fall kann das Oberflächenpotential nach *Rendall and Smith* berechnet werden.

Grundlegend ist zu sagen, dass neben der Dissoziation der Oberflächengruppen auch die simultane Adsorption von Ionen aus der Lösung zu berücksichtigen wäre. *Börner und Jacobasch* haben in diese Richtung quantitative Modelle entwickelt [16, 17].

Die Adsorption von ionischen Tensiden kann in Anteile der elektrostatischen Wechselwirkung und anderen Wechselwirkungen, wie hydrophobe Wechselwirkungen, aufgeteilt werden. Überwiegen hydrophobe Wechselwirkungen im Verhältnis zur elektrostatischen Abstoßung, können auch negativ geladene Tenside an negativ geladenen Oberflächen adsorbieren und das ζ -Potential der Oberfläche vergrößern.

Bei entgegengesetzt geladenen Tensiden steht vor allem die coulombsche Wechselwirkung im Vordergrund, wobei aber immer bei Adsorptionsvorgängen an hydrophilen Oberflächen, Wasser zuerst desorbiert werden muss. Ebenso dürfen Dispersionswechselwirkungen nicht vernachlässigt werden [18]. Durch die Adsorption von entgegengesetzt geladenen Tensiden wird das ζ -Potential verringert, bis es schließlich zur Ladungsumkehr der Oberfläche kommt. Am Nullpunkt des ζ -Potentials kompensieren sich die Ladungen der Oberfläche und die Ladungen des

Tensids. Diese Tatsache wird auch in der Ladungstitrations von adsorbierenden Substanzen ausgenutzt, die auf einer Messung des Strömungspotentials beruhen. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration kann es zu einem weiteren Anstieg des ζ -Potentials kommen, was auf das Vorhandensein von Tensiddoppelschichten schließen lässt [19].

Aus dem Verlauf der ζ -Potentialänderung, bei Zugabe von Tensiden in die wässrige Phase, kann auch auf sich ausbildende Strukturen der adsorbierten Schicht an der Grenzfläche geschlossen werden [20].

Farbstoffe, die dissoziierbare Gruppen tragen, beeinflussen ebenfalls das ζ -Potential gefärbter Fasern. Zellulosefasern werden üblicherweise mit Direktfarbstoffen gefärbt, die oft saure Gruppen tragen. Das bereits negative ζ -Potential der Fasern wird durch die Adsorption dieser Farbstoffe meist vergrößert [21, 22]. Aus vergleichenden ζ -Potentialmessungen an gefärbten und ungefärbten Fasern unterschiedlichen Typs können auch Aussagen über den Adsorptionsmechanismus dieser Farbstoffe an den unterschiedlichen Fasern getroffen werden.

2.3 Adsorption an der fest/flüssig Grenzfläche

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle und Atome an Oberflächen haften können. Die Physisorption (physikalische Adsorption) beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen, also Dispersions- und Dipolwechselwirkungen, zwischen Adsorptiv und Substrat. Diese Wechselwirkungen sind zwar schwach, wirken aber über größere Entfernungen. Physisorption ist üblicherweise ein schneller Vorgang, da keine Aktivierungsenergie benötigt wird. Daher ist dieser Vorgang auch temperaturunabhängig. Die Enthalpie der Physisorption liegt typischerweise bei Werten um 20kJ/mol.

Die zweite Möglichkeit der Adsorption ist die Chemisorption (chemische Adsorption). Hierbei werden die Teilchen durch eine chemische (kovalente Bindung, H-Brücken etc.) Bindung an die Oberfläche gebunden. Die adsorbierenden Teilchen haben eine Tendenz, Adsorptionsplätze einzunehmen, bei denen sie eine möglichst große Koordinationszahl betätigen. Die Enthalpie der Chemisorption ist viel größer als die der Physisorption, sie liegt im Bereich von 200kJ/mol. Zudem ist auch ein direkter Kontakt des Adsorbats zum Adsorbens notwendig, um die Bindungen ausbilden zu

können. Chemische Adsorption erfolgt daher bis zu einer vollständigen Bedeckung des Substrats mit einer Monolage. Bei Physisorption können auch Multilagen ausgebildet werden [23, 24]. Werden reale Adsorptionsvorgänge betrachtet, ist eine Trennung und Unterscheidung der beiden Adsorptionsformen nicht immer möglich. Der allgemeine Fall der Adsorption ist in Abb. 2.12 dargestellt.

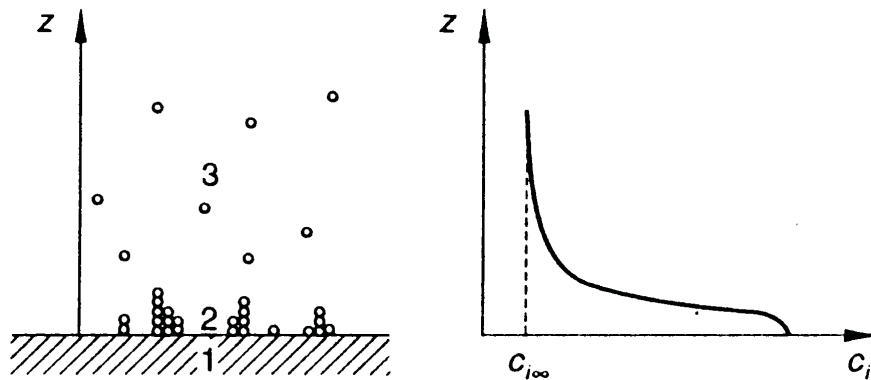


Abbildung 2.12: Adsorption an einer festen Oberfläche und entsprechendes Konzentrationsprofil (1 Adsorbens, 2 Adsorpt, 3 Adsorptiv, z Abstand von der Oberfläche, c_i Teilchenkonzentration)

Üblicherweise wird der Feststoff, an dem die Adsorption stattfindet, als Adsorbens (1) bezeichnet, die adsorbierenden Teilchen in der flüssigen Phase als Adsorptiv (3) und die bereits adsorbierten Teilchen als Adsorpt (2). Adsorbens und Adsorpt gemeinsam werden als Adsorbat bezeichnet.

2.3.1 Adsorption im Gleichgewicht

Tritt über den zeitlichen Verlauf keine Änderung der Menge an adsorbierten Teilchen auf, befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht, welches durch die Vorgänge Adsorption und Desorption gebildet wird.

In einem solchen System lassen sich energetische und Ordnungs-Effekte durch die molaren Standardadsorptionsenthalpien und Adsorptionsentropien beschreiben. Die Adsorptionsenthalpie kann aus Systemen mit konstanter Oberflächenbedeckung bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden (15).

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{Ad}H^\ominus}{RT^2} \quad (15)$$

Der Parameter K ergibt sich hierbei aus dem Quotient der Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und die Desorption. Aufgrund der konstanten Oberflächenbedeckung ν wird die daraus erhaltene Adsorptionenthalpie auch als isosterisch bezeichnet.

Um das Adsorptionsverhalten zu beschreiben, wird als Maß die Konzentration des Adsorptivs an der Oberfläche herangezogen, welche entweder auf die Fläche oder die Masse des Adsorbens bezogen wird. Betrachtet man Adsorptionsvorgänge aus der flüssigen Phase, sind diese abhängig von der Temperatur und der Konzentration des Adsorptivs in der flüssigen Phase. Werden nun die Oberflächenkonzentration gegen die Konzentration der Teilchen in der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur aufgetragen, erhält man die so genannten Adsorptionsisothermen.

Aufgrund der Form dieser Adsorptionsisothermen lassen sich unterschiedliche Systeme der Gleichgewichtsverteilung beschreiben (Abb. 2.13).

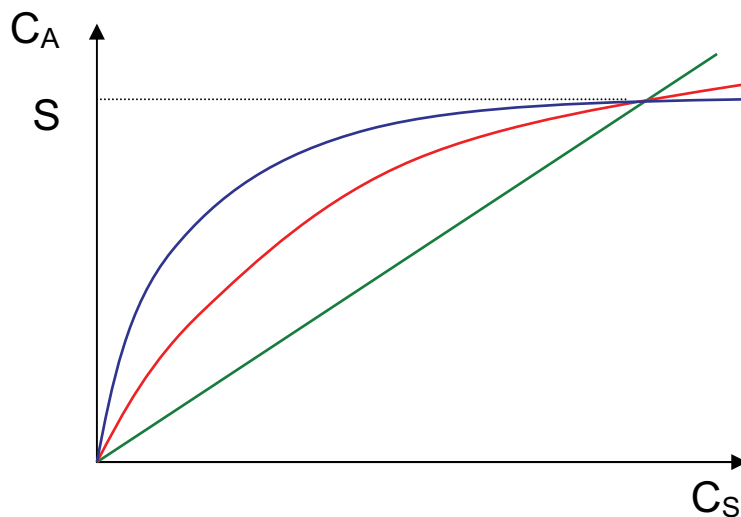


Abbildung 2.13: Adsorptionsisothermen nach Nernst (grün), Freundlich (rot) und Langmuir (blau)

Kommt es zu einem linearen, direkt proportionalen Anstieg der Konzentration am Adsorbens C_A mit steigender Adsorptiv-Konzentration C_S in Lösung, spricht man von einer Nernst-Verteilung (16).

$$C_A = k \cdot C_S \quad (16)$$

Diese Adsorptionsisotherme wird nur durch den Verteilungskoeffizienten k charakterisiert. Flacht die Adsorptionsisotherme mit zunehmender Konzentration an der Oberfläche und Lösungskonzentration der Teilchen immer mehr ab, wird die Verteilung durch die Freundlich-Isotherme beschrieben (17).

$$C_A = a \cdot C_S^b \quad (17)$$

Diese Isotherme wird auch herangezogen, um Systeme mit vorherrschender Physisorption zu beschreiben. Die Sorption von Direktfarbstoffen an zellulosischen Fasern kann damit beschrieben werden [25]. Die Anlagerung der Teilchen kann bei dieser Form der Adsorption auch in mehreren Schichten erfolgen.

Strebt die Teilchenkonzentration am Feststoff bei steigender Konzentration in Lösung einem Sättigungswert zu, und wird dieser auch bei hohen Lösungskonzentrationen nicht überschritten, spricht man von einer Langmuir-Isotherme (18).

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{k \cdot S \cdot C_S} + \frac{1}{S} \quad (18)$$

Hierbei beschreibt die Sättigungskonzentration S die vollständige Bedeckung aller zur Verfügung stehender Adsorptionsplätze mit einer Monolage an Teilchen. Die Langmuir-Isotherme beschreibt Systeme, in denen Chemisorption vorherrschend ist. Es werden daher über weite Bereiche keine Mehrfachbelegungen ausgebildet.

Aus solchen Adsorptionsisothermen lassen sich nun die freien Standardfärbeenthalpien, sowie die Färbe-Enthalpien und –Entropien berechnen. Hierfür kann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (19) herangezogen werden.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (19)$$

$$\Delta \mu^0 = \Delta G_{molar}^0 = -RT \ln(k \cdot S) = -RT \ln\left(\frac{fC_A}{fC_S}\right) \quad (20)$$

Die molare freie Färbeenthalpie ΔG_{molar}^0 wird hierbei als chemisches Potential $\Delta\mu^0$ definiert. Bei der Behandlung von Färbeprozessen spricht man in diesem Zusammenhang auch von der Standard-Affinität. Die Parameter k und S entsprechen den Konstanten aus der Langmuir-Isotherme, f steht für die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten des Adsorptivs.

Neben den zuvor besprochenen klassischen Isothermen nach Nernst, Freundlich und Langmuir existieren noch viele weitere Modelle, auch solche die sich speziell mit der Adsorption von geladenen Teilchen, wie Direktfarbstoffen, beschäftigen. Unter diesen ist vor allem das Modell nach Gerber zu erwähnen [26].

Hierbei wird nach der Gouy-Chapman–Theorie berücksichtigt, dass durch bereits adsorbierte negativ geladene Farbstoffe die Anlagerung weiterer Farbstoffmoleküle an die Faser erschwert wird.

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_S}\right) = A_0 - \frac{A_1}{\kappa} - \frac{A_2 \sum z_i C_{A,i}}{\kappa} \quad (21)$$

Der Parameter $1/\kappa$ entspricht hierbei der Debye-Länge, und z_i der Ladung des Moleküls mit der Konzentration C_i . Die Parameter A_1 , A_2 und A_3 lassen sich mit verschiedenen thermodynamischen Größen verknüpfen (22-24).

$$A_0 = -\frac{\Delta\mu^0}{RT} \quad (22)$$

$$A_1 = \frac{zF\sigma}{RT\epsilon_r\epsilon_0} \quad (23)$$

$$A_2 = \frac{zF^2}{RT\epsilon_r\epsilon_0 O_{sp}} \quad (24)$$

Aus dem Parameter A_0 lässt sich somit die Standard-Affinität $\Delta\mu^0$ berechnen, A_1 ist proportional der Oberflächenladungsdichte σ . Besonderes Interesse gilt dem Parameter A_2 , da durch ihn die spezifische, dem Farbstoff zugängliche Oberfläche O_{sp} fassbar wird.

2.3.2 Tensidadsorption

Die Adsorption von Tensiden an der fest/flüssig-Grenzfläche kann nicht mehr mit den klassischen Isothermen beschrieben werden, da Grundvoraussetzungen dieser Modelle, wie das Fehlen lateraler Wechselwirkungen im Langmuir-Modell, nicht mehr zutreffen. Des Weiteren ist auch die Möglichkeit der Mizellbildung des Tensids in Lösung zu berücksichtigen. Eine oft verwendete Vorstellung der Adsorption von ionischen Tensiden auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen ist das so genannte „four regions“-Modell. Hierbei erhält die Adsorptionsisotherme, bei Auftragung der logarithmierten Konzentrationen, eine s-förmige Kontur (Abb. 2.14) [27, 28, 29].

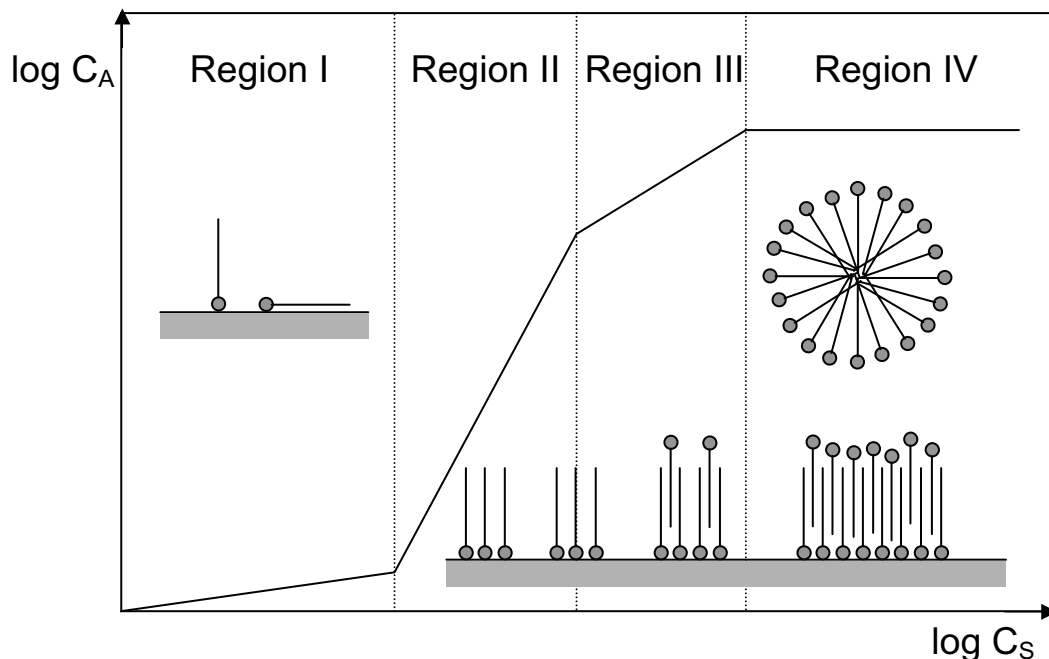


Abbildung 2.14: „four regions“-Modell der Tensidadsorption an festen Oberflächen

In Region I adsorbieren einzelne Tensidmoleküle unabhängig voneinander. Das Tensid kann sowohl mit der ionischen Kopfgruppe als auch mit dem hydrophoben Rest mit dem Substrat in Wechselwirkung treten.

Wird der Bedeckungsgrad erhöht, adsorbieren die Tensidmoleküle nicht mehr unabhängig voneinander. Es kommt zur Ausbildung von so genannten Admizellen und Hemimizellen durch starke, laterale Wechselwirkungen der unpolaren, hydrophoben Tensidreste (Region II). Dadurch entstehen hydrophobe Bereiche auf der Substratoberfläche, da die Tensidschwänze von der Oberfläche weg in die Lösung ragen.

Wird die Tensidkonzentration in Lösung weiter erhöht, können die Tensidmoleküle durch ihre lateralen Wechselwirkungen Tensiddoppelschichten ausbilden (Region III). Dabei zeigen wieder einige polare Kopfgruppen des Tensids in Richtung der Lösung. In Region IV sollte bereits eine vollständig ausgebildete Tensiddoppelschicht am Substrat vorliegen. Der Beginn der Region IV markiert auch die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) des Tensids. Bei einer weiteren Konzentrationserhöhung des Tensids in Lösung beginnen sich Tensidmizellen auszubilden.

Grundsätzlich ist zu sagen, dass sich dieses Modell streng genommen nur auf geladene Tenside und entgegengesetzt geladene Oberflächen anwendbar ist. Daher beziehen sich die meisten Untersuchungen auf wohl definierte, glatte Oberflächen wie Silizium- oder Aluminiumoxid-Oberflächen und kationische Tenside [30, 31, 32, 33]. Untersuchungen zu anderen Tensiden, wie anionische und nichtionische Systeme, sind hingegen seltener [34, 35] in der Literatur zu finden. Ebenso gibt es nur wenige Untersuchungen, die mit anderen technisch relevanten Oberflächen, wie zellulosischen Fasern, arbeiten [36, 28], da hier energetisch deutlich voneinander verschiedene, potentielle Sorptionsstellen nebeneinander vorliegen.

Auch andere Beschreibungen des Adsorptionsvorgangs von Tensiden auf festen Oberflächen, wie das „two-step“ Modell, unterscheiden sich nur in Details vom eben besprochenen „four-regions“ Modell [29]. Für die Adsorption von, in Bezug auf die Oberfläche, gleichsinnig geladenen und ungeladenen Tensiden auf stark hydrophilen, polaren Oberflächen wie zellulosischen Fasern, sind daher weitgehend neue Modellvorstellungen zu entwickeln.

Die Adsorption von Tensiden auf textilen Fasern führt zu einer neuen Beschaffenheit der Faseroberfläche, wenn die Faser textilen Ausrüstprozessen, wie der Färbung, zugeführt wird. In den meisten Fällen kommt es dadurch zu einer Verlangsamung der Färbung, die Tenside wirken als Retarder [37, 38, 39]. Bei zu dem Farbstoff entgegengesetzt geladenen Tensiden kann es auch zu einer Beschleunigung der Färbung und Erhöhung der aufgenommenen Farbstoffmenge kommen [40]. Dies hat auch Auswirkungen auf die Egalität von Färbungen, und auf das Aggregationsverhalten von Farbstoffen [41, 42, 43]. Somit stellt die Adsorption von

Tensiden auf Faseroberflächen eine sehr vielseitige Möglichkeit dar, den Färbe- und Ausrüstprozess von Textilien zu beeinflussen und damit zu steuern.

2.3.4 Kinetik der Adsorption

Grundsätzlich kann, um den zeitlichen Verlauf einer Reaktion zu beschreiben, die Geschwindigkeit einer Reaktion definiert werden. Dies erfolgt über die pro Zeiteinheit umgesetzte Anzahl der Moleküle eines Reaktionspartners [44]. Für eine Reaktion



wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Abnahme der Konzentration eines Reaktanden oder durch Zunahme der Konzentration eines Produkts definiert (25).

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} \quad \text{oder} \quad +\frac{1}{b_k} \frac{dc_{B_k}}{dt} \quad (25)$$

Im Allgemeinen ist die so definierte Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentrationen der Reaktanden c_{A_i} und der Temperatur T (26).

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = f(c_{A_i}, T) = c_{A_i}^n \quad (26)$$

Der Exponent n gibt hierbei die Ordnung der Reaktion an. Das daraus durch Integration erhaltbare Geschwindigkeitsgesetz hat für eine Reaktion 1. Ordnung die Form

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = kc_{A_i} \quad (27)$$

wobei der Parameter k als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bezeichnet wird. Reaktionen erster Ordnung können auch über die Halbwertszeit τ definiert werden. Dabei wird die Zeit angegeben, nach der die Hälfte der ursprünglich

vorhandenen Reaktanden reagiert hat. Bei Färbungen versteht man darunter die Zeit, nach der die Hälfte des vorhandenen Farbstoffs auf die Faser aufgezogen ist.

Betrachtet man Färbeprozesse von zellulosischen Fasern mit Direktfarbstoffen, ist für den Parameter n kein ganzzahliges Vielfaches zu erwarten. Unter diesen Bedingungen hat sich eine Methode etabliert, die von *Chrastil* vorgeschlagen wurde [45, 46, 47]. In diesem Fall wird die Kinetik der Färbung als reversible Folgereaktion erster Ordnung beschrieben. Dabei wird die Färbekinetikkurve durch eine exponentiell konvergierende Binomialserie angenähert (28).

$$a = a_e \left[1 - \exp(-kA_0t) \right]^n \quad (28)$$

Der Parameter a steht hierbei für die Adsorption zum Zeitpunkt t , a_e entspricht der Adsorption im Equilibrium ($t \rightarrow \infty$), A_0 beschreibt die Menge an Adsorbens und k steht für die Geschwindigkeitskonstante der Färbung. Zusätzlich erhält man Informationen über den Parameter n , der als heterogener, struktureller Diffusionswiderstand des Adsorbens angesehen werden kann. Für diffusionslimitierte Färbungen liegt dieser Parameter immer zwischen $0 < n < 1$, je größer er wird, umso geringer ist der Diffusionswiderstand. Nimmt der Parameter den Wert 1 an, ist die Färbung nicht mehr diffusionslimitiert und entspricht einer Reaktion 1. Ordnung.

Neben der Methode von *Chrastil* existieren zahlreiche weitere Methoden, um die Adsorptionskinetik in porösen Materialien zu beschreiben [48, 49, 50, 51, 52], hier wird aber die spezielle Geometrie des Adsorbens im Fall der Färbung von Fasern nicht berücksichtigt. Für Fasern wurden kinetische Modelle für die Adsorption von Polyelektrolyten [53] entwickelt, ebenso wie rein empirische Ansätze für Färbungen von Baumwolle [54, 55]. Weitere Modelle verlangen einen deutlich höheren mathematischen Aufwand [56, 57, 58], und zeigen bereits die enge Verknüpfung der Kinetik der Färbungen mit der Diffusion des Farbstoffs. Für rein kinetische Betrachtungen aber liefert die Methode von *Chrastil* auf einfache Weise gut untereinander vergleichbare Aussagen.

2.4 Diffusion

Diffusion ist der Prozess, bei dem Materie von einem Ort des Systems zu einem anderen transportiert wird, auf der Grundlage zufälliger Bewegung der betrachteten Teilchen. Dies führt zu einer Angleichung des chemischen Potentials und Konzentration der Teilchen innerhalb des gesamten Systems.

In Mehrphasensystemen ist das chemische Potential der diffundierenden Teilchen erst dann ausgeglichen, wenn ein dynamisches Gleichgewicht zwischen allen beteiligten Phasen erreicht ist. Die Konzentration der Teilchen in den einzelnen Phasen kann sich im Gleichgewicht sehrwohl deutlich voneinander unterscheiden.

Das System Faser/Farbstoff/Flotte stellt ein solches Mehrphasensystem dar. Aus diesem Grund ist die Diffusion der Farbstoffmoleküle in einzelne Schritte der Diffusion und Adsorption zu unterteilen [59]:

- Diffusion des Farbstoffs in der Färbeflotte und Diffusion aus der Flotte an die Faseroberfläche
- Adsorption an der Faseroberfläche
- Diffusion von der Faseroberfläche in das Faserinnere
- Adsorption im Faserinneren

Die schnellsten dieser vier Vorgänge sind die beiden Adsorptionsschritte, ebenso stellt die Diffusion in der Flotte den schnelleren der beiden Diffusionsschritte dar. Üblicherweise wird dadurch die Diffusion im Inneren der Faser zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Färbung, allerdings können stark repulsive Potentiale an der Faseroberfläche die Situation umkehren. Hier ist bereits deutlich die enge Verknüpfung der Farbstoffaufnahme, und damit der Färbekinetik, mit der Diffusion der Farbstoffmoleküle zu erkennen. Ausgehend von den Fickschen Diffusionsgleichungen können somit einfache Modelle für die Farbstoffaufnahme und Diffusion des Farbstoffs in Färbeprozessen entwickelt werden.

Die grundlegende Beschreibung des Transports von Materie liefern die Fickschen Gesetze. Hierbei stellt das erste Ficksche Gesetz fest, dass die Geschwindigkeit des diffundierenden Teilchens im stationären Zustand des Flusses, also bei konstantem Konzentrationsgradienten, entlang einer Einheitsfläche proportional zu dem

Konzentrationsgradienten normal zu dieser Fläche ist. Im Fall von isotropen Medien, bei denen die Diffusionseigenschaften in alle Raumrichtungen identisch sind, kann dieses Gesetz wie folgt dargestellt werden:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (29)$$

Hierbei stellt F die Transferrate der Teilchen pro Einheitsfläche, x die Raumrichtung normal zur Einheitsfläche und C die Konzentration der Teilchen dar. Somit ist $\partial C / \partial x$ der Konzentrationsgradient in x -Richtung. Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet.

In nicht stationären Zuständen beschreibt das zweite Ficksche Gesetz die Ansammlung von Materie an einem Punkt des Mediums als Funktion der Zeit. Unter nicht stationären Zuständen wird dabei die Ansammlung von diffundierenden Teilchen unter einem nicht linearen Konzentrationsgradienten verstanden. Für eine eindimensionale Diffusion in x -Richtung lautet das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (30)$$

Die beiden Gleichungen (29) und (30) gehen von der Annahme aus, dass der Diffusionskoeffizient konstant ist. In realen Systemen zeigt sich aber oft eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der diffundierenden Teilchen im Medium. Ebenso kann der Diffusionskoeffizient in nicht homogenen, anisotropen Medien von den Raumrichtungen abhängen.

Fasern stellen ein typisches Beispiel solcher anisotropen Medien dar. In diesen Medien kann auch nicht angenommen werden, dass die Diffusion immer normal zur Oberfläche voranschreitet, die eine konstante Konzentration aufweist. Unter Bedingungen des konstanten Flusses muss Gleichung (29) dadurch modifiziert werden. Sie hängt nicht mehr nur von dem Gradienten in x -Richtung, sondern auch von den Konzentrationsgradienten in y - und z -Richtung ab.

$$-F_x = D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{13} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (31)$$

$$-F_y = D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{23} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (32)$$

$$-F_z = D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{33} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (33)$$

Somit ist der Teilchentransfer in eine Richtung wie z. B. F_x , nicht mehr nur abhängig vom Konzentrationsgradienten in x -Richtung, sondern enthält auch Komponenten der y - und z -Richtung, die jeweils durch eigene Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Für bestimmte Geometrien können nun die Koordinaten x , y und z transformiert werden, um die Gleichungen zu vereinfachen und zusammenzuführen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} \quad (34)$$

Hierbei werden die neuen Richtungen ξ , η und ζ als Hauptachsen der Diffusion und D_1 , D_2 und D_3 als Diffusionskoeffizienten der Hauptachsen bezeichnet.

Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus Farbstoffaufnahmekurven von Fasern können näherungsweise Lösungen dieser Differentialgleichungen unter Berücksichtigung der Fasergeometrie herangezogen werden. Allen diesen klassischen Lösungen der Diffusionsgleichungen für finite und infinite Bäder ist gemeinsam, dass einige Randbedingungen erfüllt sein müssen, um eine Anwendung der Gleichungen zu ermöglichen [60, 61].

- Der Diffusionskoeffizient ist eine konstante, konzentrationsunabhängige Größe
- Der Verteilungskoeffizient des Farbstoffs im Gleichgewicht zwischen Faser und Flotte ist über einen weiten Konzentrationsbereich linear
- Die Fasern sind morphologisch stabile, homogene und gleichmäßig zugängliche, endlose Zylinder

- Es existieren keine Barrierschichten an der Faseroberfläche, z. B. Diffusionsgrenzschichten an der Oberfläche oder „Mantel-Kern“-Effekte in der Faser.

Vor allem der dritte und der vierte Punkt sind in realen Färbesystemen kaum erfüllbar. Fasern besitzen an ihrer Oberfläche energetisch unterschiedliche Sorptionsstellen und sind nicht gleichförmig zugänglich. Außerdem bildet sich auch bei sehr guter Durchmischung des Systems an der Oberfläche der Faser eine hydrodynamische Grenzschicht aus, die der Farbstoff überwinden muss. Bei stark ausgeprägten Diffusionsgrenzschichten müssen die Gleichungen modifiziert werden [62, 63]. Zusätzlich wird in keinster Weise die mögliche Existenz von Diffusionsbarrieren bedacht, die durch elektrostatische Abstoßung zwischen Farbstoff und Faseroberfläche entstehen können. Ebenso wird der Diffusionsvorgang als ein einziger Schritt der Färbung behandelt, es kommt zu keiner Unterteilung der einzelnen Diffusionsschritte in dem vorliegenden Mehrphasensystem. Aus diesen Gründen können mit diesen Gleichungen nur scheinbare Diffusionskoeffizienten berechnet werden, diese Diffusionskoeffizienten können auch nur untereinander verglichen werden. Trotzdem liefern diese Gleichungen einfache Beschreibungen des Färbevorgangs, die für eine vergleichende Betrachtungsweise von großem Nutzen sein können. Dafür stehen folgende Gleichungen zur Verfügung.

Zur Beschreibung von infiniten Bädern, bei denen die Farbstoffkonzentration in der Flotte über die gesamte Färbedauer konstant bleibt, können die Gleichungen nach *Hill* (35) oder *Newman* (36) verwendet werden.

Hill:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{Dt}{r^2}\right) \quad (35)$$

Hierbei bezeichnet M_t die Farbstoffaufnahme zu einem bestimmten Zeitpunkt t , M_∞ die Farbstoffaufnahme im Gleichgewicht, β_n die positiven, transzendenten Bessel Wurzeln von $J_0\beta_n=0$ und D den Diffusionskoeffizienten. Der Parameter r stellt den Faserradius dar.

Newman:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \exp\left(-\beta_n^2 \frac{Dt}{r^2}\right)}{\beta_n^2 \left(1 + \frac{\beta_n^2}{L^2}\right)} \quad (36)$$

Auch hier bezeichnet β_n die transzendenten Bessel Wurzeln der Funktion

$$\beta_n J_1(\beta_n) - L J_0(\beta_n) = 0 \quad (37)$$

wobei J_0 und J_1 Bessel-Funktionen nullter und erster Ordnung darstellen, sowie der dimensionslose Parameter L ,

$$L = \frac{D_m r}{DK \delta_D} \quad (38)$$

in dem D_m und D die Diffusionskoeffizienten in der Flotte und in der Faser darstellen, K den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten zwischen flüssiger Phase und Faser und δ_D die Dicke der Diffusionsgrenzschicht.

Färbeprozesse, bei denen die Konzentration des Farbstoffs in der Flotte mit dem Fortschreiten der Färbung abnimmt (finite Bäder), können mit den Gleichungen von *Wilson* oder *Crank* beschrieben werden.

Wilson:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha) \exp\left(-q_n^2 \frac{Dt}{r^2}\right)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \quad (39)$$

Der Parameter α stellt in diesem Fall ein Maß für den Badauszug im Gleichgewicht dar.

$$\alpha = \frac{1 - E_\infty}{E_\infty} \quad (40)$$

Hierbei ist der Badauszug im Gleichgewicht definiert als

$$E_{\infty} = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_0} \quad (41)$$

wobei C_0 und C_{∞} die Konzentration des Farbstoffs in der Flotte zu Beginn der Färbung und im Gleichgewicht darstellen. Der Parameter α ist auch gleichzeitig mit dem Verhältnis der Volumina der externen Phase (Flotte) und der Faser verknüpft. Dabei wird α umso größer, je mehr Flotte pro Faservolumen zur Verfügung steht. Der Term q_n steht für die positiven, von Null verschiedenen Wurzeln der Funktion

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0 \quad (42)$$

wobei J_0 und J_1 wiederum Bessel-Funktionen nullter und erster Ordnung darstellen.

Crank:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4(1+\alpha)(1 - \exp(X^2) \operatorname{erfc}(X))}{4+\alpha} \quad (43)$$

mit

$$X = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} \quad (44)$$

Der Ausdruck $\operatorname{erfc}(X)$ stellt in diesem Fall die komplementäre Fehlerfunktion von X dar. Für finite Bäder stehen auch noch weitere Gleichungen nach *Carman* und *Haul* sowie *Urbanik* zur Verfügung. Sie stellen weiter verbesserte, numerisch stabilere Versionen der besprochenen Gleichungen nach *Wilson* und *Crank* dar, sind mathematisch allerdings mit größerem Aufwand verbunden.

Diese beiden Gleichungen nach *Wilson* oder *Crank* können, wenn der Term α gegen ∞ strebt und für möglichst kurze Zeiten t , durch folgende Reihe angenähert werden [64]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left[\frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \frac{Dt}{r^2} - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{3/2} + \dots \right] \quad (45)$$

Wird nun aus dieser Reihe nur der erste Term herangezogen und alle weiteren vernachlässigt, kann der Diffusionskoeffizient mittels folgender Formel berechnet werden:

$$D = \frac{b_d^2 \pi r^2}{16} \quad (46)$$

Hierbei entspricht b_d der Steigung einer Geraden, die erhalten wird, wenn M_t/M_∞ gegen die Wurzel aus t aufgetragen wird. Diese Näherung stellt eine sehr starke Vereinfachung der Diffusionsvorgänge dar. Vor allem die Annahme des sehr großen Flottenverhältnisses ist für reale Färbungen nicht haltbar. Zudem konvergiert die Näherung der Reihe nur für kleine Zeiten t und bei der Auftragung von M_t/M_∞ gegen \sqrt{t} wird für große M_t/M_∞ keine Gerade erhalten. Durch diese Einschränkungen beschreibt der berechnete, scheinbare Diffusionskoeffizient einen Mischvorgang aus Diffusion an die Faseroberfläche und Diffusion im Inneren der Faser. Durch die vorgegebenen Bedingungen wird dabei der Vorgang der Diffusion an die Faseroberfläche stärker gewichtet. Daher sind Vergleiche dieser Diffusionskoeffizienten nur zulässig, wenn die zugrunde liegenden Messdaten unter gleichen Bedingungen erhalten und immer derselben mathematischen Behandlung unterzogen wurden. Ebenso beziehen sich weiterführende Ergebnisse, die aus diesen Diffusionskoeffizienten erhalten werden, immer zu einem stärkeren Anteil auf Diffusionsvorgänge bei kurzen Zeiten t .

Aus den so erhaltenen Diffusionskoeffizienten kann mittels der Arrhenius-Gleichung (47) die Aktivierungsenergie der Färbung berechnet werden.

$$D_T = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (47)$$

Der Term D_T entspricht dem Diffusionskoeffizienten bei Temperatur T , D_0 stellt einen Vorfaktor dar, E_a steht für die Aktivierungsenergie der Färbung. Eine graphische Auftragung von $\ln D_T$ gegen $1/T$ sollte somit eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie zu berechnen ist. Eine zu (47) analoge Gleichung lässt sich auch aus den Geschwindigkeitskonstanten der Färbung darstellen, die ebenfalls zur Berechnung der Aktivierungsenergie herangezogen werden kann.

Die diskutierten Modelle der Diffusion sind einfache Vorstellungen der Vorgänge bei Färbeprozessen, sie unterscheiden nicht zwischen den verschiedenen Stufen der Färbung. In der Literatur sind viele weitere Modelle zu finden, die aber alle ähnlichen Einschränkungen unterliegen. Modelle der „film-pore-diffusion“ oder „surface diffusivity“ sind nicht direkt auf orientierte Fasersysteme anwendbar [65, 66, 67]. Sie verwenden auch oft die Annahme eines infiniten Bads [68], die Konzentration des Farbstoffs in Lösung dürfte sich also im Verlauf der Färbung nicht ändern. Diese Modelle und viele weitere, darauf basierende Vorstellungen unterscheiden nicht grundlegend zwischen unterschiedlichen Diffusionsvorgängen [69, 70, 71].

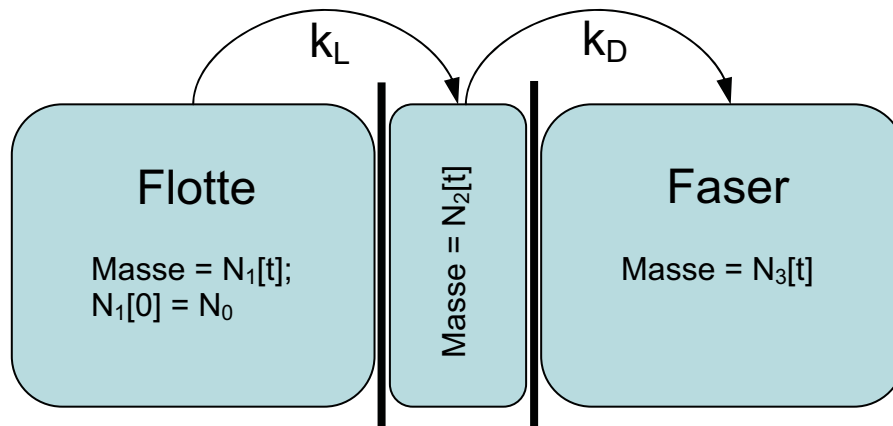
Direkt auf Fasern und Färbungen anwendbare Modelle sind ebenfalls vorgestellt worden, sie machen aber teilweise die Aufnahme vollständiger Isothermen notwendig [72]. Auch Modelle, die die Desorption explizit berücksichtigen, sind auf Färbungen angewendet worden [73, 74], ebenso die Methode des „volume averaging“ [75].

All diese Modelle können die unterschiedlichen Ladungsverhältnisse und dadurch entstehende Potentialbarrieren an der Faseroberfläche nicht mit berücksichtigen. Die Ladungsverhältnisse der Oberfläche haben aber großen Einfluss auf die Adsorption und Diffusion ionogener Farbstoffe. Daher ist die Entwicklung eines Modells notwendig, welches nicht nur die Morphologie der Faser, sondern auch später die elektrostatischen und andere Wechselwirkungen des Farbstoffs mit der Faseroberfläche, in die Beschreibung des Färbeprozesses mit einbeziehen kann.

2.5 Das neue kinetische Modell der Färbung

Das grundlegende Verständnis der Färbung und Ausrüstung von Textilfasern ist für eine akkurate Steuerung und selektive Beeinflussung der Vorgänge während dieser Prozesse notwendig. Um die Auswirkungen von Veränderungen im Färbeprozess darstellen zu können und damit die Mechanismen der Vorgänge zu verstehen, ist die

Entwicklung eines adäquaten Modells notwendig. Aus diesem Grund wurde, ausgehend von dem Massentransfer zwischen unterschiedlichen Kompartimenten, ein Modell entwickelt, welches die grundlegenden Teilschritte des Färbevorgangs beschreibt und später, durch die Aufnahme von spezifischen Wechselwirkungen in die Modellierung, weiter optimiert werden kann. Der Ausgangspunkt dieses kinetischen Modells ist in Abb. 2.15 zusehen



2.15: Schematische Darstellung des neuen kinetischen Modells der Färbung

Das Modell unterscheidet drei verschiedene Kompartimente. Das externe Medium, welches aus der wässrigen Färbeflotte besteht, stellt das erste Kompartiment mit dem Volumen V_1 dar. Dieses wird in Abb. 2.15 als Flotte bezeichnet, die Masse an Farbstoff in diesem Kompartiment wird durch $N_1(t)$ beschrieben. Am Beginn des Färbevorgangs befindet sich der gesamte Farbstoff in der Flotte, daher entspricht die Masse N_1 zum Zeitpunkt 0 der Ausgangsmasse des Farbstoffs N_0 .

Das zweite Kompartiment des Modells beschreibt die Region um die Oberfläche der Faser, mit dem Volumen V_2 und der Oberfläche S . Die Masse des Farbstoffs in diesem Kompartiment wird durch $N_2(t)$ beschrieben, der Massentransport von der Flotte zur Oberfläche ist mit der Geschwindigkeitskonstante k_L verknüpft.

Die anzufärbende Faser stellt das dritte Kompartiment mit dem Volumen V_3 dar. Die in diesem Kompartiment vorhandene Masse an Farbstoff wird durch $N_3(t)$ beschrieben. Der Transport des Farbstoffs in diese Kompartiment erfolgt von der Oberfläche mit der Geschwindigkeitskonstante k_D .

Die folgenden Gleichungen beschreiben nun die Farbstoffaufnahme und -abgabe der einzelnen Kompartimente, ausgehend von einer Ausgangskonzentration an Farbstoff N_0 in der Flotte.

$$N_1'(t) = -S \left(\frac{N_1(t)}{V_1} - \frac{N_2(t)}{V_2} \right) k_L \quad (48)$$

$$N_2'(t) = S \left(\frac{N_1(t)}{V_1} - \frac{N_2(t)}{V_2} \right) k_L - S \left(\frac{N_2(t)}{V_2} - \frac{N_3(t)}{V_3} \right) k_D \quad (49)$$

$$N_3'(t) = S \left(\frac{N_2(t)}{V_2} - \frac{N_3(t)}{V_3} \right) k_D \quad (50)$$

Hierbei stellen $N'(t)$ jeweils die ersten Ableitungen der zugehörigen Funktionen $N(t)$ dar. Aufgrund der Masseerhaltung im System gilt,

$$N_1(t) + N_2(t) + N_3(t) = N_0 = \text{const} \quad (51)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$N_1(0) = N_0 \quad N_2(0) = N_3(0) = 0 \quad (52)$$

Um die Differentialgleichungen lösen zu können werden folgende Gleichungen für $N_1(t)$ und $N_3(t)$ verwendet:

$$N_1(t) = N_0 (a_1 + b_1 e^{\lambda t} + c_1 e^{\mu t}) \quad (53)$$

$$N_3(t) = N_0 (a_3 + b_3 e^{\lambda t} + c_3 e^{\mu t}) \quad (54)$$

Die Massenaufnahme des Fasersystems (Oberfläche und Faserinneres) aus der Flotte $M_{mod}(t)$ in diesem Modell zum Zeitpunkt t kann beschrieben werden durch

$$M_{mod}(t) = N_0 - N_1(t) = N_0 - N_0 (a_1 + b_1 e^{\lambda t} + c_1 e^{\mu t}) \quad (55)$$

daraus folgt unter der Bedingung, dass $M_{mod}(0)=0$,

$$a_1 + b_1 + c_1 = 1 \quad (56)$$

Die Parameter der Funktion $N_1(t)$ a_1 , b_1 , c_1 sind definiert durch folgende Ausdrücke:

$$a_1 = -\frac{(\mu - C_{22} - C_{23})C_{23}(\lambda + C_{22} + C_{23})}{\lambda\mu C_{22}} \quad (57)$$

$$b_1 = -\frac{(\lambda + C_{22} + C_{23})(-\lambda\mu + C_{23}(\lambda - \mu + C_{22} + C_{23}))}{\lambda(\lambda + \mu)C_{22}} \quad (58)$$

$$c_1 = -\frac{(\mu - C_{22} - C_{23})(\lambda\mu - C_{23}(\lambda - \mu + C_{22} + C_{23}))}{\mu(\lambda + \mu)C_{22}} \quad (59)$$

ebenso werden die Parameter der Funktion $N_3(t)$, a_3 , b_3 , c_3 definiert als

$$a_3 = \frac{(\lambda\mu - C_{23}(\lambda - \mu + C_{22} + C_{23}))}{\lambda\mu} \quad (60)$$

$$b_3 = -\frac{(\lambda\mu - C_{23}(\lambda - \mu + C_{22} + C_{23}))}{\lambda(\lambda + \mu)} \quad (61)$$

$$c_3 = -\frac{(\lambda\mu - C_{23}(\lambda - \mu + C_{22} + C_{23}))}{\mu(\lambda + \mu)} \quad (62)$$

als auch die Parameter λ und μ werden bestimmt durch

$$\lambda = \frac{\left(C_{11} + C_{12} + C_{22} + C_{23} - \sqrt{(C_{11} + C_{12} + C_{22} + C_{23})^2 - 4(C_{12}C_{23} + C_{11}(C_{22} + C_{23}))}\right)}{2} \quad (63)$$

$$\mu = \frac{\left(C_{11} + C_{12} + C_{22} + C_{23} + \sqrt{(C_{11} + C_{12} + C_{22} + C_{23})^2 - 4(C_{12}C_{23} + C_{11}(C_{22} + C_{23}))}\right)}{2} \quad (64)$$

Die Parameter C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{23} stellen die grundlegenden Variablen dieses Systems dar und sind mit den Größen des betrachteten Modells folgendermaßen verknüpft:

$$C_{11} = \frac{Sk_L}{V_1}, \quad C_{12} = \frac{Sk_L}{V_2}, \quad C_{22} = \frac{Sk_D}{V_2}, \quad C_{23} = \frac{Sk_D}{V_3} \quad (65)$$

Um nun das Modell an die experimentell erhaltenen Farbstoffaufnahmekurven anzupassen, wird eine *least squares* Methode angewandt, die folgende Funktion minimiert:

$$\sum_i \left(M_{\text{mod}}(t_i) - M_{\text{obs}}(t_i) \right)^2 \quad (66)$$

In dieser Funktion stellt der Term $M_{\text{obs}}(t)$ die experimentell erhaltenen Werte der Farbstoffaufnahme des Fasersystems dar. Diese Funktion hängt nur von den Parametern N_0 , C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{23} ab. Gleichung (55) und (56) implizieren aber, dass dieses Modell maximal von vier Variablen abhängen kann. Aus diesem Grund wird die Ausgangskonzentration des Farbstoffs N_0 auf 1 normiert.

Aus dieser nicht-linearen Regression werden so die vier Parameter, C_{12} , C_{22} und C_{23} erhalten, die mit den Geschwindigkeitskonstanten, der Größe der Oberfläche, und den Volumina der Kompartimente verknüpft sind. Für eine Weiterentwicklung des Modells unter Berücksichtigung spezifischer Oberflächeneigenschaften stehen somit der Parameter S und das Volumen des Oberflächenkompartiments zur Verfügung.

2.6 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) [76] stellt eine Standardmethode zur Untersuchung von dispergierten Proben dar, um den Diffusionskoeffizienten der Teilchen zu messen. Aus diesem können dann anschließend Informationen über die Teilchengröße erhalten werden, was die DLS zu einer wichtigen Methode der Größenbestimmung von Partikeln macht [77].

In der DLS werden die zeitabhängigen Fluktuationen von gestreutem, kohärentem Licht in einem fixierten Streuwinkel vermessen. Die Fluktuationen im detektierten Signal werden durch die Brownsche Bewegung der Teilchen verursacht. Durch die Berechnung der Autokorrelationsfunktion des fluktuierenden Intensitätssignals $I(t)$ wird die Intensitätskorrelationsfunktion $G_2(\tau)$ erhalten (67). Sie ist der Messung direkt zugänglich.

$$G_2(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (67)$$

Hierbei stellt τ die Korrelationszeit dar, T die Messzeit. Analog hierzu wird die Feldkorrelationsfunktion $G_1(\tau)$ definiert als

$$G_1(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_s^*(t)E_s(t+\tau) dt \quad (68)$$

Die Feldkorrelationsfunktion wird benötigt, um die Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Messbar ist allerdings nur $G_2(\tau)$, die beiden Korrelationsfunktionen sind aber über die Siegert-Beziehung (69) miteinander verknüpft.

$$G_1(\tau) = \sqrt{G_2(\tau) - 1} \quad G_2(\tau) = 1 + |G_1(\tau)|^2 \quad (69)$$

Als Form der Feldkorrelationsfunktion $G_1(\tau)$ ist für monodisperse Teilchen ein „single exponential decay“ zu erwarten, aus dem sich der translationale Diffusionskoeffizient D aufgrund Gleichung (70) berechnen lässt.

$$G_1(\tau) = e^{-Dq^2\tau} \quad (70)$$

Hierbei wird der Term Dq^2 als Abklingrate bezeichnet. Um die Größe des Teilchens aus dem Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, kann die Stokes-Einstein Beziehung (71) verwendet werden. Diese ist gültig, solange die diffundierenden Teilchen als kugelförmig angenähert werden können.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (71)$$

In dieser Gleichung bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität des Dispergiermediums und R_h den hydrodynamischen Radius des Teilchens.

Für polydisperse Größenverteilungen kann eine gewichtete Feldkorrelationsfunktion berechnet werden. Daraus ist wiederum die Berechnung des Diffusionskoeffizienten mittels der Cumulantenmethode durchführbar.

2.7 Lichteinheit gefärbter Fasern

Gefärbte Polymere können durch Lichteinwirkung einen Verlust an Farbigkeit erfahren, der verwendete Farbstoff kann ausbleichen. Die Stabilität gegenüber diesem Verhalten stellt daher in der Textilindustrie ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl von Farbstoff/Faser-Kombinationen dar. Die Gründe und Mechanismen des Farbstoffabbaus, sowie unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Lichteinheit sind in den Übersichtsartikeln von *Giles* [78], *Baumgarte* [79], *Kramer* [80] und *Allen* [81] ausführlich dargelegt worden und werden hier kurz zusammengefasst. *Neumeier* hat zu diesem Thema eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt [82].

Grundsätzlich können folgende Faktoren unterschieden werden, welche die Lichteinheit von gefärbten Fasern beeinflussen:

- Die Photochemie des Farbstoffmoleküls
- Das Aggregationsverhalten des Farbstoffs
- Die Chemie und Morphologie der Faser
- Die Anwesenheit von Fremdstoffen (z.B. TiO_2 , Ausrüstmittel)
- Die Wasseraufnahme und Quellung der Faser
- Die umgebende Atmosphäre (O_3 , SO_2 , NO_x)
- Die Temperatur
- Die Art der Belichtung

Trifft Licht entsprechender Wellenlänge auf ein Farbstoffmolekül, kann dieses Energie absorbieren und wird dadurch aus dem Grundzustand $^1\text{S}_0$ in Schwingungsniveaus des angeregten Zustands $^1\text{S}_1$ überführt. Durch die Energieaufnahme verändern sich die elektronische Struktur des Moleküls und damit auch die Möglichkeit, chemische Reaktionen einzugehen. Eine Deaktivierung des angeregten Zustands kann nun über eine chemische Folgereaktion verlaufen, sowie durch strahlungslose Deaktivierung unter Wärmeabgabe, Fluoreszenz oder

intersystem crossing zum angeregten Triplettzustand T_1 . Je länger das Molekül in den angeregten Zuständen 1S_1 oder T_1 verharrt, umso wahrscheinlicher werden chemische Reaktionen. Irreversible Folgereaktionen führen so zu einem Abbau des Farbstoffs und damit zu einem Ausbleichen des gefärbten Substrats.

Diese photochemischen Reaktionen lassen sich in D-D-, D-O- und D-R-Mechanismen einteilen. Hierbei steht D für den Farbstoff, R für ein Reduktionsmittel sowie O für ein Oxidationsmittel.

Der D-D-Mechanismus erfolgt durch Energieübertragung zwischen Farbstoffmolekülen, entweder strahlungslos oder durch Remission und anschließender Absorption.

Betrachtet man den D-R-Mechanismus, handelt es sich hierbei oft um Elektronenübertragung eines Donors, wie Amino- oder Hydroxy-Gruppen, auf das angeregte Farbstoffmolekül. Dies führt zu einem reduktiven Abbau, der häufig auf Proteinfasern anzutreffen ist.

Bei dem D-O-Mechanismus handelt es sich vorwiegend um Reaktionen mit Sauerstoff. Der Farbstoff kann im angeregten Zustand das Substrat aktivieren, welches mit Sauerstoff Peroxide bilden kann, welche dann zu Folgereaktionen führen. Aber auch eine direkte Reaktion des reaktiven Singulett-Sauerstoffs mit dem angeregten Farbstoffmolekül ist möglich. Diese Vorgänge sind vor allem auf Nicht-Proteinfasern, wie Zellulose, zu beobachten.

Das Aggregationsverhalten des Farbstoffs an der Faser ist von großer Bedeutung, da nur Farbstoffmoleküle an der Oberfläche der Aggregate dem Angriff durch Sauerstoff ausgesetzt sind. Für große Partikel verläuft daher die Geschwindigkeit des Bleichvorgangs proportional zu $1/r^2$, für kleine Partikel proportional $1/r$, und für monomolekulare Verteilungen von Farbstoffen wird die Ausbleichgeschwindigkeit unabhängig von dem Partikelradius r .

Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Feinstruktur der Faser haben einen Einfluss auf die Lichteinheit adsorbierter Farbstoffe. Oberflächengruppen, die als Elektronendonatoren auftreten können, beschleunigen reduktive Abbauprozesse. Diese Gruppen können von der Faser selbst, aber auch von zugesetzten Textilhilfsmitteln stammen, die ebenfalls an der Faseroberfläche adsorbiert sind. In

diesem Zusammenhang spielt auch die Polarität der Oberfläche eine Rolle. Zusätzlich können funktionelle Gruppen oder Ladungen an der Faseroberfläche das Aggregationsverhalten stark beeinflussen. So können Textilhilfsmittel die Bindung des Farbstoffs und, im Fall der Zellulose, dessen Orientierung entlang der Faseroberfläche stören, und damit zur Destabilisierung des Farbstoffs beitragen.

Hohe Porosität und verstärkte Wasseraufnahme der Faser kann zu starker Quellung führen. Dadurch wird die Zugänglichkeit des Farbstoffs für Sauerstoff vergrößert, und erleichtert dadurch eine oxidative Schädigung des Farbstoffs. Diese kann auch zusätzlich von Verunreinigungen in der Atmosphäre wie Ozon, SO_2 oder NO_x beschleunigt werden.

All diese Effekte können allein oder in Kombination zur Verringerung der Lichtechtheiten von Färbungen beitragen. Allerdings gibt es auch Möglichkeiten, durch Zusatz spezieller Additive wie Pyrimidinderivate, Nickelchelate, Zinkoxide oder Zink- und Nickel- Hydroxynaphtoate, sowie Phenylester und Derivate von Zimtsäuren, die Lichtechtheit des adsorbierten Farbstoffs zu verbessern [83].

3 Experimentelles

3.1 Chemikalien

Natriumacetat	wasserfrei, p.a., Merck KGaA
Kaliumchlorid	p.a., Merck KGaA
Essigsäure	Rotipuran 100%, p.a., Fa. Roth
Natriumsulfat	p.a., Merck KGaA
N-Cetylpyridiniumchlorid	Monohydrat, 98%, Sigma-Aldrich
Polyethylensulfonsäure	Na-Salz, Vianova AG
Chitosan	niedriges MW, Sigma-Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	kristallin, reinst, Merck KGaA
Di-Natriumhydrogenphosphat	Dodecahydrat, p.a., Merck KGaA
Natriumchlorid	p.a., Merck KGaA
Salzsäure	1N, Titrisol, Merck KGaA
Natronlauge	0.1N, Titrisol, Merck KGaA

3.1.1 Farbstoffe

Isolan Scharlach K-GLS, 1:2 Metallkomplexfarbstoff, Fa. Dystar
 Sirius Scharlach K-CF, Direktfarbstoff, Fa. Dystar
 Tubantin Blau BRR, Direktfarbstoff, Fa. BEZEMA AG

3.1.2 Fasern

Rainbow Viskose, kardierte, 1.3dtex, Lenzing AG,
 mittlerer Faserdurchmesser (trocken): 14µm
 Viskose glänzend, kardierte, 1.3dtex, Lenzing AG
 Mittlerer Faserdurchmesser (trocken): 12µm
 Schafwolle gewaschen, Fa. Lackner Wolle Ges.m.b.H,
 mittlerer Faserdurchmesser (trocken): 48µm

3.1.3 Tenside

Es wurden insgesamt elf kommerziell erhältliche Tenside bzw. Tensidmischungen für die Textilindustrie untersucht (Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Untersuchte kommerziell erhältliche Tenside (das mit * gekennzeichnete Produkt wird vom Hersteller als nichtionogen beschrieben, zeigt in den Untersuchungen aber stark kationischen Charakter)

Tensid	Ionogenität
Fettaminpolyglykoether	+
Polyglykoether	+
Ethylenoxidkondensationsprodukte*	n
Polyvinylpyrrolidon	n
Ethylenoxidaddukte	n
Fettaminethoxylat	n/-
Ligninsulfonat	-
Naphtalinsulfonat-kondensationsprodukte	-
Aromatisches Polyethersulfonat	-
Alkylarylsulfonat	-
Sulfoniertes Öl	-

Zusätzlich zu diesen kommerziell erhältlichen Tensiden wurden fünf Tensidmodellsubstanzen untersucht, welche von der Fa. CHT zur Verfügung gestellt wurden.

AR1: Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz

KR1: Stearylaminethoxylat mit kurzer EO-Kette

KR2: Stearylaminethoxylat mit langer EO-Kette

KR3: Quaternisiertes Stearylaminethoxylat mit kurzer EO-Kette

KR4: Quarternäres Alkylbenzylammoniumchlorid

Diese Tenside lagen als wässrige Lösungen mit bekannter Konzentration vor (AR1 22.5%, alle anderen 30%).

3.2 Instrumentierung und Durchführung

3.2.1 UV-Vis Absorptionsmessungen

Alle UV-Vis Absorptionsmessungen wurden mit einem U-2000 spectrophotometer der Firma Hitachi durchgeführt. Es wurden Quartzküvetten mit einer optischen Weglänge von einem Zentimeter benutzt. Als Referenzwert wurde die jeweils verwendete Pufferlösung im Zweistrahlensystem vermessen.

3.2.2 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeiten der Lösungen wurden extern mit einem Konduktometer 703 der Fa. Knick bestimmt. Im oszillierenden ζ -Potentialmesssystem wurde die Leitfähigkeit mit einer Multisens-Elektrode PETL 50120 HD der Fa. Schott gemessen.

3.2.3 Ladungstitrationsen

Die Titrationsen der Ladungen von Farbstoffen und Tensiden wurden mit einem PCD 02 (particle charge detector) der Firma Müttek durchgeführt. Die Titrationsen erfolgten mit einer 10^{-3} n Lösung von N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) für negativ geladene Substanzen, und mit einer 10^{-3} n Lösung von Poly(ethylensulfonat), Natriumsalz (PESNa), für positiv geladene Substanzen (die Normalitäten beziehen sich in diesem Fall auf Ladungsequivalente).

Titration von Farbstoffen

Von den Farbstoffen Sirius Scharlach K-CF sowie Isolan Scharlach K-GLS wurden Lösungen in einer Konzentration von 30mg/100mL hergestellt. Als Lösungsmittel diente eine Pufferlösung bestehend aus 0.2g/L Na-Acetat, mit Essigsäure auf pH-Wert 4.5 eingestellt. Diese Pufferlösung wurde auch mit N-CPC titriert und dieser Wert als Blindwert angenommen. Von Isolan Scharlach wurden 10mL direkt mit N-CPC titriert, Sirius Scharlach wurde mit Puffer vor der Titration noch 1:1 verdünnt. Der Farbstoff Sirius Scharlach wurde auch noch analog bei einem pH-Wert von 5.5

und 6.5 titriert. Die angegebenen Messwerte sind Mittelwerte aus je vier Einzelmessungen.

Titration von kommerziell erhältlichen Tensiden

Diese Tenside und Tensidmischungen wurden ebenso wie die Farbstoffe in einem Puffer bestehend aus 0.2g/L Na-Acetat bei pH 4.5 titriert. Es wurden jeweils 10%ige Lösungen der Tenside in Puffer hergestellt. Für die Ladungstitration wurden diese Lösungen mit Puffer verdünnt, schwach geladene Tenside 1:10, stark geladene Tenside 1:100 bis 1:1000. Für jedes Tensid wurde der Mittelwert aus vier Einzelmessungen berechnet, der Blindwert aus der Titration des reinen Puffers wurde abgezogen.

Titration von Tensidmodellsubstanzen

Es wurden 3%ige Lösungen der Tensidmodellsubstanzen (bezogen auf Feststoffgehalt Tensid) in 0.2g/L Na-Acetat Puffer bei pH 4.5 hergestellt. Zur Messung wurden die Tensidlösungen je nach Ladung 1:10 bis 1:100 mit Puffer verdünnt. Die Messwerte stellen den Mittelwert aus je vier Einzelmessungen dar, abzüglich des Blindwerts der reinen Pufferlösung.

3.2.4 Oberflächenspannung

Die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) der Tenside AR1 und KR4 wurde mittels Oberflächenspannungsmessungen mit einem Processor Tensiometer K-12 der Fa. Krüss durchgeführt (Tab. 3.2). Zur Durchführung wurde die Plattenmethode verwendet (Standard-Platte, 19.9mm x 0.2mm). Als Ausgangslösung wurde 0.2g/L Na-Acetatpuffer pH 4.5 verwendet, davon wurden 50mL vorgelegt.

Tabelle 3.2: Vorgegebene Einstellungen zur Bestimmung der CMC

Parameter	Vorgabe	Parameter	Vorgabe
Konzentration Retarder	100mg/L	Std.Abweichung	0.01mN/m
Temperatur	25°C	Vorgabevolumen	50mL
Empfindlichkeit	0.08g	Dosierung	logarithmisch
Eintauchtiefe	2.0mm	Lin. Faktor	0.05
Messintervall	5s	Log. Faktor	0.1
Werte pro Konzentration	20	Rührzeit	180s
Anzahl Konz.	25	Rührgeschwindigkeit	30%

Zur Titration wurden Retarderlösungen von je 1000mg/L (bezogen auf Feststoffgehalt Tensid) in 0.2g/L Na-Acetat-Puffer pH 4.5 hergestellt. Diese wurden dann automatisch zur vorgelegten Pufferlösung zutitriert und jeweils die Oberflächenspannung gemessen. Zur Auswertung wurden manuell Tangenten an den abfallenden und horizontalen Ast der Titrationskurve gelegt. Die CMC ergab sich aus der Tensid-Konzentration am Schnittpunkt der beiden Tangenten.

3.2.5 Dynamische Lichtstreuung

Bei dem Gerät zur Messung der dynamischen Lichtstreuung handelt es sich um einen im Haus hergestellten Aufbau, bestückt mit einem roten Laser ($\lambda=632.8\text{nm}$). Die Detektion des Streulichts erfolgt über Glasfaserkabel (Schäfter+Kirchhoff, Hamburg, Deutschland) welche das Signal an den Photomultiplier (ALV/SO-SIPD/DUAL photomultiplier mit Kreuzkorrelation) weiterleiten. Die Signalverarbeitung erfolgte mit einer Korrelatorkarte in einem PC (ALV5000/E correlator, ALV, Langen, Deutschland). Die Streuintensität wurde in einem Winkel von 90° gemessen.

Die Messungen wurden an Proben durchgeführt, die den Farbstoff Sirius Scharlach K-CF in einer Konzentration von 300mg/L enthielten. Der Puffer bestand aus 2g/L Na-Acetat, pH 4.5. Zu dieser Lösung wurden die entsprechenden Tensidkonzentrationen zugesetzt (Tensidkonzentration bezogen auf Festsubstanz Tensid). Messungen wurden sowohl bei 25°C als auch bei 60°C durchgeführt. Die Messzeit betrug fünf Minuten pro Messung bei 25°C , und 30s bei 60°C . Es wurden jeweils 20 Messungen durchgeführt, die Ausreißer verworfen und aus den restlichen Korrelationsfunktionen ein Mittelwert gebildet. Die Auswertung des hydrodynamischen Radius wurde, wo es möglich war, mittels Cumulantenmethode durchgeführt.

3.2.6 Elektrokinetische Messungen

Die Vergleichsmessungen des ζ -Potentials der Fasern wurden mit einem EKA (electrokinetic analyzer) der Firma Anton Paar durchgeführt. Als Messelektrolyt diente 10^{-3} M KCl , 0.5g Faser wurden in der Fasermesszelle mit Ag/AgCl-Elektroden vermessen. Als Probenvorbereitung wurden die 0.5g Faser eine Stunde lang in etwa

150mL der verwendeten Messlösung, in diesem Fall immer 10^{-3}M KCl vorgequollen. Danach wird die Faserprobe in die Messzelle des EKA überführt und komprimiert. Nach dem Füllen des Systems mit 10^{-3}M KCl wird in der externen Lösung der pH-Wert auf etwa 9 mit 0.1M NaOH eingestellt. Davor wurde noch eine Messung bei dem sich durch die KCl-Lösung einstellenden pH-Wert durchgeführt (pH 5-6). Die Messung erfolgte dann durch automatische Titration mit 0.1M HCl von pH 9 bis zu einem pH-Wert von 2.5 ohne Probenwechsel. Die Auswertung erfolgte mit der geräteeigenen Software. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für alle anderen ζ -Potentialmessungen und die Tensidtitrationen wurde ein im Haus neu entwickelter Prototyp verwendet [125]. Dieses Meßsystem basiert auf einem oszillierenden Elektrolytfluss durch die Faserprobe. Der sinusförmige Fluss wird mittels eines Kolbens hergestellt, das dadurch entstehende Strömungspotential wird zwischen zwei Ag/AgCl Elektroden vermessen (Abb. 3.1).

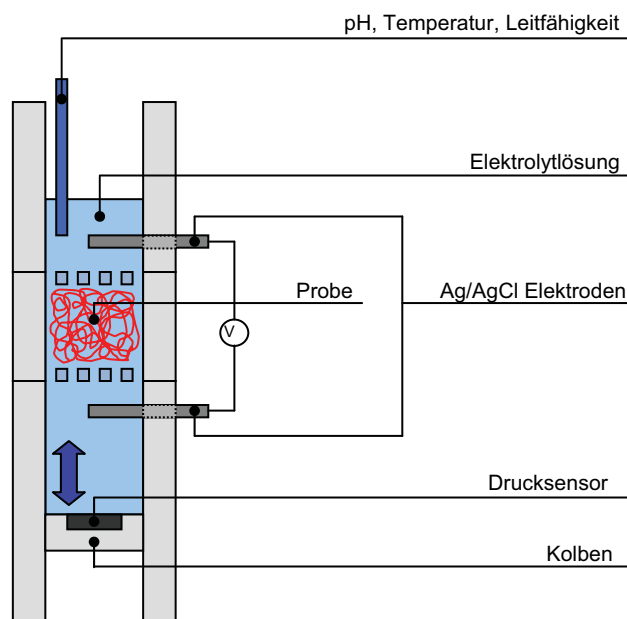


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der oszillierenden ζ -Potentialmessung

Simultan dazu wird der für den Elektrolytfluss benötigte Druck mittels Drucksensor im Kolben aufgezeichnet. Aus diesen beiden Parametern, sowie der ebenfalls online ermittelten Temperatur, pH-Wert und spezifischen Leitfähigkeit (Multisens-Elektrode PETL 50120 HD, Schott) kann das ζ -Potential nach der Gleichung von Smulochowski berechnet werden. Die Datenerfassung aller Messparameter sowie die Auswertung und Berechnung des ζ -Potentials erfolgten mittels einer im Haus

entwickelten Steuer- und Auswerte-Software. Für die ζ -Potentialmessungen wurden zwei unterschiedliche Prototypen verwendet. Diese beiden Prototypen unterscheiden sich im Aufbau der Faserzelle, sowie in einer verbesserten pH- und Leitfähigkeitsmessung. Der ältere Prototyp wurde nur für einige pH-abhängige Messungen herangezogen, alle Adsorptionsmessungen wurden bereits mit dem neuen Modell durchgeführt.

Für die Bestimmung des ζ -Potentials in Abhängigkeit des pH-Werts wurden die Proben unterschiedlich konditioniert:

Rainbow-Viskose

Die Faser wurde mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ im Büchnertrichter so lange gespült, bis das Filtrat eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $5\mu\text{S}/\text{cm}$ aufwies. Danach wurde die Faser trockengesaugt und mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet, um eine Verhornung der Fasern zu vermeiden. Die so vorbehandelten Proben werden als „auf Leitfähigkeitskonstanz gespült“ bezeichnet.

Ein Teil dieser gespülten Fasern wurde protoniert. Hierzu wurde die Faser in 0.1M HCl bei Raumtemperatur 30min unter Rühren konditioniert. Das Flottenverhältnis betrug 1:20. Anschließend wurde die Faser wie oben beschrieben auf Leitfähigkeitskonstanz gespült aber nicht getrocknet, sondern nur trockengesaugt und feucht im Kühlschrank aufbewahrt.

Für die Überführung der Faser in die Natrium-Form wurde ein Teil der protonierten Faser in $10\text{-}3\text{M}$ NaHCO_3 -Lösung, welche mit NaOH auf pH 9 eingestellt wurde, 30min lang unter Rühren konditioniert. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei der protonierten Faser.

Standard-Viskose

Die Standard-Viskose wurde identisch mit der Rainbow-Faser konditioniert. Es wurden ebenfalls auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte, protonierte und in Na -Form überführte Faserproben hergestellt.

Wolle

Die gewaschene Wolle wurde gekämmt und auf Leitfähigkeitskonstanz gespült, die Vorgehensweise ist hierbei identisch mit der Rainbow-Faser.

Zusätzlich wurde die Wolle mittels zwei verschiedener Verfahren gebleicht:

Oxidative Wollbleiche: Flottenverhältnis 1:30, 2g/L activator, 0.5g/L wetting agent, 35mL/L H₂O₂ (35%), T=70°C, t=60min

Reduktive Wollbleiche: Flottenverhältnis 1:30, 8g/L Natriumdithionit, 0.5g/L wetting agent, 4mL/L HCOOH (85%), T=70°C, t=60min

Die gebleichte Wolle wurde anschließend wieder auf Leitfähigkeitskonstanz gespült.

Durchführung der Messung

Die Messdauer der Einzelmessung betrug jeweils 60s, in dieser Zeit wurden 600 Strömungspotentialwerte aufgezeichnet, die jeweils einen Mittelwert aus 200 Einzelmessungen darstellten. Damit ergab sich eine Sampling-Frequenz von 2kHz.

Alle Faserproben wurden vor der Messung eine Stunde lang in 10⁻³M KCl (~150mL für 0.5g Probe) bei Raumtemperatur vorgequollen. Jeweils 0.5g der vorgequollenen Faserprobe wurden in die Fasermesszelle eingebracht und komprimiert. Nach einsetzen der Zelle in das Gerät wurde mit mindestens 60mL 10⁻³M KCl-Lösung aufgefüllt. Die Oszillationsfrequenz wurde so gewählt, dass der sich einstellende Gegendruck zwischen ±200mbar und ±400mbar lag. Die erste Messung wurde bei dem sich einstellenden pH-Wert der KCl-Lösung durchgeführt, dieser liegt durch gelöstes CO₂ zwischen pH 5 und 6. Danach wurde der pH-Wert händisch mit 0.01 bzw. 0.1M HCl eingestellt, jeweils in Schritten von ungefähr 0.3-0.5 pH-Einheiten. Zwischen den pH-Schritten wurde eine Wartezeit von fünf Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts eingehalten. Die Titration wurde maximal bis zu einem pH-Wert von 2 durchgeführt. Für die Titration des alkalischen Teils wurde eine neue, ebenfalls vorgequollene Faserprobe verwendet. Titriert wurde mit 0.01 bzw. 0.1M NaOH, ansonsten erfolgte die Durchführung wie im sauren Bereich bis zu einem Maximal-pH-Wert von 10.

Adsorption von kommerziell erhältlichen Tensiden

Für die Adsorptionsmessungen der oberflächenaktiven Substanzen wurde als Messelektrolyt 2mM Phosphatpuffer mit einem pH-Wert von 5.5 verwendet. Die spez. Leitfähigkeit dieses Puffersystems ist vergleichbar mit 10⁻³M KCl-Lösung. Alle Proben wurden in diesem Puffer eine Stunde lang bei Raumtemperatur vorgequollen (~150mL für 1g Probe). Danach wurde die Faserprobe in die Messzelle des oszillierenden Systems überführt und komprimiert. Nach Einsetzen der Zelle in das Messsystem wurde mit 60mL Pufferlösung befüllt. Das Flottenverhältnis betrug somit

bei allen Messungen 1:60. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die jeweiligen Tensidkonzentrationen wurden händisch zupipettiert. Zwischen den einzelnen Messungen wurde eine Wartezeit von fünf Minuten zur Gleichgewichtseinstellung eingehalten. Die Geräteeinstellungen entsprechen denselben, wie sie auch bei der pH-abhängigen Messung verwendet wurden.

Zeitaufgelöste Messung

Um eine sehr schnelle Durchmischung zu gewährleisten, wurde bei zeitaufgelösten Messungen die Oszillation auf die höchstmögliche Frequenz eingestellt. Zusätzlich wurde die Sampling-Rate so gewählt, dass mindestens 10 Strömungspotentialwerte pro Sekunde aufgezeichnet wurden.

Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den nicht zeitaufgelösten Messungen, die Proben wurden in dem entsprechenden Puffer eine Stunde lang vorgequollen. Das jeweilige Tensid wurde händisch mittels Transferpette zugegeben, nachdem die Messung gestartet wurde und eine gewisse Zeit der Startwert des Strömungspotentials aufgezeichnet wurde (meist 10s oder 30s). Zur Berechnung des ζ -Potentials wurden jeweils fünf aufeinander folgende Strömungspotentialwerte verwendet und mit den entsprechenden Druckwerten korreliert. Auf diese Art konnten jeweils zwei ζ -Potentialwerte pro Sekunde berechnet werden.

Adsorption von Tensidmodellsubstanzen

Der verwendete Messpuffer für die Adsorption der Tensidmodellsubstanzen bestand aus 0.2g/L Natriumacetat, der pH-Wert wurde mit Essigsäure auf 4.5 eingestellt. Dies entspricht einem 1:10 verdünntem Standard-Färbepuffer.

Die Faserproben wurden vor der Messung eine Stunde lang in diesem Messpuffer vorgequollen (~100mL für 0.5g Faser). Jeweils 0.5g der vorgequollenen Faserprobe wurde in die Faserzelle eingebracht und komprimiert. Zur Messung wurde mit 100mL Messpuffer aufgefüllt, das Flottenverhältnis betrug daher immer 1:200. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die jeweilige Tensidkonzentration wurde händisch mittels Transferpette zugegeben, vor jeder Messung wurde eine Wartezeit von fünf Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts eingehalten.

Zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen wurde bei der Titration mit den Tensiden AR1 und KR4 nach jeder Messung jeweils 500 μ L des Messpuffers aus dem

oszillierenden Messsystem entnommen. Dieser Puffer wurde anschließend in den entsprechenden Verdünnungen, falls notwendig, am UV-Vis Spectrophotometer vermessen. Zuvor wurde mit bekannten Tensidkonzentrationen jeweils eine Kalibrationsgerade angefertigt. Dazu wurde die UV-Absorption des Phenylrings, der in beiden Tensiden vorhanden ist, benutzt.

3.2.7 Depolymerisation von Chitosan

Die Depolymerisation der kommerziell erhältlichen Chitosans wurde nach einer Vorschrift von Cha [84] durchgeführt. Das Chitosan wurde in 5% Essigsäure aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde über eine halbe Stunde 20mL einer Lösung von NaNO_2 zugetropft und danach die Reaktionsmischung 2.5h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Neutralisation wird das Chitosan mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Das viskosimetrische Mittel des Molekulargewichts wurde durch die Messung der Grenzviskositätszahl mittels Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Die dafür notwendige Lösung bestand aus 0.2M NaCl und 0.1M Essigsäure. Die verwendeten Koeffizienten für die Staudinger-Mark-Houwink Gleichung waren $a = 1.81\text{E-}3\text{cm}^3/\text{g}$ und $K = 0.93$ [85]. Das so ermittelte Molekulargewicht des depolymerisierten Chitosans lag bei 2300g/mol, die Ausgangsprobe lag bei einem Molekulargewicht von etwa 260 000g/mol.

3.2.8 Lichtecktheit

Die Prüfung der Lichtecktheiten der Faserproben erfolgte nach dem Standard SIST EN ISO 105-B02 (ISO 105-B02). Die Lichtecktheitsprüfungen wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Stana an der Universität Maribor durchgeführt.

3.2.9 Adsorptionsisothermen von Tubantin Blau BRR

Mit dem Direktfarbstoff Tubantin Blau BRR wurden sowohl für Rainbow-Viskose als auch für Standard-Viskose Adsorptionsisothermen angefertigt. Die Färbungen wurden isotherm bei 60°C durchgeführt. Die Flotte bestand aus einer Lösung von

10g/L NaCl bei einem pH-Wert von 6. Jeweils 0.5g Faserprobe wurden in 500mL Flotte gefärbt. Das Flottenverhältnis betrug daher immer 1:1000. Die Durchführung der Färbung entspricht jener, wie sie in Kapitel 3.2.10 dargestellt ist. Die Färbedauer betrug jeweils 30min, die verwendete Wellenlänge für die Absorption lag bei 584nm.

3.2.10 Färbekinetikmessungen

Die Messung der Farbstoffaufnahme von Textilfasern wurde in einem eigens dafür entwickelten Apparat durchgeführt (Abb. 2.2). In einem thermostatisierten Doppelmantelglasgefäß wurde eine Turbomagnetpumpe eingesetzt, die über eine modifizierte Rührplatte angetrieben wird. In diesem Gefäß ist ein versenkbares Körbchen für die Probenaufnahme angebracht. Gemessen wird die Absorption der Farbstofflösung mittels einer reflection dip probe der Fa. Avantes mit verstellbarem Spiegelabstand. Die Lichtquelle (Halogen Light Source HL-2000, Top Sensor Systems, Tungsten Halogen Lamp fan-cooled, PS-12V/1.25A power supply, Fa. Avantes) wie auch das Spektrometer (Ocean Optics Inc., AVS-S2000 High Sensitivity Fiber Optic Spectrometer, benchtop model, Fa. Avantes) sind über eine Faseroptik an die reflection dip probe gekoppelt.

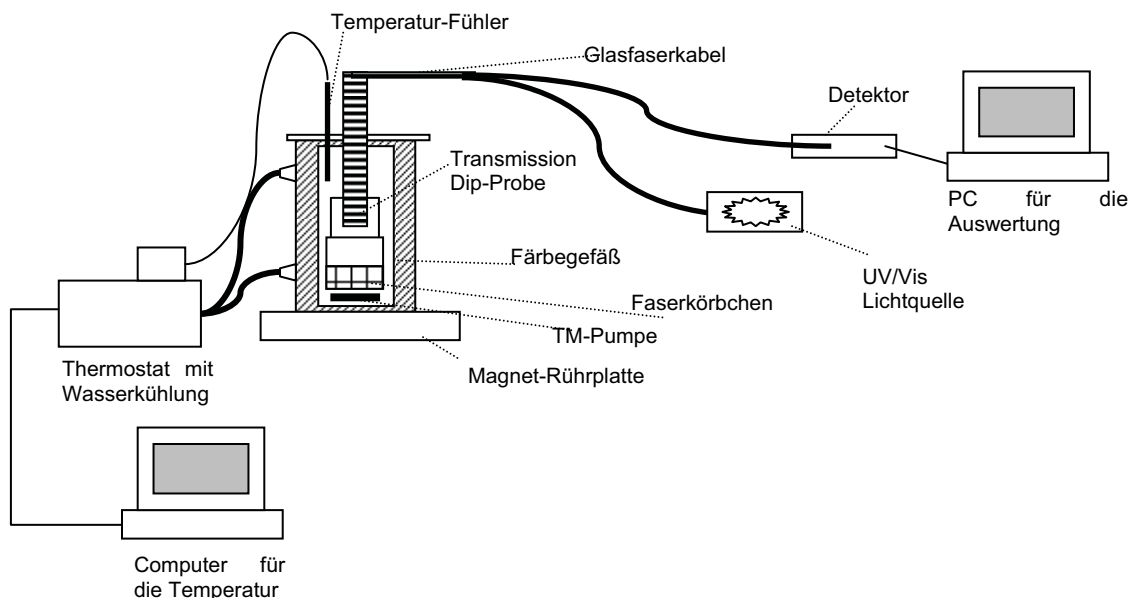


Abbildung 3.2: Messaufbau zur Bestimmung der Färbekinetik

Das Auslesen der Messdaten erfolgt über einen PC mit NI-DAQ 700 Schnittstelle und der dafür vorgesehenen Software (OOI Base 32TM der Fa. Ocean Optics). Das

Thermostat (Typ HC 8/8 mit Wasserkühlung, Fa. Julabo) wird ebenfalls über eine im Haus entwickelte Software gesteuert und erfasst die externe, interne und vorgegebene Temperatur.

Die Kalibration der absorptionsspektroskopischen Messung wurde mit dem Farbstoff Isolan Scharlach K-GLS in 2g/L Na-Acetat-Puffer bei pH 4.5 durchgeführt. Die Temperatur betrug 80°C, die Messwellenlänge 495nm. Diese Messungen wurden auch gleichzeitig zur Anfertigung der Adsorptionsisotherme verwendet.

Durchführung der Messungen

In das Doppelmantelglasgefäß wurden jeweils 500mL des verwendeten Messpuffers vorgelegt. In das Faserkörbchen, welches am Deckel fixiert war, wurden jeweils 5g Faserprobe eingefüllt. Das Flottenverhältnis betrug somit bei allen Messungen 1:100. Das Körbchen wurde in die oberste Position gezogen, so dass es nicht in die Flüssigkeit eintaucht. Nach Aufsetzen des Deckels wurde die Temperatureinstellung abgewartet. Nach dem Erreichen der Messtemperatur wurden die Referenzspektren (dark- und reference-spectrum) aufgenommen, um die Absorptionsmessung bei einer Wellenlänge von 495nm durchführen zu können. Die Standard-Messtemperatur betrug 80°C. Danach wurde der eingewogene Farbstoff in die Pufferlösung eingebracht. Die Standardkonzentration des Farbstoffs Isolan Scharlach K-GLS betrug 300mg/L. Nach Auflösen des Farbstoffs wurde die Messung gestartet und 30s lang der Absorptionswert der Farbstofflösung vermessen. Nach dieser Wartezeit wurde das Körbchen mit der Faserprobe in die Lösung getaucht und insgesamt fünf Stunden gefärbt. Das Intervall der gesetzten Messpunkte betrug 5s, die Integrationszeit der Messung wurde so eingestellt, dass die Maximalintensität des Spektrums der reinen Pufferlösung eine count-rate von 3800 nicht überstieg.

Färbungen, die noch zusätzlich eine Retarder-Komponente enthielten, wurden analog durchgeführt, nur wurde zusätzlich vor dem Einbringen und Auflösen des Farbstoffs noch die entsprechende Menge des Retarders der Lösung zugesetzt. Die Konzentrationsangaben bezüglich der Retarder beziehen sich immer auf die handelsübliche Lösung, da keine Konzentrationsangaben vorlagen, um auf den Gehalt an Festsubstanz Tensid rückrechnen zu können.

Bestimmung des Fixiergrads

Für einige Färbungen wurde auch der Fixiergrad des Farbstoffs an der Faser bestimmt. Dazu wurde aus der gefärbten Faser durch mechanisches Verdichten die Färbeflotte möglichst vollständig entfernt. Diese Faserprobe wurde danach in 300mL $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ bei Raumtemperatur unter Rühren 20min suspendiert. Anschließend wurde die Färbeflotte wieder aus der Faser gequetscht und die Absorption der Flotte bei 495nm bestimmt. Daraus war die Berechnung der dadurch von der Faser abgelösten Farbstoffmenge möglich.

3.2.11 Hochtemperaturfärbungen

Für Anwendungen der Färbeapparatur bei 130°C wurde eine völlig neu entwickelte Apparatur geschaffen. Sie entspricht in ihren Grundzügen der vorher besprochenen Färbeapparatur mit einigen Modifizierungen.

Das Doppelmantelglasgefäß wurde durch ein oberflächenbehandeltes Doppelmanteledelstahlgefäß mit dicht verschraubbarem Deckel ersetzt. Für die TM-Pumpe wurde eigens ein neues Lager aus temperaturstabilem Kunststoff angefertigt, die Rührplatte wurde mit temperaturstabilen Magneten (DE1510 Magneten der Fa. IBS–Magnet, Berlin) ausgerüstet. Als Sensor für die Reflexionsabsorptionmessungen musste ein eigenes, temperaturstabiles System mit einem Edelstahlgehäuse entwickelt werden. Der Spiegelabstand des Sensors ist ebenfalls einstellbar. Auch die Position des Sensors in der Färbeflasche wurde verändert, er wird bei dem neuen System nicht mehr durch den Deckel, sondern seitlich durch das Doppelmantelgefäß eingeführt. Durch diese konstruktive Veränderung kann der Reflexionsspiegel so angebracht werden, dass der Messspalt vertikal ausgerichtet ist. Dadurch kommt es zu keiner Anhaftung von Luftblasen im Strahlengang. Dies reduziert Fehlmessungen durch Luftblasen auf ein Minimum. Die Lichtquelle (Halogen Light Source HL-2000, Top Sensor Systems) wurde mit einem Interferenzfilter C54 Cyan der Fa. Unaxis bestückt.

Zusätzlich wurde ein Einfüllsystem für Farbstoffe und andere Substanzen entwickelt, welches das Einbringen von Chemikalien bei 130°C erlaubt. Die Temperaturregelung erfolgt ebenfalls mit dem computergesteuerten Thermostat, als Thermostatbadflüssigkeit wurde Rotitherm K+H, Art. 0244.2 der Fa. Roth verwendet. Die Messdatenerfassung erfolgt mit einem S2000 RJ fiber optic spectrometer der Fa.

Avantes, und wird über einen PC (NI-DAQ 700 Schnittstelle, Software OOI Base 32TM) ausgelesen.

Die Kalibration wurde mit dem Farbstoff Sirius Scharlach K-CF in 2g/L Na-Acetat-Puffer bei pH 4.5 durchgeführt. Die Temperatur betrug 130°C, die verwendete Messwellenlänge der Absorption 495nm.

Abb. 3.3 zeigt die Reproduzierbarkeit einer Färbung, die mit diesem System durchgeführt wurde.

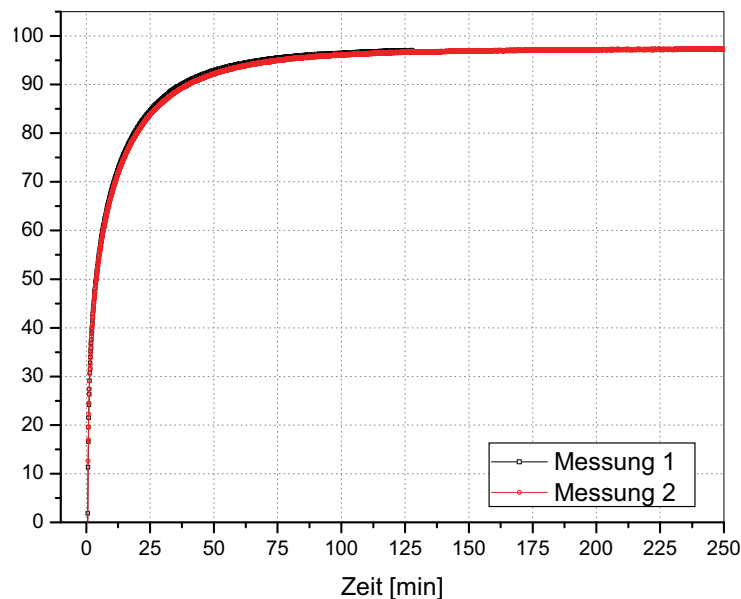


Abbildung 3.3: Reproduzierbarkeit der Messungen in der Hochtemperaturfärbung

Bei der dargestellten Messung handelt es sich um die Färbung von Rainbow-Viskose bei konstant 130°C, 2g/L Na-Acetatpuffer mit einem pH von 4.5. Die Konzentration an Sirius Scharlach betrug 300mg/L. Das System zeigt bei diesen Färbungen ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit, die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen liegen unter 1% des Messwerts über den gesamten Messbereich. Aus diesem Grund wurde auf die Durchführung von Wiederholungsfärbungen weitgehend verzichtet. Die trotzdem stichprobenartig durchgeführten Wiederholungsmessungen zeigen alle dasselbe Ausmaß an Reproduzierbarkeit, wie es auch in der ausgewählten Färbung von Rainbow-Viskose zu sehen ist.

Durchführung der Messungen

In das thermostatisierbare Edelstahlgefäß wurden 300mL der entsprechenden Pufferlösung vorgelegt. In das Faserkörbchen wurden jeweils 5g der Faserprobe

eingewogen. Das Flottenverhältnis betrug somit immer 1:60. Das Faserkörbchen wurde in die oberste Position gezogen, so dass es bei aufgesetztem Deckel nicht in die Lösung eintaucht. Der Farbstoff wurde in den Unterteil des Einfüllsystems eingewogen. Die Standard-Konzentration des Farbstoffs Sirius Scharlach K-CF betrug 300mg/L. Danach wird der Unterteil des Einfüllsystems auf die Schubstange des Deckels aufgeschraubt und in die oberste Position gezogen, wo es durch eine Teflonkappe abgedeckt wird. Anschließend wurde der Deckel aufgesetzt und dicht verschraubt. Die Messtemperatur wurde am Steuer-PC eingegeben und der Temperaturgleich abgewartet. Die Standard-Messtemperatur betrug 130°C. Nach Erreichen der Messtemperatur wurde die Integrationszeit der Intensitätsmessung so eingestellt, dass bei Maximalintensität des Spektrums eine count-rate von 3800 nicht überschritten wurde. Danach wurden die Referenzspektren aufgenommen, um in den Absorptionsmodus wechseln zu können. Nach dem Erreichen der Temperaturkonstanz wurde der Farbstoff mittels Einfüllsystem in die Lösung gebracht und das vollständige Auflösen abgewartet. Dies konnte an der Zunahme der Absorption bei 495nm (Messwellenlänge) beobachtet werden. Daraufhin wurde die Absorptionsmessung gestartet und ein Intervall von 30s gemessen, um die Startabsorption der Farbstofflösung zu bestimmen. Nach diesen 30s wurde das Faserkörbchen in die Lösung getaucht und fünf Stunden lang gefärbt. Das Intervall zwischen zwei Messpunkten wurde auf 3-5 Sekunden eingestellt. Nach den fünf Stunden Färbezeit wurde das Faserkörbchen aus der Lösung gezogen und das System abgekühlt.

Bei Färbungen, die auch Retarder enthielten, wurde das entsprechende Tensid eingewogen und vor dem Verschrauben des Deckels in die Pufferlösung eingebracht. Die Konzentrationsangaben bezüglich der Tensidmodellsubstanzen beziehen sich immer auf die Festsubstanz Tensid.

Bei der Durchführung dieser Messungen ergaben sich zwei Möglichkeiten für die Einbringung der Faserprobe in die Färbeflotte. Einerseits kann die Probe erst dann in die Lösung eingetaucht werden, sobald die Messung gestartet wurde. Dieser Vorgang ist der zuvor Beschriebene. Die Faser ist dadurch nicht nass, sondern nur durch den entstandenen Wasserdampf im System befeuchtet.

Andererseits kann die Faser bereits zuvor, während der Aufheizphase in die reine Pufferlösung ohne Farbstoff getaucht werden. Die Faser quillt dadurch vor. Vor dem

Auflösen des Farbstoffs und zum Starten der Messung müsste die Faserprobe dann wieder aus der Lösung herausgezogen werden.

Die Unterschiede in der gemessenen Färbekinetik durch Einsatz der beiden Methoden sind in Abb. 3.4 dargestellt.

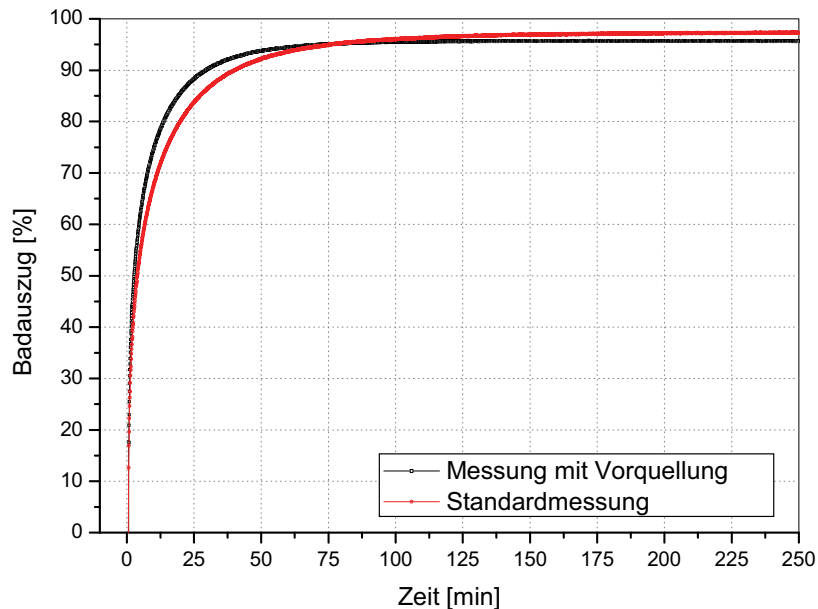


Abbildung 3.4: Vergleich der Messungen mit und ohne Vorquellung der Faser

Die Färbung, welche mit Vorquellung durchgeführt wurde, zeigt eine schnellere Färbekinetik, was durch die Vergrößerung der Porenstruktur durch Quellung zu erwarten war. Allerdings wurden mit dieser Methode nur sehr stark schwankende Werte für die Ausgangskonzentration an Farbstoff in Lösung erhalten, da immer unterschiedliche Wassermengen an der Faser adsorbiert bleiben. Aufgrund dieser Schwierigkeiten in der korrekten Bestimmung des Startpunkts und daher fehlerbehafteten Messungen im Anfangsbereich der Adsorptionskurve wurden alle Messungen nach der zuvor beschriebenen Standardmethode durchgeführt. Dies sollte auch am ehesten den realen Färbebedingungen entsprechen, da auch hier die Fasern keine langen Vorquellzeiten durchlaufen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 *ζ*-Potentialmessungen an Fasern

Die genaue Kenntnis der Oberflächeneigenschaften von Textilfasern in einem wässrigen Medium ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Färbung und Ausrüstung solcher Fasern. Um die Oberflächeneigenschaften von Fasern zu charakterisieren, wird in diesem Projekt die Bestimmung des zeta-Potentials (ζ -Potential) eingesetzt. Dieses Grenzflächenpotential ist abhängig sowohl von Eigenschaften der Faseroberfläche als auch von denen des umgebenden Mediums. Durch die Kenntnis dieses Potentials können Aussagen über den Einfluss von Fasermodifikationen, Zusatz von Hilfsstoffen, und Veränderungen der Färbebedingungen für unterschiedliche Fasern gemacht werden [86, 87]. Dies ist für das Verständnis des Färbeprozesses und dessen akkurate Steuerung unabdingbar.

4.1.1 pH-Abhängigkeit des ζ -Potentials

4.1.1.1 Vergleich gewaschene/auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Faser

Die Messungen wurden an kardierter Rainbow Viskose im oszillierenden EKA durchgeführt. Die eine Probe wurde nur einfach gespült, während die zweite Probe mehrfach gespült wurde. Hierzu wurden die Fasern in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ suspendiert und abfiltriert, wobei die Leitfähigkeit des Filtrats gemessen wurde. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die spezifische Leitfähigkeit des Filtrats konstant im Bereich des verwendeten destillierten Wassers lag.

Vor den Messungen wurde die Probe eine Stunde im verwendeten Mess-Elektrolyten gequollen. Als Elektrolyt diente 10^{-3}M KCl mit einem Start-pH von etwa 5.8. Die Titration des sauren bzw. alkalischen Bereichs wurde jeweils mit neu vorbereiteter Probe durchgeführt. Titriert wurde mit 0.1N HCl bzw. 0.1N NaOH.

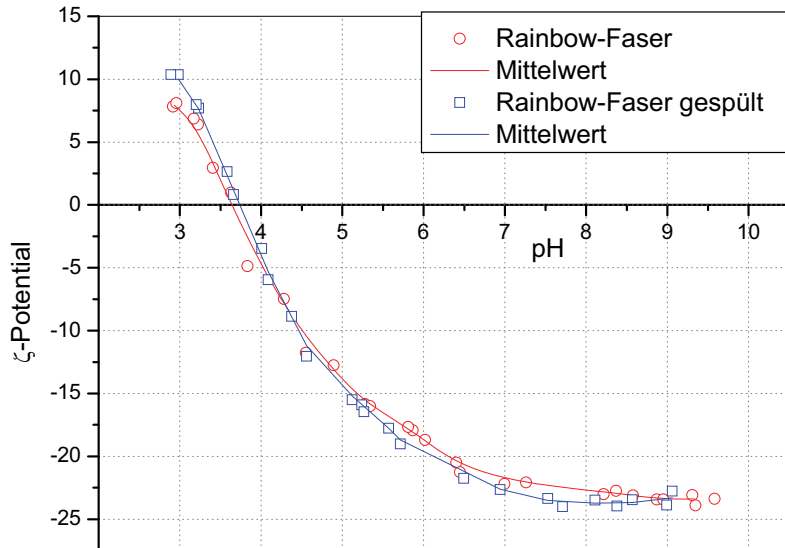


Abbildung 4.1: pH-abhängige ζ -Potentialkurven für gewaschene und auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Rainbow Viskose

Die pH-abhängige ζ -Potentialmessung lieferte sowohl für die einfach vorbehandelte als auch für die auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Rainbow-Viskose einen gut reproduzierbaren isoelektrischen Punkt im Bereich pH 3.6 - pH 3.7 (Abb. 4.1). Der Kurvenverlauf zeigt eine sigmoide Form, die typisch ist für eine so genannte „two-site-dissociation“. Es liegen an der Faseroberfläche sowohl kationische, als auch anionische, dissoziierbare Gruppen vor. Dies macht auch die Umladung der Faser bei niedrigem pH-Wert möglich. Die Form des Kurvenverlaufs ist für beide Messungen sehr ähnlich, auch der Plateau-Bereich ab einem pH-Wert von etwa 7 liegt bei nahezu identischem Potential. Dies deutet darauf hin, dass bei einem einfachen Spülvorgang neben anorganischen, gut löslichen Salzen, bereits ein Großteil der ev. vorhandenen oberflächenaktiven Substanzen entfernt wird, bzw. auch ein Spülen bis auf Leitfähigkeitskonstanz keine Änderungen im ζ -Potential bewirkt. Um auszuschließen, dass noch eventuell nichtionische Substanzen an der Oberfläche adsorbiert bleiben, werden auch Messungen an auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten und mit HCl sauer vorbehandelten Fasern durchgeführt. Um möglichst viele Verunreinigungen zu entfernen und die spezifische Leitfähigkeit am Beginn der Messungen auf denselben Wert einzustellen, wurden alle weiteren ζ -Potentialmessungen mit auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten Proben durchgeführt.

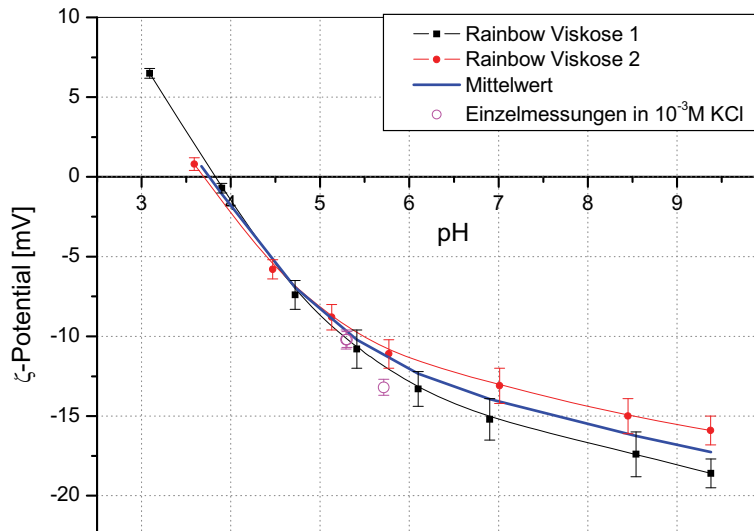


Abbildung 4.2: ζ -Potentialmessungen von Rainbow Viskose mit dem EKA der Fa. Paar

Zu Vergleichszwecken wurde auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Rainbow Viskose auch mit der Fasermesszelle im Electro Kinetic Analyser (EKA) der Fa. Paar vermessen. Der Elektrolyt ist hier ebenfalls 10^{-3}M KCl, die Proben wurden auf die gleiche Weise vorbehandelt. Die Titration erfolgte allerdings ohne Probenwechsel, die Elektrolytlösung wurde zu Beginn der Messung auf einen pH von etwa 9.5 eingestellt und die Probe mit 0.1M HCl in einer ununterbrochenen Messung bis zu einem pH von etwa 3.0 titriert. Abbildung 4.2 zeigt zwei Messungen mit unterschiedlichen Proben und den sich daraus ergebenden Mittelwert. Der isoelektrische Punkt liegt auch hier gut reproduzierbar bei einem pH-Wert von etwa 3.7, wie er auch bei den Messungen mittels oszillierendem EKA erhalten wurde. Grundsätzlich zeigen die Messungen eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit bei Probenwechsel als im neu entwickelten Meßsystem. Die pH-Abhängigkeit zeigt einen deutlich flacheren Kurvenverlauf des ζ -Potentials im alkalischen Bereich, was auf die unterschiedliche Titrationsweise, und auf bei diesem alkalischen pH-Wert bereits auftretenden irreversiblen Oberflächenveränderungen zurückzuführen ist. Auch die deutlich größere Standardabweichung der Einzelmessung im Alkalischen deutet auf eine solche Veränderung hin.

Die durchgeführten Einzelmessungen ohne Veränderung des pH-Werts des Elektrolyten zeigen ein etwas negativeres ζ -Potential, wie es auch in den Messungen mittels oszillierender Technik zu finden ist.

4.1.1.2 Speziell konditionierte Proben

Um eventuell noch vorhandene ionische Verunreinigungen wie Metallionen zu entfernen, wurde die auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Probe weiter vorbehandelt. Hierzu wurde die Rainbowfaser mit HCl protoniert, indem die Faser 30min bei Raumtemperatur in 0.1N HCl gerührt wurde. Anschließend wurde die Faser wieder auf Leitfähigkeitskonstanz gespült.

Anschließend wurde zusätzlich ein Teil der Faserprobe in die Na-Form überführt. Hierbei werden alle sauren Gruppen (R-COOH) der Faser in das Natriumsalz konvertiert (R-COONa). Dazu wurde die Faser in 10^{-3}M NaHCO_3 Lösung, welche mit NaOH auf pH 9.0 eingestellt wurde, 30 Minuten konditioniert. Danach wurde die Faser wieder auf Leitfähigkeitskonstanz gespült.

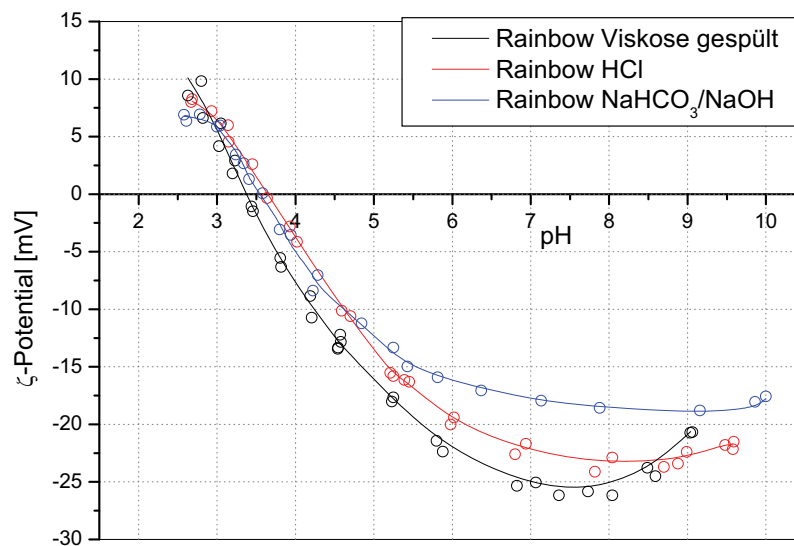


Abbildung 4.3: pH-abhängiges ζ -Potential unterschiedlich konditionierter Rainbow-Viskose-Fasern

In Abb.4.3 ist der Vergleich der speziell konditionierten Rainbow-Fasern mit einer auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten Rainbow-Faser zu sehen. Durch die Vorbehandlung der Faser kommt es nur zu sehr kleinen Änderungen des isoelektrischen Punkts, bei beiden vorbehandelten Proben liegt er bei pH 3.6. Die zusätzlichen Reinigungsschritte scheinen keinen Einfluss auf die Verteilung der Ladungen an der Faseroberfläche zu haben.

Im Bereich des ζ -Potential-Plateaus über pH 7 ist eine deutlichere Veränderung zu sehen. Die Höhe des Plateau-Werts sinkt mit den durchgeführten Vorbehandlungen von etwa -25mV (gespülte Faser) auf -22mV (mit HCl konditionierte Faser). Dies

stellt aber keine signifikante Änderung des Potentials dar. Erst mit der zusätzlichen alkalischen Konditionierung sinkt der Plateau-Wert auf -18mV ab. Die Überführung der Faser in die Na-Form dürfte auch zu einer Besetzung der kationischen Gruppen mit OH^- -Ionen führen. Dies scheint die spezifische Adsorption von zusätzlichen OH^- -Ionen bei höheren pH-Werten zu erschweren. Daraus würde eine Erniedrigung des Plateau-Potentials zu geringer negativen Werten resultieren.

Grundsätzlich zeigen alle drei unterschiedlich konditionierten Fasern denselben pH-abhängigen Kurvenverlauf mit nur minimalen Unterschieden im isoelektrischen Punkt. Auch die Änderung des Plateauwerts bei pH-Werten über 7 ist relativ klein und beeinflusst die Kurvenform kaum. Aus diesen Gründen werden für alle weiteren Messungen auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Rainbow-Viskose-Fasern ohne zusätzliche Konditionierung durch HCl oder NaHCO_3 verwendet.

4.1.1.3 Vergleich der Prototypen des oszillierenden EKA

Die Weiterentwicklung des ersten Prototypen für die oszillierende ζ -Potentialmessung zeichnet sich durch einfachere Handhabung, verbesserte Probenaufnahme und genauere Messung der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten aus. Ebenso ist eine vollständige Entfernung der eingeschlossenen Luft aus dem Meßsystem möglich. All diese Faktoren sollten eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit und einen größeren Messbereich auch zu extremen pH-Werten bei hohen spez. Leitfähigkeiten ermöglichen. Abb. 4.4 zeigt den Vergleich der beiden Prototypen anhand der Messung von auf Leitfähigkeitskonstanz gespülter Rainbow Faser.

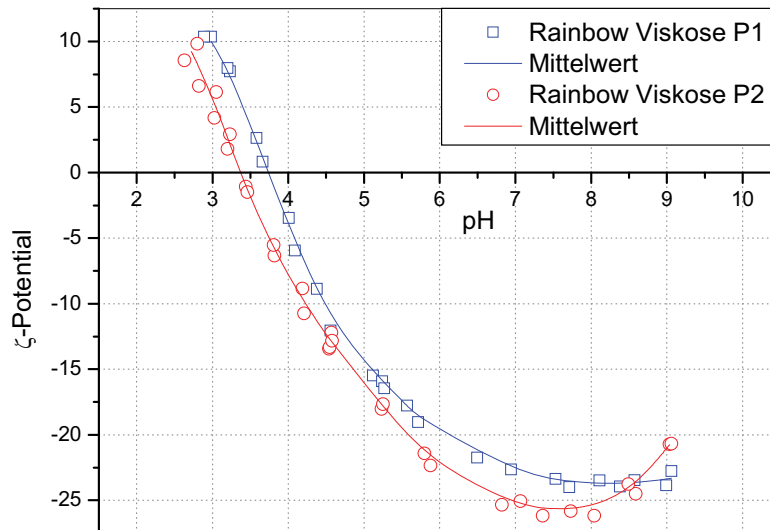


Abbildung 4.4: Vergleich der ζ -Potentialkurven zweier Prototypen des oszillierenden EKA

Im Bereich unter einem pH-Wert von etwa 7.5 ist mit beiden Meßsystemen der identische Trend im Verlauf des ζ -Potentials festzustellen. Eine leichte Verschiebung zu negativeren ζ -Potentialwerten und die leichte Verschiebung des isoelektrischen Punkts dürften auf die verbesserte Leitfähigkeits- und pH-Messung zurückzuführen sein. Aus diesen Gründen ist möglicherweise auch die Änderung des ζ -Potentials bei pH-Werten über 8 im ersten Prototyp nicht sichtbar. Eine Möglichkeit, diesen Anstieg zu erklären wären Veränderungen in dem der Viskose zugesetzten kationischen Agens. Eine Veränderung der Viskose selbst, wie sie bei längerem Kontakt mit stark alkalischen Medien auftritt, ist nicht zu erwarten, da die Verweilzeit der Fasern bei diesen hohen pH-Werten sehr kurz ist. Eine solche Veränderung ist bei Standard-Viskose in diesem Meßsystem auch nicht beobachtet worden (siehe Kapitel 3.1.1.7). Aufgrund der sehr guten Reproduzierbarkeit der Messungen, des größeren Messbereichs und der deutlich verbesserten Handhabung ist die Verwendung des neuen Prototyps in jedem Fall zu favorisieren.

4.1.1.4 Ungebleichte Wolle

Die Verwendung von Wolle in Mischgeweben mit der neu entwickelten Rainbow Faser stellt einen wichtigen Anwendungsbereich dieser neuen Fasergeneration dar. Da Wolle sich aufgrund der Zusammensetzung und Morphologie deutlich von regenerierten Zellulosefasern unterscheidet, ist die Kenntnis dieser Unterschiede und deren Quantifizierung von entscheidender Bedeutung für einen erfolgreichen Einsatz

dieser Gewebe in Einstufen-Färbeprozessen. Abbildung 4.5 zeigt den pH-abhängigen ζ -Potentialverlauf von ungebleichter, gewaschener, auf Leitfähigkeitskonstanz gespülter Schafwolle.

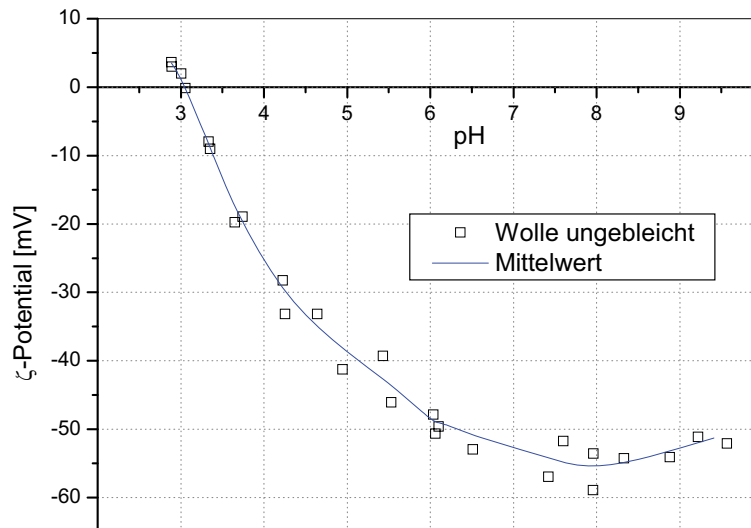


Abbildung 4.5: ζ -Potentialverlauf un behandelter Wolle

Im Vergleich zu Rainbow Viskose zeigt ungebleichte Wolle bei identischer Probenvorbehandlung und gleichem Messverfahren (10^{-3}M KCl, zur Titration 0.1M HCl bzw. 0.1M NaOH) ein über den gesamten pH-Bereich deutlich negativeres ζ -Potential, mit einem sehr flachen Minimum bei einem pH-Wert von 8. Als Proteinfaser weist Wolle eine hohe Oberflächenladungsdichte auf, die auf dissoziierbare Aminosäure-Seitengruppen zurückzuführen ist. Außerdem zeigt Wolle ein deutlich reduziertes Quellverhalten, was das ζ -Potential weniger stark beeinflusst, als es bei zellulosischen Fasern der Fall ist. Auch der isoelektrische Punkt liegt bei niedrigerem pH-Wert, eine Ladungsumkehr ist erst bei einem pH-Wert von 3 zu beobachten. Insgesamt ergibt sich das Bild einer „two-site dissociation“, wie es für eine Oberfläche zu erwarten ist, die aufgrund ihrer Proteinstruktur sowohl die negativ geladenen Carboxylatgruppen als auch die protonierbaren Aminofunktionen der Aminosäuren aufweist. Für diese Messungen wie auch für die Färbung solcher Fasern ist es notwendig, das gesamte Wollfett (Lanolin) zu entfernen, welches ansonsten zu einem stark hydrophoben Charakter der Faser führen würde. Daher werden für die Durchführung der Experimente bereits industriell gereinigte und danach auf Leitfähigkeitskonstanz gespülte Proben verwendet. In Abbildung 3.4 ist auch eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Messungen zu erkennen, da

unbehandelte Wolle von Probe zu Probe leicht unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweist.

Um ein solches Produkt für die Färbung in Mischungen zugänglich zu machen, ist es notwendig, die Wolle vorher zu bleichen. Dies garantiert egale Färbungen ohne durch die Eigenfarbe der Wolle hervorgerufene Schattierungen.

Für Wolle stehen hier zwei unterschiedliche Bleichverfahren zur Verfügung. Im Rahmen dieser Messungen wurden sowohl oxidativ als auch reduktiv gebleichte Wollproben untersucht (siehe Kapitel 3.2.6).

4.1.1.5 Oxidativ gebleichte Wolle

Die oxidativ gebleichten und bis zur Leitfähigkeitskonstanz gespülten Wollproben wurden auf die gleiche Weise wie die Rainbow-Viskose Proben vorbehandelt und am oszillierenden EKA vermessen. Ebenfalls wurde für die Titration des sauren bzw. alkalischen Bereichs jeweils ein Probenwechsel durchgeführt. Als Elektrolyt wurde 10^{-3}M KCl verwendet, zur Titration 0.1M HCl bzw. 0.1M NaOH.

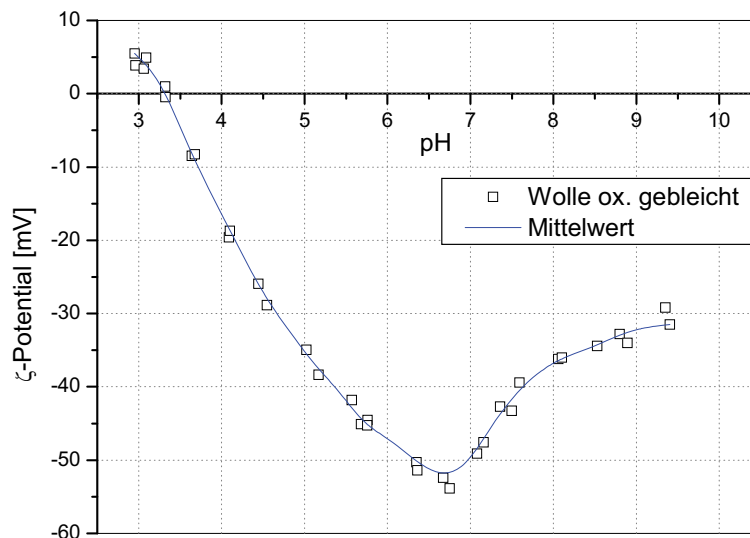


Abbildung 4.6: ζ -Potentialverlauf oxidativ gebleichter Wolle

Für die oxidativ gebleichte Wolle (Abb. 4.6) ist wiederum ein gut reproduzierbarer isoelektrischer Punkt bei $\text{pH} \sim 3.4$ zu erkennen, das ζ -Potential nimmt mit steigendem pH-Wert stark ab und erreicht bei $\text{pH} \sim 6.5$ ein Minimum, welches an der ungebleichten Wollprobe in dieser Form nicht zu erkennen ist. Das ζ -Potential dieser

Wolle ist im gesamten vermessenen pH-Bereich deutlich negativer als die Vergleichsprobe Rainbow Viskose, wobei der isoelektrische Punkt sehr nahe an dem der zellulosischen Faser liegt. Auffallend ist auch die Verringerung des ζ -Potentials bei pH-Werten über 7 im Vergleich zu ungebleichter Wolle. Das Bleichverfahren hat offensichtlich einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenladung. Aufgrund der Verschiebung des isoelektrischen Punkts zu höheren pH-Werten scheint durch den Bleichvorgang das Verhältnis der geladenen Gruppen zugunsten kationischer Ladungen verschoben zu werden. Die Ausbildung eines deutlichen Minimums in der Potentialkurve deutet auf eine bereits erhebliche oxidative Schädigung der Wolle hin. Um die Ausbildung eines solchen Minimums zu überprüfen, wurde auch mit dieser Probe eine Vergleichsmessung mittels EKA der Fa. Paar durchgeführt.

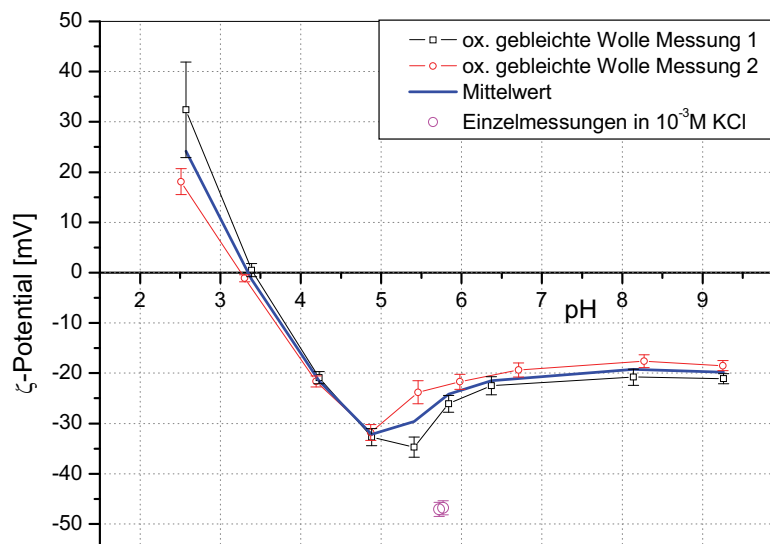


Abbildung 4.7: Vergleichsmessung oxidativ gebleichter Wolle mit dem EKA der Fa. Paar

Die Vorbehandlung der Probe wurde gleich durchgeführt (eine Stunde quellen in 10^{-3} M KCl), die Messung wurde wiederum ohne Probenwechsel ausgehend von einem voreingestellten pH ~ 9.5 bis zu einem pH von ~ 2.5 durchgeführt. Wie auch bei der Vergleichsmessung mit Rainbow-Viskose ist der Kurvenverlauf der Titration deutlich flacher, auch das ζ -Potentialminimum ist eindeutig zu erkennen, aber zu niedrigerem pH (~ 5) verschoben (Abb. 4.7). Dies und die Tatsache der schlechten Reproduzierbarkeit der beiden Messungen deuten auf eine irreversible Veränderung der Probe durch die stark alkalische Voreinstellung des pH hin. Ebenso zeigen Einzelmessungen an nicht alkalisch eingestellten Proben bei pH ~ 5.8 (10^{-3} M KCl) in etwa dasselbe ζ -Potential, welches auch in den Versuchen mit Probenwechsel am

oszillierenden EKA erzielt wurde. Bei beiden Methoden wird ein übereinstimmender isoelektrischer Punkt bei pH 3.4 gefunden. Der Trend des Kurvenverlaufs, die Lage des isoelektrischen Punkts und die durchgeführten Einzelmessungen bestätigen die Ergebnisse der Messungen mit dem oszillierenden System, die Unterschiede sind hauptsächlich auf die verschiedenen Titrationsmethoden zurückzuführen.

4.1.1.6 Reduktiv gebleichte Wolle

Um den Einfluss verschiedener Bleichverfahren auf das ζ -Potential beurteilen zu können, wurde auch eine reduktiv gebleichte Wollprobe sowohl am oszillierenden EKA als auch mit dem Standardverfahren vermessen.

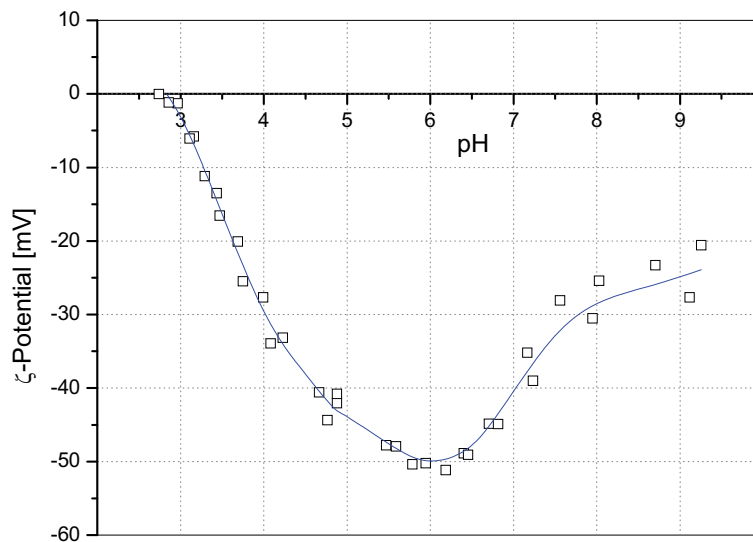


Abbildung 4.8: ζ -Potentialverlauf reduktiv gebleichter Wolle

Die Messungen wurden mit auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten Proben durchgeführt, bei der Titration am oszillierenden EKA wurde der saure bzw. alkalische Bereich jeweils mit einer neuen Probe durchgeführt. Als Elektrolyt diente 10^{-3}M KCl.

In Abbildung 4.8 erkennt man ein leicht zu niedrigeren pH-Werten verschobenes Minimum des ζ -Potentials bei einem pH-Wert von etwa 6, auch der isoelektrische Punkt ist zu einen niedrigeren pH-Wert von etwa 2.8 verschoben. In der Abbildung sind zwei Wiederholungsmessungen zu sehen, auch hier zeigt sich eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit im alkalischen Bereich im Vergleich zur oxidativ

gebleichten Probe. Auch hier zeigt das Bleichverfahren einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenladung. Im Gegensatz zu der oxidativ gebleichten Wollprobe dürfte sich aufgrund der Verschiebung des isoelektrischen Punkts zu niedrigeren pH-Werten durch den Bleichvorgang das Verhältnis der geladenen Gruppen zugunsten anionischer Ladungen verschieben. Die Ausbildung eines deutlichen Minimums in der Potentialkurve deutet auch hier auf eine bereits erhebliche reduktive Schädigung der Wolle hin.

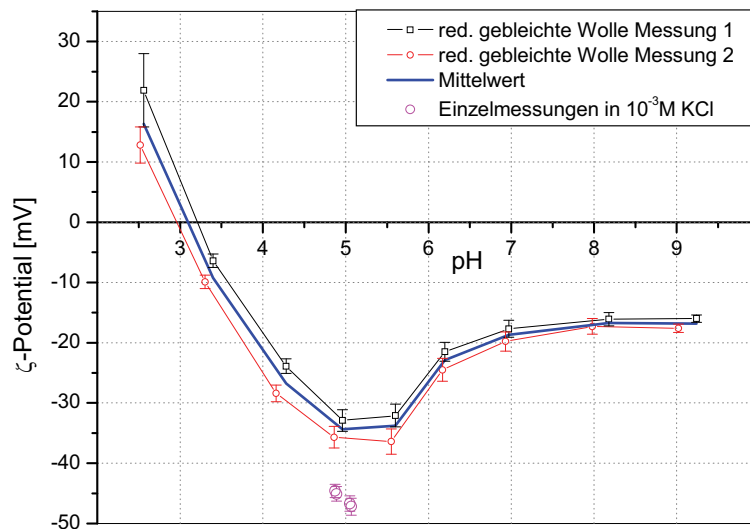


Abbildung 4.9: Vergleichsmessung reduktiv gebleichter Wolle mit dem EKA der Fa. Paar

Auch in diesem Fall wurde die reduktiv gebleichte Wolle am EKA der Fa. Paar vermessen. Die Probenvorbehandlung ist identisch (1h quellen in 10^{-3} M KCl), die Titration wird von hohem zu niedrigem pH in einer Messung durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt den pH-abhängigen ζ -Potentialverlauf der reduziert gebleichten Probe. Der IEP (isoelektrische Punkt) liegt bei einem pH-Wert von etwa 3.1, allerdings ist eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit vor allem im sauren Messbereich zu erkennen, was eine genaue Bestimmung des IEP mit dieser Messmethode erschwert. Daher ist auch kein so deutlicher Unterschied des IEP im Vergleich zu unbehandelter Wolle zu erkennen, wie es in der oszillierenden Messtechnik sehr wohl der Fall ist. Allerdings liefert auch hier der Trend des Kurvenverlaufs als auch die Verschiebung des Potentialminimums zu niedrigeren pH-Werten ansonsten gut übereinstimmende Resultate mit der oszillierenden Messtechnik. Allfällige Unterschiede dürften durch die unterschiedlichen Titrationsmethoden hervorgerufen werden, da die

Einzelmessungen ohne pH-Wert-Einstellungen wieder sehr gut mit den Messungen am oszillierenden EKA übereinstimmen.

4.1.1.7 Viskose

Um die Unterschiede der neu entwickelte Rainbow Viskose zu herkömmlicher Viskose beurteilen zu können, wurde auch Standard-Viskose unter denselben Bedingungen vermessen (1h quellen in 10^{-3}M KCl, Messelektrolyt 10^{-3}M KCl, Titration mit 0.1N HCl/0.1N NaOH, Probenwechsel zwischen saurer/alkalischer Titration).

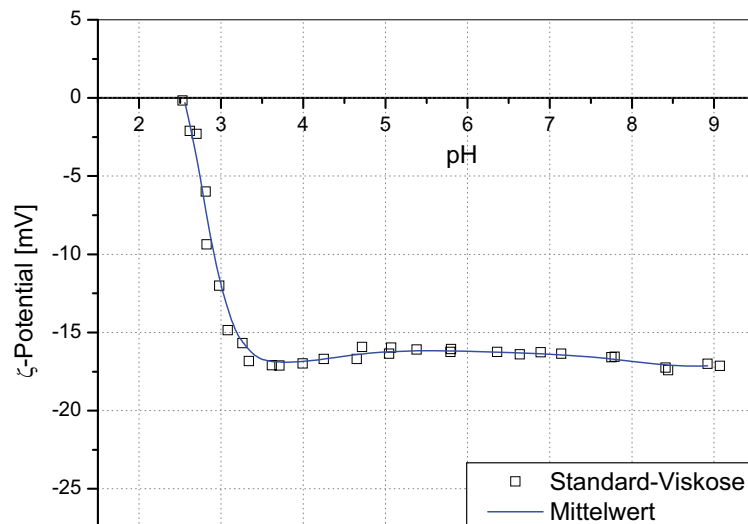


Abbildung 4.10: ζ -Potentialverlauf von Standard-Viskose

Abbildung 4.10 zeigt den pH-abhängigen ζ -Potentialverlauf. Der IEP liegt deutlich niedriger als bei Rainbow-Viskose, etwa bei einem pH-Wert von 2.5. Eine Umladung der Viskose und die Einstellung eines positiven ζ -Potentials sind kaum möglich, da der Viskose die permanenten kationischen Ladungen an der Oberfläche fehlen. Zusätzlich bildet sich ein stabiles Potentialplateau in einem pH-Bereich von 3.5 bis 9 aus. Dieses Plateau entsteht durch dissoziierbare Gruppen an der Oberfläche, vor allem Carboxyl-Funktionen.

Abb. 4.11 zeigt die Ergebnisse der Messungen an vorbehandelten Standard-Viskose Proben.

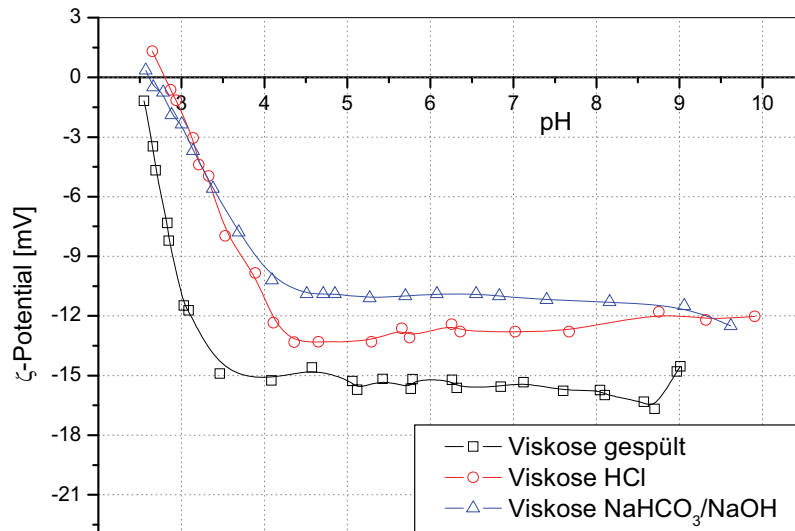


Abbildung 4.11: pH-abhängiges ζ -Potential unterschiedlich konditionierter Standard-Viskose-Fasern

Die Trends, die sich bei der Rainbow-Faser gezeigt haben, setzen sich auch bei Standard-Viskose fort. Der IEP der Faser wird durch die unterschiedliche Vorbehandlung kaum verändert, er liegt zwischen pH 2.5 und 2.7. Die Kurvenform mit einem stabilen Plateau über weite pH-Bereiche und einem steilen Anstieg hin zum IEP ist typisch für Oberflächen, die nur eine Art von dissoziierbaren Gruppen aufweist. Diese Gruppen sind hauptsächlich Carboxylat-Gruppen, die durch oxidative Prozesse während der Produktion entstehen können [88]. Dadurch liegt eine Oberfläche vor, die dem „single-site dissociation“ Modell folgt. Die sauer bzw. alkalisch vorbehandelten Systeme zeigen eine Umladung, die durch spezifische Adsorption von H_3O^+ -Ionen verursacht werden dürfte. Das Plateau, welches weite Bereiche des ζ -Potentialverlaufs kennzeichnet, sinkt durch die Vorbehandlung leicht ab. Es dürften hierbei noch etwaig vorhandene Verunreinigungen entfernt werden. Die Veränderung bleibt aber relativ klein, ebenso wird die Form der ζ -Potentialkurve kaum verändert. Für weitere Untersuchungen kann daher die gespülte Probe verwendet werden.

4.1.1.8 Abschließender Vergleich der drei Fasertypen

Der pH-abhängige ζ -Potentialverlauf von Faserproben kann über die Ladungsdichte der Oberfläche, Verteilung von kationischen/anionischen Gruppen, das Quellverhalten und Veränderungen in Hydrophobizität/Hydrophilie der Oberfläche

Aufschluss geben. Wesentlich hierfür ist eine exakt gleiche Probenvorbereitung, um Einflüsse wie z. B. unterschiedliche Quellzeiten auszuschließen. Ebenso ist dafür zu sorgen, dass keine oberflächenaktiven Substanzen an den Faserproben adsorbiert vorliegen, die das ζ -Potential in einem großen Bereich beeinflussen können (siehe Kapitel 3.1.2).

Abbildung 4.12 verdeutlicht die großen Unterschiede, die sich durch unterschiedliche Fasermorphologien und veränderte Oberflächenladungen ergeben. Wolle als Proteinfaser zeigt deutlich geringeres Quellverhalten als zellulosische Fasern, bedingt durch die langkettigen, hochvernetzten Proteinstrukturen im Mantelbereich (Cuticula) die wenig Porosität aber zusätzlich hydrophobe Bereiche aufweisen [89]. Durch den Bleichvorgang, sowohl oxidativ als auch reduktiv, wird diese Hülle beschädigt und der Kern (Cortex), der 90 Gew% der Wollfaser ausmacht, teilweise freigelegt. Dieser besteht aus Keratinfibrillen und keratinassoziierten Proteinen (KAP), die viele dissoziierbare Aminosäure-Seitengruppen enthalten.

Im Gegensatz dazu bestehen regenerierte Zellulose-Fasern aus langen Zellulose-Mikrofibrillen, die sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche im Faserinneren ausbilden. Diese Fasern sind hydrophil und zeigen starke Quellung in Wasser [90, 91]. Diese Quellung verursacht eine Verschiebung der Scherebene der ζ -Potentialmessung nach außen in Richtung diffuser Schicht, und führt zu einer Verkleinerung des gemessenen Potentials.

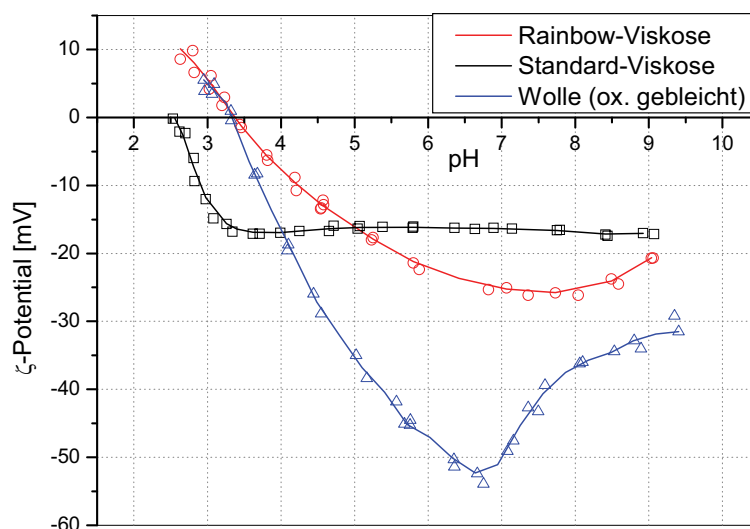


Abbildung 4.12: Vergleich der ζ -Potentialmessungen an den untersuchten Textilfasern

Deutlich sichtbar im Vergleich von Standard-Viskose und Rainbow-Viskose ist der deutlich niedrigere ζ -Potentialwert in einem pH-Bereich von pH 2.5 – pH 5. Hier wird die Effektivität der zusätzlich eingebrachten, permanenten Kationisierung der Rainbow-Faser sichtbar. Auch eine Umladung der Rainbow Faser mit einem IEP bei pH 3.4 ist möglich, während dies mit Standard Viskose in dieser pH-Region nicht möglich ist.

Obwohl es sich bei der Rainbow-Faser um eine kationisierte Viskosefaser handelt, liegt das ζ -Potential der Faser über einen großen pH-Bereich im Negativen. Der Effekt der Kationisierung ist in der Verschiebung des isoelektrischen Punkts zu höheren pH-Werten im Vergleich zu einer nicht kationisierten Viskosefaser zu sehen. Ein weiterer Hinweis, dass an der Faseroberfläche positive und negative Ladungen vorhanden sind, ist die deutliche Änderung der Kurvenform von der typischen Kurve eines single-site dissociation model wie es bei Standard-Viskose auftritt (Abb. 4.10), zur sigmoidalen pH-abhängigen Kurve der Rainbow-Faser (two-site dissociation model). Diese Faser sollte nun das Verhalten eines Ionenaustauschsystems zeigen. Das Potential der auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten Faser deutet auch darauf hin. Durch die zusätzlich eingebrachten kationischen Ladungen werden mehr negativ geladene Gegenionen an der Faseroberfläche adsorbiert. Diese stark adsorbierten Gegenionen führen zum negativen ζ -Potential der Rainbowfaser im Bereich von pH 5-9. Durch die Behandlung mit mäßig konzentrierten Säuren, in diesem Fall 0.1M HCl, werden die vorhandenen negativen Ladungen der Viskose, die hauptsächlich von Carboxyl-Gruppen stammen, protoniert und damit gegebenenfalls noch adsorbierte Metallionen entfernt. Diese Behandlung sollte sich nicht auf die kationischen Gruppen des mitversponnenen Polymers auswirken. Durch diese Behandlung tritt eine Erniedrigung des ζ -Potential-Plateauwerts ein. Diese Erniedrigung ergibt sich aus der Protonierung der Carboxylgruppen. Der Einfluss auf das Gesamtpotential der Faser durch protonierte Carboxylgruppen fällt relativ gering aus.

Der zweite Vorbehandlungsschritt überführt diese negativen Gruppen in die Natrium-Form, zusätzlich werden kationische Ladungen durch Hydrogencarbonat-Gruppen neutralisiert. Hier scheint ein Ionenaustausch stattzufinden, der OH^- Ionen und eventuell noch aus dem Herstellungsprozess anhaftende Sulfat-Ionen verdrängt. Dieser Austausch durch große Gegenionen scheint eine zusätzliche, bevorzugte

Adsorption von OH⁻-Ionen zu erschweren, da das ζ -Potential-Plateau durch diese Behandlung deutlich erniedrigt wird.

Vor allem in dem für einbadige Färbungen von Viskose / Polyestermischgeweben mit Direkt- und 1:2 Metallkomplexfarbstoffen interessante pH Bereich von pH 3.5 – pH 5 weist bei Rainbow-Fasern ein geringer negatives ζ -Potential als alle anderen untersuchten Fasern auf. Dies bedeutet vor allem im Fall von Direktfarbstoffen, die oft ein oder mehrere negative Ladungen pro Farbstoffmolekül aufweisen, eine deutlich geringere Barriere durch elektrostatische Wechselwirkungen. Dadurch können solche Farbstoffmoleküle leichter an die Oberfläche der Faser diffundieren und schließlich an ihr adsorbiert werden. Das ermöglicht Färbungen von Rainbow-Fasern unter Bedingungen, die für herkömmliche Viskose nicht zugänglich ist. Dies spielt eine große Rolle bei der Entwicklung von einstufigen Färbeprozessen von Fasermischungen mit z. B. Wolle oder Polyester.

Aufgrund des sehr ähnlichen IEP der oxidativ gebleichten Wolle im Vergleich zu Rainbow-Viskose und der ökologisch schonenderen Bleichmethode wurde in allen weiteren Experimenten oxidativ gebleichte Wolle verwendet, obwohl offenbar auch in diesem Verfahren bereits eine Schädigung der Woll-Cuticula nicht verhindert werden kann.

4.1.1.9 Gefärbte Fasern

Für die Messung des ζ -Potentials von gefärbten Fasern wurden bei konstant 130°C und einem pH von 4.5 in 2g/L Natriumacetatpuffer gefärbte Fasern herangezogen. Die Färbedauer betrug bei diesen Messungen 5h. Als Farbstoff diente der Direktfarbstoff Sirius Scarlet K-CF, welcher vier Sulfonsäuregruppen pro Farbstoffmolekül trägt. Zur Vorbehandlung wurden alle Fasern vor der Messung eine Stunde bei Raumtemperatur in 10⁻³M KCl vorgequollen.

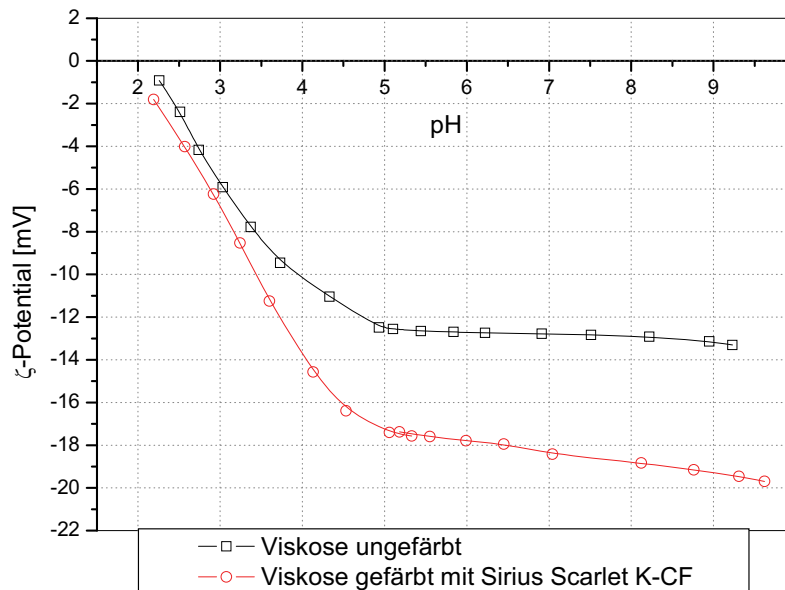


Abbildung 4.13: ζ -Potentialverlauf von gefärbter und ungefärbter Viskose (Sirius Scharlach K-CF)

In Abb. 4.13 ist der Vergleich von gefärbten und ungefärbten Standard-Viskosefasern dargestellt. Das Einbringen eines Moleküls mit vier zusätzlichen negativen Ladungen sollte die Oberfläche der Faser stärker negativ laden. Dies ist auch eindeutig an der ζ -Potentialkurve zu sehen. Der Potentialplateauwert im Bereich von pH 5-9 erhöht sich von -12mV auf etwa -18mV. Auch der durch Extrapolation abschätzbare isoelektrische Punkt verschiebt sich zu niedrigeren pH-Werten. Die Färbung von Viskose mit einem Direktfarbstoff wie Sirius Scarlet K-CF bedeutet eine starke Zunahme der wirksamen negativen Ladungen an der Faseroberfläche.

Abb. 4.14 zeigt den Vergleich des ζ -Potentialverlaufs der gefärbten und ungefärbten Rainbow-Viskose. Im Gegensatz zur Standard-Viskose kommt es hier zu keiner starken Erhöhung des negativen Potentials im Plateaubereich von pH 6-9. Der Wert bleibt mit etwa -22mV nahezu unverändert. Allerdings zeigt sich der Anstieg zum isoelektrischen Punkt erst bei deutlich niedrigerem pH, auch der IEP ist stark ins saure Milieu verschoben. Das sich ausbildende Plateau im positiven ζ -Potentialbereich ist deutlich erniedrigt. Dies zeigt sehr deutlich, dass das Verhältnis von positiven und negativen Oberflächenladungen deutlich zugunsten der negativen Ladungen verschoben wurde.

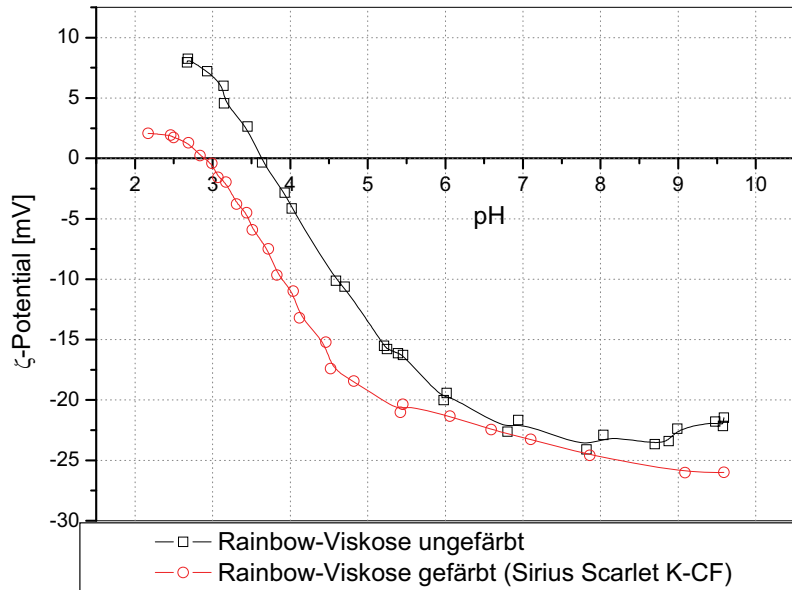


Abbildung 4.14: ζ -Potentialverlauf von gefärbter und ungefärbter Rainbow-Viskose (Sirius Scharlach K-CF)

Allerdings scheint es sich um einen gänzlich unterschiedlichen Mechanismus der Farbstoffadsorption zu handeln. Während der Farbstoff in der Standard-Viskose durch elektrostatische Abstoßung eine Energiebarriere überwinden muss, um an der Faser adsorbieren zu können, kann der Farbstoff in der Rainbow-Faser durch einen Ionenaustauschmechanismus an die Faser gebunden werden. Dadurch verändert sich das Potentialplateau kaum, da nur negativ geladene Ionen gegen andere, ebenfalls negative Ionen bzw. Farbstoffmoleküle ausgetauscht werden. Damit sollten auch die Adsorptionsisothermen von Direktfarbstoffen auf Rainbow-Fasern eher dem Langmuir-Typ folgen und eine Sättigungskonzentration aufweisen, die dem Ionenaustausch zugänglichen, kationischen Gruppen auf der Faser entspricht. Dies wurde in der Arbeit von *Donauer* [92] gezeigt. Bei höheren Farbstoffkonzentrationen kommt es dann zu weiterer Farbstoffadsorption, die dem Mechanismus nach der Standard-Viskosefärbung folgt. Für die Standard-Viskose sollte sich demnach eine Adsorptionsisotherme ergeben, die sich nach Freundlich beschreiben lässt. Diese Isothermen auf zellulosischen Fasern wie Viskose wurden von *Gruber* [93] beschrieben. Die Zunahme der negativen Ladung an der Oberfläche der Viskosefaser durch die Anlagerung von negativ geladenen Farbstoffen entspricht den Aussagen der Gouy-Chapman Theorie. Damit wird für jedes weitere Farbstoffmolekül, welches sich der Faseroberfläche nähert, die Adsorption durch bereits gebundene Farbstoffmoleküle erschwert. Dieses Modell und entsprechende Adsorptionsisothermen wurden von *Gerber* [26] ausführlich diskutiert.

Der Ionenaustauschmechanismus bei Rainbow-Fasern wird durch die „counterion-release interaction“ beeinflusst, welche bei hohen Ladungsdichten und mäßigen Ionenstärken zu einem großen Entropiegewinn durch den Ionenaustausch führen kann, was einer attraktiven Wechselwirkung im System entspricht [94]. Dies resultiert in einer stark erhöhten Anfärbbarkeit der Rainbow-Viskose mit negativ geladenen Direktfarbstoffen im Vergleich zu Standard-Viskose, obwohl die Rainbow-Faser über weite pH-Bereiche ein negativeres ζ -Potential aufweist als die nicht kationisierte Viskose-Faser.

4.1.2 Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen

4.1.2.1 Rainbow-Faser

Um gut reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, wurden alle Proben auf identische Weise vorbehandelt. 1g der trockenen, auf Leitfähigkeitskonstanz gespülten Rainbow-Faser wurde in 150mL des verwendeten Messpuffers (2mM Phosphat-Puffer, pH 5.5) unter Rühren 1h lang bei Raumtemperatur gequollen und anschließend mittels oszillierendem EKA vermessen. Der Puffer wurde so gewählt, da bei diesem pH die untersuchten Fasern bereits ein gut messbares, negatives ζ -Potential aufweisen.

Die Zugabe der unterschiedlichen Tensidkonzentrationen wurde händisch, in einem Abstand von jeweils fünf Minuten, durchgeführt.

Kationische Tenside

Abbildung 4.15 zeigt den konzentrationsabhängigen ζ -Potentialverlauf bei der Titration von Rainbow-Faser in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 mit drei verschiedenen kommerziell erhältlichen kationaktiven Tensidmischungen für die Textilindustrie. Grundsätzlich ist deutlich zu erkennen, dass schon sehr geringe Tensidmengen ausreichen, um das negative Ausgangs- ζ -Potential von etwa -14mV in ein hoch positives Potential zu überführen. Im Fall des verwendeten Ethylenoxidkondensationsprodukts ist nur eine Menge von 0.002Vol% Tensid nötig, um den Umladungspunkt zu erreichen. Ebenso sind auch nur geringe Mengen des

benutzten Fettaminpolyglykolethers (0.005Vol%) und Polyglykolethers (0.012Vol%) notwendig, um die Faseroberfläche zu positivieren. Daraus lässt sich eine große Faseraffinität aller drei Produkte ableiten, obwohl durch die Kationisierung der Rainbowfaser auch kationische Ladungen an der Oberfläche wirksam sind, welche bei diesem pH aber scheinbar nur eine kleine Rolle spielen. Diese Faseraffinität dürfte vor allem durch die nicht geladenen Poly-Ethylenoxid-Reste der Tenside hervorgerufen werden.

Bei höheren Konzentrationen zeigt das Ethylenoxidkondensationsprodukt ein stabiles Potentialplateau, Tendenzen zur Desorption sind nicht zu erkennen. Der Grund für das Auftreten eines stark positiven Potentials bei Verwendung des laut Datenblatt als nichtionogen eingestuften Tensids ist ohne nähere Strukturinformationen nicht zu klären. Bei diesem pH-Wert und Messbedingungen zeigt es kationischen Charakter, der auch möglicherweise durch spezifische Adsorption von H_3O^+ -Ionen aus dem Elektrolyten hervorgerufen werden kann, dies ist aber bei diesem pH-Wert sehr unwahrscheinlich.

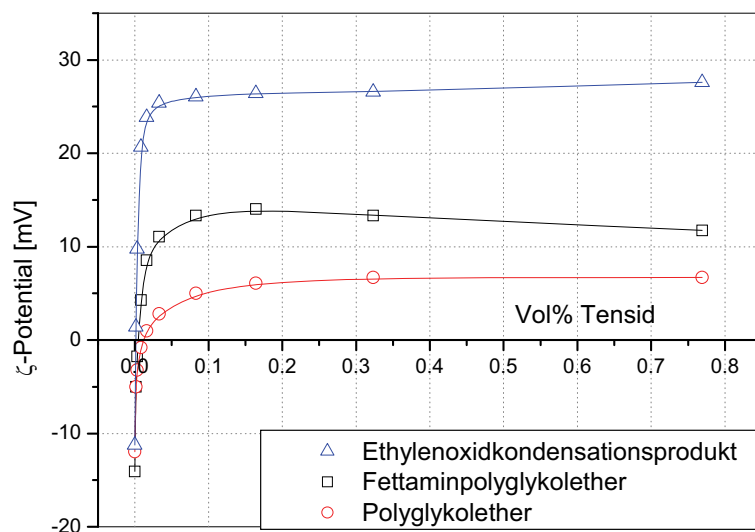


Abbildung 4.15: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf der Rainbow-Viskose nach Adsorption von kationischen Tensiden

Der Fettaminpolyglykolether zeigt bei höheren Konzentrationen eine leichte Abnahme des ζ -Potentials, was durch eine Erhöhung der Ionenstärke durch die Tensid-Gegenionen verursacht werden kann, ebenso ist eine Umorientierung des adsorbierten Tensids an der Oberfläche von einer flach auf der Oberfläche liegenden zu einer rechtwinklig zu Oberfläche stehenden Konformation möglich.

Der Polyglykolether bildet ebenfalls ein stabiles ζ -Potentialplateau aus, mögliche Desorption von der Oberfläche ist im untersuchten Konzentrationsbereich nicht zu erkennen.

Nichtionische Tenside und Tensidmischungen

Der konzentrationsabhängige ζ -Potentialverlauf bei der Titration von Rainbow-Faser in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 mit zwei verschiedenen kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensidmischungen und einer Mischung aus nicht- und anionischen Tensiden ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

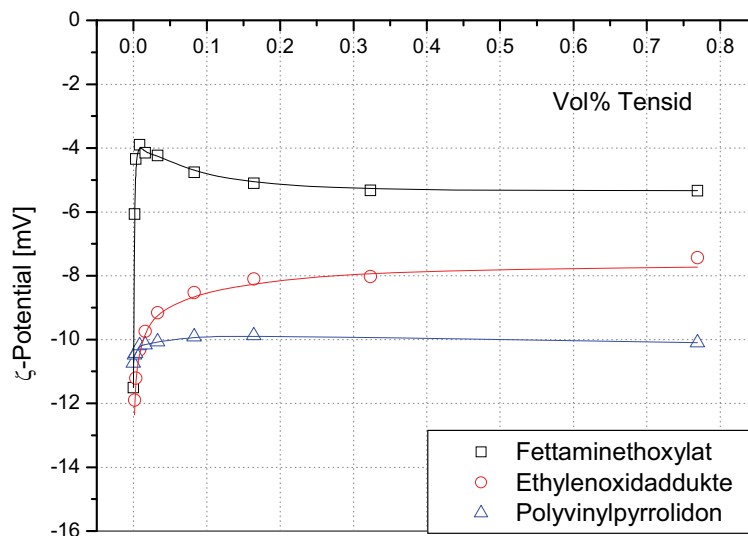


Abbildung 4.16: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf der Rainbow-Viskose nach Adsorption von nichtionischen Tensiden

Auch im Fall der nichtionischen Tenside ist klar zu erkennen, dass schon sehr kleine Mengen an oberflächenaktiver Substanz ausreichen, um das ζ -Potential der Fasern zu verändern. Da diese Substanzen keine Ladungen tragen, fällt die Änderung des Potentials naturgemäß deutlich geringer aus. Polyvinylpyrrolidon zeigt nur eine sehr kleine Änderung des ζ -Potentials ($\Delta\zeta \sim 1\text{mV}$). Dies dürfte auf die Ausbildung eines Polymerfilms an der Oberfläche zurückzuführen sein, der die Scherebene von der Oberfläche weg und damit die Messung zu kleineren Potentialen verschiebt. Ähnliches trifft auch auf das verwendete Ethylenoxidaddukt zu, die Affinität zur Faser scheint aber hier kleiner zu sein als bei Polyvinylpyrrolidon, wohl aufgrund der Polarität des Ethylenoxids, welches weniger Bestreben zeigt, aus der wässrigen

Phase an der Faser zu adsorbieren. Genaue Aussagen wären aber nur bei Kenntnis der Länge der Polyethylenoxid-Ketten möglich.

Ein völlig anderes Bild zeigt der ζ -Potentialverlauf der Adsorption eines Tensidgemischs aus nichtionogenen und anionischen Tensiden. Hier kommt es zuerst zu einer deutlichen Erniedrigung des ζ -Potentials. Dies könnte eine Folge der Adsorption des Fettaminethoxylats an der Faser sein. Eine Coadsorption des anionischen Tensids bei höheren Konzentrationen dürfte dann für das wieder negativer werdende Potential verantwortlich sein.

Anionische Tenside

Für diese Experimente wurden fünf strukturell sehr unterschiedliche kommerziell erhältliche anionische Tenside verwendet. Der konzentrationsabhängige ζ -Potentialverlauf der Titration von Rainbow-Faser mit diesen Produkten in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

Allen fünf anionischen Substanzen ist gemeinsam, dass sie aufgrund ihrer Ladung schon in geringsten Mengen große Änderungen des ζ -Potentials zu negativeren Werten verursachen, z. B. das verwendete Naphtalinsulfonatkondensationsprodukt ändert das Potential um 14mV bei einer Konzentration von 0.007Vol% Tensid.

Auffallend ist, dass diese anionischen Tenside bei höheren Konzentrationen eine teilweise sehr starke Abnahme des ζ -Potentials verursachen. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei dem Naphtalinsulfonatkondensationsprodukt und dem Polyethersulfonat. Aufgrund des Kurvenverlaufs ist es in diesen beiden Fällen durchaus möglich, dass es hier zu einer Desorption der Substanzen von der Faseroberfläche kommt. Vor allem im Fall des Naphtalinsulfonats ist eine Präferenz zur Bildung stabiler Mizellen in Lösung aufgrund der großteils unpolaren Naphtalin-Grundstruktur nicht unwahrscheinlich. Auch eine pH-Wertänderung der Lösung kann zu solchen Potentialänderungen führen. Das Polyethersulfonat sollte aber vollständig dissoziiert vorliegen und dadurch keine pH-Wertveränderung durch die Zugabe des Tensids hervorrufen.

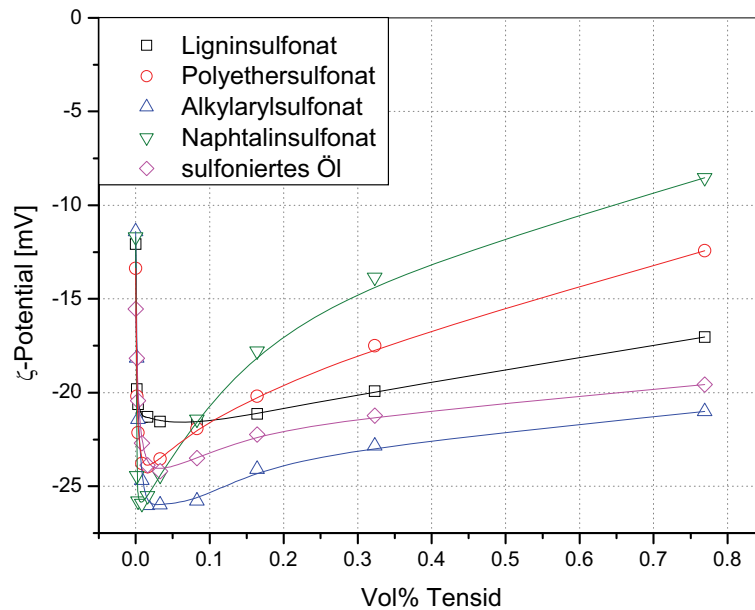


Abbildung 4.17: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf der Rainbow-Viskose nach Adsorption von anionischen Tensiden

Sowohl das Alkylarylsulfonat wie auch das sulfoniertes Öl zeigen beide die Tendenz der Abnahme des ζ -Potentials mit steigender Konzentration, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei den zuvor besprochenen Produkten. Neben einer Möglichen Desorption kann es hier auch zu einer Konformationsänderung der adsorbierten Tenside auf der Faser kommen. Bei steigender Konzentration werden immer mehr Adsorptionsstellen besetzt und die Konformation könnte sich von einer flach auf der Oberfläche liegenden zu einer rechtwinkelig zu Oberfläche stehenden Anordnung verändern. Durch die elektrostatische Wechselwirkung der Oberflächenladungen mit den geladenen Gruppen des Tensids würden dadurch die ungeladenen Teile der oberflächenaktiven Substanz nach außen gedrängt werden. Dies hätte eine steigende Abschirmung der Oberflächenladung der Faser zur Folge, was die Erniedrigung des Potentials erklären könnte. Zusätzlich würde dadurch die Scherebene der Messung von der Faseroberfläche weggedrängt werden, was auch zu einer Erniedrigung des gemessenen Potentials führt.

4.1.2.2 Oxidativ gebleichte Wolle

Die oxidativ gebleichte Wolle wurde in gleicher Weise wie die Rainbow-Faser vorbehandelt (siehe Kapitel 3.1.2.1). Ebenfalls 1g der trockenen, gespülten Wolle

wurde im Messpuffer 1h lang vorgequollen und dann mittels oszillierendem EKA vermessen.

Kationische Tenside

Abbildung 4.18 zeigt den konzentrationsabhängigen ζ -Potentialverlauf bei der Titration von oxidativ gebleichter Wolle in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 mit einem Ethylenoxidkondensationsprodukt und einem Polyglykolether. Beide Proben sind kommerziell erhältliche kationaktive Tensidmischungen für die Textilindustrie.

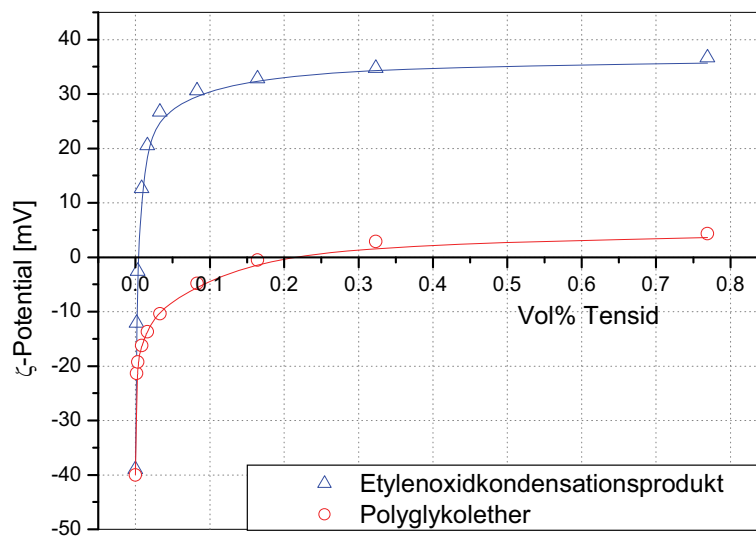


Abbildung 4.18: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf oxidativ gebleichter Wolle nach Adsorption von kationischen Tensiden

Auch die Titration der Wolle liefert mit diesen beiden kationischen Tensiden schon bei Zugabe geringer Mengen ein stark positives ζ -Potential. Das Ausgangspotential bei diesem pH liegt bei ~ -40 mV, mit dem Ethylenoxidkondensationsprodukt wird ab einer Konzentration von $\sim 0,3$ Vol% ein stabiles Plateau erreicht, die Potentialänderung ($\Delta\zeta$) beträgt 75mV. Der Umladungspunkt liegt in diesem Fall bei einer Tensidkonzentration von 0,004Vol%.

Im Gegensatz dazu benötigt die Umladung mit dem Polyglykolether eine Tensidkonzentration von 0,22Vol%, dies entspricht der 55fachen Menge im Vergleich zum Ethylenoxidkondensationsprodukt. Die Potentialänderung erreicht bei dem Polyglykolether 43mV. Die signifikant höhere Menge an Tensid zur Umladung wie auch der Kurvenverlauf lassen darauf schließen, dass der verwendete Polyglykolether

eine deutlich geringere Affinität zur hydrophoberen Woll-Faser aufweist als das zweite getestete Produkt.

Desorptionsphänomene oder Diffusion in die Faser sind bei keinem der beiden Produkte in dem untersuchten Konzentrationsbereich und der verwendeten Zeitspanne zu beobachten.

Nichtionische Tenside und Tensidgemische

Bei der Titration von oxidativ gebleichter Wolle in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 mit einem kommerziell erhältlichen nichtionischen und einer Mischung aus nicht- und anionischen Tensiden ergibt sich der in Abbildung 4.19 dargestellte ζ -Potentialverlauf.

Die an sich schwach negativ geladene Mischung aus nicht- und anionischen Tensiden (siehe Kapitel 3.2) führt trotzdem schon in niedrigen Konzentrationen zu einer deutlichen Erniedrigung des ζ -Potentials der Wollfaser. Bei einer Tensidkonzentration von 0.05Vol% ergibt sich ein $\Delta\zeta$ von ~ 20 mV. Auch bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration zeigt sich im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich eine Tendenz zu weniger negativem Potential.

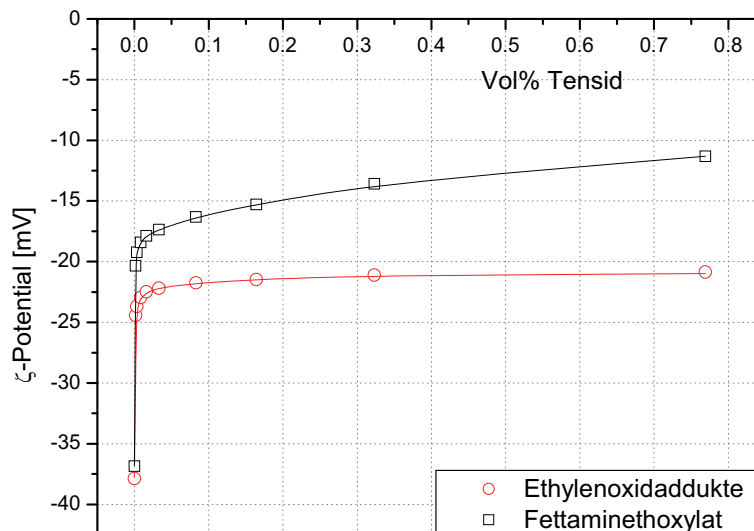


Abbildung 4.19: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf oxidativ gebleichter Wolle nach Adsorption von nichtionischen Tensiden

Das nichtionische Fettaminethoxylat adsorbiert offensichtlich bevorzugt an der Wolle und bildet so einen Mantel um die Faser. Diese Hüllbildung dürfte die Scherebene der Messung von der Oberfläche weg und somit zu kleineren Potentialen

verschieben. Die Anwesenheit der Fettamin-Reste dürfte zusätzlich zu einer Hydrophobierung der Faseroberfläche führen. Eine Coadsorption des ebenfalls in der Mischung vorhandenen anionischen Tensids und eine damit verbundene Verschiebung des ζ -Potentials wieder hin zu negativeren Werten werden im untersuchten Konzentrationsbereich nicht beobachtet.

Auch das ungeladene Ethylenoxidaddukt verschiebt schon in geringen Konzentrationen das ζ -Potential zu kleineren Werten, $\Delta\zeta$ liegt bei etwa 17mV. Ab einer Tensidkonzentration von 0.1Vol% bildet sich ein über den gesamten untersuchten Bereich stabiles ζ -Potential von -21mV aus. Obwohl es sich um ein ungeladenes Tensid handelt, kann damit eine signifikante Änderung des ζ -Potentials erreicht werden. Wiederum dürfte es sich dabei um einen Hülleffekt handeln. Die Substanz adsorbiert an der Oberfläche der Faser und bildet so eine Ummantelung, welche die Scherebene zwischen immobilisierter und diffuser Schicht von der Faseroberfläche weg verschiebt und somit das Potential deutlich verringert.

Mögliche Desorption oder ein Eindringen in die Faser ist bei keiner der beiden Substanzen im untersuchten Konzentrationsbereich und Zeitintervall aus den Messungen abzuleiten.

Anionische Tenside

Die Titration von oxidativ gebleichter Wolle in 2mM Phosphat-Puffer bei pH 5.5 mit zwei kommerziell erhältlichen anionischen Tensiden führt zu dem in Abbildung 4.20 dargestellten ζ -Potentialverlauf.

Durch die Zugabe des sulfonierten Öls wird bei geringen Konzentrationen das ζ -Potential erniedrigt und erreicht bei einer Konzentration von 0.009Vol% ein Minimum in der Höhe von -46.5mV ($\Delta\zeta = 5.5\text{mV}$). Dies ist durch die Adsorption des negativ geladenen Tensids an der Faseroberfläche zu erklären. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich eine zunehmende Verminderung des ζ -Potentials, welches am Ende des untersuchten Konzentrationsbereichs -29mV erreicht. Eine Absenkung des Potentials unter den Ausgangswert der reinen Faser ist allein durch Desorption nicht zu erklären. Hier kommt es vermutlich zu einer Umhüllung der Faseroberfläche, ausgelöst durch die steigende Menge der adsorbierten Tensids. Die Erhöhung der Anzahl des adsorbierten unpolaren, hydrophoben Ölteils des Tensids ist dadurch für die Potentialverkleinerung verantwortlich. Eine zusätzliche Desorption

und mögliche Mizellbildung in Lösung der oberflächenaktiven Substanz kann aber nicht ausgeschlossen werden.

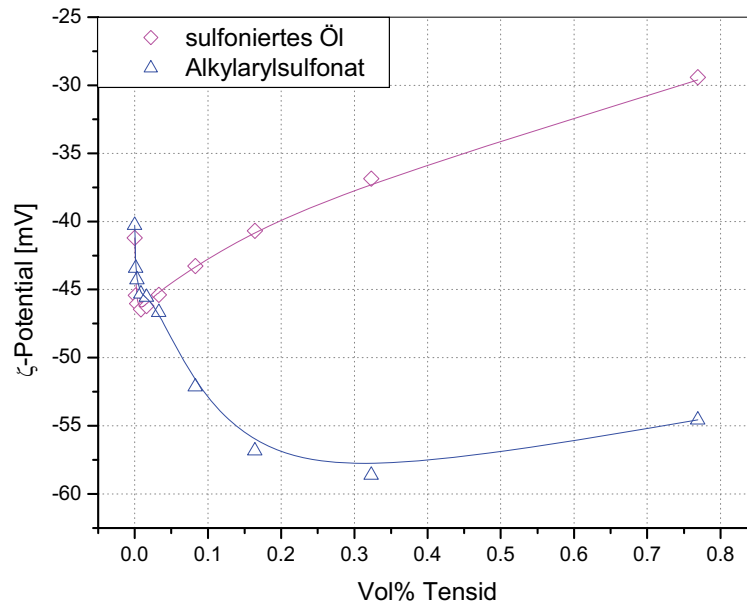


Abbildung 4.20: konzentrationsabhängiger ζ -Potentialverlauf oxidativ gebleichter Wolle nach Adsorption von anionischen Tensiden

Im Fall des Alkylarylsulfonats kommt es auch hier bei geringen Konzentrationen zu einer Erhöhung des negativen Potentials (0,011Vol%, $\zeta=-45,4\text{mV}$, $\Delta\zeta=5,1\text{mV}$). Im Gegensatz zum sulfonierten Öl ist aber bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration kein Potentialrückgang sondern eine weitere Potentialabsenkung bis zu einem flachen Maximum von $-57,7\text{mV}$ bei einer Konzentration von 0,32Vol% Tensid zu beobachten ($\Delta\zeta=17,4\text{mV}$). Offenbar kommt es bei der Adsorption des Alkylarylsulfonats nicht zu einer Abschirmung der Oberflächenladung. Dies könnte auf einen kürzeren unpolaren Tensidteil im Vergleich zu dem verwendeten sulfonierten Öl hindeuten, der dadurch weniger Abschirmung verursacht und dadurch die eingebrachten zusätzlichen negativen Ladungen durch das Tensid in der Messung sichtbar werden. Der leichte Rückgang des ζ -Potentials bei hohen Konzentrationen dürfte auf die Erhöhung der Ionenstärke durch das Einbringen des Tensids zurückzuführen sein. Desorption und Mizellbildung scheint in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht stattzufinden, diese sind aber aus den ζ -Potentialmessungen auch nur schwer abzuleiten.

4.1.2.3 Zeitabhängiges Verhalten der Tensidadsorption

Um die Kinetik der Adsorption von Tensiden an der Faseroberfläche zu untersuchen und damit die benötigte Zeit für die Adsorption abschätzen zu können, wurden zeitaufgelöste ζ -Potentialmessungen durchgeführt. Diese Art der Messung ist nur mit dem neu entwickelten oszillierenden EKA möglich. Jeweils 1g Fasermaterial wurde identisch zu den Adsorptionsmessungen im Gleichgewicht vorbereitet und auch der Messelektrolyt wurde beibehalten (2mM Phosphat-Puffer, pH 5.5). Abbildung 4.21 zeigt den zeitabhängigen ζ -Potentialverlauf von Rainbow Viskose nach Zugabe von 0.1Vol% eines kationischen Polyglykoethers. Sofort nach der Zugabe des Tensids ist eine sehr starke Änderung des Potentials zu beobachten. Die größte Änderung des ζ -Potentials geschieht in den ersten zehn Sekunden nach der Zugabe. Bereits nach vierzig Sekunden ist die Veränderung des Potentials abgeschlossen und somit auch die Adsorption des Tensids an der Faseroberfläche.

Dieser sehr schnelle Adsorptionsvorgang lässt auf eine hohe Affinität des Polyglykoethers zur hydrophilen, zellulosischen Faser schließen. Der nach sechzig Sekunden erreichte Endwert des ζ -Potentials beträgt 5.6mV. Dies steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem aus den Adsorptionskurven ermittelten Wert von 5.2mV im Gleichgewicht (siehe Kapitel 4.1.2.1).

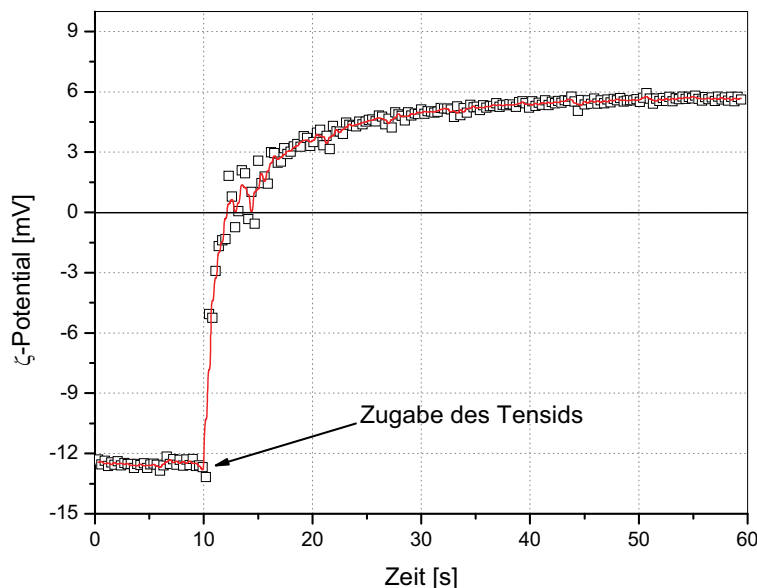


Abbildung 4.21: zeitabhängiger ζ -Potentialverlauf von Rainbow Viskose nach Zugabe eines kationischen Tensids

Abbildung 4.22 zeigt das zeitabhängige ζ -Potential von Rainbow Viskose und oxidativ gebleichter Wolle nach Zugabe von 0.05Vol% eines nichtionischen Tensids (nach dreißig Sekunden Messzeit), in diesem Fall eine Mischung verschiedener Ethylenoxidaddukte. Die Messbedingungen entsprechen den zuvor beschriebenen Einstellungen.

Auch bei Zugabe eines nichtionischen Tensids ist eine sehr schnelle Adsorption an der Faseroberfläche zu beobachten. Die Rainbow-Faser zeigt bereits sechzig Sekunden nach der Zugabe des Tensids ein konstantes ζ -Potential von -10.4mV , welches gut vergleichbar mit den Werten aus der Gleichgewichtsmessung ist.

Wolle hingegen zeigt zwar auch die größte Potentialänderung innerhalb von dreißig Sekunden nach Zugabe des Tensids, es stellt sich aber danach kein stabiles ζ -Potential ein. Während der gesamten restlichen Messdauer (9 min) zeigt sich eine leichte Drift zu weniger negativem Potential. Die Änderung verläuft von -26.3mV nach 30 Sekunden bis hin zu -25.1mV nach 10 Minuten. Die Differenz beträgt lediglich 1.2mV , ist aber in der Messung, vor allem im Vergleich mit der Rainbow-Faser, deutlich zu beobachten. Der Potentialwert aus der Gleichgewichtsmessung beträgt bei 0.05Vol% dieses Tensids -22.1mV . Offenbar wird bei Woll-Fasern das endgültige Adsorptionsgleichgewicht für dieses Tensid erst nach deutlich längerer Zeit als bei zellulosischen Fasern erreicht. Ein möglicher Grund für dieses Phänomen könnte das langsame Eindringen des Tensids in die durch die Bleiche beschädigte Woll-Faser sein, wodurch es zu verstärkter Quellung kommen kann und dadurch das ζ -Potential etwas verkleinert wird.

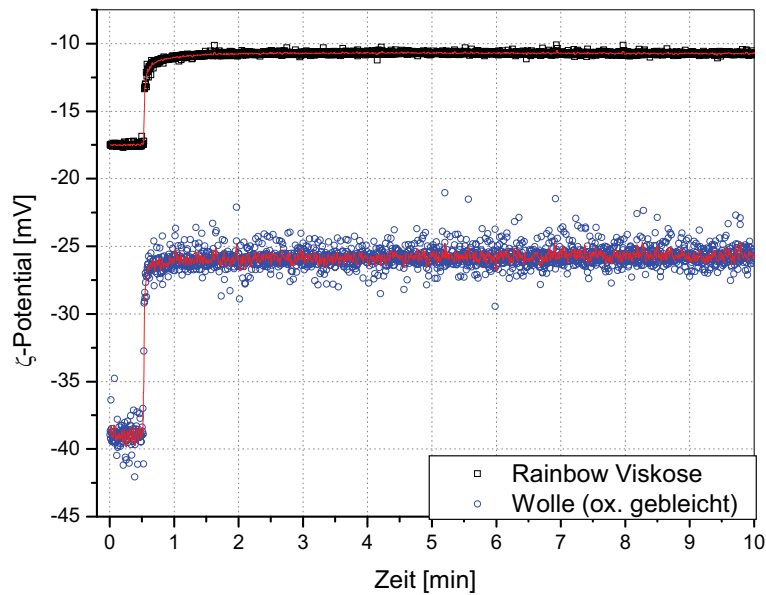


Abbildung 4.22: Vergleich der zeitabhängigen ζ -Potentialkurven von Rainbow-Viskose und Wolle nach Zugabe eines nichtionischen Tensids

4.1.2.4 Vergleich der Tensidadsorption Rainbow-Viskose / Wolle

Grundsätzlich ist zu sagen, dass der Einsatz von kommerziell erhältlichen Hilfsmitteln für die Textilindustrie für die Bestimmung des Adsorptionsverhaltens einen hohen praxisrelevanten Wert besitzt, die Auswertung dadurch allerdings erschwert wird. Diese Substanzen bestehen in allen Fällen nicht nur aus einem definierten Tensid, sondern enthalten zusätzliche Komponenten zur Verbesserung der Handhabung und oberflächenaktiven Eigenschaften. Diese Hilfsstoffe sind nur in wenigen Fällen bekannt oder deren Anteil an der Tensidmischung nicht hinreichend genau angegeben, des Weiteren sind genaue Strukturen der Hauptbestandteile nicht zugänglich. Aufgrund dieser Faktoren ist eine detaillierte Interpretation der ζ -Potentialmessungen äußerst schwierig.

Beim Vergleich der Adsorption mit kationischen Tensiden wird sichtbar, dass Wolle mehr Tensid benötigt, um umgeladen zu werden. Dies ist verständlich, da bei diesem pH-Wert die Wolle wesentlich stärker negativ geladen ist als die Rainbow-Faser, was sich auch in der großen Differenz der Ausgangspotentiale dieser beiden Fasern zeigt. Mit hohen Tensidkonzentrationen können sehr ähnliche, positive ζ -Potentiale eingestellt werden. Bei 0.8Vol% Polyglykolether betragen die Potentiale für Rainbow 7mV und für Wolle 5mV.

Nichtionische Tenside zeigen vor allem bei der Adsorption an der Wolloberfläche auch aufgrund des negativeren Ausgangspotentials deutliche Effekte. Das Fettaminethoxylat verändert das ζ -Potential der Wolle um bis zu 26mV, während es das ζ -Potential der Rainbow-Faser um 8mV verschiebt. Ähnliches gilt für das Ethylenoxidaddukt (Wolle 17mV, Rainbow 4.5mV). Die Tenside dürften nur schwer in das Innere der Wollfaser eindringen können und bilden daher einen stark abschirmenden Oberflächenfilm. Durch die Porenstruktur und Hydrophilie der Rainbow-Faser sind diese Effekte deutlich geringer ausgeprägt. Auch hier lassen sich die ζ -Potentiale der beiden Fasern einander annähern, allerdings in einem deutlich geringeren Ausmaß im Vergleich zu kationischen Tensiden.

Die untersuchten anionischen Tenside zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen die größten Unterschiede in Vergleich der beiden Fasern. Ligninsulfonat zeigt aufgrund seiner hohen Affinität zu zellulosischen Fasern keine Desorption und ein stabiles ζ -Potential. Auch das sulfonierte Öl bildet in höheren Konzentrationen ein relativ stabiles ζ -Potential an der Rainbow-Faser aus, eine sehr starke Abschirmung der Oberflächenladung oder mögliche Desorption wie bei Woll-Fasern ist in deutlich geringerem Ausmaß zu beobachten. Hier steht vor allem der strukturelle Unterschied im Aufbau der beiden Fasertypen im Vordergrund. Die Möglichkeiten des Tensids, in die Faser einzudringen sind bei Rainbow Viskose deutlich größer als bei der durch die Cuticula abgeschirmten Wollfaser. Einzig das Alkylarylsulfonat zeigt von allen untersuchten anionischen Tensiden einen ähnlichen Trend im ζ -Potentialverlauf, es vermag auch an der ohnehin schon stark negativ geladene Wolloberfläche das Potential weiter zu erhöhen, allerdings sind dafür auch höhere Konzentrationen als an der Rainbow-Faser notwendig. Tenside mit einem eher unpolaren Grundgerüst wie Naphthalinsulfonate zeigen gerade an zellulosischen Fasern sehr starke Abschirmungseffekte der Oberflächenladung, Desorption und Mizellbildung sind in diesen Fall bei höheren Konzentrationen nicht unwahrscheinlich.

Aufgrund der oben angeführten Probleme bei der Verwendung von kommerziellen Tensiden ist eine aussagekräftige Interpretation der Resultate schwierig. Daher werden auch genau definierte Tensidmodellsubstanzen untersucht, um eindeutige Aussagen über die Oberflächeneigenschaften von Textilfasern nach der Tensidadsorption treffen zu können.

4.1.2.5 Adsorption von Tensidmodellsubstanzen

Um die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Probleme bei der Verwendung von kommerziell erhältlichen Tensidzubereitungen zu vermeiden, wurden die Adsorptionsexperimente auch mit genau definierten Tensidmodellsubstanzen durchgeführt. Diese Modellsubstanzen sollten einen tieferen Einblick in das Adsorptionsverhalten von Tensiden auf zellulosischen Fasern bieten.

Alle Messungen des Adsorptionsverhaltens der Modellsubstanzen wurden in verdünntem Standard-Färbepuffer durchgeführt (0.2g/L Natriumacetat, mit Essigsäure auf pH 4.5 eingestellt). Dieser Puffer sollte ein möglichst anwendungsnahes System darstellen, wie es beispielsweise für die gemeinsame Färbung von Rainbow- und Polyester-Fasern eingesetzt werden könnte. Die Verdünnung des Puffermediums war notwendig, um zu hohe Ionenstärken für die ζ -Potentialmessung zu vermeiden.

Folgende Modellsubstanzen wurden verwendet (Tab. 4.1):

Tabelle 4.1: Verwendete Tensidmodellsubstanzen

Bezeichnung	Typ	Ionogenität
AR1	Alkylbenzolsulfonat	anionisch
KR1	Stearylaminethoxylat	nichtionisch/kationisch
KR2	Stearylaminethoxylat	nichtionisch/kationisch
KR3	Talgfettaminethoxylat, quaternisiert	kationisch
KR4	Alkylbenzoldimethylammoniumchlorid	kationisch

AR1: Hierbei handelt es sich um das Natriumsalz eines Alkylbenzolsulfonats, bei dem die Alkylkette aus einer Mischung von Kettenlängen zwischen C10 und C13 besteht.

KR1: Der Stearylamin-Grundkörper enthält hauptsächlich C18 Alkylketten (zwei Drittel) und C16 Alkylketten (ein Drittel). Die beiden Ethoxylatanteile bestehen aus je 15 Ethylenoxid-Einheiten.

KR2: Dieses Tensid enthält denselben Stearylamin-Grundkörper wie das Produkt KR1, der Ethoxylatanteil besteht allerdings aus 25 Ethylenoxideinheiten.

KR3: Es handelt sich hierbei um ein hydriertes Talgfettaminethoxylat, mit ähnlicher Alkylkettenlänge wie Produkt KR1 und KR2. Der Ethoxylatteil besteht aus 15 Ethylenoxideinheiten. Zusätzlich wurde die Aminogruppe mit Methylchlorid quaternisiert, somit handelt es sich um eine quaternäre Ammoniumverbindung mit einer zusätzlichen Methylgruppe.

KR4: Dieses Produkt ist ebenfalls eine quaternäre Ammoniumverbindung, die neben den beiden Methylgruppen eine Alkylkette mit einer Länge von C12/C14, sowie eine Benzylgruppe ($C_6H_5-CH_2-R$) trägt.

Für die Erstellung der Adsorptionsisothermen wurde das Vorhandensein von Phenyl-Gruppen in den Modellsubstanzen AR1 und KR4 ausgenutzt. Diese konnten mittels UV-Spektroskopie quantitativ in Lösung bestimmt werden.

4.1.2.5.1 Adsorption von AR1

Abb. 4.23 zeigt den ζ -Potentialverlauf bei Zugabe der anionischen Modellsubstanz AR1 sowohl der Rainbow-Faser als auch der Standard-Viskose. Die Adsorption von AR1 auf Rainbow erzeugt eine wesentlich größere Potentialdifferenz als die Adsorption auf Standard-Viskose. Schon bei sehr geringen Konzentrationen ist ein ausgeprägtes Minimum im ζ -Potential sichtbar, die Potentialdifferenz beträgt ca. 18mV. Im Gegensatz dazu wird bei Standard-Viskose das Potentialmaximum erst bei höheren Konzentrationen erreicht, die Potentialdifferenz beträgt nur etwa 5mV.

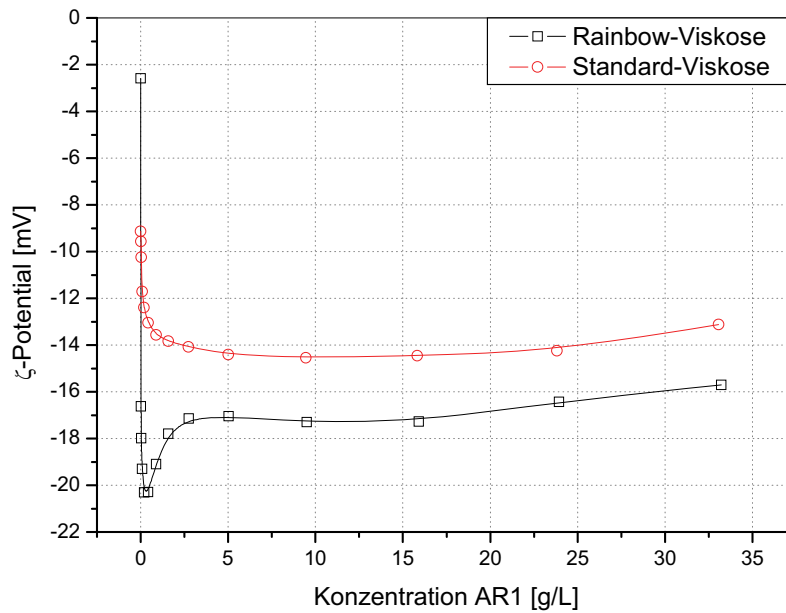


Abbildung 4.23: ζ -Potentialänderung durch Adsorption des Tensids AR1

Nicht nur die Potentialdifferenzen sind unterschiedlich, auch erreicht der Absolutwert des Potentials der Viskose nicht den der Rainbow-Faser, auch hier ergibt sich eine Differenz von ca. 3mV. Die unterschiedlichen Startwerte des Potentials ergeben sich aus den unterschiedlichen Potentialen der Fasern bei pH 4.5.

In Abb. 4.24 und 4.25 sind die Adsorptionsisothermen des Tensids AR1 auf Rainbow-Viskose und Standard-Viskose zusammen mit den jeweiligen ζ -Potentialkurven dargestellt.

In einem Konzentrationsbereich bis 1g/L AR1 kommt es kaum zur Adsorption, erst bei höheren Konzentrationen wird deutlich mehr Tensid adsorbiert. Diese kleinen Mengen sind aber ausreichend, um das Oberflächenpotential stark zu verändern. Die beiden Adsorptionsisothermen selbst unterscheiden sich nur wenig voneinander. Wie zu erwarten, wird an der kationisierten Rainbow-Faser mehr, und das schon bei geringeren Konzentrationen, anionisches Tensid adsorbiert. Die Differenz in der Menge adsorbiertes Tensid beträgt bei sehr hohen Konzentrationen 25%.

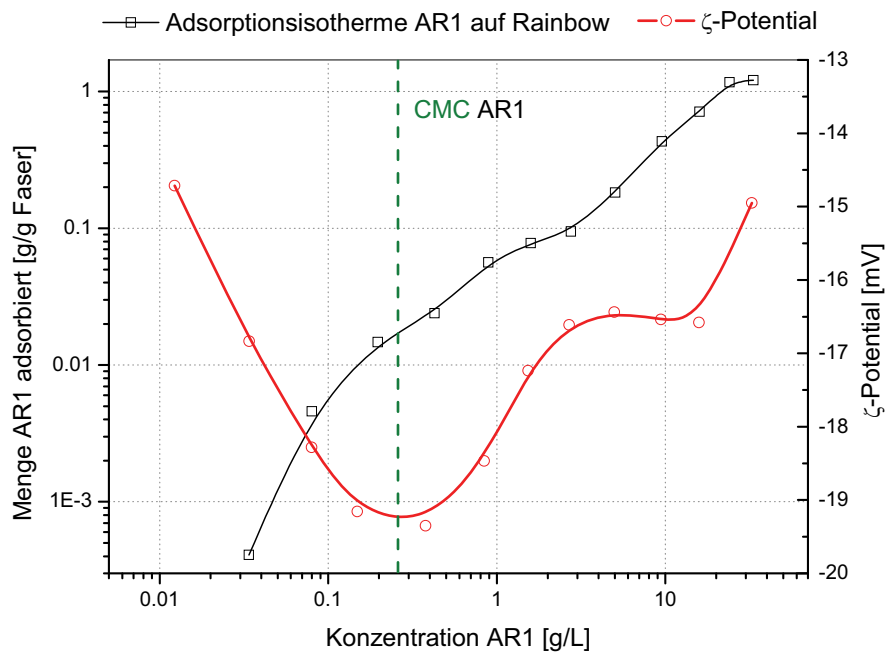


Abbildung 4.24: Adsorptionsisotherme von AR1 auf Rainbow-Viskose, mit entsprechendem ζ -Potential

In der logarithmischen Darstellung der Adsorptionsisothermen ist auch bei beiden Fasertypen die Ausbildung einer S-förmigen Isotherme zu sehen. Solche Isothermen können allgemein in vier Regionen gegliedert werden [27]. In der ersten Region, bei kleinen Tensidkonzentrationen, erfolgt die Adsorption als Einzelmolekül an der festen Oberfläche. In Region zwei und drei kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Menge adsorbierten Tensids durch die Ausbildung von Doppelschichten, so genannten Admizellen [95]. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration wird die kritische Mizellbildungskonzentration überschritten und es bilden sich Mizellen in Lösung. Diese Form der Adsorptionsisothermen gilt aber streng genommen nur für die Adsorption von kationischen Tensiden an anionischen Oberflächen. Für die Adsorption von anionischen Tensiden an anionischen Substraten ist in der Literatur kein vergleichbares Modell vorhanden. Trotz der negativen Ladung sowohl des Tensids und des Substrats kommt es zur Adsorption. Ein rein auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhendes Modell kann dies nicht mehr erklären.

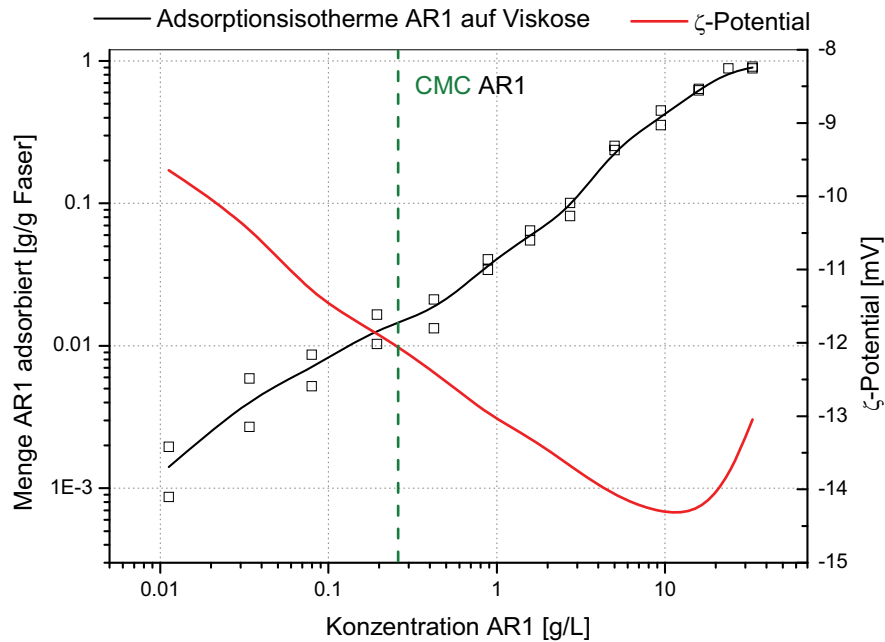


Abbildung 4.25: Adsorptionsisotherme von AR1 auf Standard-Viskose, mit entsprechendem ζ -Potential

Die kritische Mizellbildungskonzentration für n-Alkylbenzolsulfonate mit den entsprechenden Kettenlängen liegt in etwa zwischen 0,1 mmol/L und mehreren mmol pro Liter [96]. Für die verwendete Tensidmodellsubstanz wurde die CMC bei 260mg/L bestimmt.

In den ζ -Potentialkurven zeigen sich noch weitere Unterschiede. Während das ζ -Potential der Standard-Viskose während der Adsorption kleiner Mengen des anionischen Tensids immer negativer wird, zeigt die Kurve bei Rainbow-Viskose bereits sehr früh einen ersten Umkehrpunkt bei Konzentrationen von etwa 0,3g/L Tensid. Dies entspricht genau der kritischen Mizellbildungskonzentration. Hier scheint es zur Ausbildung einer Doppelschicht zu kommen, bei der die anionischen Kopfgruppen des Tensids wieder in Richtung Lösung zeigen.

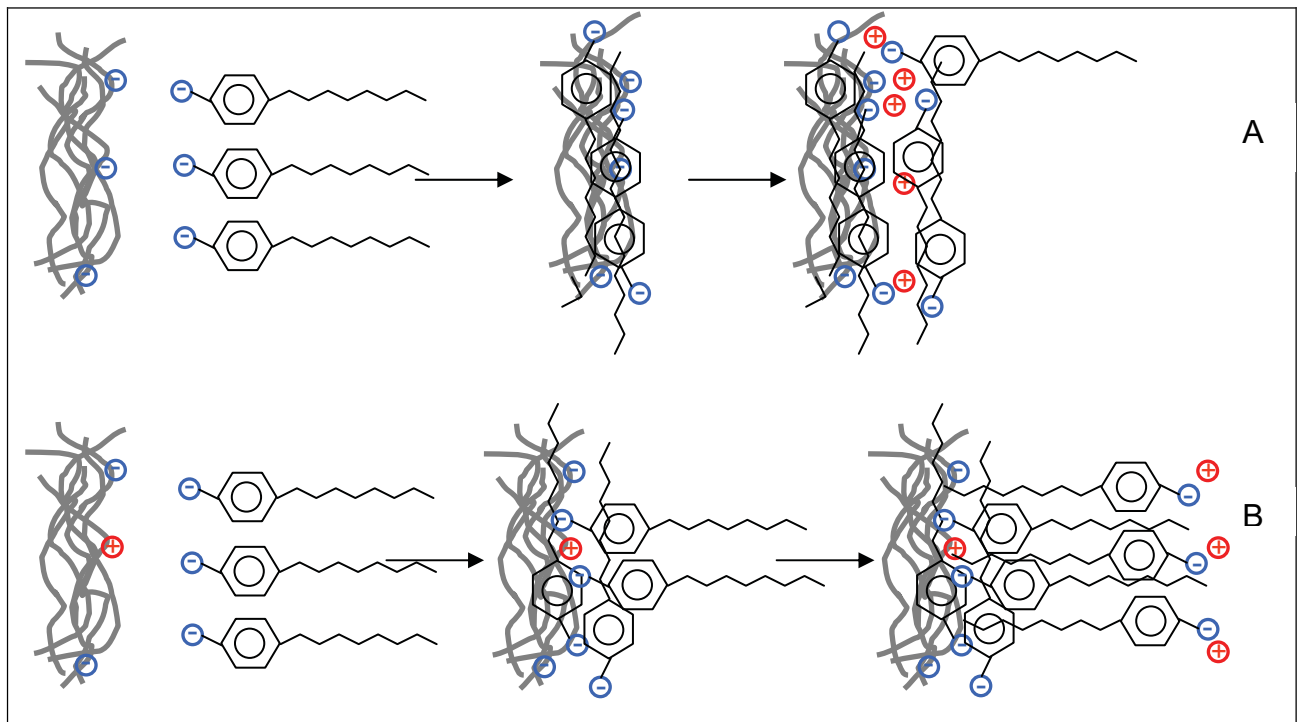


Abbildung 4.26: Schema der Adsorption von ARI auf Standard- und Rainbow-Viskose

Mögliche Ursachen für diesen Unterschied sind in Abb. 4.26 dargestellt. Die Adsorption des anionischen Tensids an Standard-Viskose (A) erhöht die negative Oberflächenladung der Faser, die hydrophoben Alkylreste versuchen, möglichst an der Faser und aneinander zu adsorbieren, um möglichst wenig Wasser koordinieren zu müssen. Da durch die geringere Koordination des Wassers am Alkylrest die Ordnung im System verringert wird, kommt es zu einem Entropiegewinn. Dadurch adsorbieren negativ geladene Tenside auch an negativ geladenen Oberflächen, solange sie weniger polar als das Lösungsmittel sind. Zusätzlich begünstigt der Aryl-Ring die Adsorption. Das leicht polarisierbare π -Elektronensystem des Phenylrings kann mit der polaren Oberfläche in Wechselwirkung treten [97]. Bei hohen Konzentrationen kann es dadurch zur Ausbildung größerer hydrophober Bereiche an der Faseroberfläche kommen, was zu einer Erhöhung des ζ -Potentials führt. Es kommt also nicht nur zur Ausbildung einer Doppelschicht an der Standard-Viskose, das anionische Tensid adsorbiert eher in einer ungeordneten Schichtstruktur unter Maximierung der hydrophoben Wechselwirkungen. Erst bei sehr hohen Konzentrationen dürfte sich auch hier eine Art Doppelschicht ausbilden, gekennzeichnet durch das Minimum in der ζ -Potentialkurve.

Durch die sowohl kationisch als auch anionisch geladene Rainbow-Faser kommt es nicht nur zur Adsorption wie bei Standard-Viskose, sondern auch zu einem

Ionenaustausch an der kationischen Ladung (B). Eine weitere Adsorption von Tensidmolekülen wird durch Coadsorption von Gegenionen aus der Lösung erleichtert. Auch hier kann es zu ungeordneter Schichtadsorption kommen, die Ausbildung der Doppelschicht wird aber vermutlich durch die kationischen Zentren deutlich erleichtert. Dadurch entstehen früher hydrophobe Bereiche an der Faseroberfläche, die für die Erniedrigung des ζ -Potentials schon bei geringen Konzentrationen verantwortlich sind. Die so entstehenden adsorbierten Aggregate werden als Hemimizellen bezeichnet. Dieses Konzept wurde erstmals von Gaudin und Fürstenau beschrieben [29]. Hier können auch mehrere Alkylreste aneinander adsorbieren und in die Lösung hinausragen. Diese Form der Adsorption ist sowohl für kationische Tenside an anionischen Oberflächen, sowie vice versa in der Literatur beschrieben [31]. Diese Hemimizellen tragen natürlich auch stark negative Ladungen, die das ζ -Potential weiter ins Negative verschieben. Das Minimum des ζ -Potentials fällt bei der Rainbow-Faser exakt mit der kritischen Mizellbildungskonzentration für dieses System zusammen. In diesem Bereich sollte es zur Ausbildung einer vollständigen Doppelschicht an der Faseroberfläche gekommen sein, wie in Abb. 2.14 dargestellt. Hierbei zeigen die anionisch geladenen Kopfgruppen in Richtung der Lösung und bilden eine neue Oberfläche für das ζ -Potential, welches hier dadurch sehr stark negativ wird. Bei weiterer Adsorption von Tensid wird die Scherebene wieder von diesen Ladungen weggedrängt, was zu einer Tendenz des Potentials in Richtung weniger negativer Werte führt.

4.1.2.5.2 Adsorption von KR1 und KR2

Die an sich nichtionischen Tenside KR1 und KR2 bestehen aus einer Aminogruppe, die sowohl einen Alkylrest, als auch zwei Polyethylenoxid-Seitenketten trägt. Der einzige strukturelle Unterschied der beiden oberflächenaktiven Substanzen ist die Länge der Ethylenoxid-Seitenkette. Unter den verwendeten Bedingungen in einem 0.2g/L Na-Acetat-Puffer mit pH 4.5 tragen diese Tenside eine kationische Ladung (siehe Kapitel 4.2). Bei diesem pH-Wert ist die Aminogruppe bereits teilweise zu einem quarternären Ammonium-Ion protoniert.

Der ζ -Potentialverlauf der Adsorption dieser beiden Tenside auf Rainbow-Viskose ist in Abb. 4.27 dargestellt. Sowohl KR1 als auch KR2 führen schon in sehr kleinen Konzentrationen (<3mg Tensid / g Faser) zu einer Umladung der bei diesem pH-Wert

noch schwach negativ geladenen Rainbow-Faser. Für KR1 wird bei Rainbow-Faser ein Maximum des ζ -Potentials bei einer Konzentration von 50mg KR1/g Faser erreicht, bei KR2 liegt diese Konzentration bei 230mg KR2/g Faser. Dieses Verhältnis von etwa 4.5:1 entspricht auch genau dem Verhältnis der Ladungsmenge pro Gramm Tensid für KR1 und KR2. In molaren Konzentrationen ergibt sich ein Verhältnis von etwa 1:3 für die Konzentrationen am ζ -Potential-Maximum.

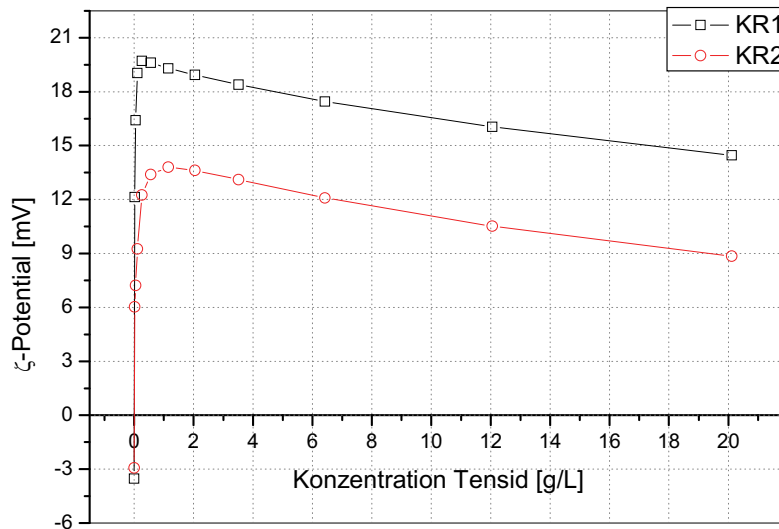


Abbildung 4.27: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR1 und KR2 auf Rainbow-Viskose

Die maximalen Differenzen im ζ -Potential liegen bei 23.2mV für KR1, sowie 16.7mV im Fall des Tensids KR2. Die kleinere Änderung im ζ -Potential durch KR2 lässt sich durch die deutlich geringere Ladung pro Mol Tensid, sie liegt nur bei etwa einem Viertel von KR1, erklären. Bei höheren Tensidkonzentrationen kommt es sowohl bei KR1 als auch bei KR2 zu einem Absinken des positiven Potentials. Dieser Effekt dürfte auf eine verstärkte Abschirmung der Oberflächenladung durch die in Lösung hinausragenden Alkylreste, bzw. bei Ausbildung der Doppelschicht durch Ethylenoxidketten, zurückzuführen sein. Bei höheren Konzentrationen kommt es dann zur Ausbildung von Multilayern, die das Potential weiter abschirmen. Auch ist im Ausmaß der Reduktion des Potentials zwischen KR1 und KR2 kein Unterschied festzustellen. Dies dürfte ebenfalls darauf hindeuten, dass die unterschiedlich langen Ethylenoxideinheiten an der Faser adsorbieren, während der Alkylrest von der Oberfläche weg in die Lösung zeigt. Bei höheren Bedeckungsgraden der Faseroberfläche dürfte es dadurch zu lateralen hydrophoben Wechselwirkungen der

Alkylreste kommen, auch in diesem System dürfte das ζ -Potentialmaximum mit der Ausbildung einer Tensiddoppelschicht, und damit auch der CMC, zusammenfallen.

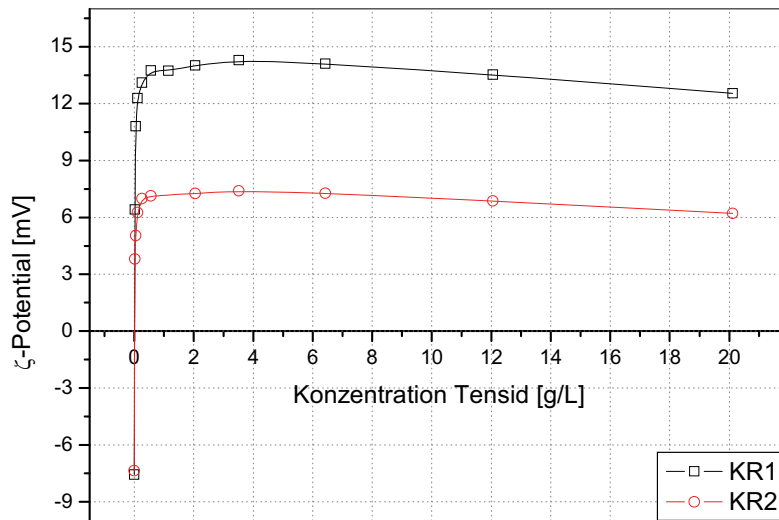


Abbildung 4.28: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR1 und KR2 auf Standard-Viskose

In den ζ -Potentialmessungen der Adsorption von KR1 und KR2 auf Standard-Viskosefaser ist kein ausgeprägtes Maximum im Potential wie im Fall der Rainbow-Faser zu erkennen (Abb. 4.28). Die Änderung des Potentials durch KR1 beträgt 21.9mV, die Änderung bewirkt durch Adsorption von KR2 beläuft sich auf 14.8mV. Die verursachte Potentialänderung durch Adsorption der beiden Tenside ist damit auf Rainbow-Faser und Standard-Viskose annähernd gleich. Die Unterschiede sind auch in diesem Fall durch die unterschiedlichen Ladungsmengen der beiden Tenside zu erklären. Bei höheren Konzentrationen stellt sich ein Plateauwert ein, der keinen so deutlichen Abfall zeigt, wie es bei Rainbow-Viskose der Fall ist. Hier scheint es zu einem geringeren Abschirmeffekt zu kommen.

Die Wechselwirkungen dieser beiden strukturell sehr ähnlichen Tenside werden durch die kationische Ladung der Rainbow-Faser kaum beeinflusst. Die Adsorption verläuft auf beiden Fasertypen sehr ähnlich. Die Adsorption dürfte aber auf Rainbow-Faser durch die kationischen Zentren etwas geordneter ablaufen als auf Standard-Viskose. Dies zeigt sich auch durch das Fehlen von ausgeprägten Maxima in der ζ -Potentialkurve der Standard-Viskose.

4.1.2.5.3 Adsorption von KR3

Die Änderung des ζ -Potentials durch Adsorption des Tensids KR3 auf Rainbow-Viskose ist in Abb. 4.29 dargestellt. Das Tensid ist strukturell mit KR1 verwandt, es besitzt dieselben Alkyl- und Ethylenoxid-Seitenketten. Allerdings ist die Aminofunktion mit einer Methylgruppe quaternisiert, das Tensid KR3 trägt also eine permanente, pH-unabhängige, positive Ladung. Aus den Ladungstitrationen geht hervor, dass die beiden Tenside KR1 und KR3 sehr ähnliche Ladungen pro Gramm Tensid aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass auch die tertiäre Aminogruppe in KR1 bei dem eingestellten pH-Wert von 4.5 bereits fast vollständig protoniert vorliegt, da die Unterschiede in der Molmasse der Tenside sehr gering sind und sich dadurch auch die Ladungen pro Gramm Tensid gut vergleichen lassen.

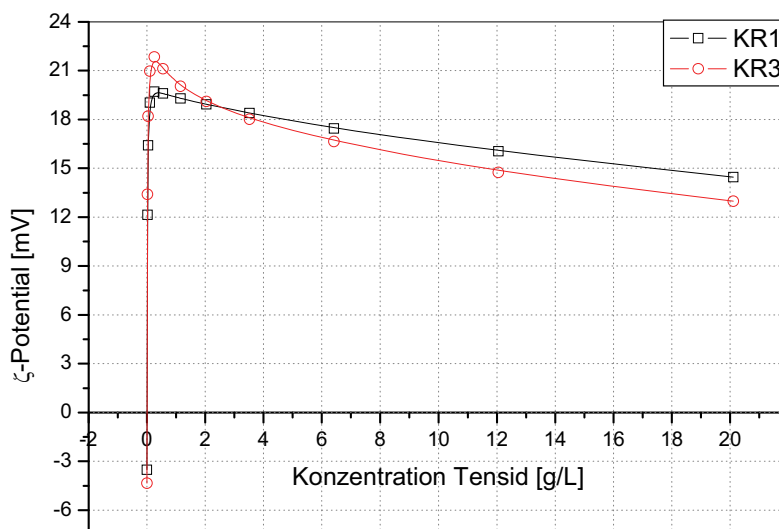


Abbildung 4.29: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR1 und KR3 auf Rainbow-Viskose

KR3 zeigt ein noch deutlicher ausgeprägtes Potentialmaximum bei einer Gesamtkonzentration von 50mg Tensid/ g Faser, als es bei KR1 der Fall ist. Auch die maximale Änderung des Potentials fällt mit 26.2mV etwas höher als bei dem Tensid KR1 auf Rainbow-Faser aus. Beide Tenside zeigen wie zu erwarten auf Rainbow-Viskose sehr ähnliches Adsorptionsverhalten, auch das Absinken des Potentials bei höheren Konzentrationen ist bei beiden Tensiden zu beobachten. Das Potentialmaximum sollte auch in diesem System die Ausbildung der Tensiddoppelschicht an der Faseroberfläche markieren.

Die Adsorption dieser beiden Tenside auf Standard-Viskose ist in Abb. 4.30 dargestellt. In diesem Fall zeigt die Adsorption von KR3 eine deutlich größere ζ -Potentialänderung ($\Delta\zeta=25\text{mV}$) als das Tensid KR1 ($\Delta\zeta=21.9\text{mV}$). Allerdings sind die Änderungen des Potentials der Rainbow-Viskose und der Standard Viskose sehr ähnlich. Verglichen mit der Adsorption der Tenside KR1 und KR2 auf Standard-Viskose fällt auf, dass die Potentialkurve der Adsorption von KR3 auf Standard-Viskose ebenfalls kein ausgeprägtes Maximum durchläuft.

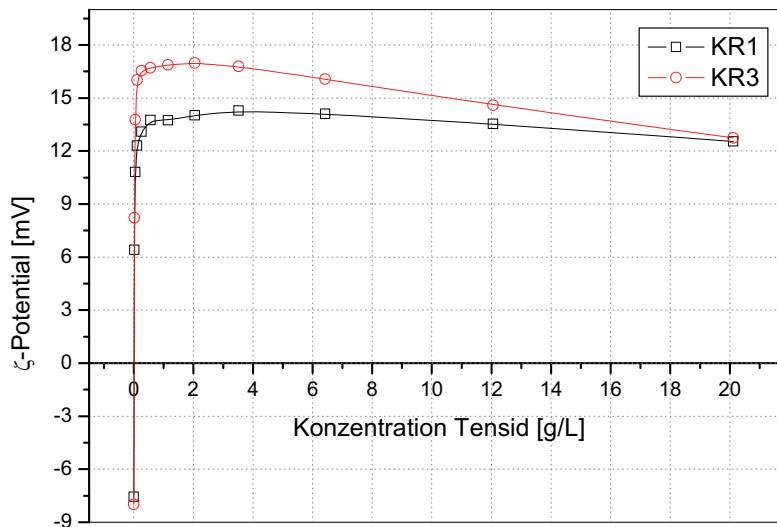


Abbildung 4.30: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR1 und KR3 auf Standard-Viskose

Die Interpretation der Adsorption der kationischen Tenside KR1, KR2 und KR3 ist schwierig, da es sich um komplexere Tenside mit drei Seitenketten handelt. Diese Stearylaminethoxylate sind in der Literatur nur wenig beschrieben [31], besonders bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Allerdings dürfte aus dem Adsorptionsverhalten zu schließen sein, dass am Beginn der Adsorption bei niedrigen Konzentrationen vor allem die geladene Gruppe und auch die Polyethylenoxid-Seitenketten an der Faseroberfläche adsorbieren. Solange die Bedeckung niedrig ist, wird auch der Alkylrest versuchen, mit hydrophoberen Bereichen der Faser Wechselzuwirken. Bei Erhöhung der Konzentration dürfte der Alkylrest normal zur Oberfläche in die Lösung hinausragen, wie es für einfache kationische Tenside beobachtet wurde [98]. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration sollte es dann zur Ausbildung einer Doppelschicht kommen (Abb. 2.14).

Diese sollte dann bei dem Erreichen des Potentialmaximums vollständig ausgebildet sein. Der starke Anstieg des Potentials bei kleinen Konzentrationen an kationischem Tensid zeigt die Ladungskompensation der (teilweise) negativ geladenen Faseroberfläche, die zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Maximum führt. In diesem Konzentrationsbereich sollten die Polyethylenoxid-Seitenketten und die Ladungen nahe an der Faseroberfläche sein, während die Alkylreste in die Lösung hinausragen. Weitere Erhöhung der Konzentration führt zur Ausbildung von Admizellen oder Doppelschichten. Dadurch kann die Scherebene weit von der Faseroberfläche wegbewegt werden und trotz zusätzlicher Adsorption von kationischen Tensidmolekülen das ζ -Potential absinken (Abb. 4.31).

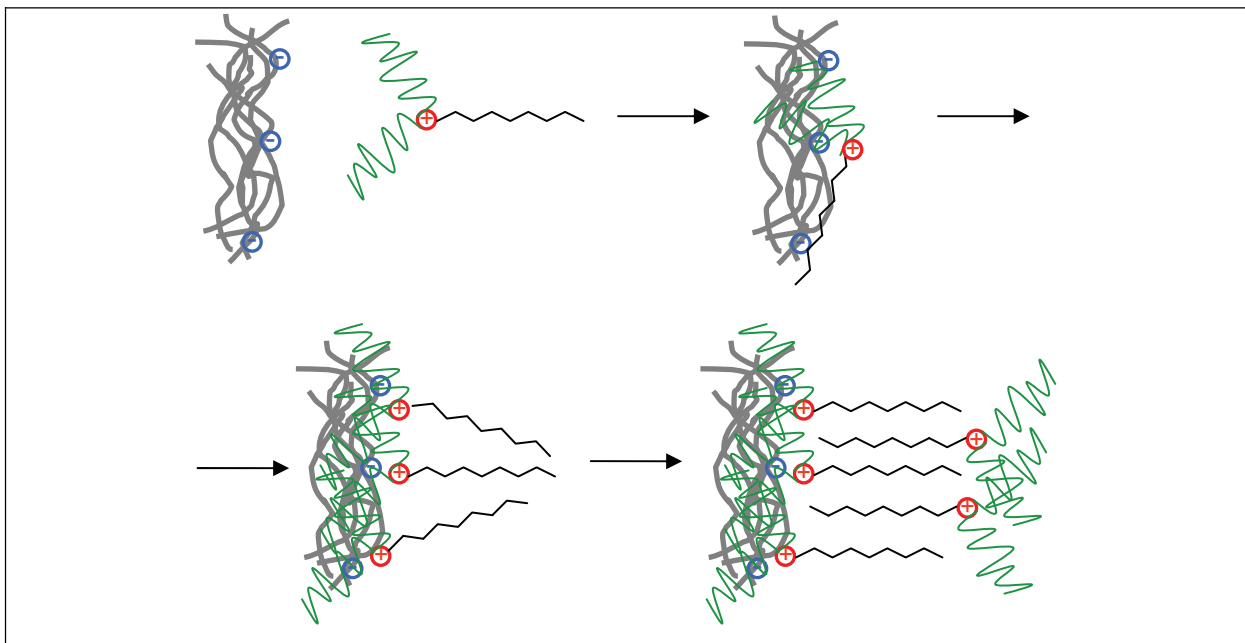


Abbildung 4.31: Adsorptionsschema der Tenside KR1, KR2 und KR3 mit Polyethylenoxidseitenketten (grün)

Grundsätzlich ist zu sagen, dass sich die Adsorption der kationischen Tenside KR1, KR2 und KR3 auf Standard-Viskose und auf Rainbow-Viskose nur wenig unterscheidet. Auffallend sind nur das deutlicher ausgeprägte Maximum und der stärkere Potentialabfall auf Rainbow-Faser bei höheren Tensidkonzentrationen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die positiven Ladungen der Rainbow-Faser die adsorbierten kationischen Tenside durch repulsive Wechselwirkungen dichter zusammendrängen, was zu einer früheren Ausbildung von Admizellen und Doppelschichten führen könnte. Die Auswirkungen der kationischen Ladung der Faser sind aber bezüglich der ζ -Potentialmessungen der kationischen

Tensidadsorption als gering anzusehen. Die Wechselwirkung dieser Tenside mit der Faser findet offenbar hauptsächlich über die Ethoxylatseitenketten statt. Hier ist die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen Faser und Tensid zu erwarten. Dadurch sollte das Tensid KR2 mit den längeren Ethoxylatseitenketten auch stärker an die Faser binden.

4.1.2.5.4 Adsorption von KR4

Die ζ -Potentialkurve der Adsorption von KR4, einem kationischen Tensid ohne Ethylenoxidseitenketten, auf Rainbow-Faser ist in Abb. 4.32 dargestellt. Als Vergleich dient die ebenfalls quarternäre Ammoniumverbindung KR3, diese enthält jedoch zwei Polyethylenoxid-Seitenketten. Deutlich zu erkennen ist die Umladung der Rainbow-Viskose schon bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen und ein stark ausgeprägtes Maximum in der Adsorption des Tensids KR4. Dieses Maximum liegt bei einer Tensidkonzentration von 230mg Tensid/g Faser.

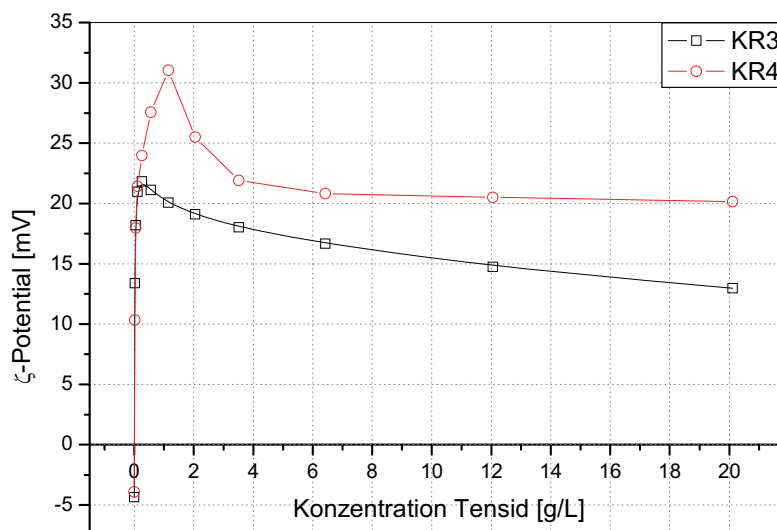


Abbildung 4.32: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR3 und KR4 auf Rainbow-Viskose

Die erreichte Potentialdifferenz ist mit 35mV die Höchste aller untersuchten Tenside, was bei einer titrierten Ladung von 107C/g Tensid zu erwarten war. Bei höheren Konzentrationen sinkt das ζ -Potential nach Überschreiten des Maximums auf einen stabilen Plateauwert von 21mV ab.

Abb. 4.33 zeigt den ζ -Potentialverlauf bei Adsorption von KR4 auf Standard-Viskose. Als Vergleich ist ebenfalls das quaternisierte Tensid KR3 dargestellt. Wie auch auf der Rainbow-Faser bildet sich ein signifikantes ζ -Potentialmaximum bei einer Tensidkonzentration von 230mg/ g Faser.

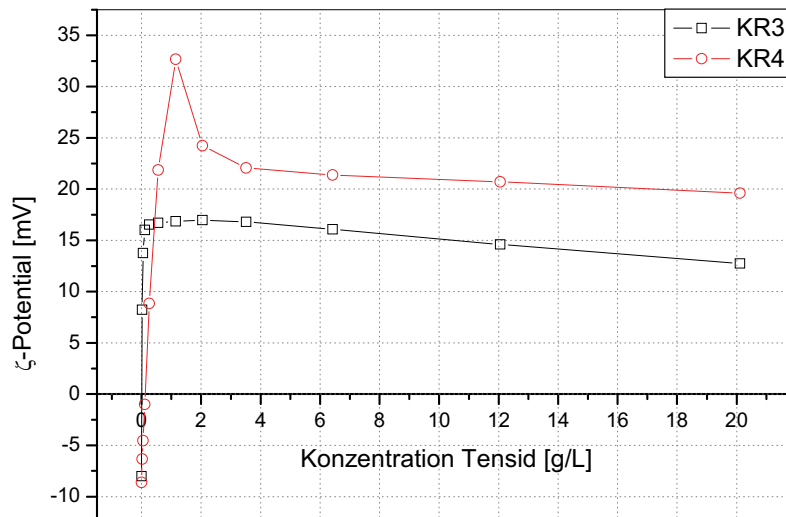


Abbildung 4.33: ζ -Potentialänderung durch Adsorption von KR3 und KR4 auf Standard-Viskose

Die Umladung der Viskose findet aber im Vergleich zu KR3, aber auch im Vergleich zu KR4 auf Rainbow-Faser, erst bei deutlich höheren Konzentrationen statt. In diesem Fall erst bei Tensidmengen $>20\text{mg}$ KR4/g Faser. Bei höheren Konzentrationen bildet sich ebenso ein stabiles ζ -Potentialniveau bei etwa 21mV, die maximal erreichte Potentialänderung ist mit 41mV sogar noch etwas größer als bei Adsorption auf Rainbow-Viskose.

Die langsamere Umladung der Standard-Viskose durch das eher hydrophobe Tensid KR4 im Vergleich zu Rainbow-Faser könnte auf etwaige kleine Unterschiede in der Hydrophobizität der Fasern hindeuten. Bei sehr kleinen Konzentrationen wird das Tensid flach an der Oberfläche adsorbieren. Dies scheint bei Rainbow-Viskose etwas besser zu funktionieren als auf herkömmlicher Viskose, trotz der zusätzlichen kationischen Ladungen der Rainbow-Faser. Eine leicht höhere Hydrophobizität der Rainbow-Faseroberfläche könnte diesen Umstand erklären. Der Hauptgrund für die spätere Umladung dürfte aber eine größere Anzahl an effektiven negativen Ladungen an der Oberfläche im Vergleich zu Rainbow-Viskose sein.

Das ausgeprägte Maximum des ζ -Potentials fällt bei beiden Fasern in den Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC), die für solche Benzyl-Alkyl-Ammonium-Chloride bei etwa 1g/L liegt [99].

Bei dieser Konzentration sollte sich auf der Faseroberfläche bereits eine vollständige Tensiddoppelschicht ausgebildet haben. Weitere Zugabe von Tensid führt nur mehr zu Mizellbildung in Lösung. Die Doppelschichtadsorption würde die Scherebene nach außen bewegen und so den Potentialrückgang erklären. Eine weitere Erhöhung der Konzentration würde dann zu keiner Adsorption von einzelnen Tensidmolekülen mehr führen. Dies würde das stabile Potentialplateau bei höheren Tensidkonzentrationen erklären.

In Abb. 4.34 ist die Adsorptionsisotherme bei 25°C für KR4 auf Rainbow-Faser gemeinsam mit der zugehörigen ζ -Potentialmessung dargestellt. Es fällt auf, dass die größte Änderung im ζ -Potential bei sehr kleinen Konzentrationen von adsorbiertem Tensid auftreten. In diesem Bereich dürfte es zu zur Ausbildung einer Monolage an Tensid auf der Faseroberfläche kommen, die die vorhandenen negativen Ladungen der Faser sättigt. In diesem Bereich wird die Adsorption hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkung gesteuert [28]. Das Potentialmaximum sollte erreicht werden, sobald alle negativen Ladungen kompensiert sind und hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylreste die Adsorption bewirken.

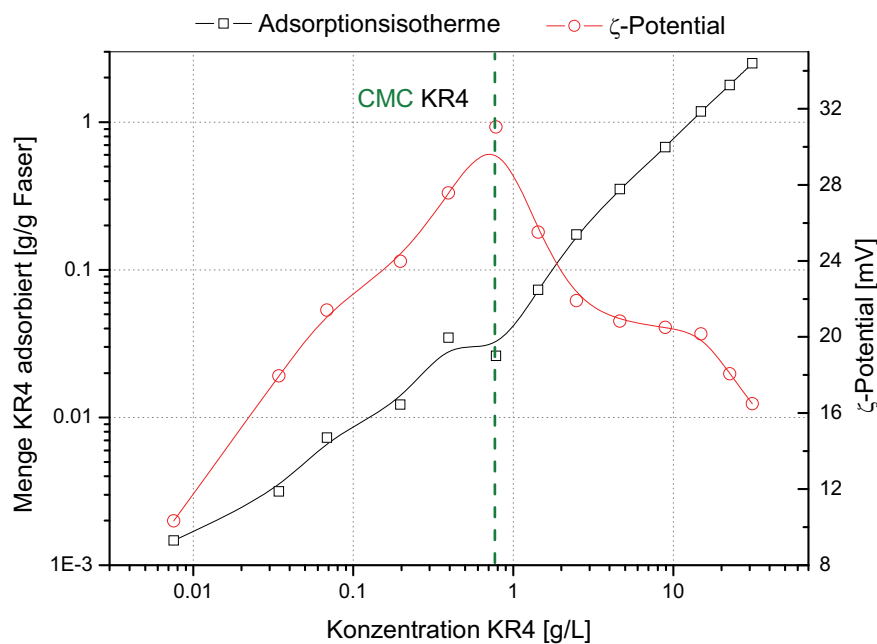


Abbildung 4.34: Adsorptionsisotherme von KR4 auf Rainbow-Viskose, mit zugehörigem ζ -Potential

Durch die Ausbildung der Doppelschicht wird eine neue Scherebene erzeugt, an der das Potential gemessen wird. Diese ist wieder stark kationisch geladen, die quaternären Ammoniumgruppen (Kopfgruppen) zeigen in Richtung der Lösung. Dort wird das Potentialmaximum erreicht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Erreichen der kritischen Mizellkonzentration (CMC). Ebenso ist auch die Ausbildung eines kurzen Plateaus in der Adsorptionsisotherme zu beobachten. Danach kommt es wiederum zu einem starken Ansteigen der adsorbierten Tensidmenge. In der Literatur finden sich deutliche Hinweise, dass es sich bei dieser Adsorption um einen stark kooperativen Effekt handelt [28, 100]. Dies bedeutet, dass nicht einzelne Tensidmoleküle adsorbiert werden, sondern ganze Mizellen gleichzeitig. Dieser Vorgang wird als Mizelladsorption bezeichnet. Im Fall der Rainbow-Faser wird hierbei kein Plateauwert in der Adsorptionsisotherme erreicht, obwohl bei hohen Konzentrationen das 2.4fache Menge an Tensid im Vergleich zu Standard-Viskose an der Faser adsorbiert ist. Dadurch dürfte es zur Ausbildung von Tensid-Multilayern an der Faseroberfläche kommen.

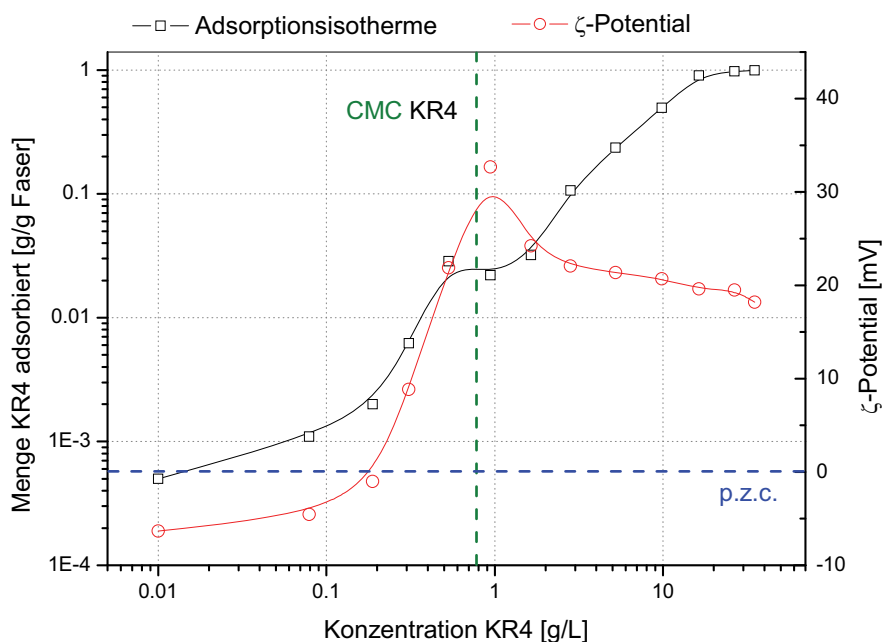


Abbildung 4.35: Adsorptionsisotherme von KR4 auf Standard-Viskose, mit zugehörigem ζ -Potential

In Abb. 4.35 ist die Adsorptionsisotherme von KR4 bei 25°C auf Standard Viskose zu sehen. Der Umladungspunkt bzw. der „point of zero charge (p.z.c.)“ wird bei einer Tensidkonzentration in Lösung erreicht, bei der die Menge an adsorbiertem Tensid stark anzusteigen beginnt. Dies entspricht der Hemimizellkonzentration (hmc) im

„four regions model“. An diesem Punkt bilden sich erste hydrophobe Aggregate von Tensiden an der Faseroberfläche. Hierbei bilden die in die Lösung ragenden Alkylketten, starke laterale, hydrophobe Wechselwirkungen aus. Die Benzylreste dürften sich dabei hauptsächlich zur Faser hin ausrichten, da durch die leichte Polarisierbarkeit des π -Elektronensystems des Arylrests die Adsorption an polaren Oberflächen begünstigt wird (Abb. 4.36) [97].

Auch im Fall der Viskose kommt es zu einem Potentialmaximum im Konzentrationsbereich von 1mg/L, das die Doppelschichtadsorption markiert. Auf Standard Viskose zeigt die Adsorptionsisotherme die Ausbildung eines ersten Sättigungswerts. Ab diesem Punkt ist die Doppelschichtadsorption abgeschlossen, die elektrostatische Abstoßung der Tensid-Kopfgruppen wird durch die hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylreste ausbalanciert.

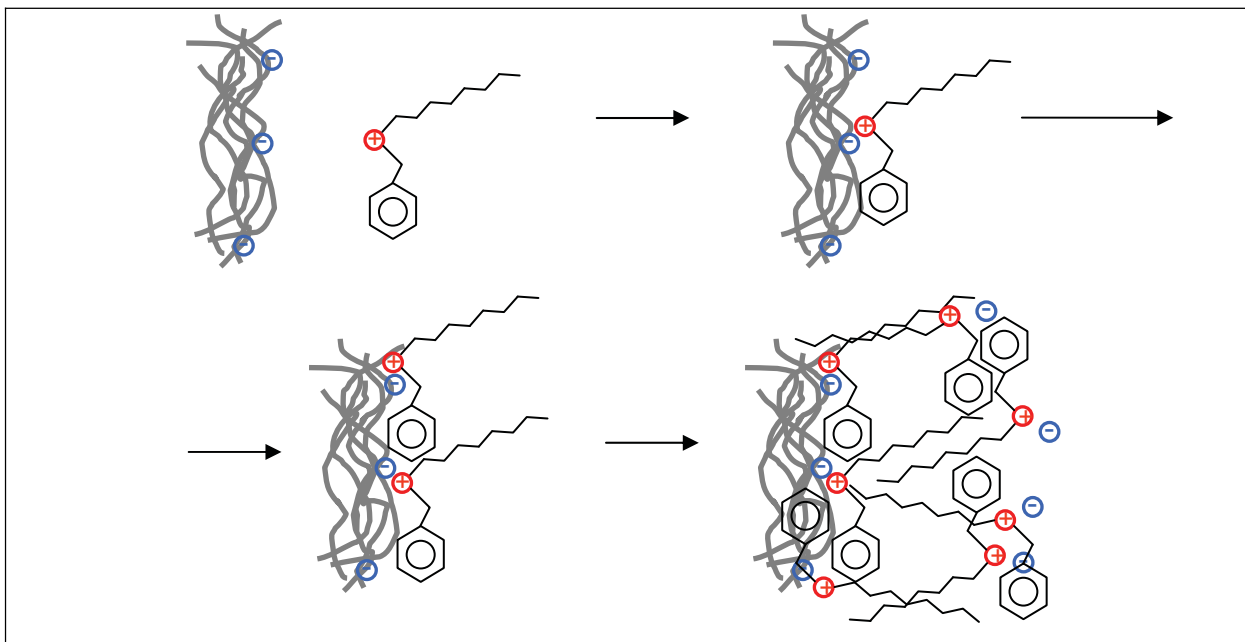


Abbildung 4.36: Adsorptionsschema des kationischen Tensids KR4 auf Standard-Viskose

Das gemessene ζ -Potential bleibt positiv, ändert sich aber kaum mehr, da die Scherebene bereits außerhalb der Doppelschicht liegen sollte und der Potentialverlauf hier schon sehr flach wird. Trotzdem adsorbieren noch große Mengen an Tensid bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration in Lösung. Hierbei dürfte es sich um Mizelladsorption handeln, es kommt zur Ausbildung von Tensidmultilayern.

Die Adsorption des kationischen Tensids KR4 bestätigt auf beiden Fasern das „four regions model“, der Verlauf des ζ -Potentials ergibt hierbei wichtige Anhaltspunkte über die Ausrichtung der Tensidmoleküle an der Faseroberfläche.

4.1.2.5.5 Zeitabhängige Adsorption der Tenside AR1 und KR4

Abb. 4.37 zeigt die zeitaufgelöste ζ -Potentialänderung von Rainbow-Viskose bei Zugabe einer kationischen (KR4) und einer anionischen (AR1) Tensidmodellsubstanz.

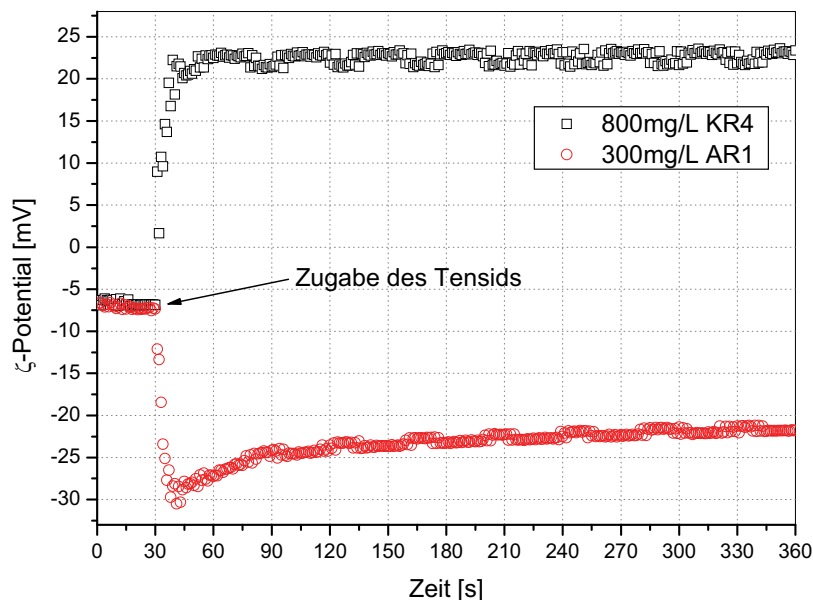


Abbildung 4.37: zeitliche Veränderung des ζ -Potentials von Rainbow-Viskose durch Adsorption unterschiedlich geladener Tenside

Die zugegebenen Konzentrationen liegen für beide Tenside im Bereich ihrer CMC, es sollten sich daher bereits Doppelschichten an der Faseroberfläche ausbilden. Bei den periodischen Schwankungen im Messwert beider Kurven handelt es sich um gerätespezifische Artefakte, als Messwert kann der Mittelwert aus den jeweils angrenzenden Perioden angenommen werden.

Durch die Zugabe des Tensids KR4 wird das ζ -Potential innerhalb von etwa 20s von -6mV auf 22mV angehoben. Die erreichten 22mV entsprechen auch genau dem Wert, der für diese Konzentration im Gleichgewicht erhalten wird (23mV). Innerhalb dieser 20s hat sich eine stabile Doppelschicht ausgebildet, der Messwert bleibt über die restliche Versuchsdauer konstant.

Das ζ -Potential der Rainbow-Viskose ändert sich bei Zugabe des anionischen Tensids AR1 von -6mV auf -30mV. Dies geschieht ebenfalls in den ersten 20s. Danach bleibt das Potential im Gegensatz zu dem Tensid KR4 nicht konstant, es beginnt wieder Abzusinken und erreicht nach 300s einen Wert von -22mV. Dieser liegt bereits nahe an dem Wert des Gleichgewichts (-19mV), dieser wird aber noch nicht ganz erreicht.

Der Verlauf des ζ -Potentials des Tensids AR1 deutet auf einen von KR4 verschiedenen Adsorptionsmechanismus hin. Am Beginn wird ein Teil der anionischen Tensidmoleküle schnell an der Oberfläche adsorbiert, sie dürften hierbei eine flache Konformation einnehmen. Die so parallel zur Oberfläche liegenden Tensidmoleküle mit in die Lösung ragenden geladenen Kopfgruppen führen zu einer stark erhöhten Oberflächenladung bei gleichzeitiger Hydrophobierung der Oberfläche. An diesen neu gebildeten hydrophoben Teilbereichen der Oberfläche beginnt nun das noch in Lösung vorhandene Tensid durch die Ausbildung hydrophober Wechselwirkungen zu adsorbieren. Die Scherebene wird dadurch von der Oberfläche weggedrängt, was zu einer Erniedrigung des Potentials bis hin zum Gleichgewicht führt. Die Ausbildung einer Doppelschichtstruktur wird dadurch verlangsamt. Erst wenn genügend Tensid an den kationischen Zentren adsorbiert wurde, kann es zur Ausbildung dieser Doppelschicht kommen (siehe Kapitel 2.3.2).

4.1.2.6 Adsorption von Chitosanen auf Rainbow-Viskose

Die Adsorption von Chitosan und einem sulfoniertem Derivat auf Rainbow-Faser kann die Eigenschaften der Textilfaser deutlich verändern. Es ist möglich mittels Chitosan antibakterielle Eigenschaften in die Fasern einzuführen [101, 102]. Des Weiteren könnte die Einführung von Aminogruppen in die kationische Rainbowfaser eine Abschirmung der kationischen Ladung vornehmen und dadurch Farbstoffe, die auf Rainbow schlechte Lichtechnen zeigen, schützen. Dies basiert auf der Annahme, dass vor allem Farbstoffe mit vielen sekundären Aminofunktionen schlechte Lichtechnen auf der Rainbow-Faser aufweisen (siehe Kapitel 4.6.3). Auch wenn Ausrüstprozesse für zellulose Textilen mit Chitosan keine Verbesserung der Echtheiten ergeben hat [103], könnte dies aber durchaus auf die kationisierte Rainbowfaser zutreffen.

Die ζ -Potentialkurve für gefärbte Rainbow-Faser, die mit 100mg Chitosan/g Faser nachbehandelt wurde, ist in Abb. 4.38 dargestellt. Die Faser wurde mit dem Direktfarbstoff Sirius Scarlet unter PES-Bedingungen gefärbt, und anschließend unter denselben Bedingungen (2g/L Natriumacetat-Puffer, pH 4.5, 130°C) 30min mit der Chitosanlösung behandelt.

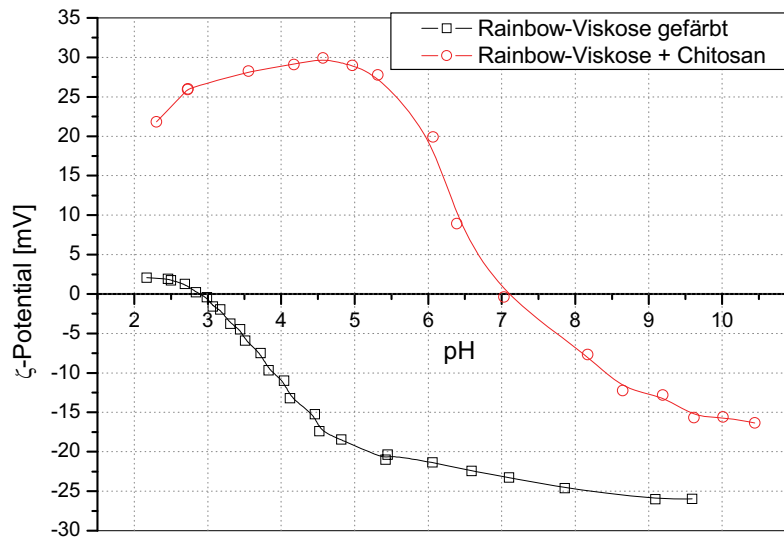


Abbildung 4.38: pH-abhängiger ζ -Potentialverlauf gefärbter Rainbow-Viskose und mit Chitosan behandelte, gefärbte Rainbow-Viskose

Der Potentialverlauf zeigt deutlich die Einbringung einer zusätzlichen Kationisierung durch das Chitosan. Der isoelektrische Punkt wird von etwa pH 3 um vier pH-Einheiten auf einen pH-Wert von 7 angehoben. Im sauren Bereich unter einem pH-Wert von 7 weist die Faser ein stark positives Potential von bis zu 30mV auf. Bei sehr kleinen pH-Werten beginnt das Potential etwas abzusinken, möglicherweise wird hier bereits das Chitosan wieder von der Faser desorbiert und in Lösung gebracht. Im alkalischen bleibt das ζ -Potential im gesamten Messbereich deutlich niedriger als die unbehandelte Vergleichsfaser. Aus diesen Messungen ist gut ersichtlich, dass unter den gewählten Prozessbedingungen eine Adsorption von Chitosan auf der Rainbow-Faser in ausreichender Menge stattfindet.

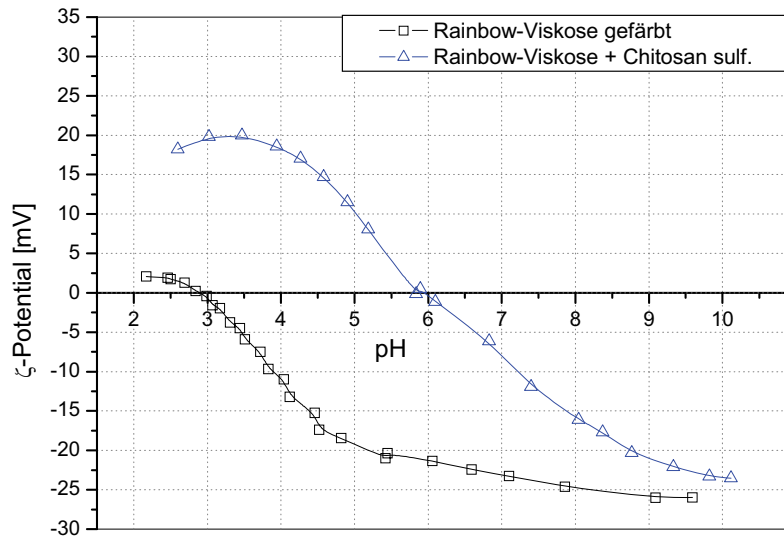


Abbildung 4.39: pH-abhängiger ζ -Potentialverlauf gefärbter Rainbow-Viskose und mit sulfoniertem Chitosan behandelte, gefärbte Rainbow-Viskose

In Abb. 4.39 ist der Vergleich der pH-abhängigen ζ -Potentialkurven für gefärbte Rainbow-Faser und mit 100mg sulfoniertem Chitosan pro Gramm Faser behandelte Rainbow-Viskose zu sehen.

Beide Fasern wurden unter denselben Bedingungen gefärbt und behandelt wie die vorhergehende Adsorption mit nicht sulfoniertem Chitosan. Die Sulfonierung wurde an der Aminofunktion durchgeführt, es wurden etwa 20% der vorhandenen freien Aminogruppen sulfoniert [104]. Die zusätzliche Sulfonierung des Chitosans sollte mehrere Vorteile bieten. Die negativ geladene Sulfonsäuregruppe kann nach der Färbung noch vorhandene überschüssige kationische Gruppen der Rainbow-Faser blockieren. Außerdem sollte das sulfonierte Chitosan eine bessere Löslichkeit in neutralen oder nur schwach sauren wässrigen Medien aufweisen. Dies würde den Einsatz des Chitosans in der textilen Ausrüstung erleichtern. Trotz der Sulfonierung sollten noch genügend freie Aminogruppen vorhanden sein, um die antibakteriellen Eigenschaften des Chitosans aufrecht zu erhalten.

Der Einfluss der Sulfonsäuregruppen ist durch die Erniedrigung des isoelektrischen Punkts der Faser von pH-Wert 7 (nichtsulfoniertes Chitosan) auf einen pH-Wert von 6 zu sehen. Das positive Potentialplateau bildet sich bei deutlich geringeren Werten von etwa 20mV aus. Im Alkalischen nähern sich die Potentiale der unbehandelten Faser an.

An den so gefärbten und mit Chitosan bzw. sulfoniertem Chitosan behandelten Faserproben wurden Lichtechtheitsmessungen durchgeführt. Als Referenz diente eine identisch gefärbte, jedoch nicht mit Chitosan behandelte Probe. Der Farbstoff Sirius Scarlet K-CF weist auf Rainbow-Viskose üblicherweise eine Lichtechtheit von 2 auf. Für die mit Chitosan behandelten Proben wurde ein Lichtechtheitswert von 4 ermittelt. Allerdings wurde auch für die Referenzprobe ohne Chitosan derselbe Wert erhalten. Die erhöhten Lichtechtheiten auch für die Referenzprobe dürften auf die isothermen Färbebedingungen und die Färbedauer von 90 Minuten zurückzuführen sein. Aus diesen Untersuchungen konnte daher keine signifikante Verbesserung der Lichtechtheiten durch die Chitosanadsorption abgeleitet werden, da andere Einflüsse einen möglichen Effekt überlagern. Um diese Effekte auszuschalten, müssen in Zukunft diese Färbungen unter Realbedingungen durchgeführt werden, um die Lichtechtheiten besser vergleichen zu können. Hier sollte sich dann eine mögliche Verbesserung der Lichtechtheit durch Chitosanbeigabe deutlicher zeigen.

4.1.2.7 Zusammenfassung

Das Adsorptionsverhalten von fünf verschiedenen Tensidmodellsubstanzen wurde sowohl auf Rainbow-Faser als auch auf Standard-Viskose untersucht. Des Weiteren wurden Adsorptionsversuche von Chitosan und modifiziertem Chitosan an Rainbow-Viskose durchgeführt.

Das Tensid AR1 adsorbiert auf Rainbow-Viskose unter Ausbildung eines ζ -Potentialminimums im Bereich der CMC des Tensids. Das deutet auf die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht an der Faseroberfläche hin. Die Adsorptionsisotherme selbst zeigt keine ausgeprägten Abstufungen. Das Alkylarylsulfonat AR1 adsorbiert trotz seiner negativen Ladung auch auf der negativ geladenen Standard-Viskose. Die Adsorptionsisothermen und ζ -Potentialmessungen lassen die Möglichkeit einer ungeordneten, schichtweisen Adsorption des Tensids durch die Maximierung von hydrophoben Wechselwirkungen zu. Hierbei liegen die hydrophoben Reste von AR1 parallel zur Faseroberfläche. Auch die kinetischen Untersuchungen zeigen eine mögliche Schicht-Adsorption des Tensids an. Dies stellt eine deutliche Abweichung von dem Adsorptionsmechanismus, wie er auf Rainbow-Viskose stattfindet, dar. Modelle der Tensidadsorption, die ausschließlich auf elektrostatischen

Wechselwirkungen zwischen Substrat und Tensid beruhen, sind somit für eine exakte Beschreibung des Adsorptionsvorgangs negativ geladener Tenside auf negativen Oberflächen unzureichend.

Die Tenside KR1 und KR2 unterscheiden sich nur durch die Länge der Ethoxylat-Seitenketten, und damit auch in ihrer Ladung. Die Adsorption dieser Tenside verläuft auf beiden Fasern sehr ähnlich, es dürften vor allem die Ethoxylatreste an der Wechselwirkung mit der Faser beteiligt sein. Auch ist die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht, die durch das Maximum im ζ -Potential markiert wird, vor allem auf der Rainbow-Faser eindeutig zu beobachten. Alle weiteren Unterschiede ergeben sich aus der Ladungsdifferenz der beiden Tenside.

Das quaternisierte Tensid KR4 unterscheidet sich bei dem untersuchten pH-Wert von 4.5 kaum vom strukturell verwandten KR1. Die auftretenden Maxima im ζ -Potential sind noch etwas stärker ausgeprägt. Ansonsten sind kaum Unterschiede in der Adsorption festzustellen. Auch das ist ein Hinweis darauf, dass die Wechselwirkung dieser Tenside mit der Faser hauptsächlich über die Ethoxylat-Seitenketten stattfindet, die Ladung der Tenside hat keinen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten.

Das Tensid KR4 stellt ein kationisches System ohne Ethoxylat-Seitenketten dar. Die Wechselwirkung mit dem Substrat dürfte vor allem über den leicht polarisierbaren Benzylrest stattfinden. Das ζ -Potential zeigt ein scharfes Maximum, welches exakt mit der CMC des Tensids zusammenfällt. Die Adsorptionsisothermen zeigen in diesem Bereich die Ausbildung der Doppelschicht an. Die kinetischen Untersuchungen bestätigen die schnelle Ausbildung einer stabilen Tensiddoppelschicht an der Faseroberfläche. Die Adsorption von KR4 auf Standard-Viskose ist ein typisches Beispiel für das „four regions“ Modell, die Adsorption lässt sich bei diesem System sehr gut damit beschreiben. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration kommt es zu Mizelladsorption und der Ausbildung von Tensid-Multilayern an der Faseroberfläche.

Die Adsorption von Chitosan auf Rainbow-Viskose hat großen Einfluss auf die Ladungsverhältnisse an der Faseroberfläche. Die Faser wird zusätzlich kationisiert, der IEP wird um mehrere pH-Einheiten ins Neutrale verschoben. Ähnlich sind die

Auswirkungen des sulfonierten Chitosans, die Verschiebung des IEP und die Höhe des positiven Potentialplateaus wird durch die Sulfonierung (Einführung anionischer Gruppen) erniedrigt. Auf diese Weise können einfach antibakterielle Eigenschaften in die Faser eingeführt werden [85, 101, 102]. Eine Veränderung oder Verbesserung der Lichtechnheiten durch die Adsorption von Chitosan konnte unter den vorliegenden Färbebedingungen allerdings nicht nachgewiesen werden.

4.2 Ladungstitration von Farbstoffen und Tensiden

Die Ladungstitration zweier strukturell sehr unterschiedlicher Farbstoffe, Isolan Scharlach K-GLS, einem 1:2 Metallkomplexfarbstoff, und Sirius Scharlach K-CF, einem Direktfarbstoff, wurden mittels Particle Charge Detector (PCD) durchgeführt. Beide Farbstoffe liegen als kommerziell erhältliche Farbstoffmischung mit Hilfsstoffen vor. Zur Durchführung der Titration wurden die Farbstoffe in einem Puffer aus 0.2g Natriumacetat bei pH 4.5 (eingestellt mit Essigsäure) gelöst. Diese Pufferkonzentration wurde gewählt, um die Ionenstärke niedrig zu halten, da zu hohe Leitfähigkeiten die Messqualität stark beeinträchtigen. Der pH-Wert entspricht dem Bereich, der auch für die Färbeexperimente genutzt wurde.

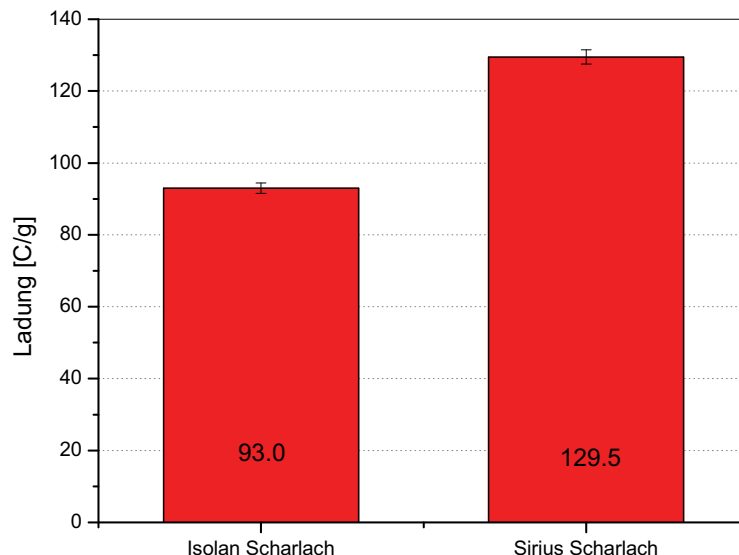


Abbildung 4.40: titrierte Ladung der Farbstoffe Isolan Scharlach und Sirius Scharlach

Abbildung 4.40 zeigt die Ladung der beiden verwendeten Farbstoffzubereitungen. Die in den Balken angegebenen Werte stellen den Mittelwert aus vier Einzelmessungen dar, Standardabweichungen sind als Fehlerbalken ausgewiesen.

Die Farbstoffe zeigen eine relativ ähnliche, negative Ladung von 93.0 und 129.5C/g. Aufgrund der strukturellen Unterschiede der Farbstoffe sollte diese Differenz deutlich höher ausfallen. Für den an sich stark negativ geladene Direktfarbstoff Sirius Scharlach wurde eine weit geringere Ladung gemessen als zu erwarten gewesen wäre. Dies ist auf die Zusammensetzung der Farbstoffzubereitung zurückzuführen, offensichtlich besteht diese zu einem größeren Teil aus Hilfsstoffen. Die Ladung des Farbstoffs Sirius Scharlach ist nicht pH-Wert-abhängig, für pH 5.5 und pH 6.5 wurden mit 120C/g sehr ähnliche Ladungen titriert.

Umgekehrte Verhältnisse zeigen sich bei dem 1:2 Metallkomplexfarbstoff. Dieser ist an sich wenig geladen, hier wird durch die vorhandenen Hilfsstoffe die negative Ladung deutlich erhöht.

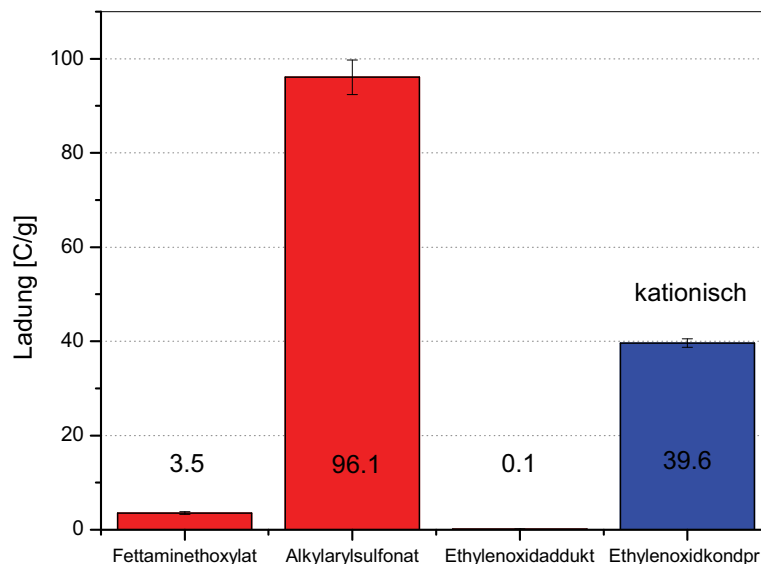


Abbildung 4.41: titrierte Ladungen von vier untersuchten, kommerziell erhältlichen Tensiden

In Abbildung 4.41 sind die titrierten Ladungen von vier kommerziell erhältlichen Tensidzubereitungen dargestellt. Vermessen wurden Lösungen der Tenside in 0.2g Natriumacetat-Puffer bei einem pH-Wert von 4.5. Die in der Graphik angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus jeweils vier Einzelmessungen dar, die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen.

Das verwendete Fettaminethoxylat besteht aus einer Mischung von nicht- und anionischen Tensiden und weist eine geringe, negative Ladung von 3.5C/g auf. Dies zeigt deutlich, dass der Hauptbestandteil dieses Tensids eine nichtionische Komponente sein dürfte.

Mit 96.1C/g zeigt das Alkylarylsulfonat die erwartete stark negative Ladung. Diese hohe Ladungsdichte dürfte auch der Grund dafür sein, dass dieses Tensid als einziges der untersuchten Proben das ζ -Potential sowohl der Rainbow-Fasern als auch der Wollfasern deutlich ins Negative verschiebt (siehe Kapitel 4.1.1.2).

Das Ethylenoxidaddukt als nichtionisches Tensid besitzt bei diesem pH-Wert erwartungsgemäß keine titrierbaren Ladungen. Daher sollten alle ζ -Potentialverschiebungen, die dieses Tensid verursacht, sind somit auf Abschirmungseffekte zurückzuführen sein. Ebenso sollten nur geringe Wechselwirkungen mit den negativ geladenen Farbstoffen auftreten.

Die Ladung der untersuchten Ethylenoxidkondensationsprodukte liegt bei 39.6C/g und ist somit stark kationisch, was sich auch in den ζ -Potentialmessungen der Adsorptionsversuche zeigt. Mit diesem Tensid sind auch starke Wechselwirkungen vor allem mit dem stark negativen Direktfarbstoff zu erwarten.

Da die genaue Zusammensetzung und die Konzentration der einzelnen Komponenten nicht bekannt ist, können hier keine Ladungsdichten für ein einzelnes Tensid, sondern nur für die jeweilige Tensidmischung angegeben werden. Diese Ladungsuntersuchung ermöglichen aber einen Vergleich der Effekte beim Einsatz in gleichen Konzentrationen, sowohl in Gewichtsprozent als auch in Volumsprozent, da diese aus den bekannten Dichten berechnet werden können.

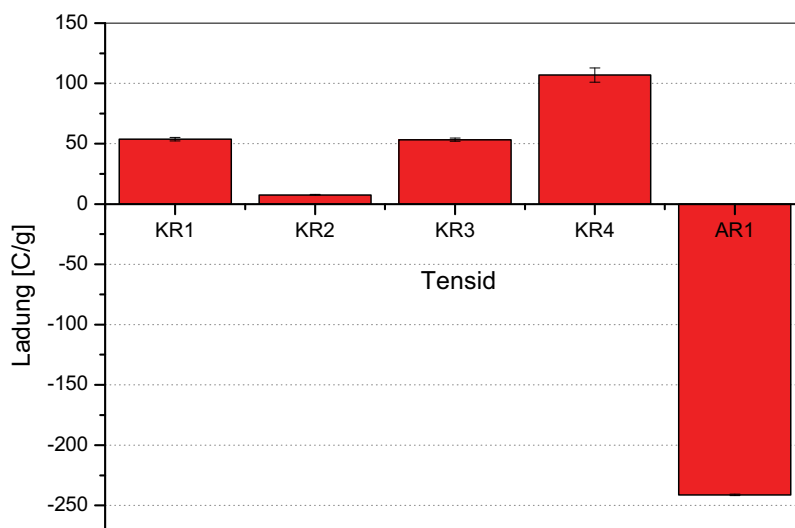


Abbildung 4.42: Ladungstitrationen der Tensidmodellsubstanzen

In Abb. 4.42 sind die titrierten Ladungen der eingesetzten Tensid-Modellsubstanzen dargestellt. Das Alkylarylsulfonat AR1 zeigt die erwartete stark negative Ladung.

Ausgehend von einem mittleren Molekulargewicht von 350g/Mol für das verwendete Alkylbenzolsulfonat ergibt sich aus der Ladungstitration, dass etwa 90% der Moleküle eine negative Ladung tragen. Dies spiegelt die Annahme einer vollständigen Dissoziation des Natriumsalzes recht gut wieder. Die Sulfonsäure liegt bei einem pH-Wert von 4.5 vollständig dissoziiert vor.

Die Ladungstitration der homologen Tenside KR1 und KR2 ergeben deutliche Unterschiede. Bezogen auf das mittlere Molekulargewicht von KR1 (900g/Mol) tragen etwa 50% der Moleküle eine titrierbare Ladung. Dies gilt für die Annahme eines sekundären Amins mit einer Ethylenoxidseitenkette. Im Fall eines tertiären Amins mit zwei Ethylenoxidseitenketten (mittleres Molekulargewicht 1570g/Mol) würden 88% der Moleküle eine positive Ladung tragen. Im Fall von KR2 mit einem mittleren Molekulargewicht von 1350g/Mol tragen nur etwa 10% der Moleküle eine positive Ladung. Auch hier erhöht sich der Ladungsanteil bei Vorliegen eines tertiären Amins auf 20%.

Der einzige strukturelle Unterschied der beiden Tenside sollte die Länge der Ethoxylat-Seitenkette sein, die bei KR1 fünfzehn, bei KR2 fünfundzwanzig Ethylenoxideinheiten lang sein sollte. Diese relativ geringen Unterschiede in der Kettenlänge allein sollten nicht zu so großen Differenzen in der titrierbaren Ladung führen. Offenbar gibt es noch weitere strukturelle Unterschiede. Kommerziell verwendete Fettaminethoxylate sind vorwiegend tertiäre Amine, die zwei Ethoxylat-Seitenketten aufweisen [105]. Die verwendeten Fettaminethoxylate sollten nur eine Seitenkette aufweisen. Diese sekundären Amine erhält man durch basische Katalyse der Oxethylierung. Hier könnte ein Unterschied zwischen den beiden Tensiden liegen. Möglicherweise enthält das Tensid KR1 neben sekundären Aminen auch einen großen Anteil tertiäre Amine mit zwei Ethoxylat-Seitenketten. Diese tertiären Amine werden erhalten, wenn man das sekundäre Amin mittels saurer Katalyse mit Ethylenoxid umsetzt und die so erhaltenen N,N-Bishydroxyethylamine wieder basisch katalysiert oxethyliert. Der kationische Charakter der Amine im Säuren geht mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad verloren, sodass hochethoxylierte Amine als nichtionisch anzusehen sind [106]. Durch die längere Ethoxylatkette wird die Aminofunktion immer saurer. Da aber die verwendeten Tenside KR1 und KR2 keine sehr großen Unterschiede im Ethoxylierungsgrad aufweisen, kann das allein nicht die Erklärung für die stark unterschiedlichen Ladungen sein. Da sekundäre und tertiäre Amine unterschiedliche pK-Werte aufweisen, könnte so der Unterschied in der

Protonierung erklärt werden. Auch kann das Fehlen bzw. das Vorhandensein einer Ethoxylat-Seitenkette auch die Zugänglichkeit der Ladung stark verändern. Der stark hydratisierte Ethoxylatteil sollte in wässrigem Medium entweder als planare zick-zack Struktur, meanderförmig oder helical angeordnet sein [107]. Da die zur Ladungstiteration verwendete Polyethensulfonsäure ein mittleres Molekulargewicht von 70000 g/Mol aufweist, könnte sterische Hinderung einen Grund für die zu geringe titrierbare Ladungsmenge darstellen. Auch dieser Effekt kann allein durch die unterschiedliche Kettenlängen nicht in diesem Ausmaß erklärt werden, auch hier müssten sekundäre bzw. tertiäre Amine vorliegen. Allerdings legen die durchgeführten ζ -Potentialmessungen die Vermutung nahe, dass es sich bei beiden Tensiden hauptsächlich um tertiäre Amine handelt.

Das quaternisierte Tensid KR3 ergibt bei der Annahme des Vorliegens eines tertiärenamins mit zwei Ethoxylatseitenketten einen Ladungsanteil von 88%. Dieser Wert erscheint plausibel, da in diesem Fall alle Moleküle eine positive Ladung tragen sollten. Dieser Wert bestätigt somit auch das Vorliegen von hauptsächlich tertiären Aminen in den Produkten KR1 und KR2.

Das Tensid KR4 sollte als quaternäre Ammoniumverbindung eine Ladung pro Molekül tragen. Aus der Ladungstiteration und der Annahme eines mittleren Molekulargewichts von 600g/Mol ergibt sich aber nur ein Ladungsanteil von 66% der Tensidmoleküle. Auch in diesem Fall könnte eine schlechte Zugänglichkeit des Polyelektrolyten zur Tensidladung eine Ursache für die zu geringe titrierte Ladung darstellen. Das Tensidmolekül enthält eine Benzyl- und eine Alkyl-Seitenkette, ist also als eher hydrophob anzusehen. Dies kann eine vollständige Ladungskompensation durch den hydrophilen Polyelektrolyten verhindern. Daher könnten sich bereits bei der Titration erste Mizellen gebildet haben und als solche an in der Messzelle adsorbieren. Auch dieser Vorgang würde den Zugang zu allen Ladungen des Tensids durch den Polyelektrolyten verhindern. In diesem Fall darf durchaus angenommen werden, dass die tatsächliche Ladung von KR4 höher ist als das Ergebnis der Ladungstiteration anzeigt.

4.3 Die Wechselwirkung Tensid/Farbstoff

Um die Wechselwirkungen der Tensidmodellsubstanzen mit dem verwendeten Farbstoff Sirius Scarlet K-CF in der „bulk phase“ zu bestimmen, wurden solche

Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Da die Lösungen durch den Zusatz von Farbstoff stark rot gefärbt waren, musste ein roter Laser ($\lambda=633\text{nm}$) verwendet werden, um Absorption des Laserlichts durch die Farbstofflösung weitgehend zu vermeiden. Es wurden Messungen bei 25°C und 60°C durchgeführt. Höhere Temperaturen waren der Messung nicht zugänglich, da beginnende Wasserdampfblasenbildung im Indexbad und in der Lösung zu sehr starken Störstreuungen führt, welche eine Messung unmöglich machen.

4.3.1 Farbstoff Sirius Scarlet K-CF

Der negativ geladene Direktfarbstoff Sirius Scarlet K-CF wurde in Standardpuffer (2g/L Na-Acetat, pH 4.5) ohne den Zusatz von Tensiden in einer Konzentration von 300mg/L vermessen. Die erhaltenen Autokorrelationsfunktionen mit den entsprechenden Standardabweichungen für die Temperaturen 60°C und 25°C sind in Abb. 4.43 dargestellt.

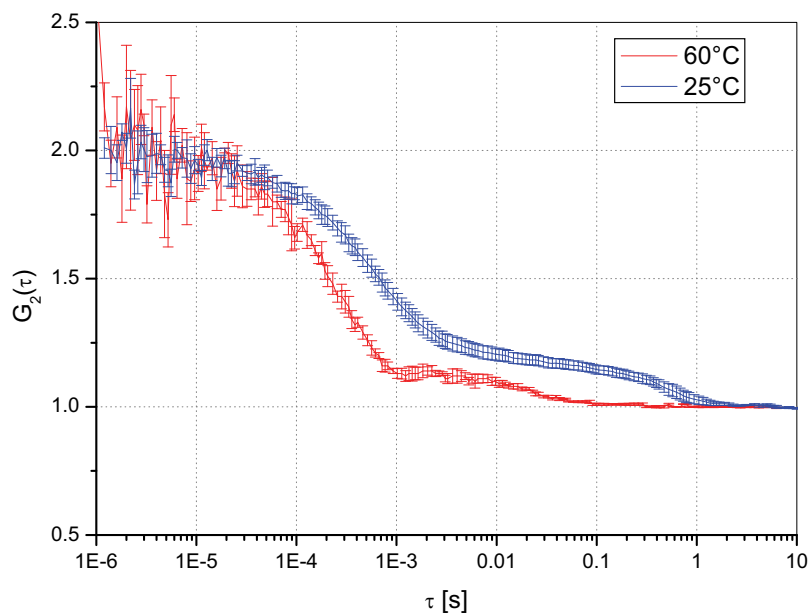


Abbildung 4.43: Intensitätskorrelationsfunktion der reinen Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Korrelationsfunktionen zeigen einen zweifachen Abfall, wobei bei 60°C nur der erste Abfall einer sinnvollen Auswertung zugänglich ist. Mithilfe eines Cumulantenfits konnte daraus ein mittlerer hydrodynamischer Radius (R_h) der Farbstoffaggregate von $149\text{nm} \pm 31\%$ ermittelt werden. Die Qualität der Messung wird bei 25°C

deutlich besser. Der erste Abfall entspricht hier einem R_h von 100nm +/- 66%, die Verteilung der Größen ist also deutlich breiter als bei 60°C. Der zweite sehr flache Abfall wäre Teilchen mit Radien im μm -Bereich zuzuordnen. Bei 25°C können durchaus noch so große Farbstoffaggregate vorliegen, bei 60°C ist dieser Abfall eher auf beginnende Gasblasenbildung zurückzuführen.

Die countrate der Messungen liegt mit etwa 3kHz relativ niedrig, das weist darauf hin, dass insgesamt nur wenige größere Farbstoffaggregate vorliegen und ein Gutteil des Farbstoffs in dieser Lösung und bei beiden Temperaturen monomolekular gelöst vorliegt.

4.3.2 Tensid AR1

In Abb. 4.44 sind zwei Messserien des Tensids AR1 zu sehen. Die Lösung besteht aus einem Acetatpuffer (2g/L NaAc, pH 4.5) und jeweils Farbstoff in einer Konzentration von 300mg/L. Die Tensidkonzentration beträgt bei 60°C 2.7g/L, bei 25°C 600mg/L. Bei einer Messtemperatur von 60°C wurden, wie in der Abbildung zu sehen, keine auswertbaren Autokorrelationsfunktionen erhalten. Die countrate der Messungen lag unter 3kHz und damit zu gering für eine sinnvolle Auswertung, es sind nur sehr wenige größere Teilchen in der Lösung vorhanden.

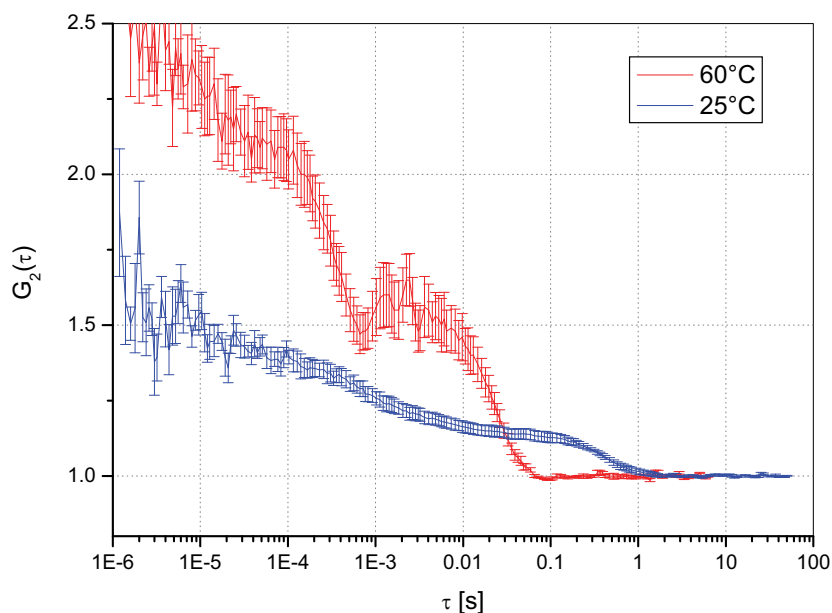


Abbildung 4.44: Intensitätskorrelationsfunktion der Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) nach Zusatz von AR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

In dieser Zusammensetzung und bei dieser Temperatur bilden das Tensid AR1 und der Farbstoff keine definierten Aggregate. Der stark negativ geladene Farbstoff zeigt wie zu erwarten keine Wechselwirkung mit dem ebenfalls negativ geladenen Tensid. Des Weiteren sind auch keine Tensidmizellen zu beobachten, denn die eingesetzte Konzentration an AR1 bei 60°C liegt deutlich über der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) dieses Tensids bei 25°C (siehe 4.1.2.5.1). Die erhöhte Temperatur und die Ionenstärke der Lösung dürften hier der Mizellbildung entgegenwirken.

Ähnliche Verhältnisse sind auch bei 25°C zu beobachten. Die Konzentration des Tensids liegt hierbei genau in dem Bereich, der bereits Retarderwirkung bei Färbungen zeigt. Die Autokorrelationsfunktion entspricht aber jener, die auch für den reinen Farbstoff erhalten wird. Es kommt zu keinen nennenswerten Wechselwirkungen zwischen dem Tensid AR1 und dem Farbstoff Sirius Scarlet K-CF.

4.3.3 Tensid KR1

Abb. 4.45 zeigt die nicht normierte Autokorrelationsfunktion $G_2(t)$ für zwei Messreihen einer Lösung aus Sirius Scharlach K-CF und dem kationischen Tensid KR1. Die Pufferlösung, Farbstoffkonzentration und Temperatur wurde gleich wie bei den Messungen mit Tensid AR1 eingestellt. Die Konzentration an Tensid betrug in diesem Fall ebenfalls 2.7g/L bei 60°C und 300mg/L bei 25°C. Die Messungen ergaben eine sehr niedrige countrate von $<3\text{kHz}$, was bedeutet, dass nur wenige messbare Aggregate in der Lösung vorkommen.

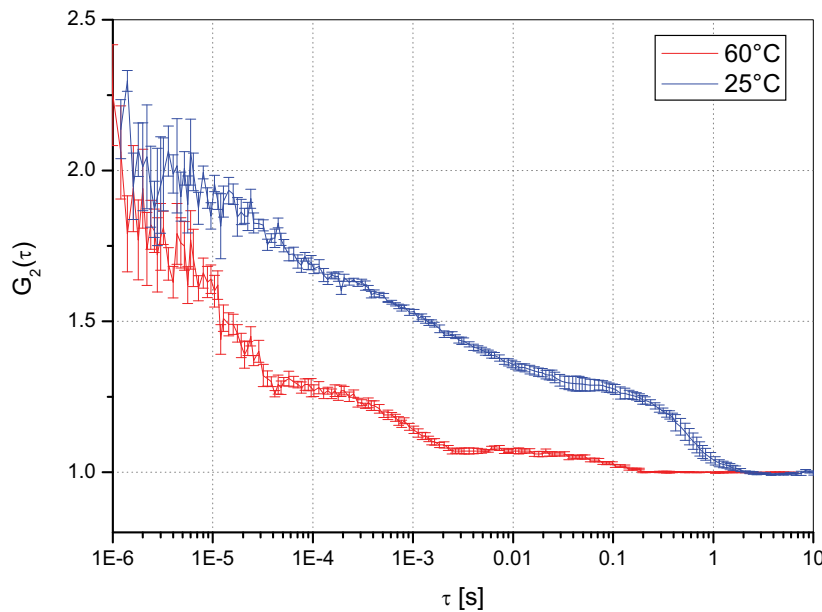


Abbildung 4.45: Intensitätskorrelationsfunktion der Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) nach Zusatz von KR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Autokorrelationsfunktion bei 60°C verläuft bereits wesentlich reproduzierbarer als im Vergleich mit AR1. Auch kann bereits ein entsprechender Abfall beobachtet werden, für eine etwaige Auswertung ist die Messung allerdings immer noch unzureichend.

Die Messung bei 25°C zeigt eine über mehrere Größenordnungen abfallende Autokorrelationsfunktion. Es sind in der Lösung sehr unterschiedliche Teilchengrößen vorhanden. Dieser Abfall deutet auf eine stärkere Wechselwirkung des Tensids mit dem Farbstoff hin, die Autokorrelationsfunktion wird deutlich verändert. Allerdings bilden sich keine gut definierten Aggregate, was an der langsam abfallenden Funktion zu sehen ist.

4.3.4 Tensid KR2

Die gemessenen Autokorrelationsfunktionen für die Lösung des Tensids KR2 sind in Abb. 4.46 dargestellt. Die Messungen wurden in Standardpuffer und einer Tensidkonzentration von 2.7g/L (60°C) und 300mg/L (25°C) durchgeführt.

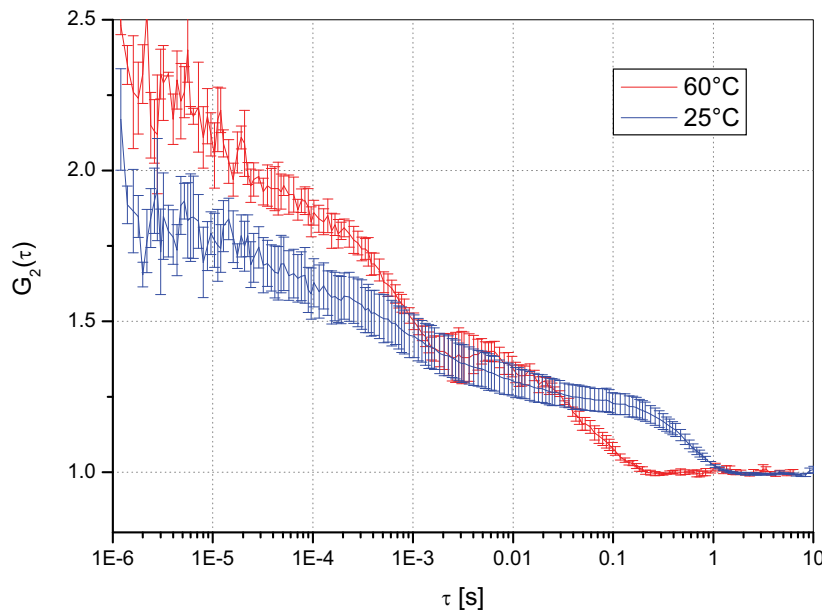


Abbildung 4.46: Intensitätskorrelationsfunktion der Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) nach Zusatz von KR2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei einer Temperatur von 60°C ergibt sich keine auswertbare Funktion, zusätzlich liegt die counterate ebenfalls sehr niedrig. Das bei diesem pH-Wert nichtionische Tensid KR2 scheint keine starken Wechselwirkungen mit dem negativ geladenen Farbstoff, bzw. mit den vorhandenen Farbstoffaggregaten einzugehen.

Die Autokorrelationsfunktion bei 25°C zeigt sich gegenüber der Kurve des reinen Farbstoffs leicht verändert, was auf eine Wechselwirkung des nahezu nichtionischen Tensids mit dem Farbstoff hindeutet. Allerdings fällt sie schwächer aus als im Vergleich zu dem kationischen Tensid KR1.

4.3.5 Tensid KR3

Die Korrelationsfunktion für die gemeinsame Lösung des Farbstoffs und dem kationischen Tensid KR3 zeigt bei 60°C und kurzen Zeiten sehr starke Streuung (Abb. 4.47). Trotzdem ist es möglich, hier über einen Cumulantenfit den Diffusionskoeffizienten und daraus einen hydrodynamischen Radius zu berechnen. Dieser liegt mit etwa 500nm sehr hoch. Diese Teilchen stellen wahrscheinlich die beginnende Mizellbildung dieses strukturell sperrigen Tensids dar, Wechselwirkungen mit dem Farbstoff können daraus nicht direkt abgeleitet werden. Wie auch bei KR1 dürften sich aber dennoch schwache Wechselwirkungen ergeben, die allerdings neben diesen großen Teilchen nicht bestimmt werden können. Die

conuntrate bleibt auch bei dieser Messung sehr niedrig, somit befinden sich nur wenige streuende Teilchen in der Lösung.

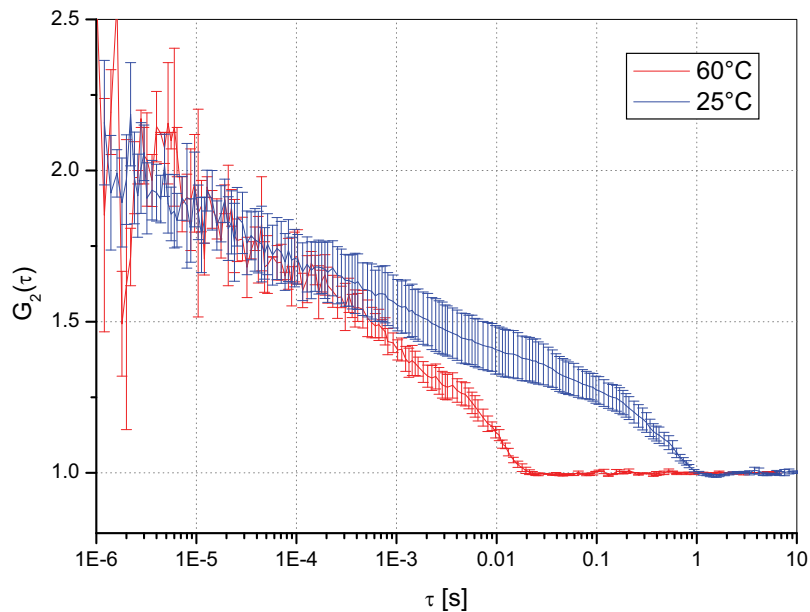


Abbildung 4.47: Intensitätskorrelationsfunktion der Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) nach Zusatz von KR3 bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei 25°C ist eine vergleichbare Korrelationsfunktion zu sehen, wie sie auch bei den Tensiden KR1 und KR2 auftritt. Das Tensid KR3 (300mg/L) zeigt ebenfalls deutliche Wechselwirkung mit dem Farbstoff, bildet aber auch keine definierten Aggregate einheitlicher Größe.

4.3.6 Tensid KR4

Das kationische Tensid KR4 zeigt schon in geringen Konzentrationen starke Wechselwirkung mit dem Direktfarbstoff (Abb. 4.48) bei 25°C. Die verwendeten Konzentrationen liegen deutlich unter der bestimmten kritischen Mizellbildungskonzentration von 780mg/L für dieses Tensid bei 25°C.

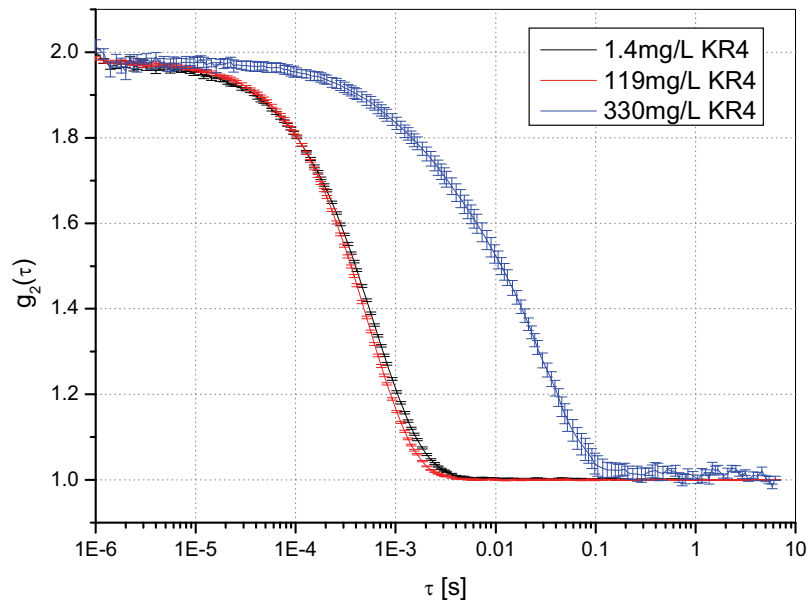


Abbildung 4.48: Intensitätskorrelationsfunktion der Farbstofflösung (Sirius Scharlach K-CF) nach Zusatz von KR4 in unterschiedlichen Konzentrationen

Bei niedrigen Konzentrationen bilden sich gut definierte Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius von etwa 100nm. Erhöht man die Konzentration weiter, kommt es zur Ausbildung von großen Aggregaten, das Farbstoff-Tensid-Gemisch flockuliert. Abb. 4.49 zeigt die konzentrationsabhängigen hydrodynamischen Radien der Aggregate von Sirius Scarlet und dem Tensid KR4 bei 25°C. Bei geringen Konzentrationen bilden sich kleine Aggregate, die kaum mit der zugesetzten Tensidmenge variieren. In dem Konzentrationsbereich von 119mg/L bis 165mg/L Tensid kommt es zur Bildung sehr großer Aggregate, das Tensid fällt den Farbstoff nahezu vollständig aus der Lösung.

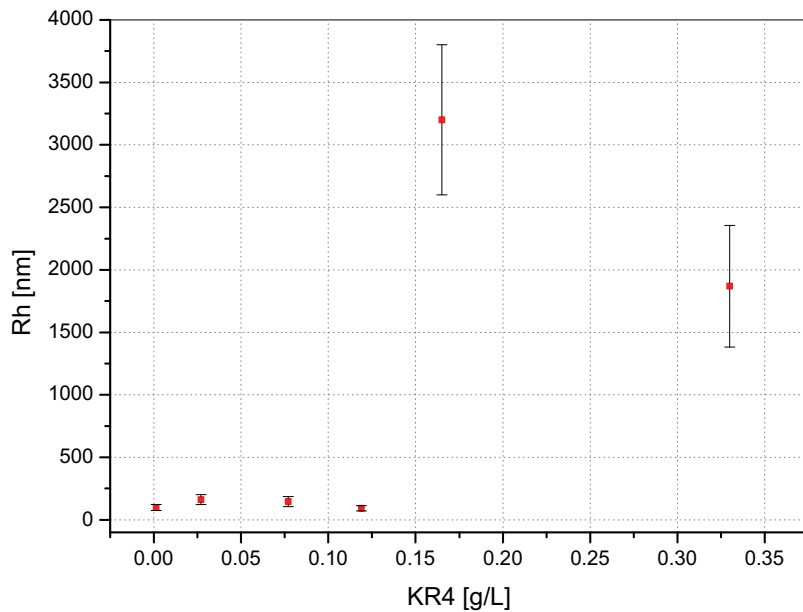


Abbildung 4.49: Hydrodynamische Radien der Tensid/Farbstoffaggregate von Sirius Scharlach K-CF und KR4

Die höchste Konzentration, die für die Färbeexperimente mit diesem Retarder verwendet wurde war 150mg/L. Dies liegt im Bereich der beginnenden Flockulation des Farbstoffs bei 25°C. Diese Aggregation konnte auch bei 130°C beobachtet werden, ein Teil des Farbstoffs fällt bei Färbungen mit 150mg/L Tensid KR4 auch bei dieser Temperatur bereits aus.

4.3.7 Zusammenfassung

Die reine Farbstofflösung zeigt sowohl bei 25°C als auch bei 60°C eine Tendenz, Aggregate zu bilden. Allerdings sind die gemessenen Intensitäten sehr klein, was auf eine nur sehr geringe Anzahl von streuenden Partikeln in der Lösung hindeutet. Der Großteil des eingesetzten Farbstoffs löst sich monomolekular bzw. in Aggregaten, die einen hydrodynamischen Radius (R_h) von weniger als etwa 2nm aufweisen.

Das anionische Tensid AR1 zeigt weder in hohen Konzentrationen bei 60°C, noch in niedrigen Konzentrationen bei 25°C, eine nachweisbare Wechselwirkung mit dem ebenfalls negativ geladenen Farbstoff. Es konnten keine signifikante Bildung von Tensid-Farbstoffaggregaten nachgewiesen werden.

Die Tenside KR1, KR2 sowie KR3 zeigen in den Lichtstreuexperimenten sehr ähnliches Verhalten. Die beiden kationischen Systeme KR1 und KR3, welche sich auch strukturell sehr ähnlich sind, zeigen beide eine deutliche Wechselwirkung mit

dem Farbstoff in Lösung. Allerdings bilden sich keine gut definierten Aggregate, sondern ein sehr breites Spektrum an Teilchen mit stark unterschiedlichen Größen. Ebenso ist die Anzahl dieser Teilchen als eher gering anzusehen.

Auch das beinahe nichtionische Tensid KR2, welches strukturell KR1 und KR3 vergleichbar ist, zeigt Wechselwirkungen mit dem anionischen Farbstoff, wenn auch im Vergleich zu den kationischen Systemen in etwas abgeschwächter Form.

Die bei weitem stärkste Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff zeigt das hoch kationisch geladene System KR4. In diesem Fall werden auch gut definierte Farbstoff-Tensidaggregate gebildet. Ab einer Konzentration von etwa 150mg/L Tensid kommt es zur vollständigen Flockulation der Aggregate. Dieses Verhalten ist auch bei hohen Temperaturen in etwa demselben Konzentrationsbereich zu beobachten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Beeinflussung der Färbung bei dem Tensid AR1 hauptsächlich durch Adsorption an der Faseroberfläche erfolgt. Für die Tenside KR1, KR2 und KR3 dürften sowohl Wechselwirkungen mit dem Farbstoff als auch mit der Faser eine wichtige Rolle spielen. Das stark kationische System KR4 hingegen dürfte hauptsächlich durch Farbstoff-Tensid-Wechselwirkungen auf die Färbung Einfluss nehmen.

4.4 Färbungen von Textilfasern

4.4.1 Absorptionsspektren der Farbstoffe

Zur Bestimmung der optimalen Wellenlänge für die spätere online-Absorptionsmessung wurde von beiden Farbstoffen ein UV-Vis Absorptionsspektrum angefertigt. Dieses ist in Abbildung 4.50 dargestellt. Bei dem einen Farbstoff handelt es sich um Sirius Scharlach K-CF, einem Direktfarbstoff, wie er zum Färben von zellulosischen Fasern ohne Hilfe von Beizen verwendet wird [108]. Dieser ist ein Azofarbstoff, der mehrere Sulfonsäuregruppen pro Molekül trägt. Der andere Farbstoff, Isolan Scharlach K-GLS, ist ein 1:2 Metallkomplexfarbstoff, wie er zum Färben von Protein- und Polyamidfasern zum Einsatz kommt [109]. Es handelt sich ebenfalls um einen Azofarbstoff, der ein Chromion als Zentralatom komplexiert. Beide Farbstoffe werden von der Fa. Dystar hergestellt.

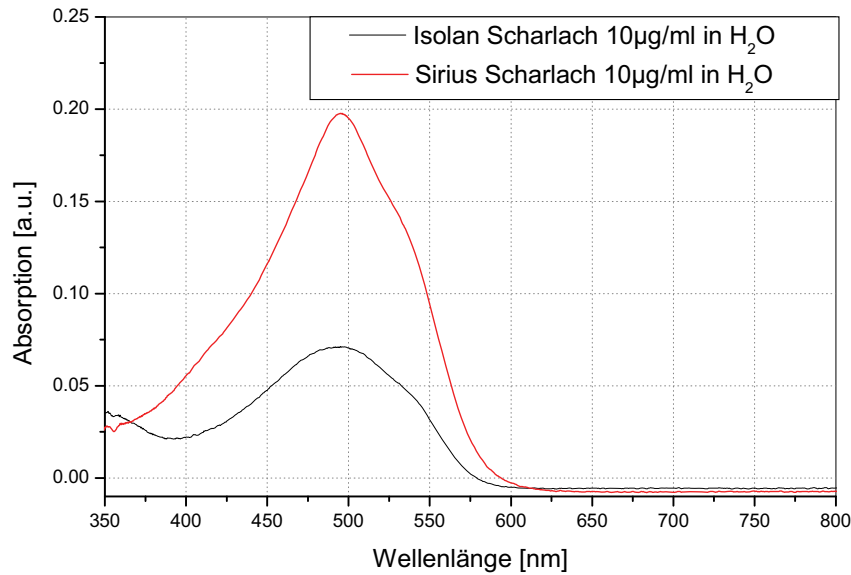


Abbildung 4.50: UV-Vis Absorptionsspektren von Isolan Scharlach und Sirius Scharlach

Die Messung wurde mit einer Konzentration von $10\mu\text{g/mL}$ in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ durchgeführt. Beide Farbstoffe zeigen ein Absorptionsmaximum bei 495nm . Diese Wellenlänge wird für sämtliche online-Absorptionsmessungen der Färbekinetik verwendet. Deutlich zu sehen ist auch die mehr als doppelt so hohe Absorption des Direktfarbstoffs im Vergleich mit dem Metallkomplexfarbstoff bei gleicher Einwaage. Da es sich um Farbstoffzubereitungen handelt, kann aber keine Aussage über den molaren Extinktionskoeffizienten gemacht werden, da weder Molmasse noch Anteil an der Farbstoffmischung genau bekannt ist.

4.4.2 Isothermen der Farbstoffaufnahme

Um das Farbstoffaufnahmeverhalten von Rainbow Viskose und oxidativ gebleichter Wolle im Gleichgewicht zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen mit dem Farbstoff Isolan Scharlach angefertigt. Der vermessene Konzentrationsbereich erstreckt sich allerdings nur bis zur für alle weiteren Färbeexperimente verwendeten Farbstoffkonzentration von 300mg/L . Die Messbedingungen sind für beide Fasern dieselben, es wurde 2g/L CH_3COONa mit einem mit Essigsäure eingestellten pH-Wert von $4,5$ als Pufferlösung verwendet. Zur Erhöhung der Ionenstärke wurden 5g/L Na_2SO_4 zugesetzt. Die Aufnahmetemperatur der Isothermen beträgt 80°C , das Flottenverhältnis liegt bei $1:100$.

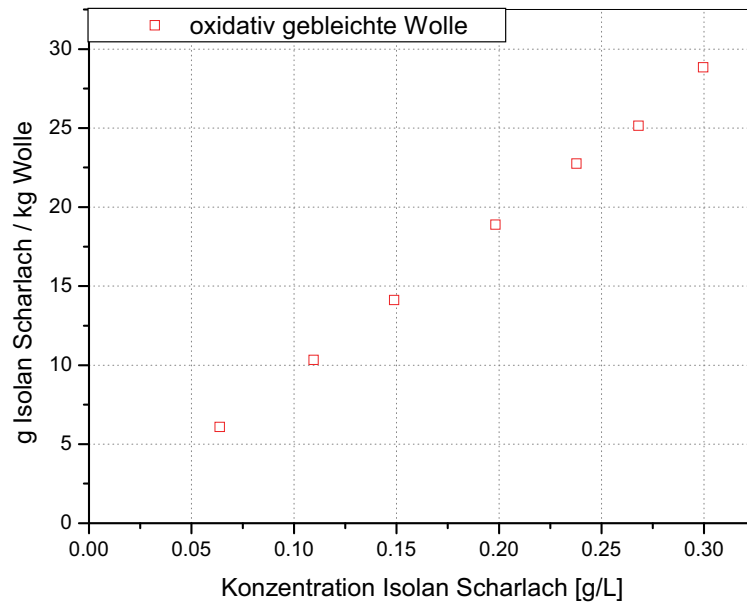


Abbildung 4.51: Adsorptionsisotherme von Isolan Scharlach an Wollfasern

In Abbildung 4.51 ist der Isothermenverlauf für oxidativ gebleichte Wolle dargestellt. Unter den vorgegebenen Messbedingungen ist deutlich zu erkennen, dass es im Gleichgewicht für diesen Farbstoffkonzentrationsbereich noch zu keiner Sättigung der Wollfaser kommt. Dies bedeutet, die Wolle könnte unter diesen Bedingungen noch deutlich mehr Farbstoff aufnehmen.

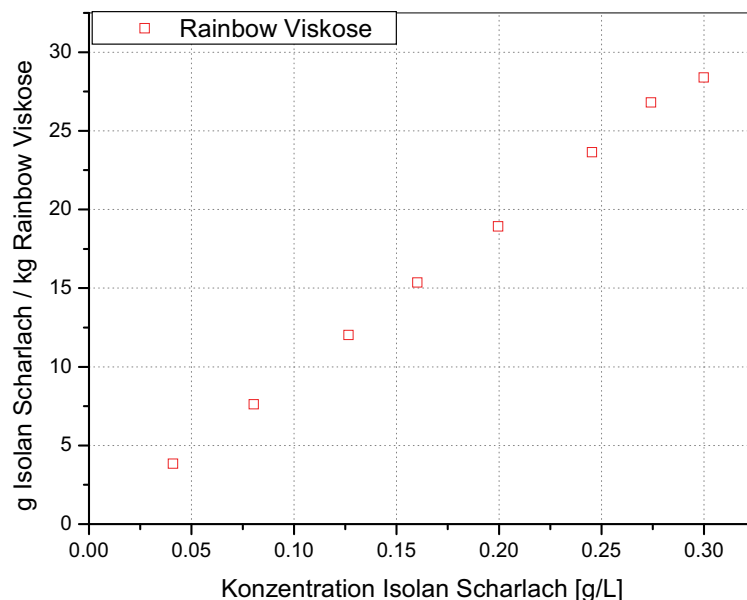


Abbildung 4.52: Adsorptionsisotherme von Isolan Scharlach an Rainbow-Viskose

Ähnlich stellen sich die Verhältnisse bei Verwendung der Rainbow-Faser dar (Abb. 4.52). Auch hier kann unter den verwendeten Bedingungen die Sättigung der Faser

nicht erreicht werden, möglicherweise beginnt aber die Isotherme bei den höchsten verwendeten Konzentrationen bereits abzuflachen. Dies kann aber nur durch Ausdehnung des Bereichs zu höheren Konzentrationen verifiziert werden.

Beide Isothermen zeigen, dass die Fasern unter diesen Bedingungen im Gleichgewicht noch mehr Farbstoff aufnehmen könnten. Für eine ausführlichere Interpretation der Isothermen wären allerdings mehrere Voraussetzungen notwendig. Erstens muss der Konzentrationsbereich noch deutlich zu höheren Farbstoffkonzentrationen erweitert werden. Dies ist allerdings nur sinnvoll, wenn ein genau definierter, reiner Farbstoff zur Verfügung steht, von dem sowohl Struktur als auch die molare Masse genau bekannt sind. Dann kann aus der Form der Isothermen auch eine genaue Aussage über die Art der Adsorption als auch über die vorhandenen potentiellen Adsorptionsstellen getroffen werden. Zusätzlich können dann auch zugängliche Oberflächen und im Fall der Direktfarbstoffe auch Oberflächenpotentiale unter Verwendung verschiedener Ionenstärken für die Isothermen berechnet werden [26].

4.4.2.1 Isothermen mit Tubantin Blau

Bei dem Farbstoff Tubantin Blau handelt es sich um einen Direktfarbstoff, der vier Sulfonsäuregruppen trägt und dessen Struktur bekannt ist. Mit diesem Farbstoff wurden für Standard-Viskose und Rainbow-Viskose Adsorptionsisothermen angefertigt. Die Temperatur der Färbung betrug 60°C, die Salzkonzentration 10g/L NaCl bei einem pH-Wert von 6. Die so erhaltenen Isothermen sind in Abb. 4.53 dargestellt.

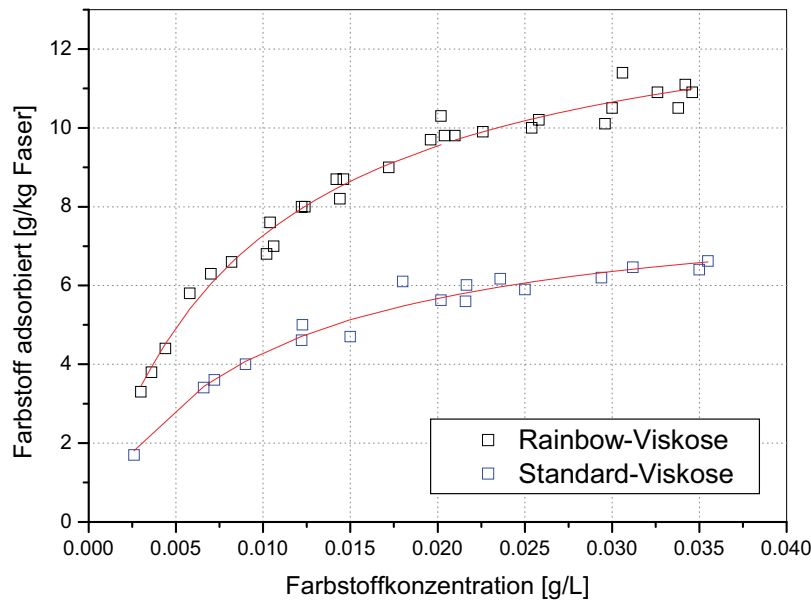


Abbildung 4.53: Adsorptionsisothermen von Tubantin Blau BRR auf Rainbow- und Standard-Viskose

Beide Isothermen, sowohl die für Rainbow-Viskose als auch für Standard-Viskose, lassen sich gut mittels einer Langmuir-Isotherme beschreiben. Die Werte für k und S , der Sättigungskonzentration, sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Parameter der Langmuir-Isotherme des Farbstoffs Tubantin Blau BRR

Faser	k	S [g/kg Faser]
Rainbow-Viskose	0.00909	13.88
Standard-Viskose	0.00944	8.35

Unter diesen Bedingungen erreicht die Standard-Viskose, trotz der hohen Ionenstärke, nur 60% der Farbstoffaufnahme im Gleichgewicht verglichen mit Rainbow-Viskose. Die Kationisierung der Faser führt auch bei großen Salzmengen immer noch zu einem signifikanten Unterschied in der Anfärbbarkeit der Fasern. Zusätzlich wurden aus diesen Isothermen noch Parameter errechnet, die aus einem Ansatz der Gouy-Chapman Theorie möglich sind. Diese Parameter sind in Tab. 4.3 angegeben.

Tabelle 4.3: Parameter der Isotherme nach Gerber, Tubantin Blau BRR

Faser	Ionenstärke	A_2 [g/mol m]	O_{sp} [m ² /g]
Rainbow-Viskose	0.171	3.50 E7	552
Standard-Viskose	0.171	6.82 E7	284

Der Parameter A2, der direkt aus den Adsorptionsisothermen zugänglich ist, kann mit der dem Farbstoff zugänglichen Oberfläche der Faser, verknüpft werden. Für den vierfach negativ geladenen Direktfarbstoff Tubantin Blue ergibt sich für Standard-Viskose ein Wert von $284\text{m}^2/\text{g}$. dies ist deutlich kleiner als Werte, die für diese Faser mittels ausschlusschromatographischer Verfahren erhalten werden [110]. Dies ergibt sich aus der Größe und Ladung des Farbstoffmoleküls. Der Farbstoff kann durch seine planare, sperrige Struktur nicht in kleine Poren eindringen, die ihm zugängliche Oberfläche ist stark begrenzt. Für Rainbow-Viskose ergibt sich fast eine Verdoppelung der zugänglichen Oberfläche. Diese Vergrößerung ist nur ein scheinbarer Prozess, da in der Rainbow-Faser einfach mehr potentielle Sorptionsstellen zur Verfügung stehen als in der Standard-Viskose. Das Modell interpretiert die dadurch mögliche höhere Farbstoffaufnahme durch eine vergrößerte Oberfläche. Die Größe der Oberfläche selbst sollte sich aber im Vergleich zu Standard-Viskose kaum verändern.

4.4.3 Färbekinetik von Rainbow-Viskose/Wolle

4.4.3.1 Optimierung der Salzkonzentration

Um den Färbeprozess hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Gesichtspunkte zu optimieren, ist eine Reduktion der im Färbebad benötigten Salzmenge anzustreben. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion von anorganischen Salzen in Abwässern aus der Färbekette.

Hierzu wird der zeitliche Verlauf der Textilfaserfärbung unter Standardbedingungen und unter reduzierten Salzkonzentrationen vermessen. Die verwendeten Salzmengen und die entsprechenden Ionenstärken der Flotte sind in Tab. 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4: Für die Färbung verwendete Salzkonzentrationen der Flotte mit den entsprechenden Ionenstärken

Salzkonzentration, pH-Wert	Ionenstärke I
5.0g/L Na ₂ SO ₄ , 2g/L NaAcetat, pH 4.5	0.231
2.5g/L Na ₂ SO ₄ , 2g/L NaAcetat, pH 4.5	0.126
1.0g/L Na ₂ SO ₄ , 2g/L NaAcetat, pH 4.5	0.063
2g/L NaAcetat, pH 4.5	0.021
1g/L NaAcetat, pH 4.5	0.011

Abbildung 4.54 zeigt diese Färbekinetik für oxidativ gebleichte Wolle und einer Farbstoffstartkonzentration von 300mg/L, als Farbstoff wurde Isolan Scharlach K-GLS verwendet. Der pH-Wert beträgt bei allen Messungen 4.5.

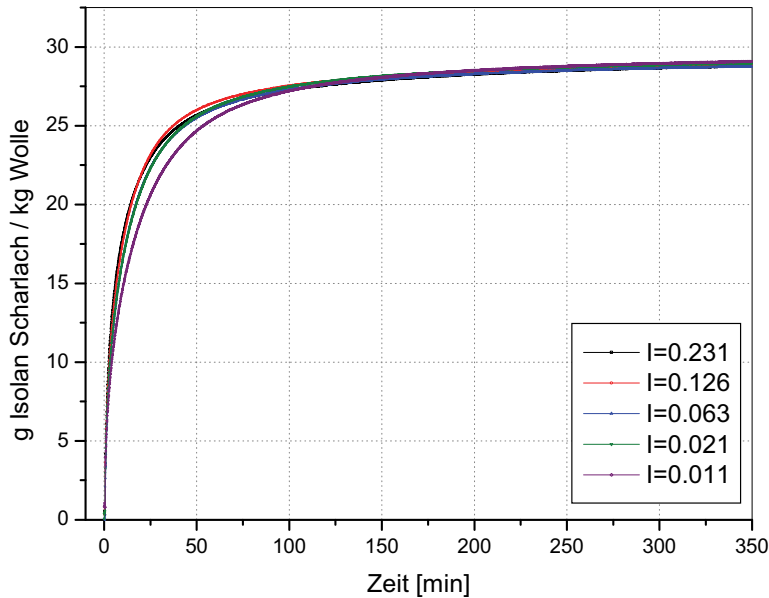


Abbildung 4.54: Färbekinetik von Wolle bei unterschiedlichen Ionenstärken

Die erste Messung wurde unter Standardbedingungen durchgeführt, in einem 2g/L Na-Acetat-Puffer und einer zusätzlichen Salzmenge von 5g/L Na_2SO_4 . Im ersten Schritt wurde die zusätzliche Salzmenge auf 2.5g/L, 1g/L und anschließend 0g/L Na_2SO_4 verringert. Abschließend wurde dann auch der Acetatpuffer auf eine Konzentration von 1g/L CH_3COONa reduziert.

Tabelle 4.5: oxidativ gebleichte Wolle bei unterschiedlichen Ionenstärken

I	D_{app} [cm^2/s]	k [10^{-4} s^{-1}]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.231	9.8E-10	0.944	0.35	310	96	94.8
0.126	8.1E-10	1.131	0.41	356	96	94.9
0.063	8.0E-10	1.034	0.43	403	96	94.6
0.021	6.8E-10	0.957	0.41	423	96	95.6
0.011	4.6E-10	0.781	0.43	609	97	95.6

Die Messungen zeigen, dass die Reduktion der Salzmenge erst bei einer Verringerung des Na-Acetatpuffers Auswirkungen auf das Färbeverhalten der Wolle mit Isolan Scharlach hat. Trotz dieser starken Reduktion der Salzmenge bleibt der Ausziehgrad der Färbungen nach 350 Minuten praktisch unverändert, allerdings nimmt die Geschwindigkeit im mittleren Bereich der Färbung etwas ab. Auch der

Diffusionskoeffizient nach Wilson (D_{app}) wird über weite Bereiche kaum verändert, erst bei der niedrigsten Ionenstärke sinkt er auf etwa die Hälfte des Ausgangswerts ab, die Halbfärbezeit (τ) verdoppelt sich (siehe Tab. 4.5). Ebenso zeigen die ermittelten kinetischen Konstanten bei hohen Ionenstärken kaum Unterschiede, erst bei der Reduktion der Konzentration des Acetat-Puffers kommt es zu einer merklichen Reduzierung der Geschwindigkeitskonstante. Bei allen Färbungen werden die berechneten Gleichgewichtsausziehgrade innerhalb der Messdauer erreicht.

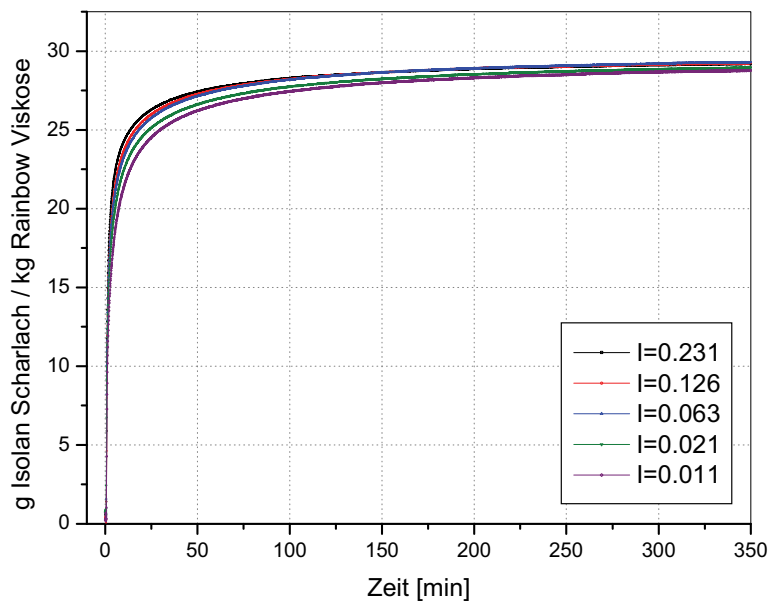


Abbildung 4.55: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

In Abbildung 4.55 sind die Färbekinetikmessungen unter denselben Bedingungen wie bei den oben angeführten Wollfärbungen für Rainbow-Viskose dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass die Anfangsgeschwindigkeiten der Färbung bei allen Messungen deutlich über der Wollfärbung liegen, wie der steile Anstieg der Kurven im ersten Abschnitt zeigt. Schon nach wenigen Minuten ist die Färbung beinahe abgeschlossen. Auch hier sind die Einflüsse der Salzkonzentration gering, erst bei einer Reduzierung des Na-Acetatpuffers zeigt sich eine deutlichere Verlangsamung der Farbstoffaufnahme. Der Ausziehgrad nach 350 Minuten sinkt leicht mit abnehmender Salzkonzentration.

Der wesentlich steilere Anstieg im Anfangsbereich der Rainbow-Färbung gegenüber Wolle ist durch das deutlich geringere ζ -Potential dieser Faser bei diesem pH zu erklären. Dennoch kann der 1:2 Metallkomplexfarbstoff aufgrund seiner eher

globulären Struktur und geringen Ladungsdichte auch relativ leicht an die stark negativ geladene Wolloberfläche herandiffundieren. Dieser Prozess ist für die Anfangsgeschwindigkeit der Färbung bestimmend. Daher ist auch der Einfluss der Salzkonzentration bei beiden Färbungen im untersuchten Konzentrationsbereich relativ gering, da diese hauptsächlich die Reichweite des Oberflächenpotentials der Fasern reduziert, wodurch der Farbstoff leichter an die Oberfläche diffundieren und an der Faser adsorbieren kann. Die geringere Färbegeschwindigkeit der Wolle im mittleren Teil der Kurve ist auf die unterschiedliche Struktur zurückzuführen, in die Rainbow-Faser kann der Farbstoff aufgrund der Porenstruktur wesentlich leichter Eindringen und in der Faser migrieren als in der Wollfaser. Dadurch kommt es auch trotz des deutlichen Absinkens des Diffusionskoeffizienten kaum zu einer Veränderung der Färbekinetikkurven (Tab. 4.6). Die kinetischen Konstanten sinken nur beim Übergang von sehr hohen Ionenstärken auf Ionenstärke 0.063 leicht ab, bleiben aber bei einer weiteren Verringerung der Ionenstärke fast konstant. Sie liegen grundsätzlich höher als bei Wolle unter gleichen Bedingungen. Alle Färbungen erreichen innerhalb der untersuchten Zeit die berechneten Gleichgewichtsausziehgrade.

Tabelle 4.6: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.231	5.1E-10	1.476	0.22	46	97	95.8
0.126	3.2E-10	1.359	0.23	67	97	96.1
0.063	2.3E-10	1.101	0.21	67	97	96.5
0.021	1.9E-10	0.996	0.22	88	96	95.4
0.011	1.6E-10	0.965	0.24	119	95	94.5

Aus diesen Gründen kann für die weiteren Färbungen von Rainbow Viskose und Wolle mittels Isolan Scharlach auf einen Zusatz von Na₂SO₄ zum Färbebad vollständig verzichtet werden. Die größte Annäherung der beiden Färbekinetikkurven ist mit einem 2g/L CH₃COONa-Puffer zu erreichen. Dieser wird für alle weiteren Färbeuntersuchungen eingesetzt.

4.4.3.2 Optimierung des pH-Werts

Zur weiteren Optimierung des Färbeverhaltens von Rainbow Viskose und Wolle durch Isolan Scharlach K-GLS wurden Messungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die Messungen wurden immer in 2g/L Na-Acetatpuffer durchgeführt, der mit Essigsäure auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt wurde. Dadurch kommt es auch bei diesen Messungen neben der pH-Änderung zu einer geringfügigen Änderung der Ionenstärke des Färbebads. Diese liegt bei einem pH-Wert von 4.5 bei 0.021 und bei einem pH-Wert von 6.5 bei 0.024. Da die Änderungen so gering sind, kann für die Betrachtung des Färbeprozesses die Ionenstärke als konstant angesehen werden.

Abbildung 4.56 zeigt die pH-abhängigen Farbstoffaufnahmekurven für oxidativ gebleichte Wolle. Die Farbstoffstartkonzentration beträgt 300mg/L, alle Färbungen wurden isotherm bei 80°C und einem Flottenverhältnis von 1:100 durchgeführt. Deutlich erkennbar ist die starke pH-Abhängigkeit der Färbung. Sowohl die Anfangsgeschwindigkeit der Färbung als auch die Farbstoffaufnahme nach 300 Minuten sinkt deutlich mit steigendem pH-Wert. Eine mögliche Erklärung ist die starke Veränderung des ζ -Potentials der Wollfaser in diesem Bereich, welche bei einem pH-Wert von 6.5 ein Minimum erreicht. Dadurch sinkt der prozentuelle Ausziehgrad des Färbebads von 96% auf 81%, auch die Halbfärbezeit, jene Zeit, in der die Hälfte der Gleichgewichtsmenge an Farbstoff auf die Faser aufgezogen ist, wird mehr als verdoppelt (siehe Tab. 4.7).

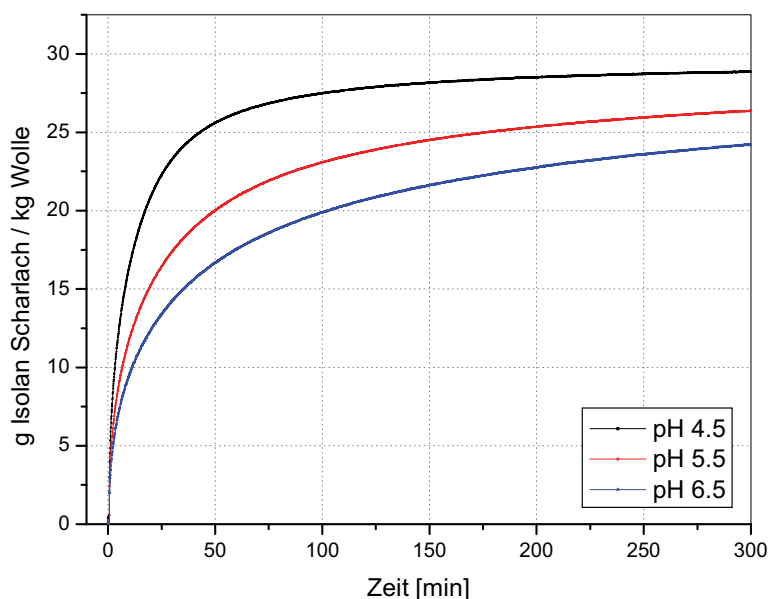


Abbildung 4.56: Färbekinetik von Wolle bei unterschiedlichen pH-Werten

Der scheinbare Diffusionskoeffizient nach Wilson (D_{app}) wird aus dem Anfangsbereich der Färbekinetikkurve berechnet [111] und beschreibt daher zu einem größeren Teil den ersten Schritt der Diffusion des Farbstoffs aus der Färbelösung an die Faseroberfläche. Diese Diffusion ist deutlich gehemmt, der Diffusionskoeffizient bei pH 6.5 sinkt fast auf ein Viertel des Ausgangswerts (pH 4.5) ab. Noch deutlicher ist dieser Effekt an der kinetischen Konstante zu sehen. Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme der Wolloberfläche ist stark verlangsamt.

Tabelle 4.7: oxidativ gebleichte Wolle bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
4.5	6.8 E-10	0.957	0.41	423	96	95.6
5.5	2.9 E-10	0.425	0.38	784	88	87.4
6.5	2.0 E-10	0.271	0.37	1107	81	82.8

Das pH-abhängige Färbeverhalten der Rainbow-Faser ist in Abbildung 4.57 dargestellt. Die Farbstoffkonzentration am Beginn der Messungen beträgt 300mg/L, alle Färbungen wurden isotherm bei 80°C und einem Flottenverhältnis von 1:100 durchgeführt.

Im Fall der Rainbow-Faser ist im untersuchten pH-Bereich nur eine sehr geringfügige Abhängigkeit zu erkennen. Die Diffusionskoeffizienten und Halbfärbezeiten sinken kaum bei steigendem pH-Wert (siehe Tab. 4.8).

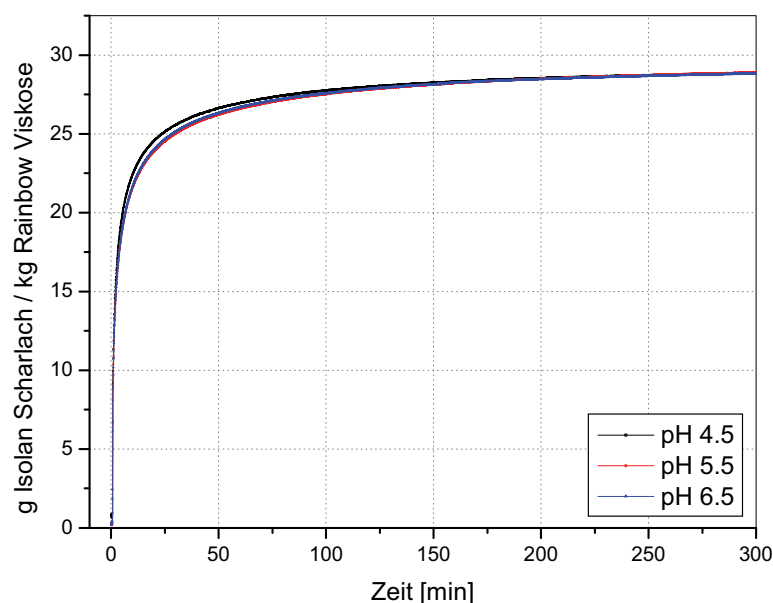


Abbildung 4.57: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

Obwohl auch hier das ζ -Potential der Faseroberfläche mit steigendem pH-Wert stärker negativ wird, scheinen die Färbung und auch der Diffusionskoeffizient nach Hill nur wenig beeinflusst zu werden. Das Potential wird möglicherweise nicht hoch genug, um einen Farbstoff mit geringer Ladungsdichte an der Diffusion zur Oberfläche zu hindern. Außerdem dürfte die Diffusion des Farbstoffs von der Oberfläche in das Innere der Faser aufgrund der Porenstruktur der zellulosischen Faser im Vergleich zu Wolle sehr viel größer sein. Hierdurch wird schon in der Anfangsphase viel Farbstoff wieder von der Oberfläche entfernt, was die weitere Diffusion von Farbstoffmolekülen an die Oberfläche und deren Adsorption begünstigen dürfte. Auch die kinetischen Konstanten ändern sich kaum mit dem pH-Wert. Die veränderte Oberflächenladung der Faser stellt für die Adsorption des wenig geladenen Farbstoff keine große Einschränkung dar.

Tabelle 4.8: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
4.5	1.9 E-10	0.996	0.22	88	95	95.4
5.5	1.6 E-10	0.746	0.21	103	95	95.5
6.5	1.6 E-10	0.851	0.22	103	95	95.0

Beim Vergleich der pH- und Ionenstärke- Abhängigkeiten von Rainbow-Viskose und Wolle wird deutlich, dass im untersuchten Bereich nur die Wollfärbung durch Änderung dieser Parameter stark beeinflusst wird. Die Erhöhung der Salzkonzentration und damit der Ionenstärke sollte das Oberflächenpotential der Fasern nicht verändern, sehr wohl aber die Reichweite dieses Potentials in die Lösung deutlich erniedrigen, sofern man davon ausgehen kann, dass es zu keiner spezifischen Adsorption dieser kleinen Ionen kommt. Diese Annahme ist möglicherweise bei der Rainbow-Faser durch die vorhandenen kationischen Ladungen nicht ganz gerechtfertigt. Eine bevorzugte Adsorption der SO₄²⁻- Ionen ist auf Rainbow-Viskose durchaus möglich. Diese Reichweitenerniedrigung stellt aber Ursache dafür dar, dass sich die Änderung der Ionenstärke kaum auf die Färbung auswirkt, da die vorhandenen Ionen des Puffers die Reichweite des Potentials soweit erniedrigen, dass ein Farbstoff mit geringer Ladungsdichte wie Isolan Scharlach bereits wenig an der Diffusion an die Oberfläche gehindert wird. Daher sind die in Tabelle 4.9 angegebenen ζ -Potentialwerte nicht direkt diesen Messungen

zuordenbar, da diese ζ -Potentialuntersuchungen bei geringerer Ionenstärke durchgeführt wurden.

Tabelle 4.9: Vergleich des ζ -Potentials mit den Konstanten aus Diffusion und Kinetik

pH	oxidativ gebleichte Wolle			Rainbow-Viskose		
	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	ζ -Potential [mV]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	ζ -Potential [mV]
4.5	6.8 E-10	0.957	-27	1.9 E-10	0.996	-10
5.5	2.9 E-10	0.425	-42	1.6 E-10	0.746	-16
6.5	2.0 E-10	0.271	-51	1.6 E-10	0.851	-21

Der Trend und die relative Potentialhöhe der Messungen untereinander bleiben aber sehrwohl vergleichbar, da sich bei einer pH-Wertänderung tatsächlich die Oberflächenladung der Fasern aufgrund der vorhandenen dissoziierbaren Gruppen ändert, und die Messungen bei nahezu konstanter Ionenstärke durchgeführt wurden. Diese Änderung der Oberflächenladung wirkt sich vor allem bei Wolle drastisch auf die Färbekinetik aus, da der Farbstoff offenbar nicht in die Faser eindringen kann wie bei der Rainbow-Faser, und dadurch die Adsorption von weiterem Farbstoff aus der Lösung erschwert wird, da auch der Farbstoff selbst negativ geladen ist.

Diese Untersuchungen zeigen, dass für Färbungen von Wolle/Rainbowmischungen mit diesem Metallkomplexfarbstoff die Färbung des Wollanteils durch Variation von pH-Wert und Ionenstärke stark beeinflussbar und dadurch steuerbar wird, die Farbstoffaufnahme der Rainbow-Faser aber hierdurch kaum beeinflusst werden kann.

4.4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Färbung

Um das Temperaturverhalten der Farbstoffaufnahme und Diffusion des Farbstoffs Isolan Scharlach zu untersuchen, wurden Färbekinetikkurven bei drei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die Startkonzentration von Isolan Scharlach liegt immer bei 300mg/L, als Puffer wird 2g/L Na-Acetat verwendet und das Flottenverhältnis beträgt 1:100. Die Färbungen wurden isotherm bei 80°C, 50°C und 20°C durchgeführt.

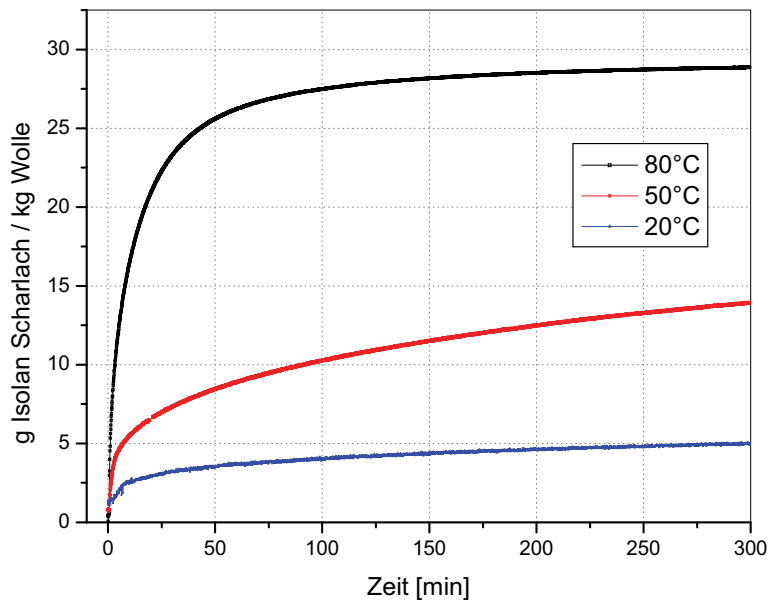


Abbildung 4.58: Färbekinetik von Wolle bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 4.58 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Färbung von oxidativ gebleichter Wolle durch Isolan Scharlach. Wie erwartet sinkt die Geschwindigkeit der Färbung mit Erniedrigung der Temperatur rapide ab. Bei 50°C wird das Gleichgewicht nach 300 Minuten noch nicht erreicht, die Halbfärbezeit wird um mehr als das Vierfache verlängert. Bei 20°C ist im untersuchten Zeitintervall kaum noch eine Anfärbung der Wollfaser zu beobachten, der Ausziehgrad nach 300 Minuten liegt bei 16%. Die Halbfärbezeit sinkt, bedingt durch die sehr geringe Farbstoffaufnahme, bei dieser Temperatur wieder leicht ab.

Tabelle 4.10: oxidativ gebleichte Wolle bei unterschiedlichen Temperaturen

T [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
80	6.8E-10	0.957	0.41	423	96	95.6
50	5.7 E-10	0.009	0.29	1750	46	95.6
20	3.9 E-10	0.063	0.22	1563	16	20.0

Trotz der starken Temperaturreduktion sinkt der Diffusionskoeffizient nicht in demselben Ausmaß ab. Der Beginn der Färbung scheint durch die Temperatur weniger stark beeinflusst zu werden, sehr wohl wird aber die Diffusion des Farbstoffs in die Faser verlangsamt, was zu einem starken Rückgang des Ausziehgrads führt (Tab. 4.10). Die kinetischen Konstanten werden durch die Verminderung der Temperatur drastisch reduziert, die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme der Oberfläche sinkt stark ab. Der Farbstoff erhält immer weniger kinetische Energie, um

die hohe Potentialbarriere an der Wolloberfläche zu überwinden, obwohl er durch seine geringe Ladungsdichte dadurch weniger beeinflusst wird als hochgeladene Direktfarbstoffe.

In Abbildung 4.59 ist die Farbstoffaufnahme der Rainbow-Faser bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Die Färbbedingungen entsprechen denen, die auch für die Wollfärbung verwendet worden sind.

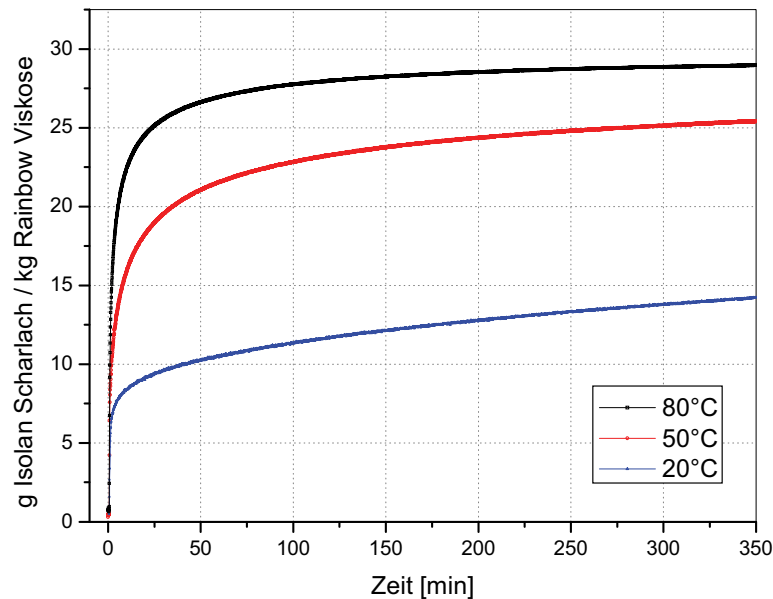


Abbildung 4.59: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Deutlich zu erkennen ist, dass die Farbstoffaufnahme im Vergleich zur Wolle deutlich weniger reduziert wird. Bei 50°C wird immer noch ein Ausziehgrad von 85% erreicht. Die Färbung bleibt auch sehr schnell, die Halbfärbezeit liegt bei nur 256 Sekunden. Erst bei 20°C sinkt der Ausziehgrad deutlich ab, trotzdem ist immer noch eine sehr schnelle Farbstoffaufnahme in den ersten Minuten der Färbung zu beobachten. Im Gegensatz dazu sinkt der berechnete Diffusionskoeffizient der Rainbow-Färbung markant ab (Tab. 4.11). Hier wird offensichtlich, dass ein einzelner Diffusionskoeffizient nicht ausreichend ist, um den Färbeprozess hinreichend zu beschreiben. Der erste Schritt der Diffusion von der Lösung an die Faseroberfläche scheint durch den Temperaturrückgang weniger gehemmt zu werden als es aus den Diffusionskoeffizienten ersichtlich ist. Da der berechnete Diffusionskoeffizient eine Mischung der beiden Diffusionsschritte der Färbung darstellt, ist er in diesem Fall nur mehr wenig aussagekräftig, da der Haupteinfluss der Temperatur wahrscheinlich auf die Diffusion im Inneren der Faser ausgeübt wird.

Tabelle 4.11: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

T [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
80	1.9 E-10	0.996	0.22	88	95	95.4
50	3.8 E-11	0.261	0.19	256	85	85.7
20	1.1 E-11	0.001	0.17	333	47	100.0

Die kinetischen Konstanten sinken wie auch die Diffusionskoeffizienten stark ab. Bei einem Übergang von 80°C auf 20°C wird die Geschwindigkeit der Färbung beinahe um den Faktor 10³ reduziert. Die Färbungen bei höheren Temperaturen erreichen den berechneten Gleichgewichtsausziehgrad innerhalb des Beobachtungszeitraums. Bei 20°C stehen nicht genug Daten zur Verfügung, um eine sinnvolle Berechnung der kinetischen Parameter mit dem verwendeten einfachen Modell durchzuführen, wie an dem zu hohen Gleichgewichtsausziehgrad zu erkennen ist.

Aus den Diffusionskoeffizienten und kinetischen Konstanten bei verschiedenen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie der Färbung berechnet werden (Tab. 4.12).

Tabelle 4.12: Aktivierungsenergien der Färbung mit Isolan Scharlach K-GLS

	Steigung	E_a [kJ/mol]
oxidativ gebleichte Wolle	-812.2	6.8
Rainbow-Viskose	-4870.6	40.5

Der Farbstoff Isolan Scarlet zeigt auf Wolle unter diesen Bedingungen nur eine schwach positive Aktivierungsenergie der Färbung von 6.8 kJ/mol. Der Farbstoff kann also relativ leicht wieder von der Oberfläche abgelöst werden. Im Gegensatz dazu erhält der Farbstoff auf Rainbow-Viskose eine stark positive Aktivierungsenergie von 40.5 kJ/mol. Die kationischen Zentren der Faser zeigen eine deutliche attraktive Wechselwirkung mit dem negativ geladenen Farbstoff. Dadurch wird die Anfangsdiffusion des Farbstoffs an die Faser stark erleichtert. Die hohe Aktivierungsenergie bedeutet aber, dass der Farbstoff nur mehr schlecht von der Faseroberfläche desorbiert und die Diffusion des Farbstoffs von der Faseroberfläche in das Faserrinnere dadurch erschwert wird.

4.4.3.4 Einfluss von Tensiden auf die Färbekinetik

Der Einsatz von Hilfsstoffen wie Tenside in der Färberei stellt, neben der Einstellung von pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur, die vierte wichtige Möglichkeit zur Steuerung des Färbeprozesses von Textilfasern dar. Die große Vielfalt dieser Hilfsstoffe bezüglich Ladung, Struktur und Zusammensetzung machen eine Auswahl für bestimmte Anwendungen äußerst schwierig. Auf der Grundlage der folgenden Untersuchungen soll nicht nur die Auswahl der Hilfsstoffe für die Färbung einer Mischung von Rainbow-Viskose und Wolle erleichtert werden, es sollen auch die grundlegenden Mechanismen der Funktion solcher Tenside im Färbeprozess bestimmt werden.

Für die nachfolgenden Messungen wurden vier strukturell und bezüglich ihrer Ladung unterschiedliche, kommerziell erhältliche Tenside bzw. Tensidmischungen verwendet, um den direkten Umsatz der Ergebnisse in die Praxis zu ermöglichen. Für die Messungen der Farbstoffaufnahme wurde der 1:2 Metallkomplexfarbstoff Isolan Scharlach K-GLS in einer Startkonzentration von 300mg/L verwendet. Alle Färbekinetikuntersuchungen wurden in einem 2g/L Na-Acetatpuffer bei einem pH-Wert von 4.5 und einer konstanten Temperatur von 80°C durchgeführt. Eine isotherme Messung war notwendig, um aus dem Färbeverlauf die Diffusionskoeffizienten berechnen zu können. Allerdings weichen die Formen der Kinetikkurven, vor allem bei Tensidmischungen, teils deutlich von dem Verhalten ohne Tensidzusatz ab. Diese aus mehreren Effekten zusammengesetzten Kurven lassen sich mit dem einfachen verwendeten Kinetikmodell kaum mehr sinnvoll beschreiben. Daher wurde auf die Berechnung der Kinetikkonstanten für die Färbungen unter Tensidzusatz verzichtet. Das Flottenverhältnis betrug bei allen Messungen 1:100.

Kationische Tenside

Der Verlauf der Farbstoffaufnahme von oxidativ gebleichter Wolle ohne Zusatz des Ethylenoxidkondensationsprodukts und unter Verwendung von 0.01Gew% und 0.05Gew% (bezogen auf die Färbeflotte) dieses Tensids ist in Abbildung 4.60 dargestellt. Es zeigt in den ζ -Potentialmessungen stark kationische Eigenschaften und eine hohe Faseraffinität. Bei kleinen Tensidkonzentrationen wird die Färbung

etwas verlangsamt, der Diffusionskoeffizient sinkt und die Halbfärbezeit wird deutlich erhöht. Allerdings scheint die Farbstoffaufnahme in die Faser wenig beeinträchtigt zu sein, was der kaum reduzierte Ausziehgrad nach 300 Minuten zeigt (Tab. 4.13).

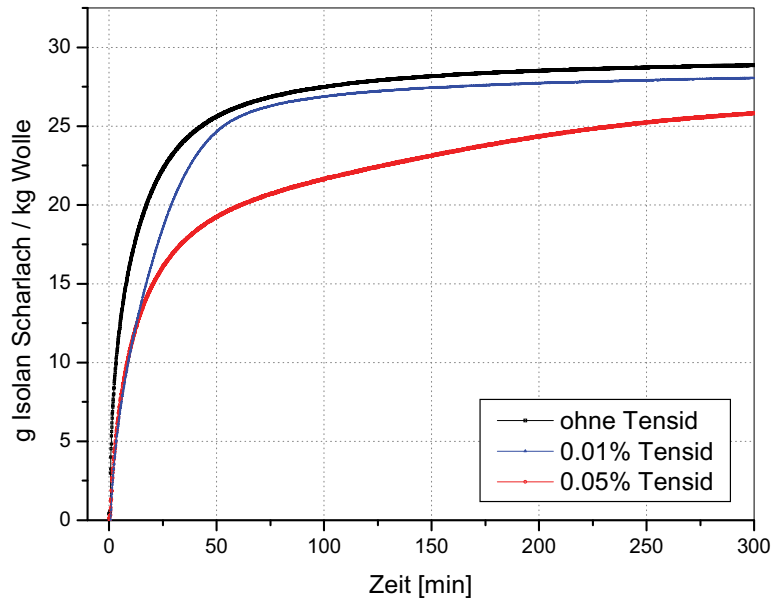


Abbildung 4.60: Einfluss eines kationischen Tensids auf die Färbekinetik von Wolle

Nach dem Zusatz von 0.05% Tensid kommt es im Anfangsbereich der Färbung zu einer schnelleren Farbstoffaufnahme und einem wieder leicht ansteigenden Diffusionskoeffizienten. Dies könnte, durch die starke Positivierung der Faseroberfläche durch das Tensid, auf eine Erleichterung der Diffusion des an sich schwach negativ geladenen Farbstoffs an die Faseroberfläche zurückzuführen sein. Das Tensid schirmt somit die Reichweite des Oberflächenpotentials der Wolle deutlich ab. Allerdings dürfte es auch bei diesen Konzentrationen zu Wechselwirkungen mit dem entgegengesetzt geladenen Farbstoff kommen, da die Farbstoffaufnahme im zweiten Teil der Färbung deutlich abnimmt. Hier könnte es neben der konkurrenzierenden Adsorption von Farbstoff und Tensid auch zur Bildung von Tensid/Farbstoffaggregaten kommen, welche aufgrund ihrer Größe wesentlich langsamer in die Faser eindringen können.

Tabelle 4.13: oxidativ gebleichte Wolle unter Zusatz eines kationischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	6.8 E-10	423	96
0.01	3.6 E-10	789	93
0.05	4.7 E-10	830	86

In Abbildung 4.61 ist das Färbeverhalten von Rainbow Viskose mit und ohne Verwendung des Ethylenoxidkondensationsprodukts dargestellt. Im Gegensatz zu Wolle wird die Rainbow-Färbung auch schon von kleinen Tensidmengen deutlich verlangsamt. Der Diffusionskoeffizient sinkt bei höheren Konzentrationen auf etwa 15% des Ausgangswerts ohne Zusatz von Tensid ab, die Halbfärbezeit wird mehr als verzehnfacht (Tab. 4.14).

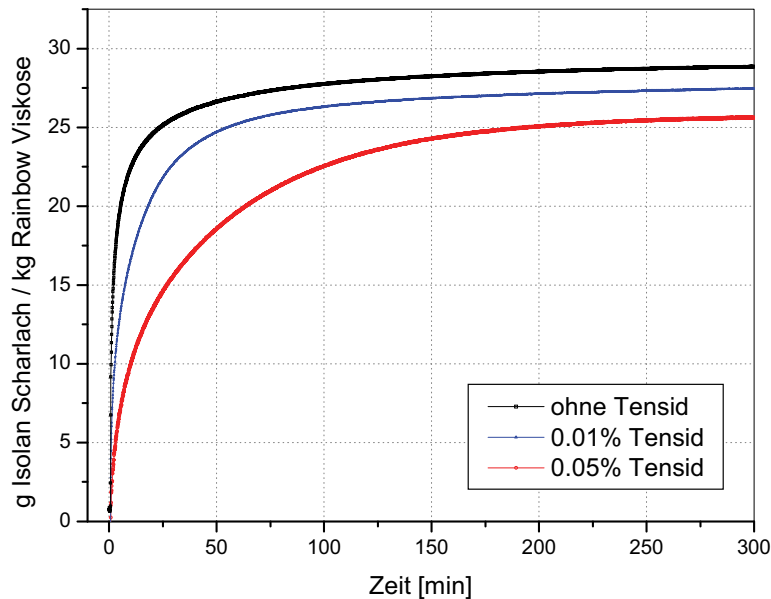


Abbildung 4.61: Einfluss eines kationischen Tensids auf die Färbekinetik von Rainbow-Viskose

Offenbar kommt es zu konkurrenzrierender Adsorption, da das Tensid, trotz der permanenten Kationisierung der Faser, sehr starke Faseraffinität zeigt. Abschirmungseffekte der negativen Oberflächenladung dürften aufgrund der geringen Höhe derselben im Gegensatz zu Wolle nicht ins Gewicht fallen. Auch hier sollte es bei höheren Tensidkonzentrationen zu einer Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff kommen, die zur Bildung größerer Addukte führt. Dies würde die Diffusion in der Faser zusätzlich verlangsamen.

Tabelle 4.14: Rainbow-Viskose unter Zusatz eines kationischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	1.9 E-10	88	95
0.01	8.6 E-11	272	92
0.05	2.9 E-11	938	85

Nichtionische Tenside

Die Auswirkungen unterschiedlicher Konzentrationen eines Ethylenoxidaddukts auf das Färbeverhalten von oxidativ gebleichter Wolle sind in Abbildung 4.62 dargestellt. Es handelt sich um ein nichtionisches Tensid, welches nach Adsorption an der Faser zu einer Erniedrigung des ζ -Potentials führt. Das Tensid wurde in Konzentrationen von 0.005Gew%, 0.01Gew% und 0.05Gew% (bezogen auf die Färbeflotte) dem Färbebad zugesetzt. In einer Konzentration von 0.005% sind fast keine Auswirkungen des Tensids auf die Wollfärbung festzustellen. Es kommt nur zu einem geringfügigen Absinken des Diffusionskoeffizienten und einem leichten Anstieg der Halbfärbezeit (Tab. 4.15).

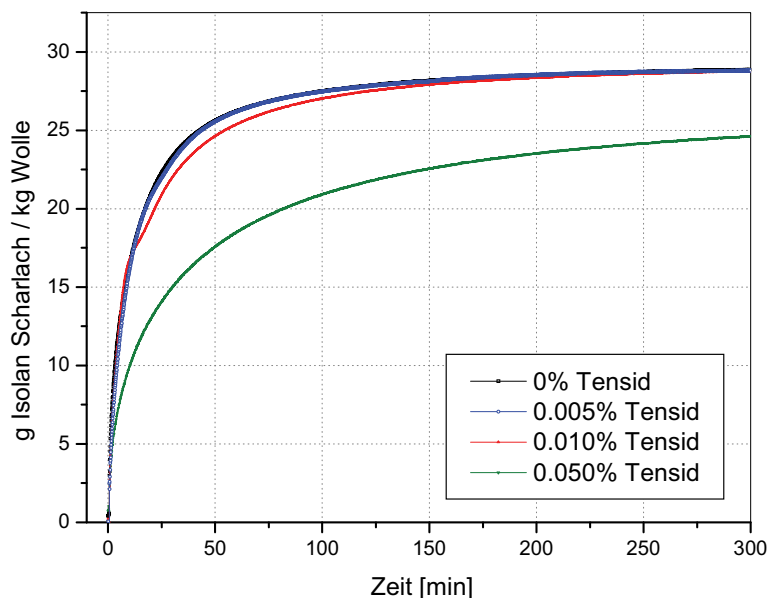


Abbildung 4.62: Einfluss eines nichtionischen Tensids auf die Färbekinetik von Wolle

Bei Zugabe von 0.01% Tensid zum Färbebad kommt es im ersten Teil der Färbung zu einer leichten Erhöhung der Farbstoffaufnahmegeschwindigkeit und einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten. Auch die Halbfärbezeit sinkt unter den Ausgangswert ab, der Ausziehgrad nach 300 Minuten bleibt unverändert. Es dürfte sich hierbei um die Auswirkungen der Ladungsabschirmung der Faseroberfläche durch das Tensid handeln. Die Diffusion des Farbstoffs an die Oberfläche wird erleichtert, dennoch ist die Tensidkonzentration an der Oberfläche klein genug, um die Adsorption des Farbstoffs nicht wesentlich zu behindern. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration wird eine Mantelbildung durch das Tensid an der

Faseroberfläche verursacht, welche die Annäherung und Adsorption des Farbstoffs an der Oberfläche stark behindert. Wechselwirkungen des Tensids mit dem Farbstoff in Lösung dürften aufgrund der Nichtionogenität und Struktur des Tensids nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Tabelle 4.15: oxidativ gebleichte Wolle unter Zusatz eines nichtionischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	6.8 E-10	423	96
0.005	6.7 E-10	446	96
0.010	8.5 E-10	371	96
0.050	2.6 E-10	1107	82

Abbildung 4.63 zeigt die Farbstoffaufnahmekurven von Rainbow Viskose mit und ohne Zusatz eines Ethylenoxidaddukts. Es wurden dieselben Messbedingungen und Konzentrationen wie bei der zuvor besprochenen Wolle verwendet. Im Gegensatz zu Wolle beeinflusst bereits eine Tensidkonzentration von 0.005% das Färbeverhalten der Rainbow-Faser. Es kommt zu einem deutlichen Anstieg des Diffusionskoeffizienten, die Halbfärbezeit wird nicht verlängert. Der zweite Teil der Färbung wird allerdings verzögert, der Ausziehgrad sinkt leicht ab (Tab. 4.16).

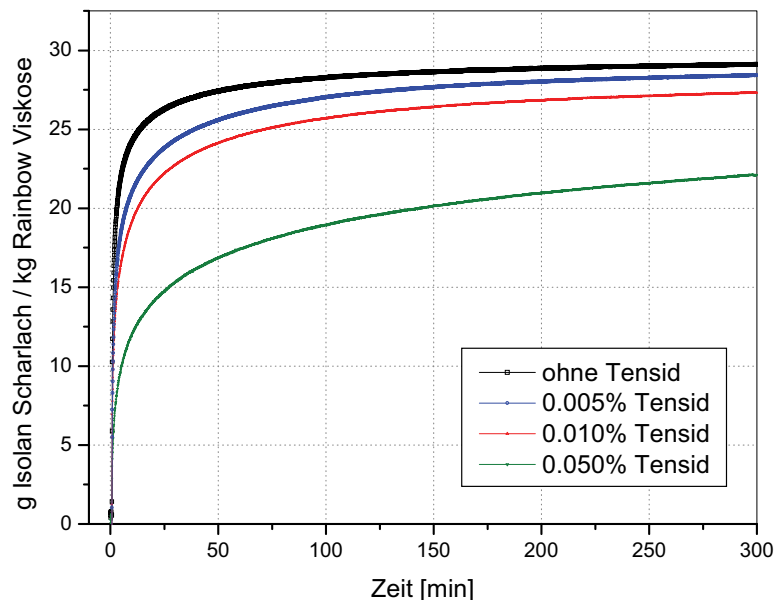


Abbildung 4.63: Einfluss eines nichtionischen Tensids auf die Färbekinetik von Rainbow-Viskose

Ähnliches ist auch für eine Tensidkonzentration von 0.01% zu beobachten, allerdings wird die Halbfärbezeit bereits verlängert. Diese Effekte dürften wie bei der Wollfaser

auf die Ausbildung einer Tensidhülle um die Faser zurückzuführen sein. In geringen Konzentrationen wird dadurch die Oberflächenladung der Faser abgeschirmt und der Farbstoff kann leichter an die Oberfläche der Faser diffundieren. Bei Rainbow Viskose zeigt das Tensid bereits in geringeren Konzentrationen eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze im Vergleich zu Wolle und dadurch eine Verlangsamung der Färbung. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration rückt dieser Effekt weiter in den Vordergrund, ein Färbegleichgewicht ist nach 300 Minuten nicht zu erreichen.

Tabelle 4.16: Rainbow-Viskose unter Zusatz eines nichtionischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm ² /s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	1.9 E-10	88	96
0.005	3.6 E-10	87	94
0.010	3.0 E-10	113	91
0.050	1.1 E-10	436	74

Anionische Tenside

Die Untersuchungen zum Färbeverhalten unter Einsatz von anionischen Tensiden wurden mittels Zusatz von 0.01Gew%, 0.05Gew% und 0.10Gew% eines Alkylarylsulfonats durchgeführt. Die Auswirkungen dieses Tensids auf die Färbekinetik von Wolle sind in Abbildung 4.64 dargestellt. Der Einfluss des anionischen Tensids ist auch in hohen Konzentrationen relativ gering. Der Diffusionskoeffizient wird kaum verändert, die Halbfärbezeiten steigen an und der Ausziehgrad wird leicht abgesenkt (Tab. 4.17).

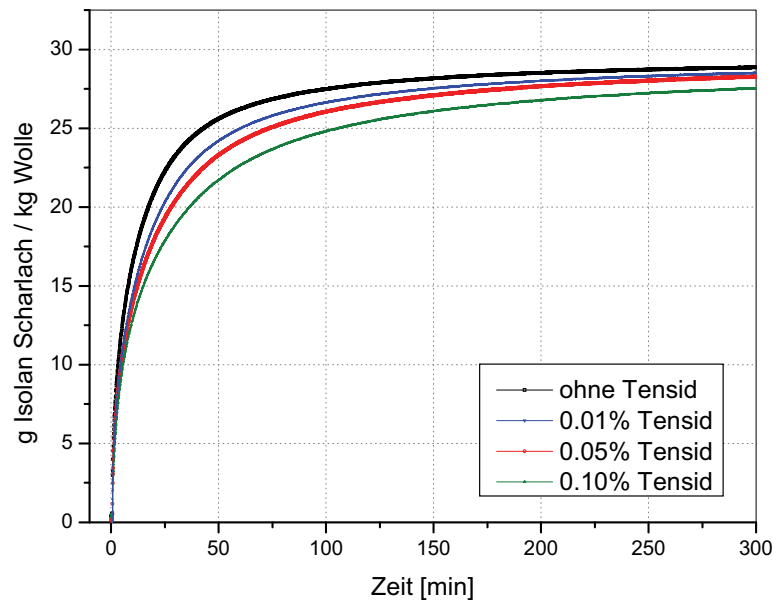


Abbildung 4.64: Einfluss eines anionischen Tensids auf die Färbekinetik von Wolle

Das Tensid zeigt offenbar kaum Tendenzen mit der negativ geladenen Faser als auch mit dem Farbstoff in Wechselwirkung zu treten. Dies ist durch die Ladung und Struktur des Tensids zu erwarten. Erst bei sehr hohen Konzentrationen kommt es zu einer deutlicheren Erhöhung der Halbfärbezeit, Wechselwirkungen mit dem Farbstoff sind auch hier nicht wahrscheinlich.

Tabelle 4.17: oxidativ gebleichte Wolle unter Zusatz eines anionischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	6.8 E-10	423	96
0.01	5.1 E-10	547	95
0.05	4.9 E-10	612	94
0.10	5.0 E-10	698	92

Abbildung 4.65 zeigt den Einfluss des anionischen Tensids auf das Färbeverhalten von Rainbow-Viskose. Wie auch bei der Färbung von Wolle, ist der Einfluss des Tensids relativ gering. Nur eine leichte Absenkung des Diffusionskoeffizienten und ein Anstieg der Halbfärbezeit ist zu beobachten (Tab. 4.18). Trotz der permanent vorhandenen kationischen Ladungen in der Rainbow-Faser zeigt das Tensid wenig Tendenz zur Adsorption, die Farbstoffaufnahme wird kaum behindert.

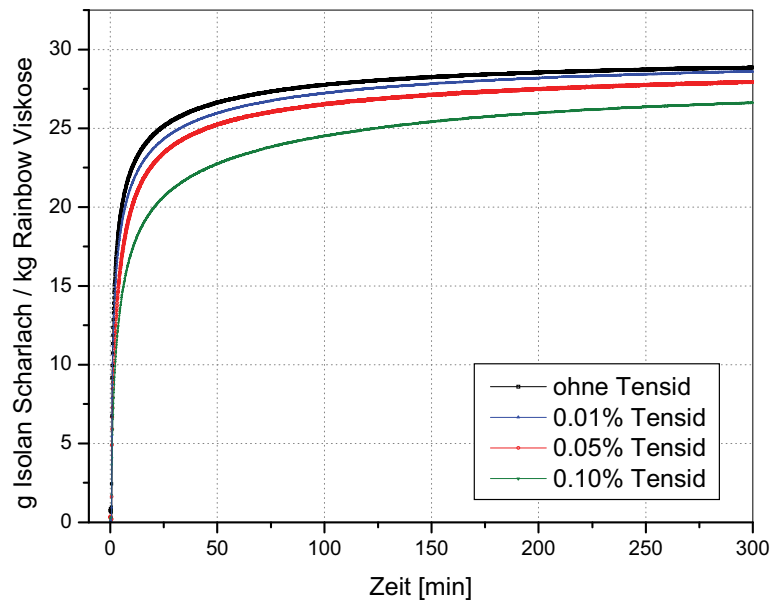


Abbildung 4.65: Einfluss eines anionischen Tensids auf die Färbekinetik von Rainbow-Viskose

Erst bei sehr hohen Tensidkonzentrationen zeigen sich deutlichere Effekte der Konkurrenz von Tensid und Farbstoff um Adsorptionsstellen.

Tabelle 4.18: Rainbow-Viskose unter Zusatz eines anionischen Tensids

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]
0	1.9 E-10	88	96
0.01	1.7 E-10	97	95
0.05	1.3 E-10	171	93
0.10	9.9 E-11	241	89

Mischungen aus nicht- und anionischen Tensiden

Der Einfluss einer Mischung aus nicht- und anionischen Tensiden, deren Hauptbestandteil ein Fettaminethoxylat ist, auf die Färbung von Wolle ist in Abbildung 4.66 dargestellt. Es wurde das Tensid in Konzentrationen von 0.01Gew%, 0.05Gew% und 0.10Gew% (bezogen auf die Färbeflotte) eingesetzt. Bei einer Tensidkonzentration von 0.01% ist eine Verlangsamung der Färbung festzustellen, der Diffusionskoeffizient wird kleiner und die Halbfärbezeit etwas erhöht. Auch der Ausziehgrad sinkt deutlich ab (Tab. 4.19). Durch die Erhöhung der Konzentration kommt es zuerst zu einer deutlichen Verlangsamung der Färbung, gefolgt von einer sehr schnellen Farbstoffaufnahme. Der Ausziehgrad sinkt deutlich ab, durch den schnellen zweiten Prozess kommt es zu einer Erniedrigung der Halbfärbezeit unter

den Ausgangswert ohne zugesetztes Tensid. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration wird diese sigmoidale Farbstoffaufnahme noch deutlicher sichtbar, der Ausziehgrad wird bereits sehr klein. Zusätzlich ist nur etwa die Hälfte des aufgenommenen Farbstoffs an der Faser adsorbiert, der Rest kann sehr leicht ausgewaschen werden.

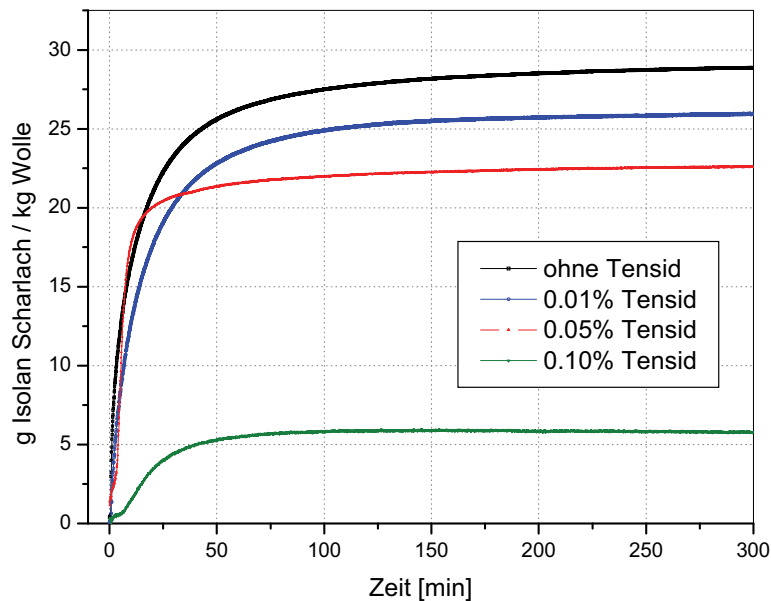


Abbildung 4.66: Einfluss einer Tensidmischung auf die Färbekinetik von Wolle

Diese Tensidmischung scheint sowohl Wechselwirkungen mit der Faser als auch mit dem Farbstoff zu entwickeln. Der schlechte Fixiergrad des Farbstoffes deutet auf die Bildung von stabilen Farbstoff/Tensidaggregaten hin. Auch ist eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der Methode von Hill für solche Farbstoffaufnahmekurven nicht mehr möglich. Hier werden weitere Grenzen dieser häufig benutzten Methode sichtbar. Auch andere in der Literatur verwendete Berechnungen des Diffusionskoeffizienten [60, 62, 74] sind auf diese Probleme nicht anwendbar, da alle Modelle von einer infiniten, konstanten Badkonzentration ausgehen. Diese Bedingung ist bei Ausziehfärbungen in keinem Fall erfüllt. Auch bestehende kinetische Modelle [46] führen unter diesen Randbedingungen nicht zum gewünschten Erfolg. Daher ist die Entwicklung eines umfassenden mathematischen Modells der Faserfärbung bei sich zeitlich verändernden Farbstoffkonzentrationen in der Flotte notwendig.

Tabelle 4.19: oxidativ gebleichte Wolle unter Zusatz einer Tensidmischung

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm^2/s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Fixiergrad [%]
0	6.8 E-10	423	96	
0.01	6.0 E-10	596	87	
0.05	-	328	75	
0.10	-	1025	19	55

Die Farbstoffaufnahmekurven für die Färbung von Rainbow-Viskose unter Einsatz des Fettaminethoxylats sind in Abbildung 4.67 dargestellt. Die eingesetzten Konzentrationen und Färbebedingungen sind identisch mit den zuvor diskutierten Wollfärbungen. Wie auch bei den Wollfärbungen kommt es bei kleinen Tensidkonzentrationen zu einer leichten Abnahme des Diffusionskoeffizienten und einem Anstieg der Halbfärbezeit. Die Ausbildung einer sigmoidalen Färbekurve bei höheren Konzentrationen ist weniger stark ausgeprägt als bei Wolle, aber ebenfalls vorhanden. Durch Zusatz von 0.05% Tensid kommt es ebenfalls zu einer Beschleunigung der Farbstoffaufnahme, allerdings sinkt der Ausziehgrad deutlich auf 67% ab, von dieser aufgenommenen Farbe sind wiederum nur etwa vierzig Prozent stark an der Faser adsorbiert. Bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration ist kaum noch eine Aufnahme und Fixierung des Farbstoffs an der Faser zu erreichen (Tab. 4.20).

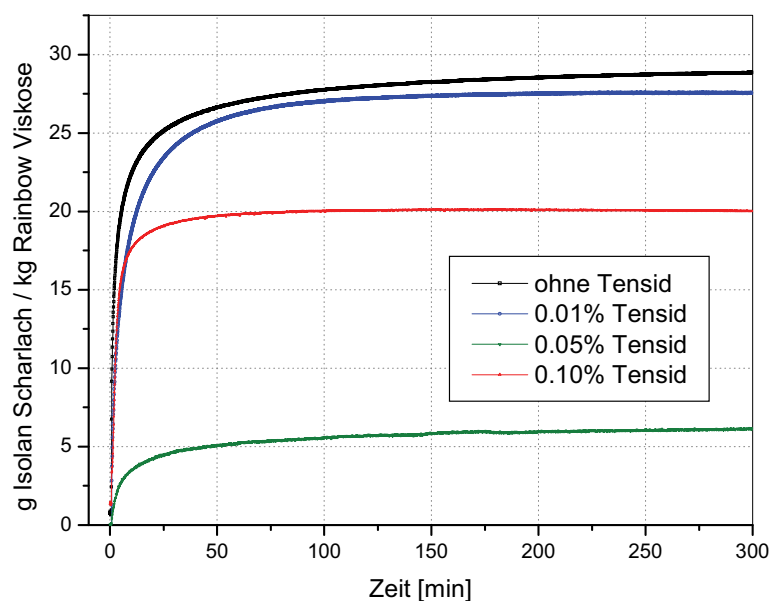


Abbildung 4.67: Einfluss einer Tensidmischung auf die Färbekinetik von Rainbow-Viskose

Im Fall der höchsten Tensidkonzentration ist die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nicht mehr einwandfrei möglich. Die Art der

Wechselwirkungen ist im Fall eines Tensidgemischs nur schwer aus den Messdaten abzuleiten, bei hohen Konzentrationen dürften sich aber ebenfalls Tensid/Farbstoffaggregate bilden.

Tabelle 4.20: Rainbow-Viskose unter Zusatz einer Tensidmischung

Tensidkonzentration [Gew%]	D_{app} [cm ² /s]	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Fixiergrad [%]
0	1.9 E-10	88	96	
0.01	1.1 E-10	212	92	
0.05	3.9 E-10	126	67	43
0.10	-	377	20	17

4.4.3.5 Vergleich der Tenside

Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Verwendung von kommerziell erhältlichen Tensiden einen direkten Bezug zur industriellen Anwendung in der Färberei herstellt, die Interpretation der Messdaten dadurch allerdings erschwert wird. Diese Tenside bestehen oft aus Mischungen verschiedener Substanzen, zusätzlich sind oft Hilfsmittel zugesetzt. Da die genaue Struktur der Komponenten und Zusammensetzung der Mischung nicht zugänglich sind, kann der genaue Mechanismus der Tensidwirkung in der Färberei nur unzureichend beschrieben werden. Daher ist für weitere Untersuchungen der Einsatz von genau definierten Tensidmodellsubstanzen notwendig.

Das verwendete kationische Tensid bildet sowohl im Fall der oxidativ gebleichten Wolle als auch der Rainbow-Faser eine Konkurrenz für den Farbstoff in der Adsorption an der Faseroberfläche. Die Farbstoffaufnahme wird dadurch verlangsamt. Ein Abschirmungseffekt der stark negativen Oberflächenladung der Wolle führt bei kleinen Konzentrationen zu einer leichten Erhöhung der Farbstoffaufnahmegeschwindigkeit. Dieser Effekt ist bei der Rainbow-Faser aufgrund der deutlich geringer negativen Oberflächenladung und den vorhandenen kationischen Ladungen kaum zu beobachten. Das kationische Tensid bewirkt schon in sehr kleinen Konzentrationen aufgrund der entgegengesetzten Ladung zu Faser und Farbstoff eine Reduktion der Farbstoffaufnahme im Vergleich zu anderen Tensiden.

Das verwendete nichtionische Tensid zeigt nur bei Wolle einen durch Abschirmungseffekte ausgelösten Anstieg der Farbstoffaufnahme bei einer

Konzentration von 0.01Gew%. Ansonsten kommt es wie erwartet durch die Ausbildung einer Tensidhülle um die Faser zu einer immer stärkeren Blockierung der Farbstoffaufnahme. Dieser Effekt ist vor allem an der Rainbow-Faser schon in sehr kleinen Konzentrationen zu erkennen, Wechselwirkungen mit dem Farbstoff, wie sie bei ionischen Tensiden auftreten können, scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Das Alkylarylsulfonat als anionisches Tensid zeigt den geringsten Einfluss auf das Färbeverhalten im Vergleich zu allen anderen untersuchten Substanzen. Die Wechselwirkungen mit Faser und Farbstoff sind eher als gering anzusehen.

Die Mischung aus nicht-und anionischen Tensiden bildet ein kompliziertes System in der Färbung, welches sich einer genauen Interpretation aus den Messdaten entzieht. Der Hauptbestandteil, das Fettaminethoxylat, hat aufgrund der unpolaren, aliphatischen Seitenkette und dem polaren Ethoxylatrest viele Möglichkeiten, sowohl mit der Faser als auch mit dem Farbstoff Wechselwirkungen einzugehen. Das zusätzlich vorhandene anionische Tensid kann auch als Konkurrent in der Adsorption des Farbstoffs auftreten. Dieses System zeigt daher Eigenschaften der Farbstoffaufnahmehemmung, die in anderen Systemen nicht auftreten. Eine genauere Untersuchung solcher Tensidmischungen bedarf unbedingt des Einsatzes strukturell genau bekannter Tenside.

4.4.4 Färbekinetik von Rainbow-Viskose/Standard-Viskose

Mischungen der neu entwickelten Rainbow-Faser mit Polyester stellen ein großes Anwendungsgebiet dieser neuen Fasergeneration dar. Rainbow-Viskose kann unter Polyesterfärbebedingungen gefärbt werden (hohe Temperaturen, saurer pH-Wert), welche für herkömmliche Viskose nicht zugänglich sind (Abb. 3.38). Das ermöglicht eine einbadige Färbung von Rainbow-Polyestermischungen und dadurch ein hohes Einsparungspotential an Energie, Wasser und Chemikalien. Für eine erfolgreiche Anwendung müssen die Färbebedingungen für diesen Fasertyp optimiert werden, dafür wurden Färbeversuche von Rainbow-Viskose mit dem Direktfarbstoff Sirius Scharlach K-CF in einem eigens dafür entwickelten Hochtemperaturfärbeapparat durchgeführt. Das Färbeverhalten der Rainbow-Faser wurde sowohl bezüglich der notwendigen Salzkonzentration (Ionenstärke), als auch bezüglich des optimalen pH-Werts untersucht.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der Färbung von Rainbow Viskose unter Polyesterbedingungen ist die selektive Färbung von Rainbow-Viskose / Standard-Viskose Mischgeweben. Unter den sauren Bedingungen und der hohen Temperatur der Polyesterfärbung soll die Rainbow-Faser anfärbbar sein, die Standard-Viskose Faser hingegen nicht mehr. Dadurch können unterschiedliche Farbeffekte in einer einbadigen Färbung erzielt werden. Zusätzlich zu den dadurch entstehenden Einsparungsmöglichkeiten im Bereich Wasser, Chemikalien und Energie kann durch diese Methode sehr rasch neue Marktanforderungen in der Farbgebung von Geweben eingegangen werden. Dadurch werden „on-demand“ Färbungen von bereits vorgefertigter Ware aus Rainbow-Viskose / Standard-Viskose möglich. Um eine solche selektive Färbung zu erreichen, müssen die Färbebedingungen diesen Anforderungen angepasst werden (siehe Abb. 3.38). Hierzu zählen die Untersuchung der Auswirkung von Änderungen in Temperatur, Ionenstärke und pH, als auch der Einsatz von Textilhilfsmitteln. Zur Evaluierung der Möglichkeiten im Einsatz solcher Färbehilfsmittel wurde auf fünf unterschiedliche Tensid-Modellsubstanzen zurückgegriffen. Diese ermöglichen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ionogenität und chemischen Struktur einen Einblick in die relevanten Faktoren der selektiven Blockierung von Viskosefärbungen.

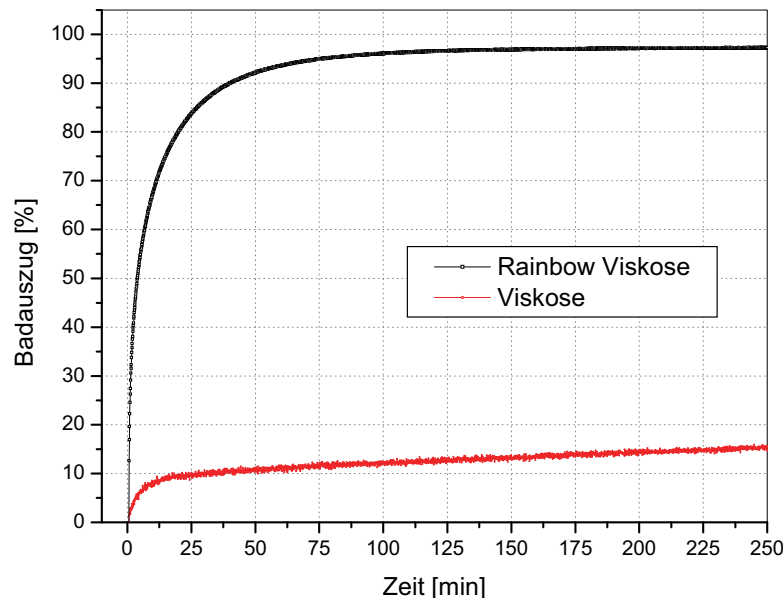


Abbildung 4.68: Vergleich der Farbstoffaufnahmekurven von Rainbow-Viskose und herkömmlicher Viskose unter Polyester-Färbebedingungen

4.4.4.1 Optimierung der Salzkonzentration

Die Färbeversuche bei unterschiedlichen Ionenstärken wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen eines Na-Acetatpuffers durchgeführt. Die Einwaage an Na-Acetat betrug 2g/l, 1g/L, 0.5g/L und 0.1g/L. Der pH-Wert des Puffers wurde mit Essigsäure immer auf den Wert 4.5 eingestellt. Die Ausgangskonzentration des Farbstoffs Sirius Scharlach betrug immer 300mg/L, das Flottenverhältnis wurde auf 1:60 eingestellt. Alle Färbungen wurden isotherm bei einer Temperatur von 130°C durchgeführt. Aus den eingesetzten Salzkonzentrationen und dem eingestellten pH-Wert ergeben sich die entsprechenden Ionenstärken I , welche in Tab. 4.21 angegeben sind.

Tabelle 4.21: Für die Färbung mit Sirius Scharlach K-CF verwendete Salzkonzentrationen mit den dazugehörigen Ionenstärken

Salzkonzentration, pH-Wert	Ionenstärke I
2.0g/L Na-Acetat, pH 4.5	0.021
1.0g/L Na-Acetat, pH 4.5	0.011
0.5g/L Na-Acetat, pH 4.5	0.005
0.1g/L Na-Acetat, pH 4.5	0.001

In Abbildung 4.69 sind die Farbstoffaufnahmekurven von Rainbow Viskose bei unterschiedlichen Pufferkonzentrationen (Ionenstärken) dargestellt.

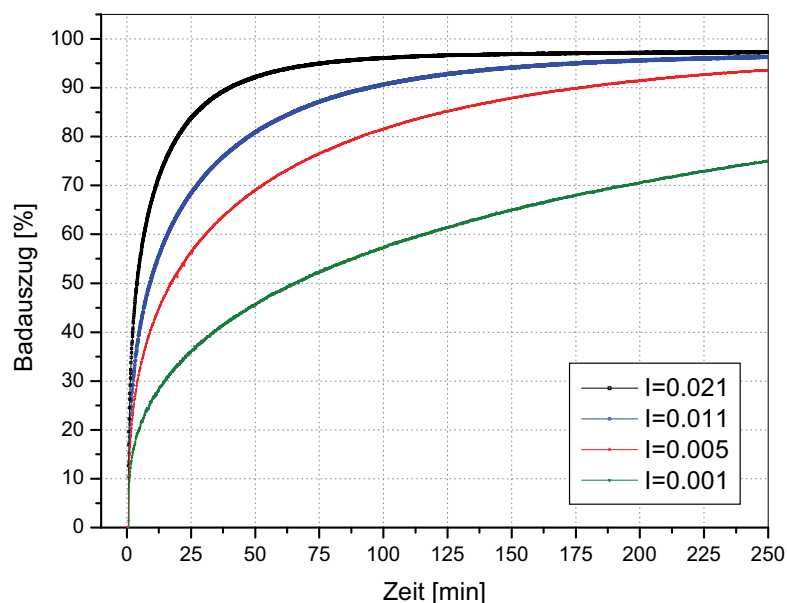


Abbildung 4.69: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

Die Reduktion der Ionenstärke um die Hälfte vermindert den Diffusionskoeffizienten um das 3.5-fache, auch die Halbfärbezeit wird, bei fast gleichem Ausziehgrad nach 250 Minuten, mehr als verdoppelt (Tab. 4.22). Bei einer weiteren Verringerung der Ionenstärke sinkt der Diffusionskoeffizient in etwa dem gleichen Ausmaß ab, bis er bei einer Ionenstärke von 0.001 nur mehr ein Siebentel des Ausgangswerts beträgt. Ebenso sinkt die Halbfärbezeit bei dieser Pufferkonzentration auf etwa ein Zehntel ab. Die kinetischen Konstanten verhalten sich ähnlich, auch hier sinkt die Geschwindigkeit der Färbung um den Faktor 2.3 bei einer Reduktion der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011. Im Fall der geringsten Ionenstärke wird die Farbstoffaufnahme so weit verlangsamt, dass das Erreichen eines Färbegleichgewichts innerhalb von 250 Minuten bei weitem nicht möglich ist, die berechneten Ausziehgleichgewichte zeigen aber, dass die Färbungen trotz unterschiedlicher Ionenstärken immer denselben Ausziehgraden zustreben. Die kinetische Konstante beträgt nur mehr ein Achtzehntel des Ausgangswerts bei einer Ionenstärke von 0.021. Der Exponent n der Färbung ändert sich kaum mit der Ionenstärke, es kommt zu keiner Änderung des Diffusionswiderstands der Faser. Somit sind auch die kinetischen Konstanten gut miteinander vergleichbar. Diese Experimente zeigen, dass die Färbegeschwindigkeit und Farbstoffdiffusion unter diesen Bedingungen sehr empfindlich auf Ionenstärkenveränderungen reagieren und dadurch sehr gut durch eine Variation derselben kontrollierbar wird. Auf eine Zugabe von zusätzlichem Salz, z.B. Na_2SO_4 , kann in diesem Fall vollständig verzichtet werden.

Tabelle 4.22: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

I	D_{app} [cm^2/s]	k [10^{-4} s^{-1}]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
0.011	4.9 E-11	0.675	0.38	405	96	96.0
0.005	3.3 E-11	0.352	0.37	809	94	95.8
0.001	1.8 E-11	0.090	0.37	1796	75	97.1

Abb. 4.70 zeigt die Farbstoffaufnahmekurven für Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken. Die Färbungen wurden unter denselben Bedingungen wie die Färbungen der Rainbow-Faser durchgeführt. Grundsätzlich ist die bei weitem geringere Anfärbbarkeit der Standard-Viskose im Vergleich zu Rainbow-Viskose zu sehen. Der Badauszug unter denselben Bedingungen bei einer Ionenstärke von 0.021 beträgt nach 250 Minuten bei Standard-Viskose nur 17%,

während er bei der kationisierten Rainbow-Faser bei 97% liegt. Allerdings ist das Gleichgewicht der Farbstoffaufnahme dieser Faser nach 250 Minuten noch nicht erreicht (Tab. 4.23).

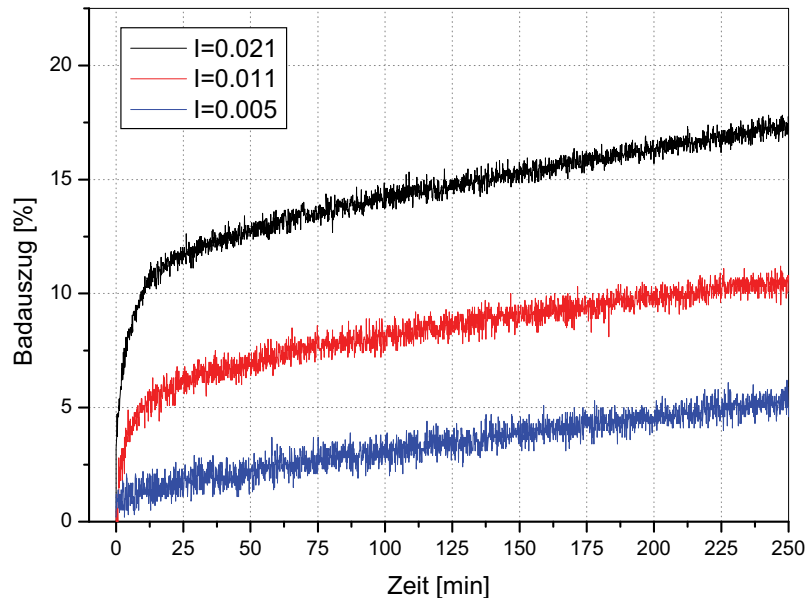


Abbildung 4.70: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

Der Diffusionskoeffizient wird durch die Halbierung der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011 um den Faktor 5 reduziert. Dies entspricht in etwa der doppelten Reduktion des Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Rainbow-Viskose. Standard-Viskose zeigt damit eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Ionenstärke als Rainbow-Viskose. Die zusätzlichen kationischen Ladungen der Rainbow-Faser erleichtern die Aufnahme von mehrfach negativ geladenen Direktfarbstoffen, wie es auch zu erwarten war. Die Kinetik der Färbung ist im Vergleich zu Rainbow-Viskose stark verlangsamt, die kinetischen Konstanten liegen im Fall der höchsten Ionenstärke um den Faktor 1000 niedriger. Der Exponent n steigt dramatisch mit der Erniedrigung der Ionenstärke an. Dies würde bedeuten, dass der Diffusionswiderstand in der Faser deutlich absinkt. Durch die erhöhte Reichweite der elektrostatischen Abstoßung kann der Farbstoff schlecht an die Faseroberfläche herantreten und dort adsorbieren. Die verminderte Adsorptionswahrscheinlichkeit drückt sich in einem verringerten Diffusionswiderstand aus. Der Farbstoff kann sich innerhalb der Faser freier bewegen.

Allerdings ist zu sagen, dass das verwendete einfache Modell nicht in der Lage ist, diese Färbungen gut zu beschreiben und daher diese Werte mit großen Fehlern

behaftet sind, wie auch bei den berechneten Werten des Gleichgewichtsbadauszugs zu sehen ist. Hier stößt das einfache Modell deutlich an seine Grenzen.

Tabelle 4.23: Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
0.011	6.3 E-12	<0.001	0.31	60	10	100.0
0.005	2.6 E-12	0.001	0.65	6400	5	100.0

Die Diffusion zur Faseroberfläche ist bei Standard-Viskose deutlich reduziert. Der Diffusionskoeffizient beträgt nur ein Viertel des Werts von Rainbow-Viskose. Die Halbfärbezeiten sind für die Färbung der Standard-Viskose nicht Aussagekräftig, da der Gleichgewichtszustand bei keiner der Färbungen innerhalb der 250 Minuten Färbezeit erreicht wird. Der Ausziehgrad beträgt nach 250 Minuten nur etwa ein Sechstel der Farbstoffaufnahme durch die Rainbow-Faser. In diesem Fall ist die Rainbow-Faser auch noch nicht gesättigt, es könnte also noch deutlich mehr Farbstoff aufgenommen werden, wenn dieser in der Färbelösung angeboten wird.

Durch die Reduktion der Ionenstärke kann die Färbung deutlich beeinflusst werden. Eine Halbierung der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011 bewirkt in der Färbung der Rainbow-Faser eine leichte Absenkung der Anfärbegeschwindigkeit. Dies kann durchaus erwünscht sein, um unegale Färbungen oder reine Oberflächenfärbungen durch zu schnelles Aufziehen des Farbstoffs zu verhindern. Gleichzeitig bleibt der Badauszug, die Menge des aufgenommenen Farbstoffs, praktisch unverändert. Im Gegensatz dazu wird gleichzeitig die Anfärbung der Standard-Viskose deutlich erniedrigt, was sich in der starken Reduktion des Ausziehgrads zeigt. Dadurch wird die Ionenstärke zu einem wichtigen Steuerinstrument für das gleichzeitige Färben von Standard-Viskose / Rainbow-Gemischen, bei denen der Standard-Viskoseanteil nicht mitgefärbt werden soll.

4.4.4.2 Optimierung des pH-Werts

Alle Messungen zur Optimierung des pH-Werts wurden in einem Puffer bestehend aus 2g/L Na-Acetat durchgeführt. Der entsprechende pH-Wert wurde durch Zugabe von Essigsäure eingestellt. Die dadurch hervorgerufenen leichten Änderungen der

Ionenstärke wurden vernachlässigt (siehe Kapitel 4.4.3.2). Die Startkonzentration des Farbstoffs Sirius Scharlach betrug immer 300mg/L, das Flottenverhältnis 1:60. Alle Färbungen wurden isotherm bei 130°C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen mit Rainbow-Viskose sind in Abbildung 4.71 dargestellt.

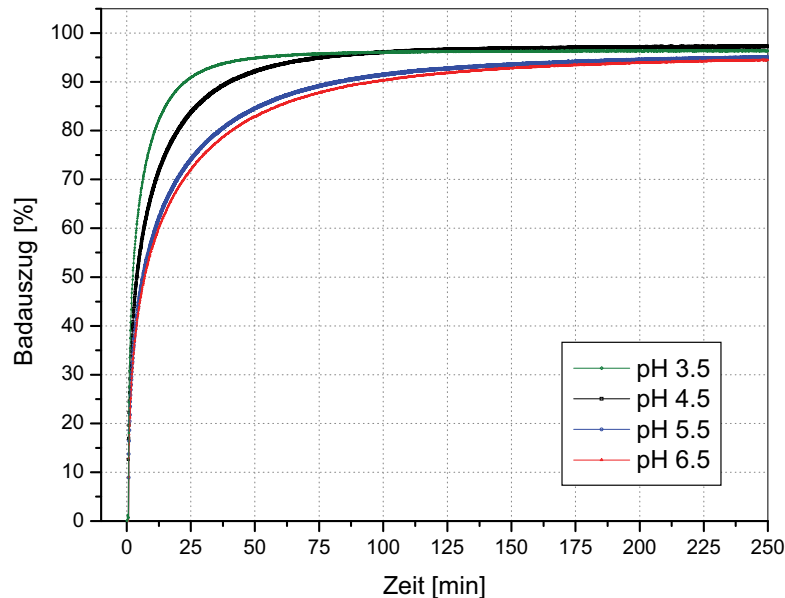


Abbildung 4.71: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

Im Gegensatz zur Ionenstärke zeigt eine pH-Wertveränderung nur geringen Einfluss auf die Farbstoffaufnahme der Rainbow-Faser. Durch eine Erniedrigung des pH-Werts auf 3.5 kann allerdings eine weitere Beschleunigung der Farbstoffaufnahme erreicht werden. Zu schnelle Farbstoffaufnahme führt zu unegal an Färbungen der Faser und ist deshalb nicht anzustreben. Allerdings wird dadurch sichtbar, dass bei einem pH-Wert von 3.5, der in etwa dem isoelektrischen Punkt der Faser entspricht, die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Faser und Farbstoff weiter reduziert werden. Die Erhöhung des pH-Werts auf 5.5 und 6.5 bringt kaum Veränderungen der Farbstoffaufnahme, Diffusionskoeffizient und Halbfärbezeit bleiben in etwa gleich (Tab. 4.24). Dies entspricht auch den relativ geringen Unterschieden im ζ -Potential bei diesen beiden pH-Werten. Auch der Ausziehgrad nach 250 Minuten bleibt weitgehend unverändert, zu diesem Zeitpunkt befinden sich alle Färbungen bereits im Gleichgewicht. Die Kinetik der Färbung ist bei pH-Wert 3.5 stark beschleunigt, die Geschwindigkeit sinkt bei einem Übergang zu pH-Wert 4.5 um den Faktor 2 ab. Bei höheren pH-Werten wird die Färbung weiter verlangsamt, die Unterschiede werden aber ebenfalls immer kleiner. Auch der Diffusionswiderstand bleibt relativ konstant, da sich der Faktor n nur wenig ändert. Die Kontrolle der Färbung der Rainbow-Faser

ist somit hauptsächlich durch Veränderungen der Ionenstärke zu erreichen, die Auswirkungen einer pH-Wertänderung sind dagegen deutlich geringer.

Tabelle 4.24: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
3.5	2.2 E-10	3.365	0.47	97	96	96.0
4.5	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
5.5	8.2 E-11	0.941	0.37	268	95	94.2
6.5	9.1 E-11	0.857	0.37	279	94	93.7

Abb. 4.72 zeigt die Farbstoffaufnahmekurven von Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten. Ebenso wie die davor beschriebenen Rainbow-Färbungen, wurden diese bei konstanter Ionenstärke durchgeführt (Kapitel 4.4.3.2). Die pH-Wertänderung zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Farbstoffaufnahme. Bei Erniedrigung des pH-Werts auf pH 3.5 kann eine deutliche Zunahme der Farbstoffaufnahme beobachtet werden. Bei diesem pH-Wert beginnt auch das ζ -Potential der Faser in Richtung IEP abzusinken, was die Annäherung des anionischen Farbstoffs an die Faser erleichtert. Die kinetischen Konstanten sind sehr klein und nur bedingt mit den Rainbow-Färbungen zu vergleichen, da hier das verwendete einfache Modell keine zuverlässigen Daten mehr liefert.

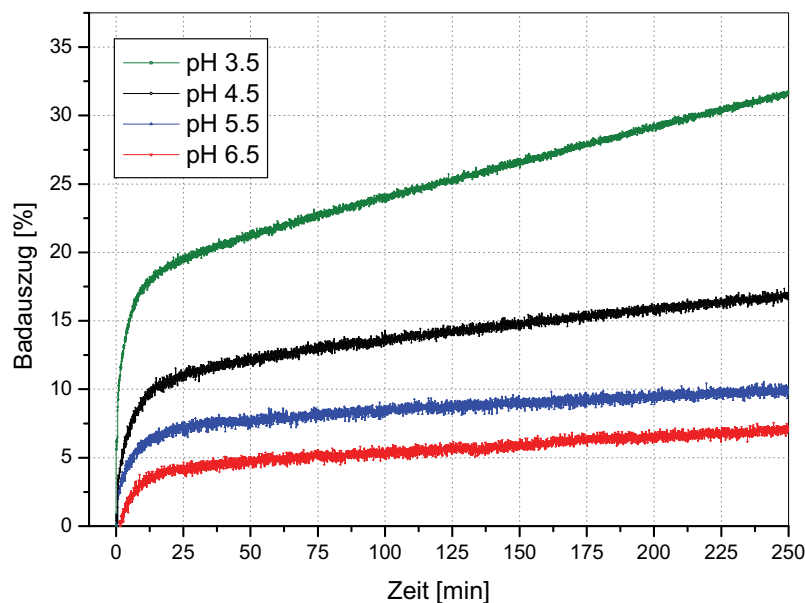


Abbildung 4.72: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Diffusionskoeffizienten bleiben durch die Änderung des pH-Werts beinahe unverändert (Tab. 4.25). Da der Diffusionskoeffizient hier hauptsächlich den ersten Schritt der Diffusion an die Faser beschreibt, ist auch keine große Änderung zu erwarten, da alle pH-Werte bis auf den Niedrigsten deutlich innerhalb des konstanten ζ -Potentialplateaus liegen. Die Farbstoffaufnahme bei pH 6.5 besitzt den größten Diffusionskoeffizienten, auch wenn die Unterschiede gering ausfallen und dadurch nur eine Tendenz ablesbar ist.

Tabelle 4.25: Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
3.5	2.5 E-11	0.002	0.31	1646	32	100.0
4.5	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
5.5	3.7 E-11	<0.001	0.17	341	10	65.0
6.5	4.5 E-11	<0.001	0.26	392	7	100.0

Die Halbfärbezeiten können in diesem Fall nicht zur Auswertung herangezogen werden, da innerhalb der Messdauer noch kein Färbegleichgewicht erreicht wurde. Aus den Färbekurven ist zu sehen, dass bei den Messungen zwischen pH 4.5 und pH 6.5 in den ersten zehn Minuten der Färbung die Farbstoffaufnahme schnell vor sich geht (Diffusionskoeffizienten), bis sich das Gleichgewicht mit der Diffusion von der Faseroberfläche in den Porenraum der Faser einstellt. Ab diesem Zeitpunkt ist die Farbstoffaufnahme deutlich verlangsamt. Das erklärt auch die ähnlichen Halbfärbezeiten dieser Messungen, da der Hauptteil der Farbstoffaufnahme bereits nach etwa 15 Minuten abgeschlossen ist, während bei einem pH-Wert von 3.5 auch später noch eine deutliche Farbstoffzunahme zu beobachten ist.

Neben der Änderung der Ionenstärke ermöglicht auch die pH-Werteinstellung eine Steuerung der Färbung von Rainbow-Viskose/Standard-Viskose Mischungen. Durch eine Erhöhung des pH-Werts von 4.5 auf pH 5.5 wird die Rainbow-Färbung etwas verlangsamt, was möglicherweise zu besseren Färbeergebnissen führt, während bei derselben pH-Wertänderung die Färbung der Standard-Viskose deutlich erschwert wird. Einstellen der Ionenstärke und pH-Wertänderung liefern somit einen wichtigen Beitrag zur selektiven Blockierung der Standard-Viskosefärbung.

4.4.4.3 Temperatur

Die Farbstoffaufnahmekurven bei unterschiedlichen Temperaturen wurden unter ansonsten gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Ionenstärke betrug immer 0.021, der pH-Wert wurde auf 4.5 festgesetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Rainbow-Färbung ist in Abb. 4.73 dargestellt.

Wie zu erwarten senkt eine Reduktion der Temperatur von 130°C auf 90°C die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme, die kinetische Konstante wird in etwa halbiert (Tab. 4.26). Der Diffusionskoeffizient sinkt ebenfalls in etwa auf die Hälfte des Werts bei 130°C ab. Der Ausziehgrad nach 250 Minuten bleibt aber von der Temperaturänderung unbeeinflusst, beide Färbungen erreichen innerhalb dieser Zeit noch das Färbgleichgewicht.

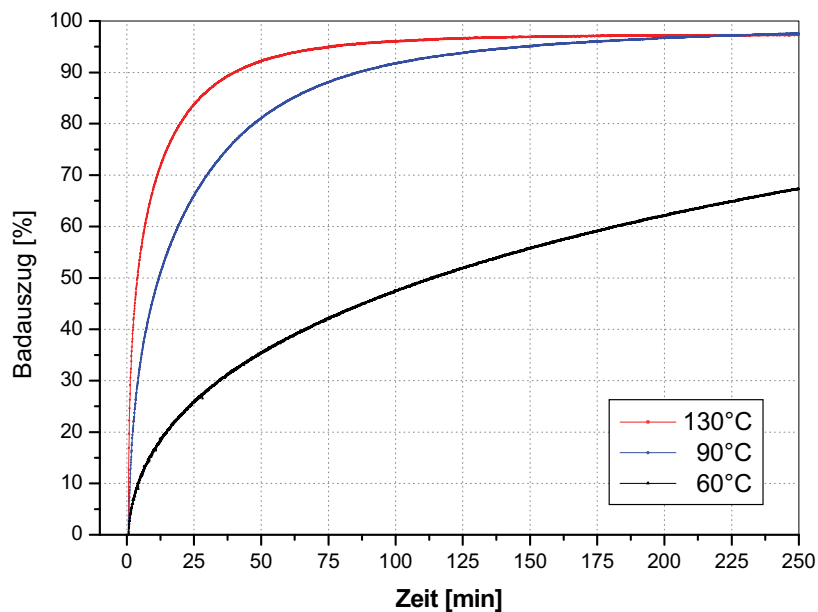


Abbildung 4.73: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Dies trifft auf die Färbung bei 60°C nicht mehr zu, das Gleichgewicht wird innerhalb von 250 Minuten nicht erreicht. Der Diffusionskoeffizient sinkt bei dieser Temperaturänderung auf ein Viertel des Werts bei 130°C ab. Im selben Verhältnis erhöht sich dabei die Halfärbezeit bei einem Übergang von 130°C auf 60°C. Die kinetische Konstante sinkt bei dieser Temperatur noch etwas stärker auf ein Siebzehntel des Ausgangswerts ab. Der Diffusionswiderstand wird durch die Temperatur kaum beeinflusst, es dürften sich die Anzahl der negativen und positiven Ladungen an der Faseroberfläche mit der Temperatur nur wenig ändern.

Tabelle 4.26: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [10^{-4} s^{-1}]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
90	5.9 E-11	0.767	0.48	511	97	97.2
60	9.1 E-12	0.093	0.48	2433	67	93.7

Abb. 4.74 zeigt die Badauszugskurven der temperaturabhängigen Färbung von Standard-Viskose. In diesem Fall ist ein völlig anderes Phänomen zu beobachten. Die Farbstoffaufnahme der Faser wird bei einer Absenkung der Temperatur deutlich erhöht. Die Diffusionskoeffizienten folgen aber der Temperaturniedrigung mit einer Verringerung der Werte. Bei 130°C ist in diesem Fall das Gleichgewicht zwischen Adsorption des Farbstoffes an der Faser und Desorption von der Faser deutlich in Richtung Desorption verschoben. Die höhere kinetische Energie der Farbstoffmoleküle kann durch die freiwerdende Energie durch Adsorption nicht mehr ausgeglichen werden. Das Gleichgewicht ist in Richtung gelöster Farbstoff verschoben.

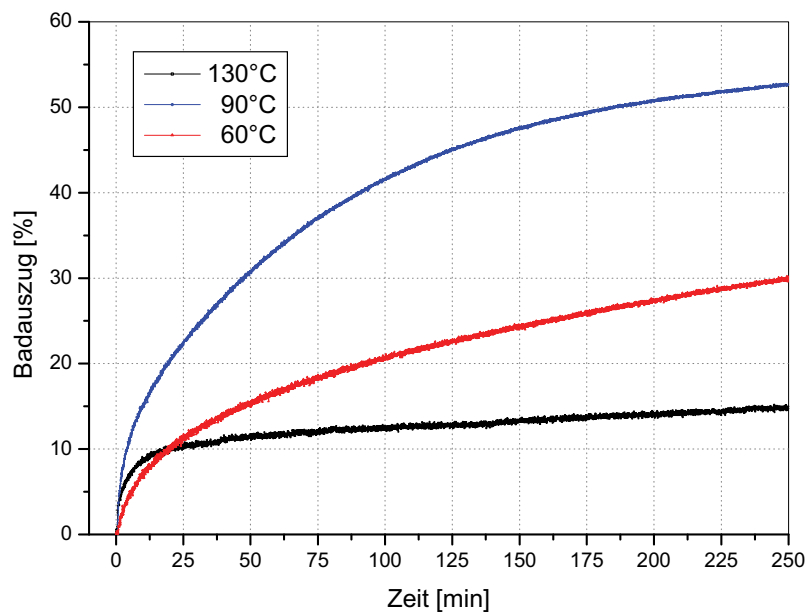


Abbildung 4.74: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei einer Temperatur von 90°C liegt das Gleichgewicht wieder auf der Adsorptionsseite, die Farbstoffaufnahme steigt deutlich an, auch wenn die Geschwindigkeit der Diffusion und damit der Diffusionskoeffizient abnehmen. Der Trend setzt sich erwartungsgemäß bei einer weiteren Erniedrigung der Temperatur

auf 60°C fort. Die kinetischen Konstanten sind bei 130°C kaum zu berechnen, bei 90°C ergeben sich wieder sinnvolle Werte. Bei dieser Temperatur liegt die Geschwindigkeit der Färbung fast um den Faktor 3 niedriger als bei Rainbow-Viskose, bei 60°C verringern sich die Unterschiede weiter auf etwa den Faktor 2. Die zuverlässigeren Werte des Faktors n bei 90°C und 60°C zeigen keine Änderung des Diffusionswiderstands mit der Temperatur an (Tab. 4.27).

Tabelle 4.27: Standard-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
90	1.4 E-11	0.285	0.56	2129	53	56.5
60	1.1 E-11	0.057	0.47	3121	30	49.2

Die Diffusionskoeffizienten der Standard-Viskosefärbung betragen im Vergleich zu Rainbow-Faser bei höheren Temperaturen nur etwa 25% der Rainbow-Färbung, bei 60 °C aber liegt der Diffusionskoeffizient der Standard-Viskosefärbung bereits über dem der Rainbow-Färbung.

In Abb. 4.75 ist das Arrhenius-Diagramm für die Färbungen von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose dargestellt. Die Korrelation der Diffusionskoeffizienten mit der inversen Temperatur ist nicht ideal. Dies liegt vor allem daran, dass nicht alle Färbekurven bis ins Gleichgewicht gefärbt wurden und daher der berechnete Diffusionskoeffizient mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Trotzdem sollte diese Auftragung eine Abschätzung der Aktivierungsenergien des Farbstoffs Sirius Scarlet K-CF auf unterschiedlichen Fasern ermöglichen. Die Aktivierungsenergie der Färbung kann auch aus einer Auftragung der kinetischen Konstanten berechnet werden. Diese ergibt für Rainbow-Viskose eine Aktivierungsenergie von 44.8kJ/mol, was sehr gut mit dem aus den Diffusionskoeffizienten berechneten Wert übereinstimmt (Tab. 4.28). Für die Färbung der Standard-Viskose konnte aus den kinetischen Konstanten keine Aktivierungsenergie berechnet werden, da die Färbung bei 130°C nicht mit dem einfachen kinetischen Modell beschrieben werden konnte. Es liegen hier keine verwertbaren kinetischen Konstanten vor.

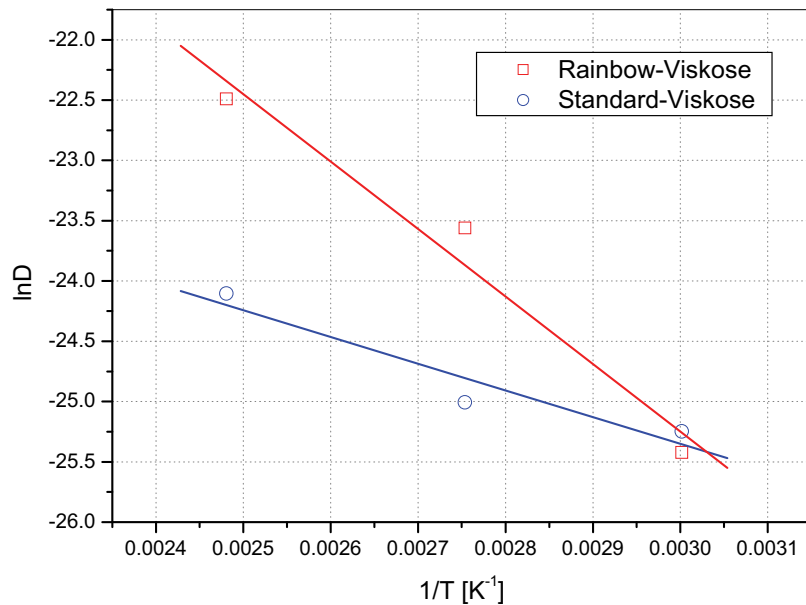


Abbildung 4.75: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten gegen $1/T$ zur Berechnung von E_a

Aus den Diffusionskoeffizienten ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Färbung für Rainbow-Faser von 46.5kJ/mol. Die Aktivierungsenergie des Färbeprozesses bei Standard-Viskose beträgt mit 18.4kJ/mol weniger als die Hälfte desselben Prozesses auf Rainbow-Faser. Die zusätzlichen kationischen Ladungen behindern stark die Desorption des vierbasigen Farbstoffs Sirius Scarlet KC-F. Es muss die zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungsenergie aufgebracht werden, um den Farbstoff von der Oberfläche der Rainbow-Faser zu desorbieren und die Weiterdiffusion in das Faserinnere zu ermöglichen. Somit erhöht die Kationisierung der Rainbow-Faser die Aktivierungsenergie dieses Farbstoffs um den Faktor 2.

Tabelle 4.28: Aktivierungsenergie der Färbung aus den Diffusionskoeffizienten

Faser	Steigung	Aktivierungsenergie E_a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	-5597.3	46.5
Standard-Viskose	-2213.1	18.4

Dies erklärt auch das Verhalten der Standard-Viskosefaser bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei 130°C ist durch die geringere Aktivierungsenergie bereits genug Energie vorhanden, um den Desorptionsprozess in den Vordergrund zu stellen. Durch die deutlich höhere Aktivierungsenergie der Rainbow-Faser kommt es bei diesen Temperaturen noch zu einer Erleichterung der Färbung durch die bessere

Weiterdiffusion des Farbstoffs ins Faserinnere. Erst bei noch höheren Temperaturen sollte sich derselbe Effekt einstellen und die Desorption deutlich zunehmen.

4.4.4.4 Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen pH-Werten

Um die Auswirkungen der Temperatur auf eine pH-Wertänderung zu überprüfen, wurden Färbungen von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose bei Temperaturen von 90°C und 60°C durchgeführt. Die untersuchten pH-Werte liegen bei pH 4.5, pH 5.5 und pH 6.5. Aus diesen Temperaturabhängigkeiten sollten sich auch die Aktivierungsenergien der Färbungen bei unterschiedlichen pH-Werten berechnen lassen. Alle anderen Färbeparameter wie Ionenstärke und Flottenverhältnis wurden konstant gehalten.

Abb. 4.76 zeigt die Badauszugskurven für die Färbung von Rainbow-Viskose bei 90°C. Wie auch bei 130°C entstehen durch die pH-Wertänderung keine großen Unterschiede. Die deutlichste Änderung vollzieht sich bei einer pH-Wertänderung von pH 4.5 auf pH 5.5, während sich die Färbungen bei pH 5.5 und pH 6.5 kaum mehr unterscheiden.

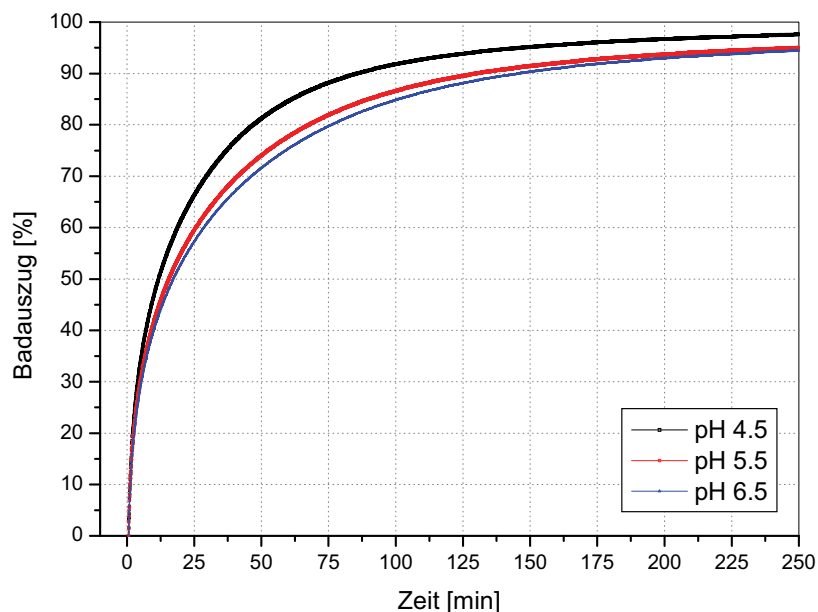


Abbildung 4.76: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 90°C

Auch die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich bei höherem pH-Wert nicht mehr, liegen aber um den Faktor 3.8 unter dem Diffusionskoeffizienten bei einem pH-

Wert von 4.5. Die Halbfärbezeiten verlängern sich bei höheren pH-Werten gleich stark, um etwa einen Faktor von 3.5. Die Ausziehgrade nach 250 Minuten bleiben dadurch aber nahezu unverändert hoch, die Färbungen kommen in dieser Zeit nahe an das Färbegleichgewicht heran, wie der Vergleich zu dem berechneten Gleichgewichtsausziehgrad zeigt. Die kinetischen Konstanten unterscheiden sich bei pH-Wert 5.5 und 6.5 kaum, liegen aber deutlich unter dem Wert bei pH 4.5, die Färbegeschwindigkeit wird hier um etwa ein Drittel reduziert. Der Diffusionswiderstand ändert sich wie bei 130°C nicht mit dem pH-Wert (Tab. 4.29).

Tabelle 4.29: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 90°C

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichtsausziehgrad [%]
4.5	1.7 E-10	0.763	0.48	178	97	97.2
5.5	4.5 E-11	0.564	0.46	639	95	95.4
6.5	4.5 E-11	0.506	0.45	674	94	95.2

In Abb. 4.77 sind die Kinetikkurven für die Färbung von Standard-Viskose bei 90°C dargestellt. Auffallend ist hier die große Differenz zwischen der Färbung bei pH-Wert 4.5 und den beiden höheren pH-Werten. Der Ausziehgrad sinkt um 20% ab, die Diffusionskoeffizienten sind um den Faktor 1.5 erniedrigt.

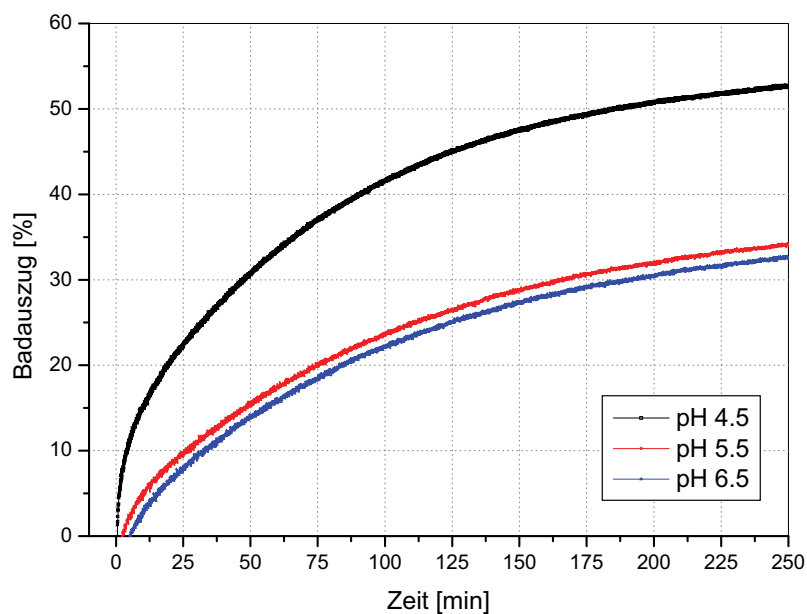


Abbildung 4.77: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 90°C

Die Halbfärbezeiten der Färbungen ändern sich nicht sehr stark, auch sind sie in diesem Fall weniger aussagekräftig, da das Färbegleichgewicht für keine der Färbungen unter diesen Bedingungen innerhalb der 250 Minuten erreicht wird, obwohl die Färbung zumindest bei pH 4.5 nahe an den berechneten Gleichgewichtszustand herankommt. Die Färbekinetikkonstanten bleiben über den pH-Bereich nahezu unverändert. (Tab. 4.30) Die unterschiedliche Farbstoffaufnahme ist in diesem Fall durch veränderte Diffusionsbedingungen im Faserinneren gegeben. Einen deutlichen Anstieg zeigt der Exponent n mit pH-Wert bei 90°C, dies würde eine Verkleinerung des Diffusionswiderstands im Faserinneren bedeuten. Die Färbung bei einem pH-Wert von 6.5 entspricht einer Kinetik erster Ordnung und ist nicht mehr diffusionslimitiert.

Tabelle 4.30: Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 90°C

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
4.5	1.4 E-11	0.285	0.56	2129	53	56.5
5.5	9.3 E-12	0.277	0.83	3044	34	38.1
6.5	9.3 E-12	0.324	1.00	2647	32	35.7

Die Badauszugskurven für die Rainbow-Färbung bei 60°C sind in Abb. 4.78 dargestellt. Bei dieser Temperatur sind trotz Änderung des pH-Werts kaum noch Unterschiede in der Färbekinetik festzustellen. Die Diffusionskoeffizienten ändern sich nicht mehr signifikant, auch die Halbfärbezeiten und die Ausziehgrade nach 250 Minuten bleiben nahezu unverändert.

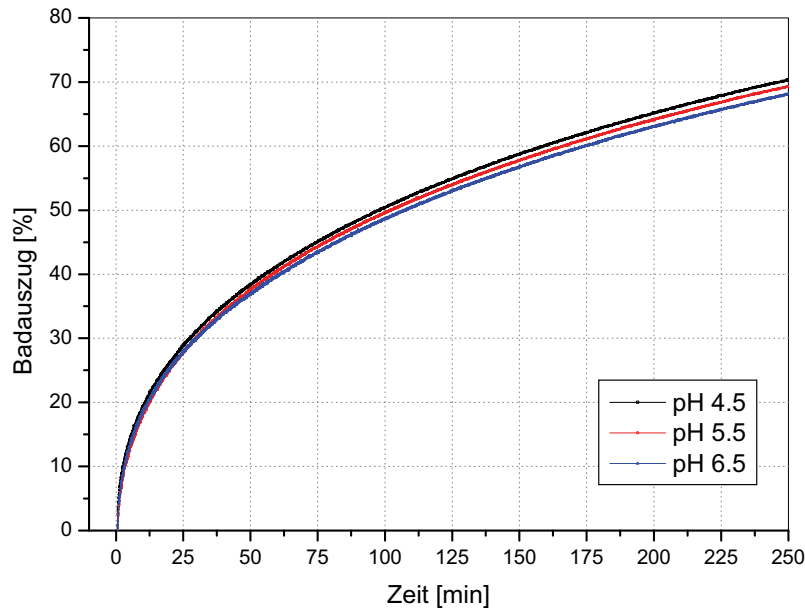


Abbildung 4.78: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 60°C

Trotz der niedrigen Temperatur erreicht die kationisierte Faser nach 250 Minuten immerhin noch Ausziehgrade um 70%. Deutlich zu sehen ist auch, dass das Gleichgewicht der Färbung nach dieser Zeitspanne noch lange nicht erreicht wird, die berechneten Gleichgewichtsausziehgrade liegen bei allen pH-Werten bei fast 100%. Die kinetischen Konstanten bleiben ebenso nahezu unverändert, liegen aber nur mehr bei einem Zehntel der Kinetikkonstanten bei 90°C (Tab. 4.31). Eine Reduktion der Temperatur um 30°C reduziert die Geschwindigkeit der Färbung auf etwa ein Zehntel. Der Diffusionswiderstand ändert sich nicht und bleibt bei Rainbow-Viskose auch für alle Temperaturen in etwa auf demselben Niveau.

Tabelle 4.31: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 60°C

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
4.5	9.1 E-12	0.079	0.44	2433	70	100
5.5	1.1 E-11	0.091	0.46	2324	69	95.6
6.5	1.0 E-11	0.073	0.44	2356	68	99.7

Abb. 4.79 zeigt die Färbekinetikkurven für Standard-Viskose bei 60°C. Die Änderung des pH-Werts führt hier zu einer Erniedrigung des Ausziehgrads, allerdings werden die Unterschiede im Vergleich zu höheren Temperaturen immer geringer. Die Diffusionskoeffizienten ändern sich ebenfalls nicht mehr und liegen bei Werten, die bei dieser Temperatur auch für die Rainbow-Faser erreicht werden (Tab. 4.32). Die

Anfangsdiffusion scheint bei niedrigen Temperaturen bei beiden Fasern sehr ähnlich zu sein.

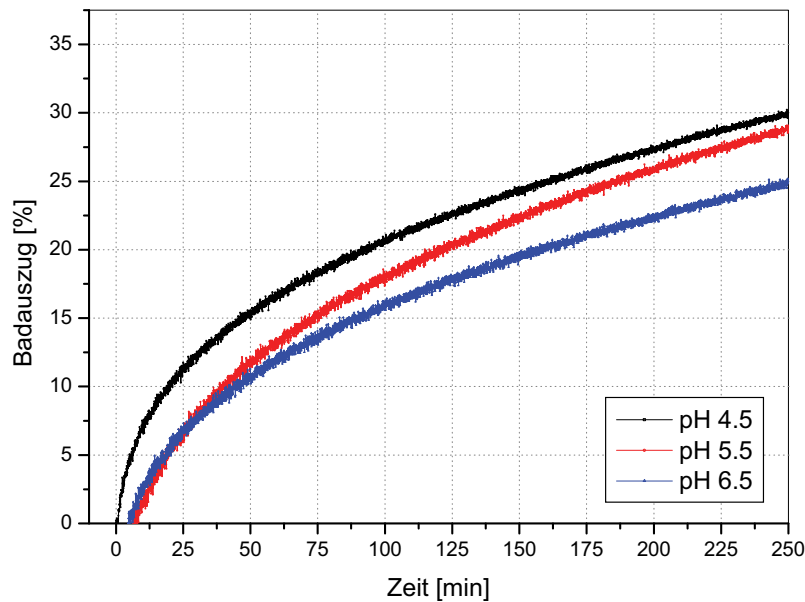


Abbildung 4.79: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 60°C

Die Wirkung der Kationisierung ist aber immer noch deutlich in den Ausziehgraden zu sehen, diese liegen bei der verwendeten Rainbow-Faser immer noch mehr als doppelt so hoch wie bei Standard-Viskose. Die Halbfärbezeiten unterscheiden sich kaum, allerdings ist auch hier zu beachten, dass die Messungen nicht bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands durchgeführt wurden, wie aus den berechneten Ausziehgraden ersichtlich ist. Die kinetischen Konstanten beginnen mit steigendem pH-Wert wieder anzusteigen, es ist aber kein eindeutiger Trend ablesbar. Der Diffusionswiderstand scheint mit erhöhtem pH-Wert leicht abzusinken, die Diffusion wird erleichtert. Die gemessenen Unterschiede sind allerdings als sehr gering zu bezeichnen.

Tabelle 4.32: Standard-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten, 60°C

pH	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
4.5	1.1 E-11	0.055	0.47	3121	30	49.8
5.5	9.9 E-12	0.181	0.84	3132	28	37.0
6.5	1.0 E-11	0.151	0.73	3078	25	33.0

Aus den vorangegangenen Messungen und den berechneten Diffusionskoeffizienten lassen sich die Aktivierungsenergien der Färbung bei unterschiedlichen pH-Werten berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.33 zusammengefasst. Zusätzlich zu den Aktivierungsenergien sind auch die ζ -Potentialwerte der Fasern bei dem jeweiligen pH-Wert angegeben.

Tabelle 4.33: Aktivierungsenergien der Färbung und ζ -Potential bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	Rainbow-Viskose		Standard-Viskose	
	E_a [kJ/mol]	ζ -Potential [mV]	E_a [kJ/mol]	ζ -Potential [mV]
4.5	46.5	-8	18.4	-17
5.5	34.4	-17	21.3	-16
6.5	32.2	-21	23.8	-16

Die Aktivierungsenergie der Färbung der Rainbow-Faser sinkt bei einer Veränderung des pH-Werts von 4.5 auf 5.5 stark, um etwa 12kJ, ab. Bei einer weiteren Erhöhung des pH-Werts auf pH 6.5 kommt es nur mehr zu einer leichten Absenkung der Aktivierungsenergie um etwa 2kJ. Die Veränderung der Aktivierungsenergie steht in direkter Beziehung zu dem gemessenen ζ -Potential der Faser. Bei dem Übergang von pH 4.5 auf pH 5.5 ändert sich auch das ζ -Potential stark. Die Faser wird deutlich stärker negativ geladen. Diese zusätzlichen repulsiven, elektrostatischen Wechselwirkungen schwächen die Affinität des ebenfalls stark negativ geladenen Farbstoffs zur Faser. Dadurch wird eine Desorption des Farbstoffs begünstigt und die Diffusion von der Faseroberfläche in die Faserhohlräume erleichtert. Das entspricht einer Verringerung der Aktivierungsenergie der Färbung. Dies führt letztlich zu einer Erhöhung des Migrierverhaltens des Farbstoffs, reine Oberflächenfärbungen sollten damit vermieden werden. Die weitere Erhöhung des pH-Werts ändert auch das ζ -Potential nur mehr in geringerem Ausmaß zu höher negativen Werten, ebenso sinkt die Aktivierungsenergie nur mehr leicht ab.

Im Fall der Standard Viskose kommt es mit der Erhöhung des pH-Werts zu einem leichten Anstieg der Aktivierungsenergie der Färbung, die Gesamtänderung beträgt etwa 5kJ. Das ζ -Potential bleibt in diesem untersuchten pH-Bereich nahezu konstant. Die Anzahl der dissoziierten Gruppen an der Faseroberfläche verändert sich kaum, dadurch fällt auch die Änderung der Aktivierungsenergie nur gering aus. Die über den gesamten vermessenen pH-Bereich negativ geladene Oberfläche der Viskosefaser, die auch keine kationischen Gruppen trägt, führt zu einer repulsiven

elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Farbstoff. Dieser kann leicht wieder von der Oberfläche desorbieren und in das Faserinnere diffundieren. Durch diese repulsiven Wechselwirkungen kommt es zu der konstant niedrigen Aktivierungsenergie der Färbung für die Standard-Viskosefaser.

4.4.4.5 Temperaturverhalten bei unterschiedlichen Ionenstärken

Das temperaturabhängige Verhalten der Färbungen bei unterschiedlichen Ionenstärken wurde sowohl für die Rainbow-Faser als auch für Standard-Viskose untersucht. Die verwendeten Ionenstärken betragen 0.021, 0.011 und 0.005, der pH-Wert betrug immer 4.5 (siehe Tab. 4.21).

Abb. 4.80 zeigt die Änderungen im Färbeverhalten der Rainbow-Faser durch unterschiedliche Ionenstärken bei 90°C. Wie zu erwarten zeigt die Faser zwar eine deutliche Abhängigkeit der aufgenommenen Farbstoffmenge von der Ionenstärke, allerdings liegt der Ausziehgrad der Färbelösung auch bei der niedrigsten Ionenstärke immer noch bei 82% nach 250 Minuten. Die Gleichgewichtsfärbung scheint auch bei 90°C und unterschiedlichen Salzkonzentrationen nahezu demselben Endwert zuzustreben, dieser wird aber bei Ionenstärken von 0.011 und 0.005 nach 250 Minuten noch nicht erreicht.

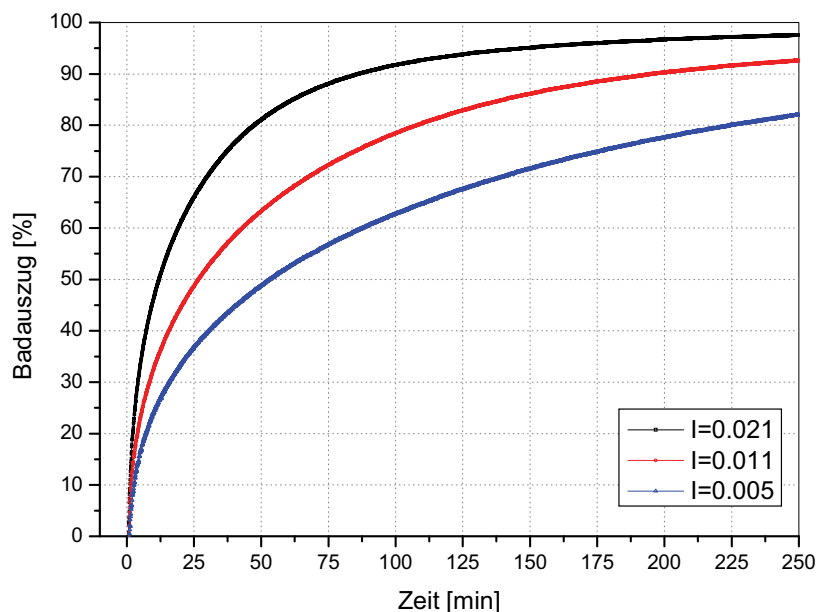


Abbildung 4.80: Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 90°C

Der Unterschied im scheinbaren Diffusionskoeffizienten (Tab. 4.34) fällt vor allem bei einer Änderung der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011 signifikant aus, hierbei halbiert sich der Diffusionskoeffizient. Bei einer weiteren Absenkung der Ionenstärke ändert sich D_{app} hingegen kaum mehr. Die Halbfärbezeiten werden bei einer Ionenstärkeänderung bis zu verdreifacht, die Ausziehgrade nach fünf Stunden hingegen bleiben konstant hoch. Die Geschwindigkeitskonstanten der Färbung nehmen bei einer Ionenstärkeänderung von 0.021 auf 0.011 im gleichen Ausmaß ab wie die entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Eine weitere Verringerung der Ionenstärke führt noch einmal zu einer deutlichen Verkleinerung der kinetischen Konstante im Gegensatz zu D_{app} , die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme wird durch die Verkleinerung der Ionenstärke stark herabgesetzt. Bei der Veränderung der Ionenstärke auf ein Viertel wird auch die Geschwindigkeit der Färbung auf ein Viertel reduziert.

Tabelle 4.34: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 90°C

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	5.9 E-11	0.766	0.48	511	97	97.2
0.011	2.7 E-11	0.371	0.48	1038	93	95.4
0.005	2.2 E-11	0.189	0.47	1580	82	93.2

Abb. 4.81 zeigt die 90°C-Farbstoffaufnahmekurven für Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken. Durch die Halbierung der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011 wird die Farbstoffaufnahme signifikant verringert. Der Diffusionskoeffizient und auch die kinetische Konstante werden in etwa halbiert (Tab. 4.35). Bei einem weiteren Absenken der Ionenstärke bleibt der scheinbare Diffusionskoeffizient nahezu unverändert, die kinetische Konstante hingegen wird dadurch noch einmal halbiert.

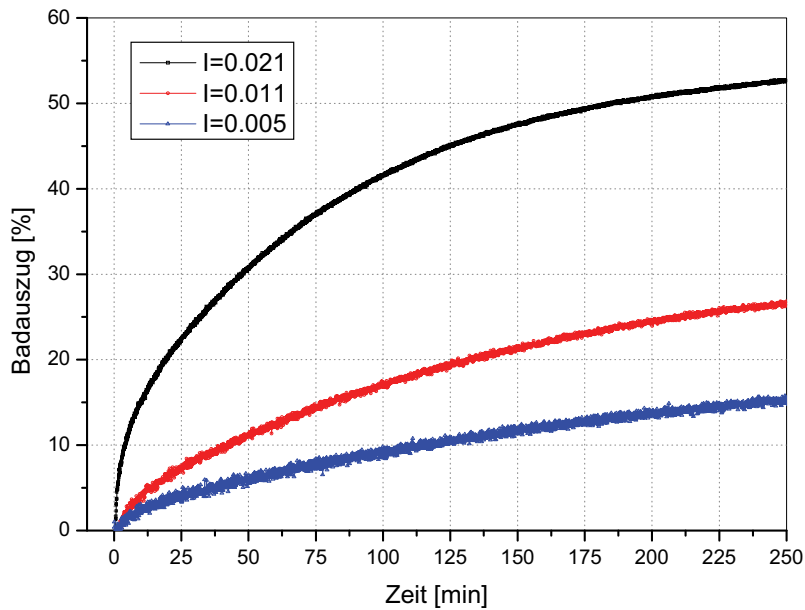


Abbildung 4.81: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 90°C

Wie auch bei Rainbow-Viskose nimmt die Färbegeschwindigkeit unter diesen Bedingungen fast linear mit der Verringerung der Ionenstärke ab. Die Diffusionskoeffizienten nehmen nur im ersten Schritt ab, sie bleiben danach in etwa konstant. Verglichen mit Rainbow-Viskose liegen die Diffusionskoeffizienten aber um den Faktor 4 niedriger, der Unterschied in den kinetischen Konstanten fällt mit einem durchschnittlichen Faktor von 2.5 deutlich geringer aus.

Keine der Färbungen erreicht nach 250 Minuten den berechneten Gleichgewichtsausziehgrad, die Färbung bei höchster Ionenstärke kommt diesem allerdings bereits nahe.

Tabelle 4.35: Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 90°C

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	1.4 E-11	0.285	0.56	2129	53	56.5
0.011	6.4 E-12	0.163	0.73	3654	26	34.4
0.005	5.6 E-12	0.076	0.66	4650	15	26.4

Die ionenstärkeabhängigen Badauszugskurven von Rainbow-Viskose bei 60°C sind in Abb. 4.82 dargestellt. Bei dieser Temperatur ändern sich die berechneten scheinbaren Diffusionskoeffizienten nicht mehr mit der Ionenstärke (Tab. 4.36). Ebenso bleiben die kinetischen Konstanten nahezu gleich, es ist sogar ein leichter Trend zu schnelleren Färbungen bei niedriger Ionenstärke zu beobachten, die

Unterschiede sind allerdings minimal. Der einzige Parameter, der sich signifikant ändert ist der Ausziehgrad des Färbebads. Bei höheren Ionenstärken wird deutlich mehr Farbstoff aufgenommen, die Geschwindigkeit und Diffusion des Farbstoffs bleiben aber dabei nahezu unverändert.

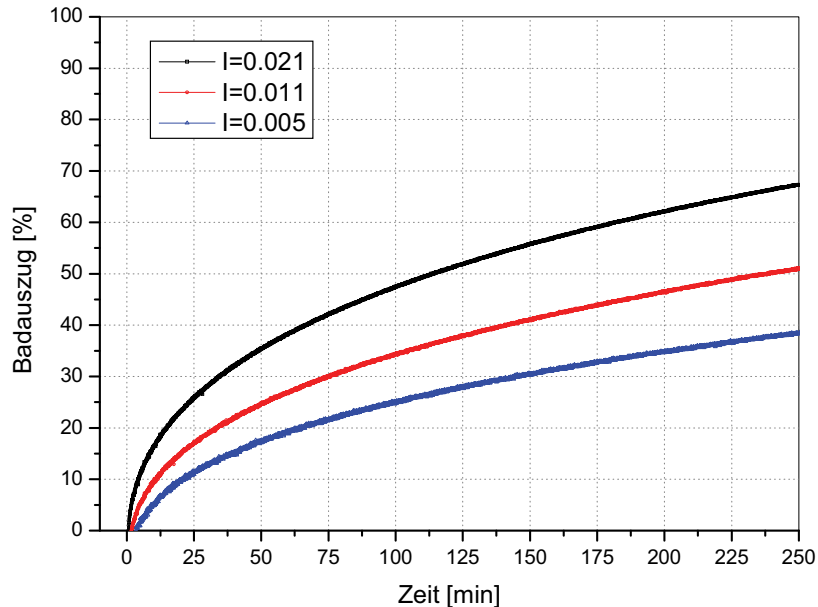


Abbildung 4.82 : Färbekinetik von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 60°C

Offensichtlich ändert sich durch die Ionenstärke die Adsorption des Farbstoffs an der Faser. Durch höhere Ionenstärken kann der Farbstoff leichter in engen Kontakt mit der Oberfläche kommen, da die gleichsinnigen negativen Ladungen stärker abgeschirmt werden. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der adsorptiven Bindung des Farbstoffs an die Faseroberfläche. Dies zeigt sich auch in dem leicht ansteigenden Faktor n . Der Diffusionswiderstand sinkt für die Rainbow-Faser bei niedrigen Temperaturen, die Adsorption wird erschwert. Das Überwinden der elektrostatischen Barriere wird mit niedrigerer kinetischer Energie immer schwieriger, der Farbstoff diffundiert länger innerhalb des Porenraums.

Tabelle 4.36: Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 60°C

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	9.1 E-12	0.093	0.48	2433	67	93.7
0.011	1.0 E-11	0.103	0.56	2527	51	72.3
0.005	1.0 E-11	0.129	0.66	2553	38	52.6

Abb. 4.83 zeigt die ionenstärkeabhängige Farbstoffaufnahme von Standard-Viskose bei 60°C. Wie auch bei der Rainbow-Faser, bleiben auch hier der Diffusionskoeffizient und die kinetischen Konstanten durch die Ionenstärkeänderung nahezu unverändert. Die Diffusionskoeffizienten sind bei dieser Temperatur bei Rainbow-Faser und Standard-Viskose annähernd gleich, die kinetischen Konstanten bleiben aber bei Standard-Viskose deutlich kleiner im Vergleich zu Rainbow-Faser.

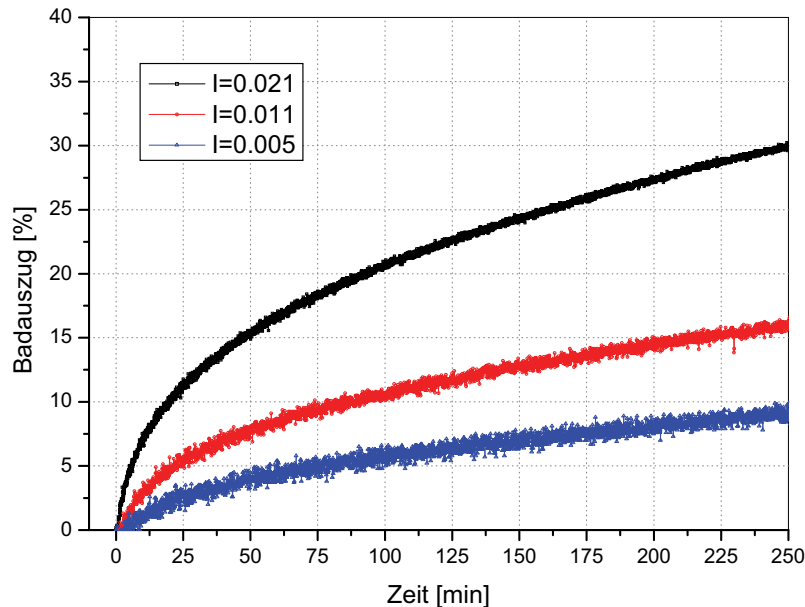


Abbildung 4.83: Färbekinetik von Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 60°C

Wiederum ist der einzige Parameter, der sich deutlich mit der Ionenstärke bei dieser Temperatur verändert, der Gleichgewichtsausziehgrad der Färbung (Tab. 4.37). Dieser sinkt bei der Standard-Viskosefärbung um den Faktor 3 ab, wenn die Ionenstärke auf ein Viertel reduziert wird. Im Vergleich dazu fällt der Abfall bei der Rainbow-Faser mit einem Faktor von 1.8 deutlich geringer aus. Die Ladungsabschirmung der negativen Oberfläche durch Ionen in Lösung ist für die Standard-Viskose ein dominierender Faktor der Färbung, während die Einflüsse auf die Rainbow-Faser aufgrund der permanenten Kationisierung der Faser deutlich geringer sind. Der Diffusionswiderstand sinkt mit der Ionenstärke. Die Adsorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche ist erschwert, da erst die elektrostatische Barriere überwunden werden muss, die mit sinkender Ionenstärke immer größer wird.

Tabelle 4.37: Standard-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken, 60°C

I	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0.021	1.1 E-11	0.057	0.47	3121	30	49.2
0.011	1.1 E-11	0.077	0.54	3471	16	24.9
0.005	1.2 E-11	0.069	0.62	5004	9	16.1

Aus den berechneten scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen ist es nun möglich, die Aktivierungsenergien der Färbung bei unterschiedlichen Ionenstärken zu berechnen. Tab. 4.38 zeigt die zusammengefassten Resultate.

Im Fall der Rainbow-Viskose kommt es bei einer Reduktion der Ionenstärke von 0.021 auf 0.011 zu einem starken Abfall der Aktivierungsenergie von 21.5kJ/mol. Die Desorption des Farbstoffs von der Faseroberfläche ist gegenüber der höheren Ionenstärke erleichtert. Dies ist auf die erhöhte elektrostatische Abstoßung zurückzuführen, wenn sich ein Farbstoffmolekül der Oberfläche nähert. Die Anzahl der Ladungen wird durch die Ionenstärke zwar nicht beeinflusst, sehr wohl aber die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung. Dies macht die Adsorption bei kleinen Ionenstärken schwieriger und begünstigt damit die Desorption.

Tabelle 4.38: Aktivierungsenergien der Färbung bei unterschiedlichen Ionenstärken

Ionenstärke	Rainbow-Viskose		Standard-Viskose	
	Steigung	E_a [kJ/mol]	Steigung	E_a [kJ/mol]
0.021	-5597.3	46.5	-2213.1	18.4
0.011	-3007.2	25.0	-1618.4	13.5
0.005	-2460.8	20.5	3176.8	-26.4

Eine weitere Reduktion der Ionenstärke auf 0.005 wirkt sich hingegen wesentlich weniger auf die Aktivierungsenergie aus. Hier ist der Effekt der Kationisierung zu sehen. Bei dieser kleinen Ionenstärke ist der Anteil an der Abschirmung der negativen Oberflächenladung durch die Kationisierung größer als durch die Ionen in Lösung. Daher fällt die weitere Reduktion der Ionenstärke nicht mehr so stark ins Gewicht. Damit ist für die Rainbow-Viskose auch eine Färbung bei noch geringeren Ionenstärken möglich, da die Kationisierung ausreicht, um die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung hinreichend zu verkürzen.

Im Gegensatz dazu führt die Verringerung der Ionenstärke bei Standard-Viskose zu dramatischen Veränderungen. Schon von einem geringen Startwert bei Ionenstärke

0.021 ausgehend, sinkt die Aktivierungsenergie bei Halbierung der Ionenstärke um 4.9kJ/mol ab. Eine weitere Reduktion der Ionenstärke führt zu einer signifikanten Absenkung der Aktivierungsenergie um fast 40kJ/mol, somit ändert sich auch das Vorzeichen und die Aktivierungsenergie wird negativ. Dies bedeutet, dass die Desorption von der Faseroberfläche freiwillig abläuft, das Gleichgewicht der Färbung ist Richtung Desorption verschoben. Der Vorgang der Aktivierung der Färbung wird exotherm, wird dem System Energie, z. B. in Form einer Temperaturerhöhung, zugeführt, kommt es zur Desorption des Farbstoffs.

4.4.4.6 Zusammenfassung

Ionenstärke, pH-Wert und Temperatur stellen drei klassische Färbeparameter dar. Eine Veränderung derselben wirkt sich unterschiedlich auf die untersuchten Fasertypen aus.

Die Veränderung der Ionenstärke führt auf beiden Fasern zu einer Verlangsamung der Färbung. Die Diffusionskoeffizienten nehmen ab, allerdings für Standard-Viskose deutlich stärker als für Rainbow-Viskose. Die kinetischen Parameter der Färbung verhalten sich ähnlich. Die sehr hohen Aktivierungsenergien sinken zu Beginn für Rainbow-Viskose deutlich ab, bei einer weiteren Verringerung der Ionenstärke wird dieser Effekt immer kleiner. Hier kommt die Kationisierung der Faser deutlich zum Tragen. Durch die geringe Ionenstärke vergrößert sich die Reichweite des abstoßenden Potentials der Oberfläche. Bei der Rainbow-Faser kann diese durch die Kationisierung der Faser ausreichend verkürzt werden, um auch eine Färbung bei sehr geringen Ionenstärken noch zu gewährleisten. Der Farbstoff kann nahe genug an die Oberfläche herantreten, um zu adsorbieren. Dies ist für Standard-Viskose nicht möglich. Durch die fehlende Kationisierung der Faser sinkt die Aktivierungsenergie bei kleinen Ionenstärken dramatisch ab. Die elektrostatische Barriere ist zu groß, um von den Farbstoffmolekülen überwunden zu werden. Die Adsorption wird dadurch verringert, es kommt zu einer starken Reduktion der Anfärbung dieses Fasertyps.

Der pH-Wert der Färbeflotte beeinflusst die Ladungsverhältnisse der Faser, die durch Dissoziation von Gruppen an der Faseroberfläche zustande kommt. Daher sind diese Färbungen und auch die daraus berechneten Aktivierungsenergien sehr gut mit den gemessenen ζ -Potentialen der Fasern vergleichbar. Eine Absenkung des pH-Werts

auf 3.5 bringt für beide Fasern eine Beschleunigung der Farbstoffaufnahme mit sich, da hier das Oberflächenpotential beider Fasern in Richtung des IEP verschoben wird. Dies ist ein unerwünschter Effekt, da es so zu unegalenden Färbungen kommen kann. Eine Erhöhung des pH-Werts von 4.5 auf 5.5 ändert die Aktivierungsenergie der Färbung auf Rainbow-Viskose stark, was auch mit einer deutlichen ζ -Potentialänderung korreliert. Die Faser wird stärker negativ geladen, die Farbstoffaufnahme wird verlangsamt. Die Aktivierungsenergie der Färbung auf Standard-Viskose wird durch eine pH-Wertänderung kaum beeinflusst, da auch das ζ -Potential sich im untersuchten Bereich kaum ändert. Allerdings werden die Ausziehgrade dieser Faser bei höherem pH-Wert weiter reduziert. Daher kann eine Erhöhung des pH-Werts von pH 4.5 auf pH 5.5 eine Verbesserung der Egalität der Rainbow-Färbung, bei gleichzeitiger Reduktion des Ausziehgrades der Standard-Viskose, mit sich bringen.

Den dritten einstellbaren Färbeparameter stellt die Temperatur der Flotte dar. Hier ist vor allem bei Standard-Viskose ein ungewöhnlicher Zusammenhang zu beobachten. Die Farbstoffaufnahme ist bei niedrigeren Temperaturen deutlich erhöht. Das Gleichgewicht der Färbung liegt bei hohen Temperaturen bereits auf der Seite der Desorption. Die adsorptive Bindung des Farbstoffmoleküls an der Faser ist daher schwach, eine hohe kinetische Energie der Moleküle kann bereits wieder zur Ablösung derselben führen. Bei Rainbow-Viskose ist die Bindung stärker, der Farbstoff bleibt auch bei hohen Temperaturen an der Faser adsorbiert.

Somit kann gesagt werden, dass die Färbung der Faser unter diesen Bedingungen immer ein Wechselspiel aus dem Oberflächenpotential der Faser und der kinetischen Energie der Farbstoffmoleküle darstellt. Die Veränderung der Ionenstärke führt zu einer veränderten Reichweite des Oberflächenpotentials, eine pH-Wert-Änderung hingegen variiert die Höhe des Potentials. Die Temperatur sorgt für unterschiedliche kinetische Energien der Farbstoffmoleküle.

Will man eine Trennung der Anfärbung von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose erreichen, sollte die Ionenstärke möglichst niedrig sein (z.B. $I=0.011$) und der pH-Wert bei etwa 5.5 liegen. Hohe Temperaturen (130°C und mehr) sind zusätzlich notwendig, um die Anfärbung der Standard-Viskose gering zu halten.

4.4.4.7 Einfluss von Tensidmodellsubstanzen auf die Färbekinetik

Alle der in Kapitel 4.1.2.5 beschriebenen Tensidmodellsubstanzen wurden auf ihre Wirksamkeit und ihr Verhalten zur Beeinflussung der Färbekinetik getestet. Dazu wurden konzentrationsabhängige Färbungen bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem Direktfarbstoff Sirius Scarlet K-CF durchgeführt. Die Konzentration an Farbstoff betrug bei allen Messungen 300mg/L, die Ionenstärke 0.021 und der pH-Wert 4.5.

4.4.4.7.1 Anionisches Tensid AR1

Abb. 4.84 zeigt die Färbekinetikkurven von Sirius Scarlet K-CF auf Rainbow-Viskose unter Zusatz unterschiedlicher Mengen des anionischen Alkylbenzolsulfonats AR1. Die Temperatur beträgt bei diesen Messungen konstant 130°C. Die Konzentrationen des Tensids entsprechen bei Berücksichtigung des Flottenverhältnisses einer Menge von 36mg/g, 54mg/g und 72mg/g Faser. Die Konzentrationen in Lösung liegen im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration bzw. deutlich darüber. Allerdings dürfte der Bedeckungsgrad der Oberfläche geringer sein als in den Versuchen zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme (siehe Kapitel 4.1.2.5.1), da bei dieser hohen Temperatur auch das Tensid bereits schnell in das Faserinnere eindringen kann. Aufgrund der geringeren Größe, Molekulargewicht und Ladung des Tensids sollte dies schneller vonstatten gehen als die Diffusion des Farbstoffs in die Faser. Im Fall des anionischen Retarders sollte also der Farbstoff immer auf bereits durch das Tensid teilweise besetzte Oberfläche treffen.

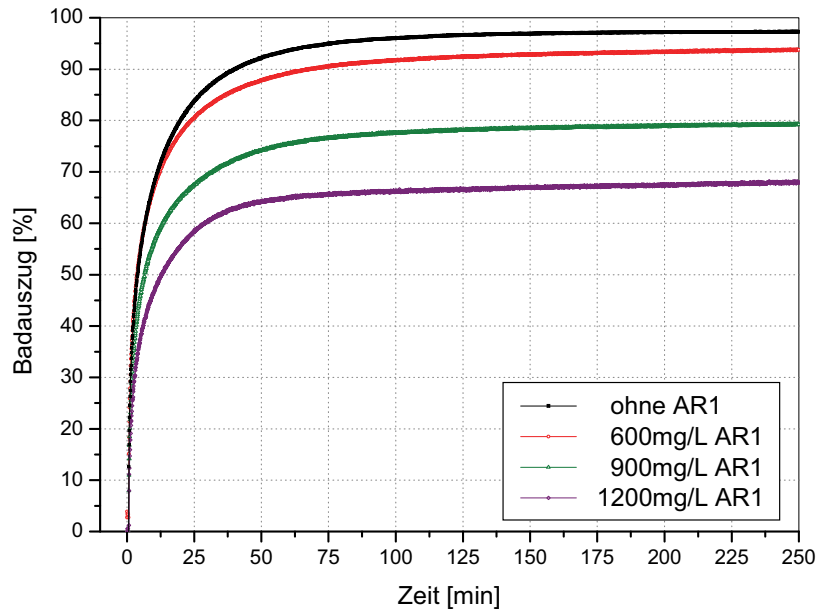


Abbildung 4.84: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Zusatz von AR1

Deutlich zu sehen ist, dass die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme am Beginn der Färbung durch das Tensid AR1 nicht beeinflusst wird. Die Form der Ausziehkurve bleibt bei allen untersuchten Konzentrationen erhalten, es ändert sich nur der Ausziehgrad der Färbung im Gleichgewicht. Diese Tatsache wird durch die Diffusionskoeffizienten gut wiedergegeben. Sie bleiben trotz Zugabe des Alkylbenzolsulfonats nahezu unverändert (Tab. 4.39). Ebenso verhalten sich die kinetischen Konstanten, auch die Geschwindigkeit der Färbung wird durch den Zusatz des anionischen Retarders im untersuchten Konzentrationsbereich kaum verändert. Der Diffusionswiderstand ändert sich durch die Zugabe des Retarders kaum. Im beobachteten Zeitraum erreichen alle Färbungen den berechneten Gleichgewichtsausziehgrad.

Tabelle 4.39: Rainbow-Viskose unter Zusatz von AR1

c(AR1) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
600	1.7 E-10	1.361	0.34	181	93	93.1
900	2.0 E-10	1.380	0.35	170	79	78.7
1200	1.6 E-10	1.608	0.41	198	68	67.3

Des Weiteren zeigen auch die Halbfärbezeiten keine Abhängigkeit von der Tensidkonzentration. Dies lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus der Färbung zu.

Der Retarder AR1 tritt aufgrund seiner negativen Ladung nicht mit dem ebenfalls stark negativ geladenen Farbstoff in Wechselwirkung. Es kommt vielmehr zu einer Konkurrenzsituation an der Faseroberfläche, wo Farbstoff und Tensid an denselben potentiellen Sorptionsstellen zu adsorbieren versuchen. Die Menge an aufgenommenem Farbstoff kann somit durch die Retardermenge eingestellt werden, indem man durch einen Überschuss an Tensid das Adsorptionsgleichgewicht zu Gunsten von AR1 verschiebt. Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bleibt dadurch allerdings unbeeinflusst.

Abb. 4.85 zeigt die entsprechenden Färbekinetikkurven für Standard-Viskose. Im Gegensatz zur Rainbow-Faser ändert sich der Ausziehgrad durch den Zusatz des anionischen Tensids nur unwesentlich. Ein leichtes Absinken der Ausziehkurven ist beobachtbar, Unterschiede zwischen verschiedenen Tensidkonzentrationen bei 130°C sind kaum feststellbar.

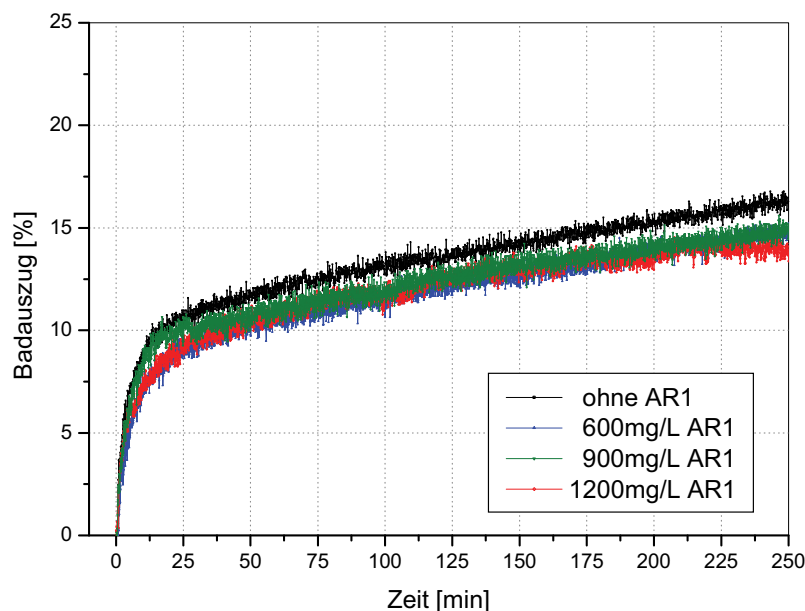


Abbildung 4.85: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Zusatz von AR1

Der scheinbare Diffusionskoeffizient des Farbstoffs ändert sich nur wenig, es ist sogar ein leichter Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Zugabe von AR1 zu verzeichnen (Tab. 4.40). Halbfärbezeiten und Ausziehgrade bleiben im Wesentlichen unverändert. Im Gegensatz zur Rainbow-Faser scheinen genügend energetisch sehr ähnliche Sorptionsstellen zur Verfügung zu stehen, sodass die Zugabe von anionischem Retarder keine starke Konkurrenzsituation der Adsorption an der Faser verursacht. Da der Farbstoff unter diesen Bedingungen ohnehin nur eine geringe

Faseraffinität aufweist, scheint die zusätzliche Adsorption von anionischem Tensid die Diffusion des Farbstoffs innerhalb der Faser sogar etwas zu erleichtern, da weniger potentielle Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen. Die kinetischen Konstanten sind sehr klein, bewegen sich in einer Größenordnung von $1\text{E-}8\text{s}^{-1}$ und sind durch das einfache Modell, wie auch die Gleichgewichtsausziehgrade, mit einem großen Fehler behaftet.

Tabelle 4.40: Standard-Viskose unter Zusatz von AR1

c(AR1) [mg/L]	D_{app} [cm^2/s]	k [10^{-4}s^{-1}]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
600	7.9 E-11	0.001	0.23	522	15	46.9
900	5.4 E-11	<0.001	0.20	411	15	68.5
1200	8.0 E-11	<0.001	0.20	559	14	43.7

Hier zeigt sich wieder deutlich die Auswirkung der Kationisierung der Faser. Auf der Rainbow-Faser befinden sich energetisch sehr unterschiedliche potentielle Sorptionsstellen. Zum einen die kationischen Zentren, die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen eine starke Adsorption von anionischen Substanzen ermöglichen. An diesen Sorptionsstellen kommt es zu einer kompetitiven Adsorption von Farbstoff und anionischem Tensid. Diese Sorptionsstellen ermöglichen die Erniedrigung der Farbstoffaufnahme durch den anionischen Retarder, wie es bei der Rainbow-Faser zu beobachten ist. Zum anderen existieren an der Faser auch die Sorptionsstellen, wie sie auch an der Standard-Viskose vorliegen. Diese sind energetisch wesentlich ungünstiger sowohl für Farbstoff als auch für den anionischen Retarder. Dadurch kommt die kompetitive Adsorption wesentlich weniger zur Geltung als auf der Rainbow-Faser. Grundsätzlich bleiben aber die Diffusionskoeffizienten in der Standard-Viskose durch die elektrostatische Repulsion im Durchschnitt um den Faktor drei kleiner als in der Rainbow-Faser. Die kinetischen Konstanten unterscheiden sich sogar um den Faktor 10^4 , dies ist aber hauptsächlich auf das Temperaturverhalten der Färbung und nicht auf den Retarderzusatz zurückzuführen.

4.4.4.7.2 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von AR1

In Abb. 4.86 sind die Färbekinetikkurven von Sirius Scarlet K-CF auf Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Konzentration des Tensids

AR1 von jeweils 600mg/L zu sehen. Diese Konzentration liegt bei der eingesetzten Fasermenge noch unter dem ζ -Potentialminimum, welches in der Adsorptionsisotherme dieses Tensids erhalten wurde. Wie aus den Ergebnissen der konzentrationsabhängigen Retarderfärbungen mit AR1 zu erwarten war, bleibt die Anfangsgeschwindigkeit der Färbung und die Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den temperaturabhängigen Färbungen ohne Retarder nahezu unverändert.

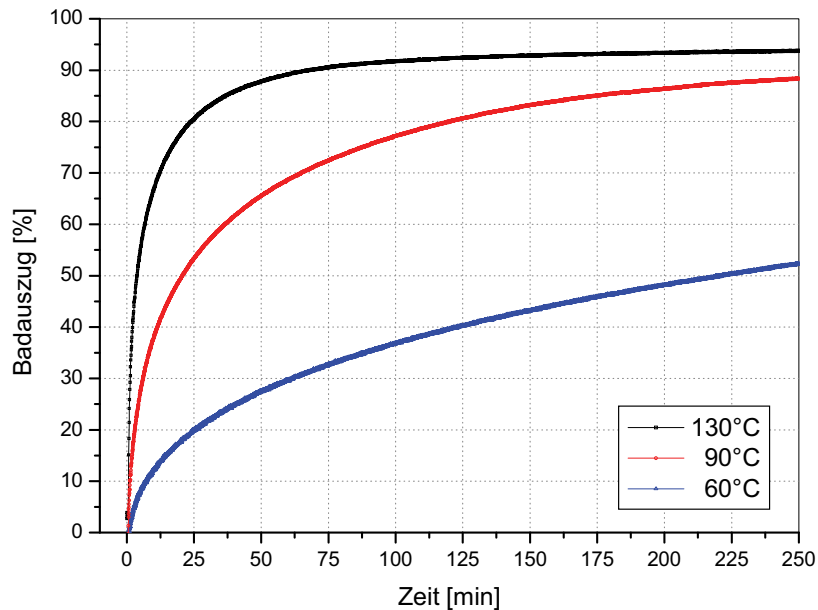


Abbildung 4.86: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von 600mg/L AR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

Die einzigen deutlichen Unterschiede ergeben sich in den Ausziehgraden nach 250 Minuten (Tab. 4.41). Hier liegen die Werte mit Retarderzusatz unter den Werten der Färbung ohne Tensidzusatz. Auch die Halbfärbezeiten verlängern sich nur geringfügig und ändern sich mit der Temperatur im selben Verhältnis wie die Färbungen ohne Zusatz von AR1 (siehe Tab. 4.26). Die Geschwindigkeitskonstanten liegen etwas unterhalb der Konstanten ohne Retarderzusatz, nur bei 60°C liegt die Konstante mit AR1-Zusatz etwas höher. Der Diffusionswiderstand sinkt mit der Temperatur, da Adsorption, und damit das Überwinden der elektrostatischen Abstoßung, durch die geringere kinetische Energie der Farbstoffmoleküle immer schwieriger wird.

Tabelle 4.41: Rainbow-Viskose unter Einsatz von 600mg/L AR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	1.7 E-10	1.361	0.34	181	93	93.1
90	3.9 E-11	0.474	0.43	847	88	87.4
60	1.1 E-11	0.174	0.54	2780	52	59.9

In Abb. 4.87 sind die Färbekinetikkurven von Standard-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Retarderzusatz von je 600mg/L AR1 zu sehen. Wie auch bei der Rainbow-Faser ändern sich die Parameter kaum, auch die Ausziehgrade bleiben bei Standard-Viskose nahezu unverändert.

Wiederum ist das Temperaturverhalten der Standard-Viskose zu beobachten, in dem die Färbung bei 130°C nur mehr schlecht funktioniert und das Färbegleichgewicht eher auf der Desorptionsseite liegt. Daran ändert auch der Zusatz des anionischen Retarders AR1 nichts. Der Faktor n steigt mit sinkender Temperatur an, was zu einem verringerten Diffusionswiderstand führt (Tab. 4.42). Die Adsorption des Farbstoffs an Standard-Viskose wird noch schwieriger im Vergleich zu Rainbow-Faser, da eine größere elektrostatische Barriere überwunden werden muss.

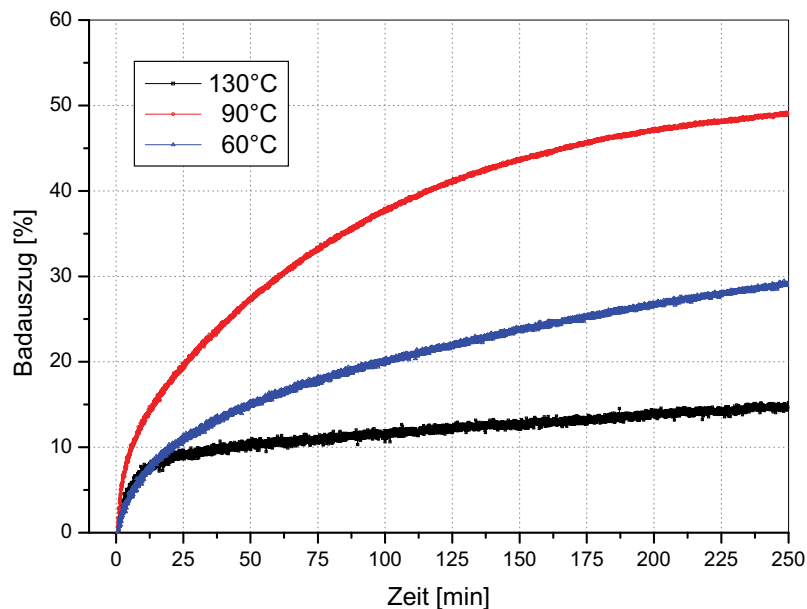


Abbildung 4.87: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von 600mg/L AR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

Auch die berechneten Gleichgewichtsausziehgrade unterscheiden sich kaum von denen, die für die Färbung ohne Retarder erhalten wurden. Die Auswirkungen des

Retarders AR1 auf die Färbung der Standard-Viskose scheinen in der untersuchten Konzentration eher gering zu sein.

Tabelle 4.42: Standard-Viskose unter Einsatz von 600mg/L AR1 bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	7.5 E-11	<0.001	0.23	518	15	48.9
90	1.1 E-11	0.259	0.58	2319	49	53.9
60	1.0 E-11	0.063	0.48	2938	29	46.4

Allerdings ergeben sich bei der Berechnung der Aktivierungsenergien der Färbung signifikante Unterschiede (Tab. 4.43). Die Aktivierungsenergie der Färbung für Rainbow-Viskose bleibt durch den Zusatz des anionischen Retarders AR1 in einer Konzentration von 600mg/L praktisch unverändert.

Im Gegensatz dazu wird die Aktivierungsenergie bei Standard-Viskose von 18.4kJ/mol auf 32.2kJ/mol fast verdoppelt. Die Desorption von der Faseroberfläche wird deutlich erschwert und die Diffusion im Faserinneren durch den Retarderzusatz behindert. Der Grund dafür könnte in einer zeitweiligen Hydrophobierung der Faseroberfläche durch das adsorbierte Tensid liegen. Dadurch könnten signifikante hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Faser und Farbstoff ermöglicht werden, die trotz der erhöhten negativen Oberflächenladung den Farbstoff stärker binden. Zusätzlich erhöht die Zugabe des Tensids AR1, da es sich um ein Na-Salz einer Sulfonsäure handelt, die Ionenstärke in Lösung, da dieses Tensid vollständig dissoziiert vorliegt. Dies drängt die elektrostatischen Wechselwirkungen etwas weiter in den Hintergrund. Bei 130°C dürfte die Hydrophobierung durch die Desorption deutlich abgeschwächt sein, und dadurch in den konzentrationsabhängigen Färbungen nicht in Erscheinung treten.

Dies ist aber ausschließlich auf Standard-Viskose zu beobachten. Auf Rainbow-Viskose dominieren die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den kationischen Zentren der Faser, eine weitere Erhöhung der Adsorptionsstärke und damit der Aktivierungsenergie durch hydrophobe Wechselwirkungen fällt hier wesentlich weniger ins Gewicht.

Tabelle 4.43: Aktivierungsenergien der Färbung unter Zusatz von 600mg/L AR1

Faser	Konzentration AR1 [mg/L]	E _a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	0	46.5
Rainbow-Viskose	600	43.8
Standard-Viskose	0	18.4
Standard-Viskose	600	32.2

Allerdings ist zu bedenken, dass diese Aktivierungsenergien aus Diffusionskoeffizienten berechnet wurden, die durch das Temperaturverhalten der Standard-Viskose mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Daher sollte auf die Absolutwerte der Aktivierungsenergie nicht allzu großes Gewicht gelegt werden, die relativen Änderungen dürften dadurch trotzdem gut beschreibbar bleiben.

4.4.4.7.3 Kationisches Tensid KR1

Die Färbekinetikkurven der Färbung von Rainbow-Viskose unter Zusatz des kationischen Retarders KR1 sind in Abb. 4.88 dargestellt. Die Temperatur beträgt immer konstant 130°C, der pH-Wert 4.5. Die untersuchten Konzentrationen an KR1 entsprechen 9mg/g, 18mg/g, 36mg/g und 54mg/g pro Gramm eingesetzter Faser. Die Konzentration 54mg/g Faser entspricht in etwa dem Maximum des ζ -Potentials bei der Umladung der Faser durch KR1 (siehe Kapitel 4.1.2.5.2). Im Vergleich zu den Färbungen mit dem anionischen Retarder AR1 reichen bereits deutlich geringere Mengen an Tensid aus, um eine signifikante Veränderung der Färbekinetik zu erreichen. Auch dürfte es sich um einen völlig anderen Mechanismus handeln. Der kationische Retarder kann sowohl mit der negativ geladenen Faseroberfläche, als auch mit dem Farbstoff wechselwirken. Molekulargewicht und Größe des Moleküls sind deutlich höher als bei dem anionischen Tensid AR1, zusätzlich zur kationischen Ladung trägt der Retarder KR1 zwei große, polare Polyethylenoxidgruppen.

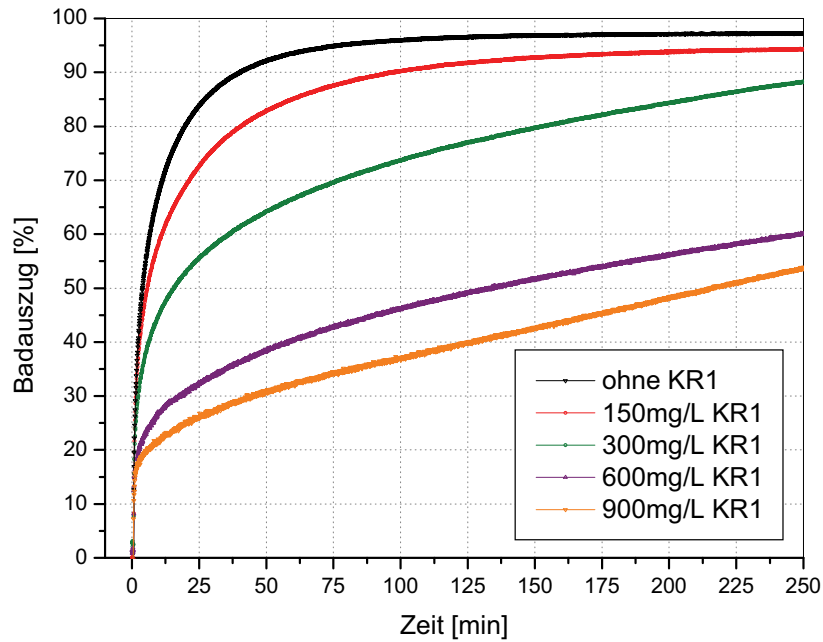


Abbildung 4.88: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Zusatz von KR1

Im Gegensatz zu dem anionischen Retarder AR1 werden sowohl die Diffusionskoeffizienten als auch die kinetischen Konstanten schon bei kleinen Konzentrationen von KR1 deutlich beeinflusst (Tab. 4.44). Bei höheren Konzentrationen verringert sich die Diffusion des Farbstoffs um den Faktor 37, die kinetischen Konstanten verringern sich auf etwa ein Hundertstel des Ausgangswerts ohne Retarder.

Tabelle 4.44: Rainbow-Viskose unter Zusatz von KR1

c(KR1) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
150	9.3 E-11	0.724	0.31	251	94	94.2
300	2.7 E-11	0.118	0.25	684	88	100.0
600	1.0 E-11	0.022	0.28	1322	60	100.0
900	4.6 E-12	0.016	0.31	1558	54	100.0

Das Tensid KR1 dürfte mit dem Farbstoff kleine, schwach assoziierte Aggregate bilden, die aufgrund ihrer Größe wesentlich langsamer diffundieren als der größtenteils monomolekular gelöste Farbstoff ohne Retarder. Zusätzlich dürften bei höheren Konzentrationen diese Tenside auch an der Oberfläche der Faser adsorbieren und dort die Diffusion an die Faseroberfläche heran und damit die Adsorption des Farbstoffs behindern. Bei niedrigen Konzentrationen an Tensid und

damit geringer Bedeckung der Faseroberfläche können diese adsorbierten Tenside aufgrund der Ladungsumkehr der Oberfläche die Adsorption des Farbstoffs unterstützen (siehe Kapitel 4.1.2.5.2).

Abbildung 4.89 zeigt die Farbstoffaufnahmekurven von Standard-Viskose unter Einsatz des kationischen Retarders KR1. In diesem Fall sind durch die Zugabe von Tensid dramatische Veränderungen des Färbeverhaltens zu beobachten. Bei kleinen Konzentrationen an kationischem Tensid KR1 kommt es zu einer Beschleunigung der Farbstoffaufnahme. Die aufgenommene Farbstoffmenge wird durch den Retarder ebenfalls erhöht, die Diffusionskoeffizienten allerdings sinken durch die Retarderzugabe ab, da sich vermutlich kleine Farbstoff-Tensid-Aggregate bilden, die aufgrund ihrer Größe langsamer diffundieren. Bei hohen Konzentrationen sinkt der scheinbare Diffusionskoeffizient um den Faktor 85 verglichen mit der Diffusion ohne Zusatz von KR1 (Tab. 4.45).

Ab einer Konzentration von 600mg/L KR1 ändert sich die Form der Farbstoffaufnahmekurve grundlegend. Es kommt zu einer sehr schnellen Anfangsadsorption, daraufhin folgt eine sehr langsame Zunahme der aufgenommenen Farbstoffmenge, die im Verlauf der Färbung wieder schneller wird und die Kurve steiler anzusteigen beginnt.

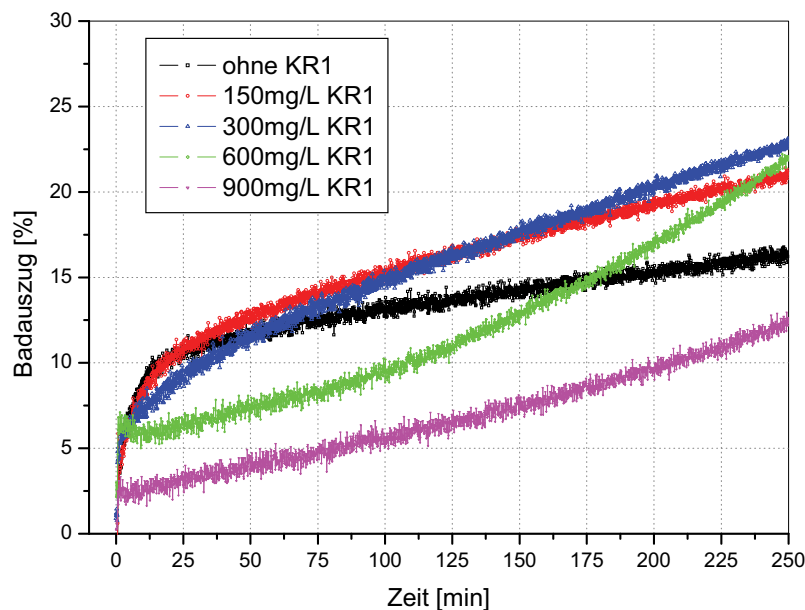


Abbildung 4.89: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Zusatz von KR1

In diesem Konzentrationsbereich dürften Tensid-Farbstoffaggregate auf eine bereits stark mit Tensid bedeckte Oberfläche treffen. Nur am Anfang der Färbung ist die Oberfläche noch nicht mit Tensid bedeckt, daher die schnelle Anfangsfärbung. Danach kann es zu einer Adsorption des ganzen Aggregats durch Wechselwirkungen zwischen dem Oberflächentensid und den Tensidmolekülen im Aggregat kommen. Einzelmoleküle des Farbstoffs werden in der Adsorption an der Faseroberfläche durch das Tensid stark behindert. Für diese Form der Adsorption ist das einfache kinetische Modell unzureichend und es ist daher nicht mehr möglich, kinetische Konstanten für diese Färbungen zu berechnen.

Tabelle 4.45: Standard-Viskose unter Zusatz von KR1

c(KR1) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
150	1.2 E-11	0.001	0.31	1533	21	100.0
300	2.4 E-12	0.004	0.43	4149	23	100.0
600	7.2 E-13	-	-	10603	22	-
900	4.0 E-13	-	-	10078	12	-

Abb. 4.90 zeigt die Auftragung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten gegen die Konzentration an Retarder KR1 pro Gramm eingesetzter Faser jeweils für Rainbow-Viskose und Standard-Viskose. Der Abfall des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration lässt sich gut durch eine exponentielle Abnahme erster Ordnung beschreiben. Der Vorfaktor $A1$ entspricht mit 1.7 E-10 für Rainbow-Faser und 3.4E-11 für Standard-Viskose den Diffusionskoeffizienten ohne Retarderzusatz. Der exponentielle Faktor $t1$ gibt die Konzentration an, an der der Diffusionskoeffizient auf den Wert $A1/e$ abgefallen ist. Dieser Wert liegt bei 12mg/g für Rainbow-Faser und 8mg/g für Standard-Viskose. Deutlich zu sehen ist, dass die absolute Änderung des Diffusionskoeffizienten durch AR1 bei Rainbow-Viskose deutlich größer ist, bei Standard-Viskose aber der Wert $1/e$ viel früher erreicht wird. Der berechnete offset y_0 , der den minimal erreichbaren Diffusionskoeffizienten angibt, liegt bei Rainbow-Viskose bei 1.3 E-13 cm²s⁻¹, sowie bei 2.4 E-14 cm²s⁻¹ für Standard-Viskose.

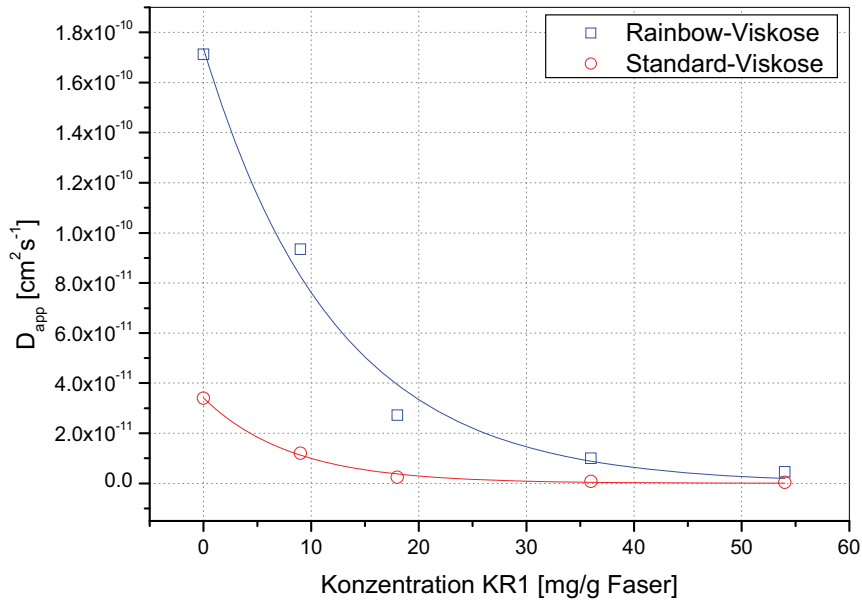


Abbildung 4.90: Veränderung des Diffusionskoeffizienten durch Zusatz von KR1

4.4.4.7.4 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR1

Abb. 4.91 zeigt die temperaturabhängigen Färbungen von Rainbow-Viskose unter Einsatz von 300mg/L des Tensids KR1. Bei dieser Retarderkonzentration beginnen die berechneten Diffusionskoeffizienten mit sinkender Temperatur zu steigen. Die kinetischen Konstanten schwanken und zeigen keinen eindeutigen Trend mehr.

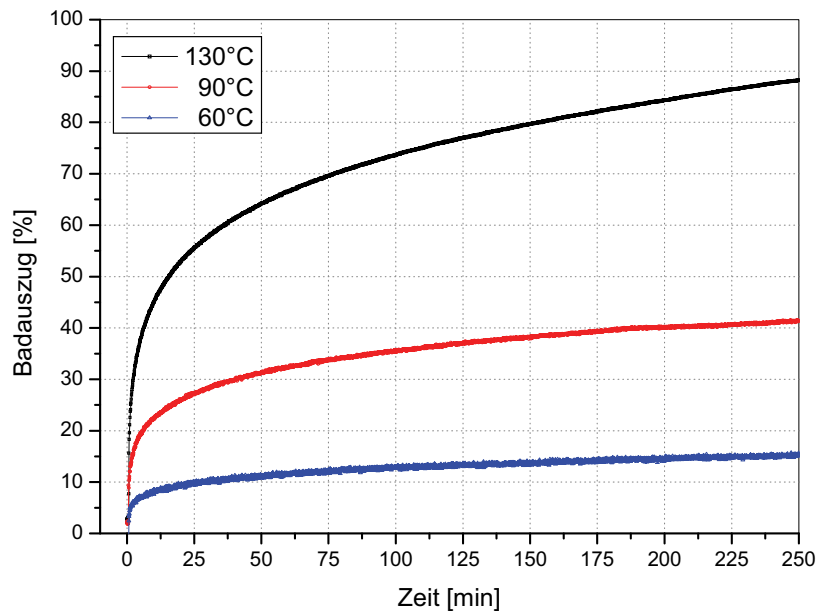


Abbildung 4.91: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Zusatz von 300mg/L KR1 bei verschiedenen Temperaturen

Im Vergleich zur Färbung ohne Tensidzusatz wird der Ausziehgrad bei niedrigeren Temperaturen massiv reduziert. Die Färbungen kommen nach 250 Minuten nahe an das berechnete Gleichgewicht heran. Es liegen die Diffusionskoeffizienten der Färbung über jenen ohne Tensidzusatz, die Diffusion des Farbstoffs wird durch das Tensid erleichtert (Tab. 4.46).

Tabelle 4.46: Rainbow-Viskose unter Zusatz von 300mg/L KR1 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
130	2.7 E-11	0.118	0.25	684	88	100.0
90	4.3 E-11	0.131	0.23	568	41	46.0
60	7.7 E-11	0.053	0.21	310	15	19.3

Durch die Wechselwirkungen des Tensids mit dem Farbstoff wird dieser nach Außen kaum noch geladen oder bereits positiv. Ebenso wird die Faseroberfläche bereits positiv geladen sein. Das Tensid führt zu einer Abschirmung der Ladungen und erleichtert somit die Annäherung des Farbstoffs an die Faser. Der Tensidmantel behindert aber die Adsorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche und auch im Inneren der Faser. Daher sinken die erzielbaren Ausziehgrade stark ab.

In Abb. 4.92 sind dieselben Färbungen mittels KR1 für die Standard-Viskose-Faser dargestellt. In diesem Fall beginnen die Diffusionskoeffizienten wie auch die kinetischen Konstanten mit sinkender Temperatur deutlich anzusteigen.

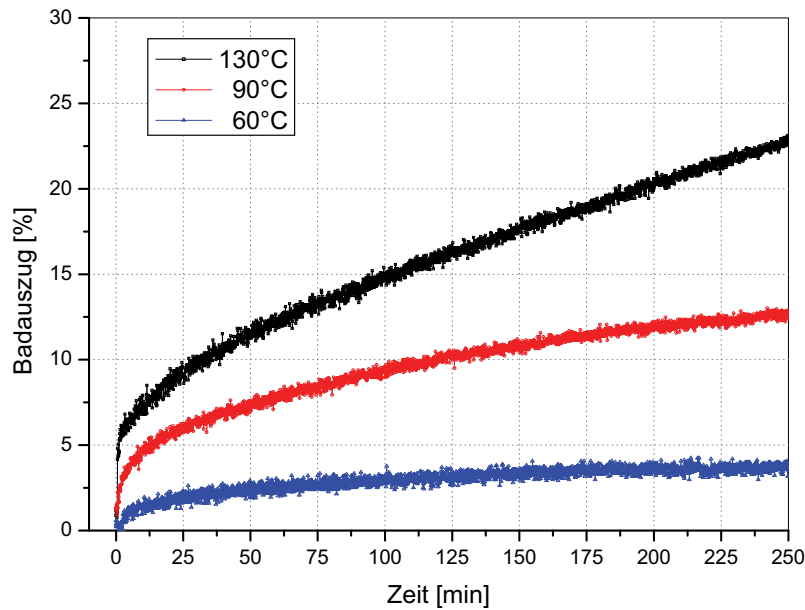


Abbildung 4.92: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Zusatz von 300mg/L KR1 bei verschiedenen Temperaturen

Die erreichten Ausziehgrade liegen sehr niedrig, es zeigt sich nicht mehr das typische Verhalten der Standard-Viskose, die ohne Tensideinsatz bei 90°C und 60°C höhere Ausziehgrade zeigt als bei 130°C (Tab. 4.47).

Tabelle 4.47: Standard-Viskose unter Zusatz von 300mg/L KR1 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	2.4 E-12	0.004	0.43	4149	23	100.0
90	1.3 E-11	0.008	0.33	2924	13	32.8
60	3.1 E-11	0.113	0.36	2349	4	4.6

Aus den temperaturabhängigen Färbungen lassen sich die Aktivierungsenergien der Färbung berechnen (Tab. 4.48). Hier zeigen sich die dramatischen Auswirkungen auf die Färbung unter Zusatz von 300mg/L KR1. Die berechneten Aktivierungsenergien sinken um ca. 60kJ/mol ab und werden für beide Fasertypen deutlich negativ. Dies bedeutet, dass die Adsorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche stark gehemmt wird, die Desorption ist deutlich bevorzugt. Bei hohen Temperaturen kann das Farbstoff-Tensidaggregat noch die Tensidbarriere überwinden, um an der Faser zu adsorbieren. Je niedriger die Temperatur, umso kleiner wird die kinetische Energie der Partikel und damit wird es umso schwieriger, fest an der Faseroberfläche zu adsorbieren. Die Diffusion aus der „bulk phase“ in die Nähe der Faseroberfläche wird

durch die abschirmende Wirkung des Tensidmantels allerdings erleichtert. Die sehr ähnlichen Werte für die Änderung der Aktivierungsenergie zeigen, dass der Einfluss der Faser hier stark zurückgedrängt ist. Erst wenn der Farbstoff durch den Tensidmantel an die Faseroberfläche kommt, wird er von der kationischen Rainbow-Faser bevorzugt adsorbiert. Dies führt zu den höheren erreichbaren Ausziehgraden für diese Faser im Vergleich zu Standard-Viskose.

Tabelle 4.48: Aktivierungsenergien der Färbung unter Zusatz von 300mg/L KR1

Faser	Konzentration KR1 [mg/L]	E_a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	0	46.5
Rainbow-Viskose	300	-16.5
Standard-Viskose	0	18.4
Standard-Viskose	300	-40.7

4.4.4.7.5 Kationisches Tensid KR2

Abb. 4.93 zeigt die Farbstoffaufnahmekurven von Rainbow-Viskose unter Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen des kationischen Retarders KR2. Ionenstärke, Temperatur und pH-Wert wurden bei allen Färbungen auf Standardbedingungen eingestellt. Die eingesetzten Konzentrationen entsprechen 9mg/g, 18mg/g, 36mg/g und 54mg/g pro Gramm Faser an KR2. Das Tensid KR2 unterscheidet sich von KR1 strukturell nur durch längere Polyethylenoxid-Seitenketten. Diese längeren Seitenketten führen dazu, dass die kationischen Eigenschaften der Aminogruppe zurückgedrängt werden. Sie liegt bei einem pH-Wert von 4.5 nur mehr zu einem kleinen Teil protoniert vor, was zu einer deutlich geringeren titrierbaren kationischen Ladung führt (siehe Kapitel 4.2).

Diese verringerte kationische Ladung des Tensids KR2 dürfte auch zu einer Verringerung der Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff bedeuten. Die Diffusionskoeffizienten nehmen vor allem bei höheren Konzentrationen weniger stark ab im Vergleich mit dem Tensid KR1. Noch deutlicher ist diese verringerte Wechselwirkung an den kinetischen Konstanten zu sehen. Sie liegen deutlich über den jeweiligen Werten bei gleicher Konzentration des Tensids KR1.

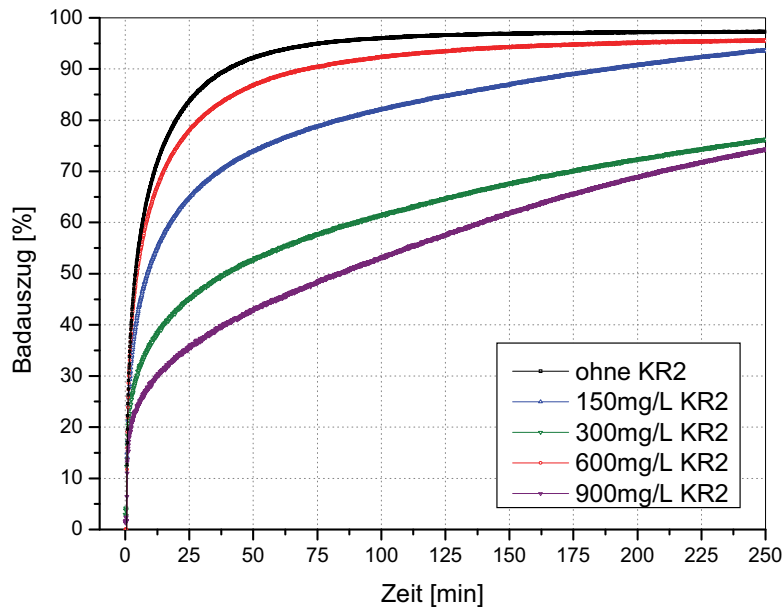


Abbildung 4.93: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Zusatz von KR2

Der Grund für die höheren Diffusionskoeffizienten und die schnellere Färbung dürfte in der Größe der Aggregate liegen. Aufgrund der nur schwachen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff dürften sich keine, oder nur wenige kleine Tensid-Farbstoffaggregate bilden. Dadurch kann der Farbstoff schneller in der Faser diffundieren. Die berechnete Diffusionswiderstandskonstante (Faktor n) ändert sich nur leicht mit der Konzentration an KR2, sie sinkt bis zu einer Konzentration von 600mg/L ab. Auch die erreichten Ausziehgrade nach 250 Minuten liegen daher über den Werten, die unter Einsatz von KR1 erzielt wurden. Die kinetischen Parameter für höhere Konzentrationen sind nicht zuverlässig, wie auch an dem berechneten Gleichgewichtsausziehgrad von 100% zu sehen ist (Tab. 4.49).

Die hauptsächliche Wechselwirkung dürfte der Retarder mit der Faseroberfläche eingehen, wobei vermutlich die Polyethylenoxid-Seitenketten mit der Faser wechselwirken und aufgrund des erhöhten Platzbedarfs nur eine geringere Oberflächenbedeckung zulassen. Das ζ -Potentialmaximum wird an der Rainbow-Faser erst bei einer Konzentration von 230mg/g Faser erreicht, also deutlich über den zur Färbung eingesetzten Tensidkonzentrationen, wobei die höchste verwendete Konzentration bei 54mg/g Faser liegt.

Tabelle 4.49: Rainbow-Viskose unter Zusatz von KR2

c(KR2) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
150	9.3 E-11	0.957	0.32	214	96	95.1
300	5.5 E-11	0.237	0.24	405	94	97.3
600	2.0 E-11	0.052	0.25	844	76	100.0
900	5.7 E-12	0.071	0.37	2264	74	100.0

Die Färbekinetikkurven von Standard-Viskose unter Einsatz des leicht kationischen Retarders KR2 sind in Abb. 4.94 dargestellt. Die Färbungen wurden unter Standardbedingungen mit dem Farbstoff Sirius Scarlet K-CF in einer Konzentration von 300mg/L durchgeführt. Bei geringen Konzentrationen des Retarders kommt es wie auch bei KR1 zu einer leichten Beschleunigung der Färbung und zu einer Erhöhung der aufgenommenen Farbstoffmenge durch die Faser. Im Gegensatz zu KR1 kommt es nur bei der kleinsten verwendeten Konzentration zu diesem Effekt, höhere Konzentrationen an KR2 senken die Farbstoffaufnahme deutlich ab. Bei einer Konzentration von 600mg/L KR2 dürfte auf Standard-Viskose der Bereich der Umstellung des Färbemechanismus gerade erreicht werden. Es konnten trotz mehrfacher Wiederholungsmessungen keine qualitativ besseren Kinetikkurven erhalten werden.

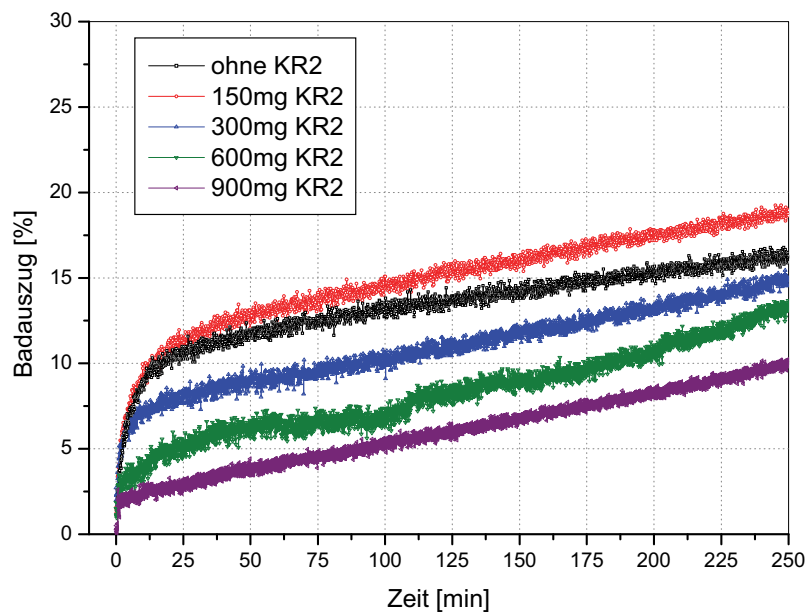


Abbildung 4.94: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Zusatz von KR2

Erst bei einer Konzentration von 900mg/L KR2 zeigt sich das veränderte Färbeverhalten mit dem sehr schnellen kurzen Anstieg am Beginn der Färbung und dem darauf folgenden langsamen, fast linearen Anstieg der Farbstoffaufnahme. Im Gegensatz zu KR1, wo dieser Effekt auch bei deutlich geringeren Konzentrationen auftritt, kommt es zu keiner Beschleunigung der Farbstoffaufnahme mit Fortdauer der Färbung.

Tabelle 4.50: Standard-Viskose unter Zusatz von KR2

c(KR2) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
150	3.1 E-11	<0.001	0.24	1197	19	82.9
300	3.0 E-11	<0.001	0.30	3402	15	100.0
600	1.0 E-12	-		11212	13	-
900	9.3 E-13	-		6957	10	-

Ebenso bleiben die scheinbaren Diffusionskoeffizienten bis zu einer Konzentration von 300mg/L KR2 praktisch unverändert, wo bei der Verwendung des Retarders KR1 bereits bei geringen Konzentrationen ein deutliches Absinken des Diffusionskoeffizienten zu beobachten ist (Tab. 4.50). Die deutlich geringere Ladung des Tensids KR2 führt offenbar zu deutlich geringeren Wechselwirkungen mit dem Farbstoff in Lösung, als bei KR1 zu beobachten ist. Das Tensid KR2 dürfte im Fall der Standard-Viskose vor allem mit der Faser wechselwirken und so die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme beeinflussen. Die Halbfärbezeiten sind in diesem Fall wenig aussagekräftig, da das Färbegleichgewicht bei keiner Färbung nach fünf Stunden erreicht wird.

4.4.4.7.6 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR2

Die temperaturabhängigen Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose unter Einsatz von jeweils 300mg/L KR2 sind in Abb. 4.95 dargestellt. Die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich nur wenig voneinander, D_{app} bei 90°C liegt in diesem Fall sogar etwas höher als bei 130°C. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass es kaum zu Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und dem Tensid KR2 kommt, da sich offensichtlich keine Strukturen bilden, die sich bei höherer

Temperatur wieder auflösen können. Die Stabilität und Größe solcher Aggregate sollten stark temperaturabhängig sein.

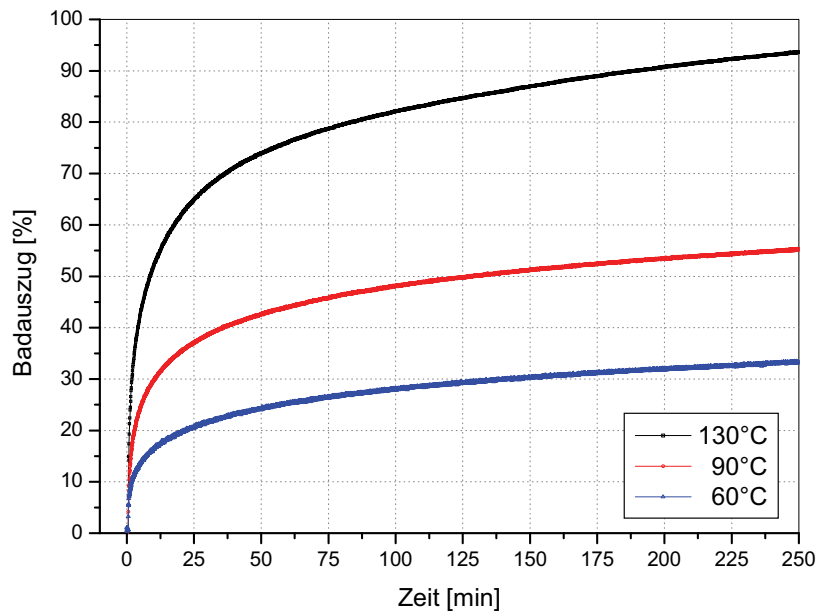


Abbildung 4.95: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Ebenso zeigen die kinetischen Konstanten keine starke Temperaturabhängigkeit. Der einzige Parameter, der sich deutlich verändert, ist der Ausziehgrad nach 250 Minuten. Dieser sinkt bei 60°C auf ein Drittel des Ausgangswerts bei 130°C ab. Die berechneten Gleichgewichtsausziehgrade werden von den Färbungen nach 250 Minuten knapp nicht erreicht. Der Diffusionswiderstand ändert sich nicht mehr mit der Temperatur (Tab. 4.51). Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption wird durch die Bedeckung der Oberfläche mit KR2 bei allen Temperaturen annähernd gleich.

Tabelle 4.51: Rainbow-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichtsausziehgrad [%]
130	5.5 E-11	0.237	0.24	405	94	97.3
90	9.3 E-11	0.216	0.25	425	55	58.2
60	5.1 E-11	0.132	0.26	731	33	37.4

Abb. 4.96 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Färbung von Standard-Viskose bei Zugabe von jeweils 300mg/L KR2. Dies entspricht einer Konzentration von 18mg Tensid pro Gramm Faser. Der Kurvenverlauf zeigt zunächst das typische

Temperaturverhalten der Standard-Viskose unter diesen Bedingungen. Bei 90°C wird der Farbstoff vermehrt und schneller aufgenommen als bei 130°C. Die Färbekurve für 60°C liegt aber bereits unter der Kurve bei 130°C. Die Diffusionskoeffizienten nehmen zu niedrigeren Temperaturen leicht ab, die Unterschiede sind aber sehr klein. Im Vergleich zu der Färbung von Rainbow-Viskose sind die Diffusionskoeffizienten etwa um den Faktor 4 geringer.

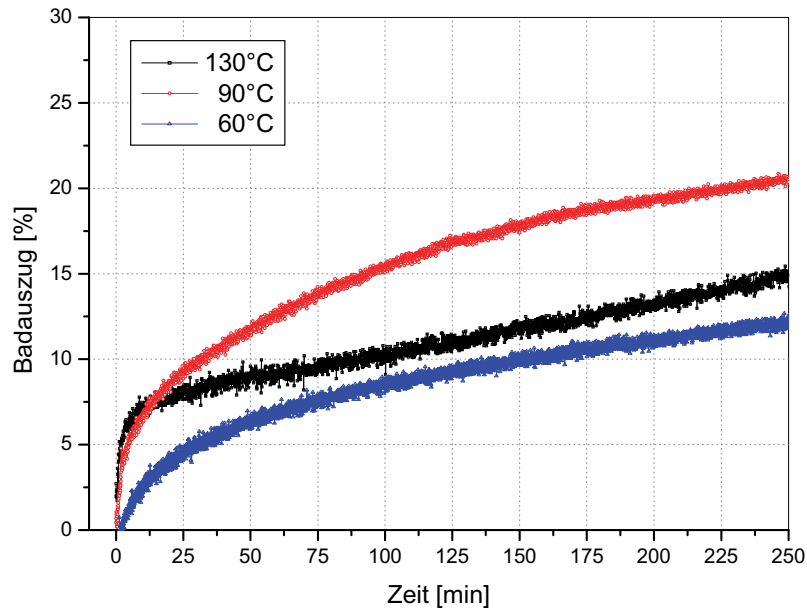


Abbildung 4.96: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Kinetikkonstanten bleiben für 90°C und 60°C annähernd gleich, für 130°C lassen sich kinetische Parameter mit dem einfachen Modell kaum berechnen, sie liegen in der Größenordnung um 10^{-8}s^{-1} , sind also signifikant kleiner als bei niedrigeren Temperaturen (Tab. 4.52). Der Diffusionswiderstand sinkt mit der Temperatur, die elektrostatische Abstoßung scheint auf Standard-Viskose auch unter Zusatz von 300mg/L KR2 noch eine deutliche Rolle zu spielen.

Tabelle 4.52: Standard-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [10^{-4}s^{-1}]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	3.0 E-11	<0.001	0.30	3402	15	100.0
90	1.4 E-11	0.119	0.42	2450	21	25.5
60	1.4 E-11	0.126	0.53	2629	12	15.7

Die errechneten Gleichgewichtsausziehgrade werden auch bei Standard-Viskose nach 250 Minuten nicht erreicht, die Halbfärbezeiten verändern sich kaum mit der Temperatur.

Aus den temperaturabhängigen Messungen der Färbekinetik unter Einsatz des Retarders KR2 lassen sich Aktivierungsenergien für diese Färbungen berechnen (Tab. 4.53). Durch den Zusatz von 18mg/g Faser KR2 kommt es zu einem starken Absinken der Aktivierungsenergie sowohl bei Rainbow-Viskose als auch bei Standard-Viskose. Die berechneten Aktivierungsenergien liegen für beide Fasern um 10kJ/mol, die Aktivierungsenergie an der Standard-Viskose liegt mit 12.2kJ/mol etwas höher als die Rainbow-Faser. Die Berechnung der Aktivierungsenergie aus den Diffusionskoeffizienten für Rainbow-Viskose war mit einem großen Fehler behaftet, daher wurde die Berechnung auch aus den kinetischen Konstanten durchgeführt.

Tabelle 4.53: Aktivierungsenergien der Färbung unter Einsatz von 300mg/L KR2

Faser	Konzentration KR2 [mg/L]	E_a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	0	46.5
Rainbow-Viskose	300	9.2
Standard-Viskose	0	18.4
Standard-Viskose	300	12.2

Der ermittelte Wert von 0.7kJ/mol aus den Diffusionskoeffizienten liegt deutlich niedriger. Der in der Tabelle angegebene Wert aus den kinetischen Konstanten ist mit einem kleineren Fehler behaftet.

Der Grund für den starken Abfall der Aktivierungsenergie ist in der Wechselwirkung des Tensids mit der Faseroberfläche zu suchen. Da der gering geladene Retarder KR2 kaum mit dem Farbstoff in Lösung wechselwirkt, wird das Tensid bevorzugt an der Faseroberfläche adsorbieren. Bei geringen Konzentrationen kommt es dadurch im Fall der Standard-Viskose zu einer besseren Abschirmung der negativen Ladungen der Faseroberfläche und dadurch zu einer beschleunigten, vermehrten Adsorption des negativ geladenen Farbstoffs. Im Fall der kationisierten Faser spielt dieser Effekt nur eine sehr untergeordnete Rolle und hat kaum Auswirkungen auf die Färbung.

Wird nun die Konzentration an Tensid KR2 und somit der Bedeckungsgrad der Faseroberfläche erhöht, beginnt das Tensid die Farbstoffaufnahme der Faser

sterisch zu stören, der Farbstoff kann nicht mehr ungehindert an der Oberfläche adsorbieren. Diese Umstellung der Färbung beginnt bei Konzentrationen zwischen 300mg/L und 600mg/L. Bei diesen Konzentrationen beginnen sowohl die scheinbaren Diffusionskoeffizienten als auch die kinetischen Konstanten stark abzusinken.

Der Grund für die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien der Färbung bei höheren Tensidkonzentrationen von KR2 dürfte in der Art der Berechnung der Diffusionskoeffizienten liegen. Die Methode nach Crank liefert vor allem für kleine Zeiten t der Färbung sinnvolle Werte und wird daher bis zu einem maximalen F-Wert (M_t/M_∞) von 0.3 angewandt (siehe Kapitel 2.4). Dadurch liegt die Gewichtung der dadurch erhaltenen Diffusionskoeffizienten auf dem ersten, schnellen Teil der Färbung. Dieser wird aber vor allem durch die Annäherung des Farbstoffs aus der Lösung an die Faseroberfläche beeinflusst, die Diffusion des Farbstoffs in den Hohlräumen der Faser wird weniger berücksichtigt. Aus diesem Grund sind auch die berechneten Aktivierungsenergien aus den Diffusionskoeffizienten eher der Betrachtung des ersten Diffusionsschritts zuzuordnen. Die so erhaltenen Aktivierungsenergien beschreiben daher hauptsächlich die Annäherung und Erstdesorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche.

Das Tensid KR2 wird aufgrund seines vorherrschend nichtionischen Charakters sowohl auf Rainbow-Viskose als auch auf Standard-Viskose in sehr ähnlichem Ausmaß adsorbieren, da elektrostatische Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Auch die Anordnung und Ausrichtung der Tensidmoleküle an den verschiedenen Faseroberflächen sollte dadurch nahezu identisch sein. Bei höheren Konzentrationen und dadurch bereits erhöhtem Bedeckungsgrad werden die ursprünglichen Ladungen der Faseroberfläche gut abgeschirmt. Ein Farbstoff, der sich nun dieser Oberfläche nähert, wird sowohl an Standard-Viskose, als auch an Rainbow-Viskose sehr ähnliche Oberflächenverhältnisse vorfinden. Eine Erstdesorption an dieser durch das Tensid gebildeten Oberfläche ist nicht sonderlich stabil und der Farbstoff kann leicht wieder desorbieren. Das erklärt sowohl die niedrige Aktivierungsenergie der Färbung als auch die Ähnlichkeit der Werte für Rainbow-Viskose und Standard-Viskose. Der Farbstoff stößt in beiden Fällen auf eine sehr ähnliche Oberfläche aus adsorbierten Tensidmolekülen. Erst wenn er diese Tensidbarriere überwindet und sehr nahe an die eigentliche Faseroberfläche herankommt, kommt die ursprüngliche Ladung der Oberfläche und damit

elektrostatische Wechselwirkungen voll zum Tragen. Dann adsorbieren auf der Rainbow-Faser trotzdem wesentlich mehr Farbstoffmoleküle als auf der Standard-Viskose. Sie müssen nur zuerst sehr ähnliche Barrieren, verursacht durch das adsorbierte Tensid, überwinden. Je höher der Bedeckungsgrad der Oberfläche, umso schwieriger wird dieses Unterfangen. Daher sinken die Kinetik und Diffusion der Färbung bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration stark ab.

4.4.4.7.7 Kationisches Tensid KR3

Die konzentrationsabhängigen Färbekinetikkurven unter Einsatz des kationischen Tensids KR3 für Rainbow-Viskose sind in Abb. 4.97 dargestellt. Dieses Tensid unterscheidet sich von KR1 nur durch die Quaternisierung der Aminofunktion mit einer Methylgruppe. Bei einem pH-Wert von 4.5 sind die beiden Tenside gleich stark geladen (siehe Kapitel 4.2). Somit ist das Tensid KR1 mit den kürzeren Ethylenoxidketten im Vergleich zu KR2 vollständig dissoziiert. Aus diesem Grund sollten sich nur geringe Unterschiede im Färbeverhalten zwischen KR1 und KR3 ergeben. Auch das erreichte ζ -Potential der Fasern bei Umladung mit diesen beiden Tensiden verhält sich sehr ähnlich, mit KR3 werden etwas stärker positive Potentiale erreicht (siehe Kapitel 4.1.2.5.3).

Auffallend ist, dass die scheinbaren Diffusionskoeffizienten der Färbung von Rainbow-Viskose unter Zusatz von KR3 eine wesentlich geringere Abnahme zeigen als die entsprechenden Koeffizienten der Färbung mit KR1. Der Unterschied bei der höchsten untersuchten Konzentration von 900mg/L liegt bei einem Faktor von 2.6, die Unterschiede bei geringeren Konzentrationen an Tensid liegen in derselben Größenordnung (Tab. 4.54).

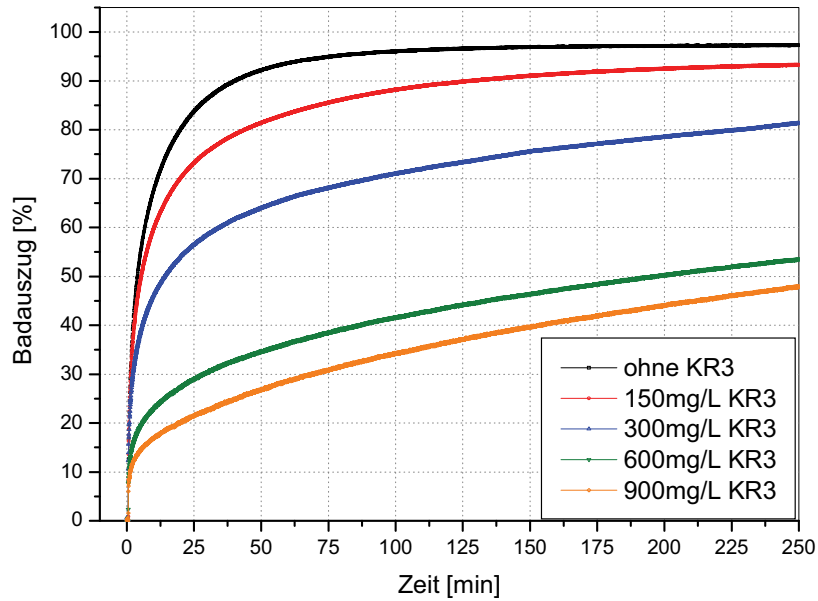


Abbildung 4.97: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von KR3

Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede in den kinetischen Konstanten der Färbung wesentlich geringer, bei höheren Konzentrationen an Tensid stimmen sie völlig überein. Die Ausziehgrade nach 250 Minuten liegen bei Verwendung von KR3 niedriger als die entsprechenden Werte unter Einsatz von KR1. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Unterschiede der Färbung mit KR1 und KR3 eher gering ausfallen. Nur der Diffusionskoeffizient ist deutlich verändert. Das nicht quaternisierte Tensid KR1 scheint eine etwas stärkere Wechselwirkung mit dem Farbstoff einzugehen als das mit einer Methylgruppe quaternisierte Produkt. Möglicherweise spielen hier sterische Effekte eine Rolle. Dies beeinflusst aber die Kinetik und die adsorbierte Farbstoffmenge nur in geringem Maße.

Tabelle 4.54: Rainbow-Viskose unter Einsatz von KR3

c(KR3) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
150	1.3 E-10	0.649	0.27	233	93	92.9
300	7.2 E-11	0.191	0.22	380	81	86.0
600	3.8 E-11	0.015	0.28	1295	54	100.0
900	1.2 E-11	0.018	0.36	2637	48	100.0

Abb. 4.98 zeigt die Färbekinetikkurven von Standard-Viskose bei Zusatz verschiedener Konzentrationen des Retarders KR3. Wie auch schon bei Rainbow-Viskose, sinkt der Diffusionskoeffizient der Färbung unter Einsatz von KR1 deutlich

stärker ab als der Koeffizient der Färbung mit dem Tensid KR3. Die Differenz, berechnet bei der höchsten untersuchten Konzentration von 900mg/L, entspricht einem Faktor von 2.5. dies ist identisch mit dem Faktor, der auch für die Färbung der Rainbow-Viskose erhalten wurde. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Unterschiede in der Färbung rein auf unterschiedliche Wechselwirkungen des Tensids mit dem Farbstoff in Lösung zurückzuführen sind, während Wechselwirkungen Tensid-Faser für die Beeinflussung der Färbung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Wie auch bei dem sehr ähnlichen Retarder KR1 kommt es ab einer Konzentration von 600mg/L KR3 zu einer grundlegenden Änderung der Färbekinetik. Einer sehr schnellen Anfangsfärbung folgt ein fast linearer Anstieg der Farbstoffaufnahme, der im Unterschied zu KR1 mit Fortdauer der Färbung nicht beschleunigt wird.

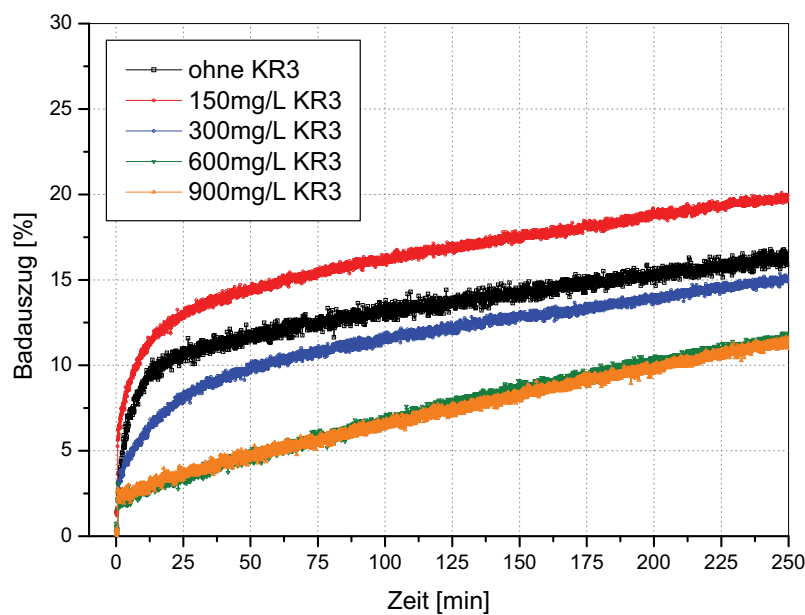


Abbildung 4.98: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von KR3

Die Diffusionskoeffizienten sinken zwar für KR1 schneller und stärker ab, allerdings liegt die Färbekurve bei 300mg/L KR3 bereits unter der Kurve ohne Retarder, während die Färbekurve mit KR1 bei dieser Konzentration noch über der Ausziehkurve der Färbung ohne Retarder liegt. Daher liegen auch die Ausziehgrade nach 250 Minuten bei KR3 deutlich unter den Werten bei Verwendung von KR1 (Tab. 4.55).

Tabelle 4.55: Standard-Viskose unter Einsatz von KR3

c(KR3) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
150	1.4 E-11	<0.001	0.20	690	20	55.4
300	8.6 E-12	<0.001	0.29	1456	15	31.6
600	1.3 E-12	-	-	5956	11	-
900	1.0 E-12	-	-	5883	11	-

Wie auch bei dem Retarder KR1 fällt auch unter Einsatz des Tensids KR3 der scheinbare Diffusionskoeffizient bei der Färbung von Rainbow-Viskose deutlich stärker ab als bei der Färbung von Standard-Viskose (Abb. 4.99). Die Werte von A_1 entsprechen mit $1.8 \text{ E-}10$ für Rainbow-Faser und $3.3 \text{ E-}11$ für Standard-Viskose wiederum den Diffusionskoeffizienten ohne Retarderzusatz. Die Werte für t_1 liegen für Standard-Viskose bei 11, dies ist nur geringfügig größer als bei der Färbung unter Zusatz von KR1. Im Fall der Rainbow-Faser wird der Wert von t_1 mit 26 mehr als verdoppelt. Dies bedeutet, dass der Abfall des Diffusionskoeffizienten wesentlich langsamer vonstatten geht im Vergleich zur Färbung mittels KR1. Auch diese Beobachtung ist mit einer veränderten Tensid-Farbstoff-Wechselwirkung zu erklären. Die berechneten Werte für y_0 liegen bei Standard-Viskose bei $6.5 \text{ E-}13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, bei der Rainbow-Faser geht dieser theoretische, minimale Diffusionskoeffizient gegen 0.

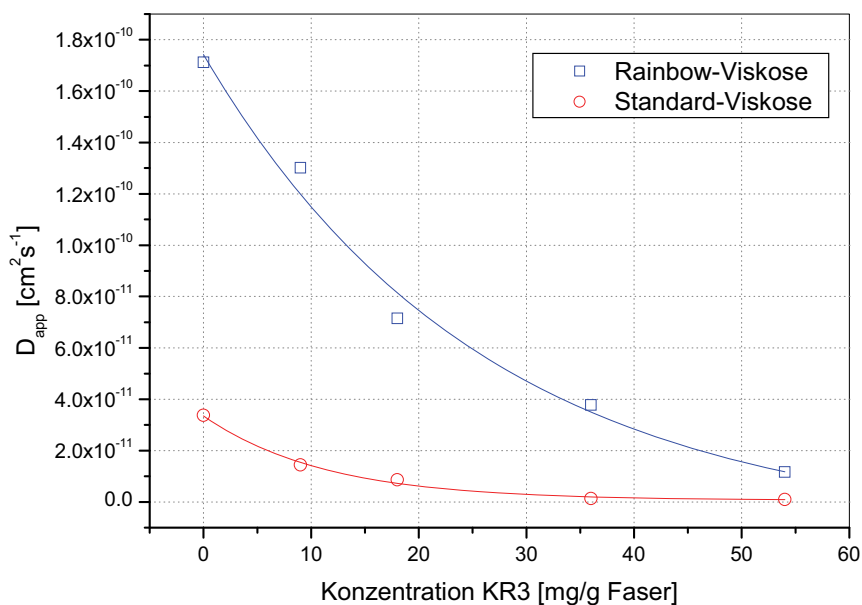


Abbildung 4.99: Vergleich der Diffusionskoeffizienten unter Einsatz von KR3

4.4.4.7.8 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR3

Die temperaturabhängigen Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose unter Zusatz von jeweils 300mg/l KR3 (entspricht 18mg Tensid/g Faser) sind in Abb. 4.100 dargestellt. Die berechneten Diffusionskoeffizienten schwanken stark und zeigen keinen eindeutigen Trend mit dem Temperaturverlauf. In diesem Konzentrationsbereich an KR3 scheinen die Diffusionskoeffizienten bereits unabhängig von der Temperatur zu werden. Die kinetischen Konstanten nehmen bei Temperaturabnahme ebenfalls leicht ab. Der Diffusionswiderstand ändert sich nicht mit der Temperatur, der Zusatz von KR3 hat hier keinen Einfluss auf die Adsorption des Farbstoffs.

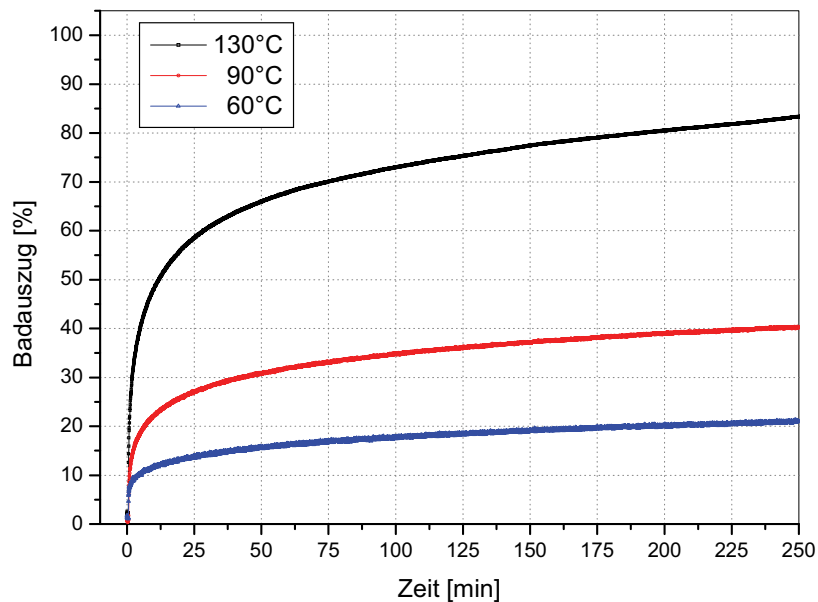


Abbildung 4.100: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR3 bei verschiedenen Temperaturen

Die Halbfärbezeiten verlängern sich bei niedrigeren Temperaturen nur unwesentlich. Der Ausziehgrad sinkt wie zu erwarten stark ab, keine der Färbungen erreicht nach 250 Minuten den berechneten Gleichgewichtsausziehgrad (Tab. 4.55).

Tabelle 4.55: Rainbow-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR3 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	7.2 E-11	0.191	0.22	380	81	86.0
90	1.1 E-10	0.157	0.23	476	40	43.7
60	6.0 E-11	0.025	0.19	527	21	29.3

Abb. 4.101 zeigt die Färbekurven für Standard-Viskose, auch hier wurde jeweils 300mg/L KR3 den Färbebädern zugesetzt. Auffallend ist, dass das typische Färbeverhalten der Standard-Viskose nicht mehr gegeben ist. Ohne Retarderzusatz wird bei 90°C und auch bei 60°C deutlich mehr Farbe aufgenommen als bei 130°C. dies ist bei Verwendung des Retarders KR3 in dieser Konzentration nicht mehr der Fall. Die Ausziehkurven für 90°C und 60°C liegen nun unter der Färbekurve bei 130°C. Im Fall der Standard-Viskose zeigen die berechneten Diffusionskoeffizienten einen eindeutigen Trend, diese steigen mit sinkender Temperatur an. Ebenso verhalten sich die kinetischen Konstanten der Färbung.

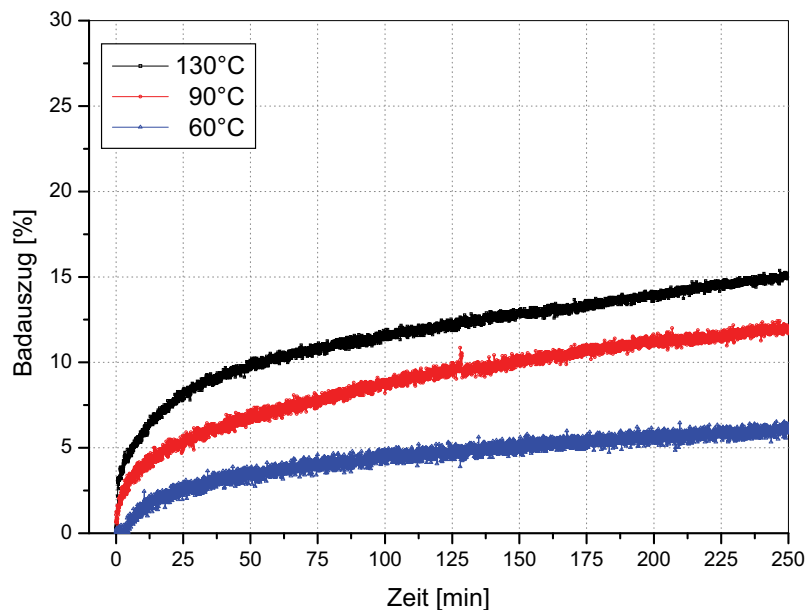


Abbildung 4.101: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR3 bei verschiedenen Temperaturen

Die erreichten Ausziehgrade sinken mit der Temperatur ab und liegen deutlich unter den Gleichgewichtsausziehgraden, nur die Färbung bei 60°C kommt nahe an das berechnete Gleichgewicht heran. Der Faktor n steigt mit sinkender Temperatur, was eine Verringerung des Diffusionswiderstands bedeutet (Tab. 4.56). Bei Standard-Viskose ist dies auf die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Faser

zurückzuführen, die durch die verringerte kinetische Energie des Farbstoffs nicht mehr überwunden werden können.

Tabelle 4.56: Standard-Viskose unter Einsatz von 300mg/L KR3 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	8.6 E-12	<0.001	0.29	1456	15	31.6
90	1.1 E-11	0.019	0.36	2656	12	25.0
60	2.3 E-11	0.133	0.48	2293	6	7.6

Mit Hilfe der ermittelten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten und kinetischen Konstanten kann nun die Aktivierungsenergie für die Färbung unter Zusatz von 300mg/L KR2 berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.57 dargestellt. Obwohl der Retarder KR3 positiv geladen ist und die Wechselwirkungen sich deutlich von einem nichtionischen System wie KR2 unterscheiden sollten, fällt auch hier die Aktivierungsenergie stark ab. Im Fall der Rainbow-Faser auf 32kJ/mol, dieser Wert wurde aus den kinetischen Konstanten berechnet, da die Diffusionskoeffizienten zu stark variieren.

Tabelle 4.57: Aktivierungsenergien der Färbung unter Einsatz von 300mg/L KR3

Faser	Konzentration KR3 [mg/L]	E_a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	0	46.5
Rainbow-Viskose	300	32.0
Standard-Viskose	0	18.4
Standard-Viskose	300	-15.4

Betrachtet man die Standard-Viskose, erreicht die Aktivierungsenergie der Färbung sogar bereits deutlich negative Werte. Diese unterscheiden sich auch deutlich von dem strukturell ähnlichen Retarder KR1.

Da die Wechselwirkung mit dem Farbstoff geringer ist als bei KR1, wird auch ein guter Teil des Retarders an der Faser adsorbiert sein. Auch hier spielt die Wechselwirkung des Farbstoffs mit dem Retarder die überwiegende Rolle, da er in dieser Konzentration nicht mehr mit der Faser direkt wechselwirken kann. Dabei scheint es keine Rolle zu spielen, ob der Retarder nun an der Faseroberfläche sitzt und der Farbstoff mit diesem Wechselwirken muss wie bei KR2, oder ob ein Farbstoff-Tensidaggregat mit der Faser wechselwirkt wie im Fall des Retarders KR1

und auch KR3. In beiden Fällen sinkt die Aktivierungsenergie deutlich ab, im Fall der Standard-Viskose wird sie sogar deutlich negativ. Dies dürfte auf eine vermehrte Adsorption des kationischen Tensids an der negativen Standard-Viskoseoberfläche im Vergleich zur zwitterionischen Rainbow-Faser zurückzuführen sein.

4.4.4.7.9 Kationisches Tensid KR4

In Abb. 4.102 sind die konzentrationsabhängigen Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose unter Zusatz des stark kationisch geladenen Tensids KR4 dargestellt. Schon der Einsatz von sehr geringen Mengen dieses Tensids (die Konzentrationen entsprechen 0.9mg/g, 1.8mg/g, 4.5mg/g und 9mg/g eingesetzter Fasermenge) im Vergleich zu den bisher untersuchten Retardern beeinflusst die Färbung signifikant. Bei geringen Konzentrationen bleibt der Diffusionskoeffizient gleich, bei höheren Konzentrationen an KR4 beginnt er anzusteigen (Tab. 4.58). Bis zu einer Konzentration von 75mg/L Tensid steigen die kinetischen Konstanten an. Die Färbung wird durch den Zusatz geringer Mengen an KR4 deutlich beschleunigt. Erst ab 150mg/L KR4 kommt es zu einer deutlichen Verlangsamung der Färbung. Auch der Diffusionskoeffizient sinkt leicht. Hier könnten erste Auswirkungen der großen Aggregate auf die Diffusion im Faserinneren zu sehen sein, obwohl die Modelle diese Vorgänge nur wenig berücksichtigen.

Es ist nicht möglich, bei dieser Temperatur und Ionenstärke der Flotte, höhere Tensidkonzentrationen zu untersuchen, da Zusätze von über 150mg/L KR4 aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkungen zu einer vollständigen Ausflockung des Farbstoffs Sirius Scharlach K-CF führen.

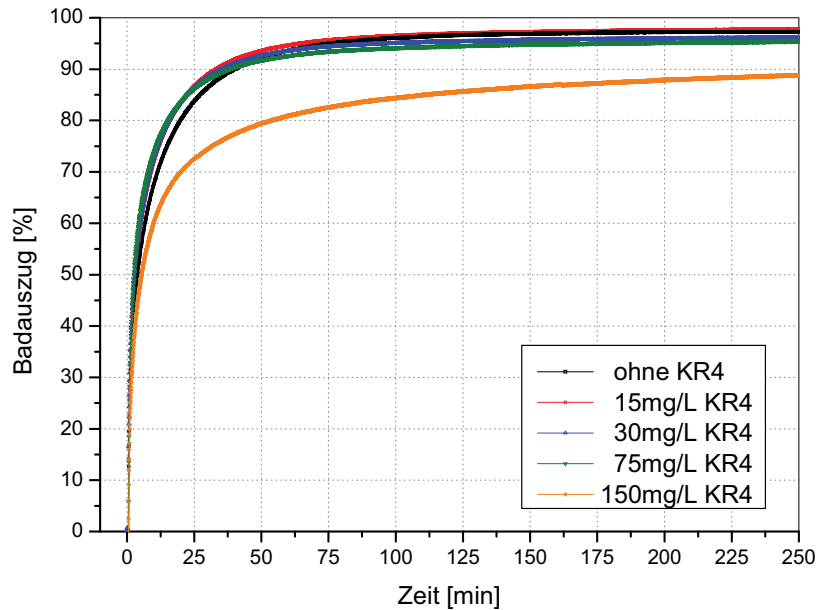


Abbildung 4.102: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von KR4

Die erreichten Ausziehgrade der Färbung unter Zusatz von KR4 sind bei niedrigen Konzentrationen sehr hoch und werden erst bei Konzentrationen von 150mg/L KR4 negativ beeinflusst. Zusätzlich ist zu sagen, dass durch den Zusatz kleiner Mengen des stark kationischen Tensids auch der Fixiergrad des Farbstoffs verbessert wird. Bei einem der Färbung angeschlossenen Waschvorgang (H_2O ohne Zusätze) wurde kein Farbstoff mehr ausgewaschen. Durch das Tensid wird auch die Faseroberfläche zusätzlich kationisiert, wobei die untersuchten Konzentrationen noch deutlich unter den Werten liegen, die ein ζ -Potentialmaximum an der Faseroberfläche generieren (siehe 4.1.2.5.4). Diese hohen Konzentrationen würden bereits den Farbstoff ausfällen.

Tabelle 4.58: Rainbow-Viskose unter Einsatz von KR4

c(KR4) [mg/L]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	1.7 E-10	1.584	0.40	178	97	96.8
15	1.8 E-10	1.790	0.37	134	98	97.2
30	1.8 E-10	1.951	0.37	124	96	95.6
75	3.2 E-10	2.226	0.39	75	95	94.7
150	2.5 E-10	0.888	0.30	128	89	87.8

Die Badauszugskurven von Standard-Viskose unter Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen des Tensids KR4 sind in Abb. 4.103 dargestellt. Bei allen

untersuchten Konzentrationen an KR4 kommt es zu einer Erhöhung der von der Faser aufgenommenen Farbstoffmenge im Vergleich zur Färbung ohne Tensidzusatz.

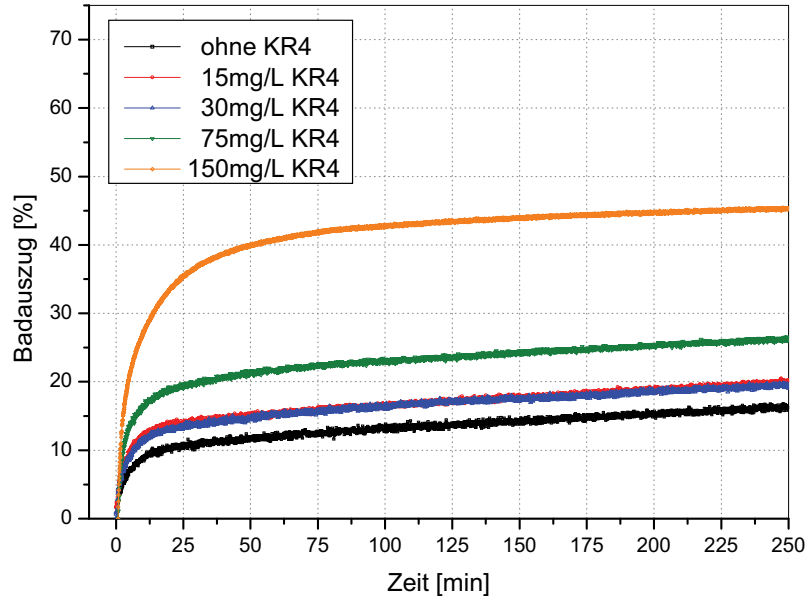


Abbildung 4.103: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von KR4

Die Diffusionskoeffizienten steigen für niedrige Konzentrationen nur leicht, bei Konzentrationen ab 75mg/L stark an (Tab. 4.59). Der Koeffizient wird bis zu einem Faktor 13 angehoben. Bei der höchsten Konzentration beginnt der Diffusionskoeffizient wieder leicht abzusinken. Dies dürfte auf eine bereits zunehmende Aggregatgröße hindeuten, die die Diffusion behindert. Dieser Effekt tritt auch bei der Färbung der Rainbow-Faser auf, es wird derselbe Wert für den Diffusionskoeffizienten erhalten. Die Gleichheit der Diffusionskoeffizienten deutet wieder darauf hin, dass die Berechnung derselben hauptsächlich den ersten Schritt der Diffusion von der Lösung an die Oberfläche berücksichtigt, die durch die Tensidadsorption bei beiden Fasern ähnlich wird. Gleiches gilt auch für die Berechnung der kinetischen Konstanten, die bei hohen Tensidkonzentrationen stark ansteigen und sich den Werten der Rainbow-Färbung annähern. Im Gegensatz zur Rainbow-Färbung kommt es bei der höchsten Konzentration zu einem leichten Absinken des Diffusionskoeffizienten, die kinetische Konstante steigt aber deutlich an. Die Diffusion der Farbstoff-Tensidaggregate an die Oberfläche ist zwar erschwert, die Geschwindigkeit ihrer Aufnahme aber wird größer. Bei Standard-

Viskose ist die Oberflächenfärbung bei diesen Tensidmengen noch nicht diffusionslimitiert.

Keine der beiden Konstanten kann jedoch den deutlichen Unterschied in der Farbstoffaufnahme erklären. Dieser ist auf Vorgänge im Faserinneren zurückzuführen, die durch die Standard-Modelle nur unzureichend beschrieben werden.

Tabelle 4.59: Standard-Viskose unter Einsatz von KR4

c(KR4) [mg/L]	D_{app} [cm ² /s]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts- Ausziehgrad [%]
0	3.4 E-11	<0.001	0.17	389	17	43.0
15	6.1 E-11	<0.001	0.17	470	20	49.7
30	5.6 E-11	<0.001	0.18	444	20	48.1
75	4.4 E-10	0.238	0.22	103	26	27.1
150	2.5 E-10	0.950	0.39	188	45	44.7

4.4.4.7.10 Temperaturabhängigkeit der Färbung unter Einsatz von KR4

Abb. 4.104 zeigt die temperaturabhängigen Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose unter Einsatz von jeweils 30mg/L KR4. Die Färbungen bei 130°C und 90°C unterscheiden sich nur geringfügig, auch die Färbung bei diesen Temperaturen ohne Retarderzusatz verläuft sehr ähnlich. Die berechneten Diffusionskoeffizienten steigen bei 90°C leicht an, die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme sinkt leicht. Deutliche Änderungen sind erst bei einem Rückgang der Temperatur auf 60°C zu sehen.

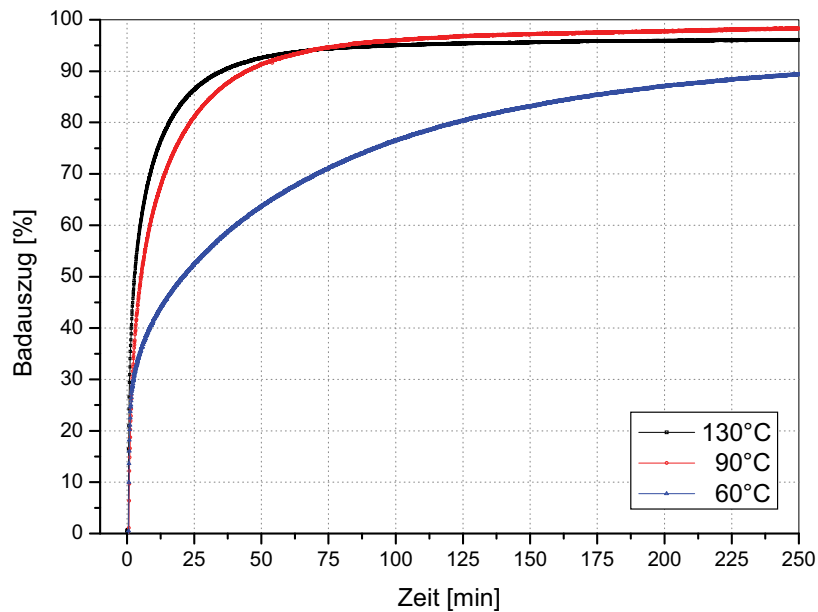


Abbildung 4.104: Färbekinetik von Rainbow-Viskose unter Einsatz von 30mg/L KR4 bei verschiedenen Temperaturen

Im Vergleich zur Färbung ohne Tensideinsatz sind sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die kinetischen Konstante stark erhöht. Der Ausziehgrad nach 250 Minuten ändert sich von 67% auf 89% (Tab. 4.60).

Tabelle 4.60: Rainbow-Viskose unter Einsatz von 30mg/L KR4 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	1.8 E-10	1.951	0.37	124	96	95.6
90	2.4 E-10	1.450	0.46	181	98	97.5
60	7.0 E-11	0.226	0.32	635	89	95.4

Die temperaturabhängigen Badauszugskurven für Standard Viskose bei Zusatz von jeweils 30mg/L KR4 sind in Abb. 4.105 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit zeigt den typischen Verlauf der Färbung für Standard-Viskose ohne Zusätze. Die Färbungen bei 90°C und 60°C zeigen eine deutlich höhere Farbstoffaufnahme als die Färbung bei 130°C. Im Vergleich zur Färbung ohne Tensidzusatz liegen sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die kinetische Konstante höher, der Diffusionswiderstand bleibt unverändert. Der erreichte Ausziehgrad nach 250 Minuten bleibt aber nahezu unverändert. Die Färbung wird mit dem Tensidzusatz etwas schneller, die Faser nimmt aber nicht mehr Farbstoff auf.

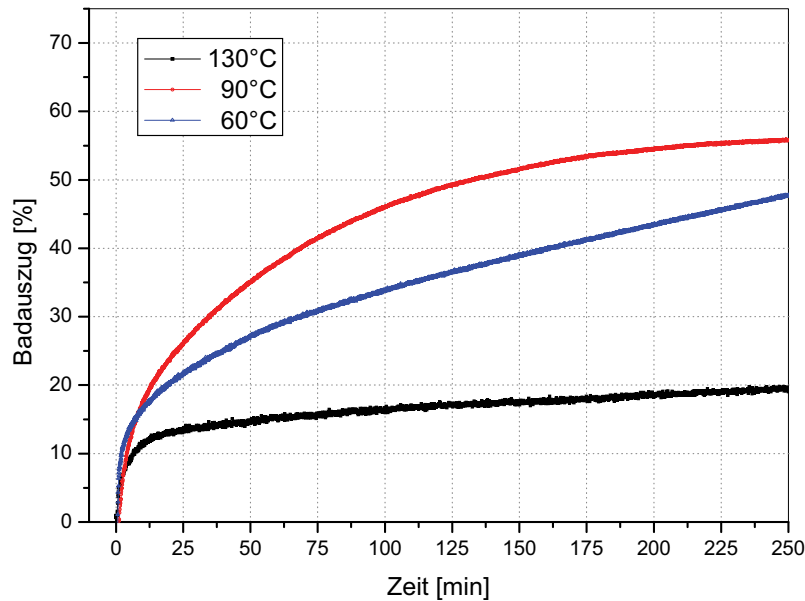


Abbildung 4.105: Färbekinetik von Standard-Viskose unter Einsatz von 30mg/L KR4 bei verschiedenen Temperaturen

Bei 60°C verändert sich der Verlauf der Färbung deutlich. Der Diffusionskoeffizient liegt immer noch über der Färbung ohne Tensid, die kinetische Konstante ist bereits deutlich kleiner (Tab. 4.61). Es kommt nach etwa 50 Minuten Färbezeit zur Ausbildung eines nahezu linearen Färbeverlaufs. Hier limitiert die Diffusion des Farbstoff-Tensidaggregats innerhalb der Faser die Färbekinetik.

Tabelle 4.61: Standard-Viskose unter Einsatz von 30mg/L KR4 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	D_{app} [cm^2/s]	k [$10^{-4} s^{-1}$]	n	τ [s]	Ausziehgrad [%]	Gleichgewichts-Ausziehgrad [%]
130	5.6 E-11	<0.001	0.18	444	20	48.1
90	6.2 E-11	0.371	0.57	894	56	57.9
60	2.4 E-11	0.018	0.36	1792	48	100.0

Aus den Temperaturabhängigkeiten der Färbung lassen sich wiederum die Aktivierungsenergien der Färbung berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.62 dargestellt. Die sehr kleinen Konzentrationen an KR4 führen wie auch bei KR2 und KR3 zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie der Färbung. Die gebildeten Tensid-Farbstoffaggregate zeigen dieselbe Wechselwirkung sowohl mit den Rainbow-Fasern als auch mit Standard-Viskose. Wiederum beschreibt diese Aktivierungsenergie hauptsächlich den ersten Schritt der Färbung, also die Annäherung aus der bulk phase an die Oberfläche. Erst wenn der Farbstoff in engen

Kontakt mit der Faseroberfläche kommt, nimmt er wieder die elektrostatischen Wechselwirkungen der Faseroberfläche wahr, was dann zu unterschiedlichem Adsorptionsverhalten und den Unterschieden in der Farbstoffaufnahme der verschiedenen Fasertypen führt.

Tabelle 4.62: Aktivierungsenergien der Färbung unter Zusatz von 30mg/L KR4

Faser	Konzentration KR4 [mg/L]	E_a [kJ/mol]
Rainbow-Viskose	0	46.5
Rainbow-Viskose	30	34.0
Standard-Viskose	0	18.4
Standard-Viskose	30	13.2

4.4.4.7.11 Zusammenfassung

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung und Struktur können Tenside die Färbung von Viskose-Fasern auf mehrere Arten beeinflussen. Die Wechselwirkungen können durch reine Konkurrenzadsorption an der Faser gekennzeichnet sein, wie es bei stark anionischen Systemen der Fall ist. Andererseits kann auch allein die direkte Tensid-Farbstoff-Wechselwirkung im Fall der stark kationischen Tenside zu einer Retardierung der Färbung führen. Die meisten der schwach geladenen oder ungeladenen Tensidsysteme stellen in ihrer Wechselwirkung Mischformen dieser beiden Extreme dar.

Das anionische Alkylbenzensulfonat AR1 zeigt kaum Wechselwirkung mit dem Farbstoff in Lösung. Bei Zusatz dieses Hilfsmittels kommt es an der Faseroberfläche zu konkurrierender Adsorption von Farbstoff und AR1. Durch seine geringere Größe kann der Retarder schneller diffundieren und besetzt die kationischen Zentren der Rainbow-Faser. Je nach eingesetzter Konzentration stehen dem Farbstoff daher immer weniger kationische Zentren zur Adsorption zur Verfügung. Damit kann durch den Zusatz von AR1 die aufgenommene Farbstoffmenge von Rainbow-Viskose gesteuert werden, ohne die Diffusionskoeffizienten oder die Kinetik der Färbung wesentlich zu beeinflussen. Auf Standard-Viskose kommt es zu kleineren Effekten, da ohne kationische Zentren keine bevorzugten Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen. Um die zahlreichen, energetisch ungünstigeren, potentiellen Adsorptionsstellen der Standard-Viskose bleibt die Konkurrenz der Adsorption klein. Allerdings wird die Aktivierungsenergie der Färbung auf Standard-Viskose durch den

Zusatz von AR1 stark erhöht. Die Desorption des Farbstoffs von der Oberfläche wird behindert. Dies kann auf hydrophobe Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen System des Farbstoffs mit dem Phenylring des adsorbierten Tensids zurückzuführen sein.

Das kationisch geladene Tensid KR1 unterscheidet sich auch strukturell von dem anionischen System AR1. Es trägt zusätzlich zwei polare Polyethylenoxid-Seitenketten. Der Zusatz dieses Retarders zeigt auf Rainbow-Viskose bereits in geringen Konzentrationen Auswirkungen auf Diffusion und Kinetik. Die entsprechenden Koeffizienten sinken deutlich ab, die Aufnahmegeschwindigkeit und die Menge des aufgenommenen Farbstoffs werden reduziert. Dieses Tensid zeigt sowohl Wechselwirkungen mit dem Farbstoff als auch mit der Faser. Gebildete Aggregate diffundieren langsamer und behindern die Farbstoffaufnahme. An der Oberfläche adsorbiertes Tensid kann je nach Bedeckungsgrad unterschiedlich wirken. Bei kleinen Konzentrationen kommt es zu einem Kationisierungseffekt der Faser, der die Farbstoffaufnahme erleichtert. Dies ist bei Standard-Viskose zu beobachten. Höhere Tensidkonzentrationen bilden eine Barrierschicht an der Faseroberfläche, die der Farbstoff bzw. das Farbstoff-Tensidaggregat erst überwinden muss, um fest an der Faser adsorbieren zu können. Diese Barrierschicht ist auch der Grund für den großen Abfall der Aktivierungsenergie der Färbung um etwa 60kJ/mol für beide Fasertypen. Erst das von seinem Tensidmantel befreite und sehr nahe an die Faseroberfläche diffundierte Farbstoffmolekül kann adsorptiv an der Faser gebunden werden.

Das Tensid KR2 unterscheidet sich von KR1 nur durch längere Polyethylenoxid-Seitenketten. Diese führen zu einer stark verminderten Ladung der Aminogruppe, so dass dieses Tensid als nahezu nichtionisch angesehen werden kann. Dadurch kommt es zu geringeren Wechselwirkungen mit dem Farbstoff, Diffusion und Kinetik werden weniger beeinflusst verglichen mit dem Tensid KR1. Die Hauptwirkung des Retarders entfaltet sich durch den Aufbau einer Tensidschicht an der Faseroberfläche, die langen Polyethylenoxid-Seitenketten dürften die Adsorption an der Faser begünstigen. Diese Tensidbarriere muss von einem Farbstoffmolekül überwunden werden, um fest an der Faseroberfläche zu adsorbieren. Durch den Aufbau sehr ähnlicher Tensidschichten auf Rainbow-Viskose und Standard-Viskose, da hier elektrostatische Wechselwirkungen mit dem beinahe nichtionischen Tensid nur eine geringe Rolle spielen, kommt es zu einer Angleichung der

Aktivierungsenergien der Färbung bei beiden Fasern. Der Farbstoff muss auf beiden Fasern in etwa dieselben Barrierschichten überwinden, um adsorbieren zu können. Das kationische Tensid KR3 unterscheidet sich von KR1 durch die Quaternisierung der Aminofunktion durch eine Methylgruppe. Die Ladung der beiden Tenside ist unter den gewählten Bedingungen beinahe gleich. Trotzdem scheint das Tensid KR3 etwas weniger stark mit dem Farbstoff wechselzuwirken als der Retarder KR1. Dies kann durch sterische Störung der Aggregatbildung aufgrund der eingeführten Methylgruppe verursacht werden. Dadurch wird die Diffusion weniger stark durch den Retarder KR3 beeinflusst. Grundsätzlich zeigen sich aber nur geringe Unterschiede zwischen den Systemen KR3 und KR1. Die Aktivierungsenergien der Färbung sinken aber deutlich weniger stark ab im Vergleich zu KR1. Der Retarder KR3 kann im Allgemeinen sowohl mit dem Farbstoff als auch mit der Faser weniger Wechselwirkungen eingehen als die Systeme KR1 und KR2. Dadurch wird die Färbung insgesamt bei gleichen Konzentrationen an Retarder weniger stark beeinflusst.

Den Grenzfall der hauptsächlichsten Wechselwirkung des Tensids mit dem Farbstoff stellt der Retarder KR4 dar. Hierfür verantwortlich ist nicht nur die kationische Ladung des Tensids, sondern auch die vorhandene Benzylgruppe, die mit dem aromatischen System des Farbstoffs wechselwirken kann. Kleine Konzentrationen des Tensids führen zu einer Beschleunigung der Farbstoffaufnahme und auch die Menge an Farbstoff, die aufgenommen wird, ist erhöht. Besonders bei Standard-Viskose ist dieser Effekt gut zu beobachten. Durch das Tensid wird der Farbstoff „kationisiert“ und damit seine Diffusion an die Faseroberfläche deutlich erleichtert.

Auch der Fixiergrad des Farbstoffs an der Faser wird durch kleine Mengen KR4 verbessert. Durch die Aggregatbildung des Farbstoffs mit dem Tensid KR4 könnte sich auch die Lichteinheit verbessern, da dadurch größere Farbstoffaggregate an der Faser adsorbiert werden.

Erst bei höheren Tensidkonzentrationen beginnt der Diffusionskoeffizient zu sinken. Dies wird durch die Bildung großer Tensid-Farbstoff-Aggregate verursacht. Wird die Tensidkonzentration noch weiter erhöht, kommt es zur vollständigen Flockulation des Farbstoffs, eine Färbung ist nicht mehr möglich.

Diese Tenside bieten viele Möglichkeiten, die Färbung sowohl von Standard-Viskose, als auch von Rainbow-Viskose zu beeinflussen. Kleine, anionische Systeme wie AR1 verändern hauptsächlich die Anfärbung der Rainbow-Viskose durch Blockierung der

kationischen Zentren. Kationische, stark farbstoffaffine Tenside wie KR4 beschleunigen die Färbung von beiden Fasertypen, führen in höherer Konzentration aber zur Flockulation. Kationische Tensidsysteme, die sowohl faser- als auch farbstoffaffin einzustufen sind, retardieren die Färbung auf beiden Fasertypen gleichermaßen. Faseraffine, nichtionische Systeme dürften somit die beste Wahl darstellen, wenn die Färbung der Standard-Viskose selektiv blockiert werden soll. Diese Tenside verlangsamen zwar auch die Färbung der Rainbow-Faser, der Effekt ist aber für Standard-Viskose stärker ausgeprägt.

4.5 Anwendung des neuen mathematischen Modells der Färbung

Um das neu entwickelte mathematische Modell der Färbung zu evaluieren, wurde es an verschiedenen Färbungen von Rainbow-Viskose mit dem Farbstoff Sirius Scarlet K-CF getestet. Es wurden Färbungen bei unterschiedlicher Temperatur, unterschiedlicher Ionenstärke und unterschiedlichem pH-Wert untersucht. Als Ergebnis werden jeweils zwei unterschiedliche Farbstoffaufnahmekurven erhalten. Die erste Kurve, in den Graphen rot dargestellt, repräsentiert die Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche aus der Lösung. Die zweite Kurve, in den Graphen cyan dargestellt, ergibt die Farbstoffaufnahme des Faserinneren. Dieser Farbstoff muss zuerst an der Faseroberfläche adsorbiert sein, die zweite Färbekurve hängt also direkt von der Farbstoffaufnahme an der Faseroberfläche ab. Zusätzlich sind in den Graphiken auch die experimentellen Daten angegeben (blaue Kurven), und der berechnete Gesamt-Fit aus dem kinetischen Modell, der jeweils als schwarze Kurve dargestellt ist.

Die Modellparameter C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{23} , die die kinetischen Konstanten mit den für die Färbung zugänglichen Volumina verknüpfen, sind jeweils tabelliert angegeben. Da für die Berechnung des Fits aus Gründen der numerischen Stabilität der Simulation die Achsen neu skaliert werden mussten, können die Parameter nur untereinander, aber nicht direkt mit kinetischen Konstanten die auf anderem Wege erhalten wurden, verglichen werden. Die relativen Änderungen der Parameter können aber zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Die Zeitachse wird üblicherweise auf einen Wert von 0.1 normiert, die Gesamtfärbezeit ist mit 0.1 erreicht, was einer Färbezeit von fünf Stunden entspricht.

Die y-Achse gibt die Menge an adsorbiertem Farbstoff an, diese Achse ist auf 0.09 reskaliert. Eine Farbstoffaufnahme von 100% entspricht 0.09, bei diesem Wert wäre der gesamte zur Verfügung stehende Farbstoff an der Faser adsorbiert.

4.5.1 Temperaturverhalten der Färbung

Die mit dem neuen Modell berechneten Ausziehkurven für die Färbung von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 4.106 zu sehen. Die Adsorption des Farbstoffs aus der Lösung an der Faseroberfläche ist der deutlich schnellere Vorgang. Spätestens nach 10% der Gesamtfärbezeit ist dieser Vorgang im Gleichgewicht, das auch bei niedrigen Temperaturen erreicht wird. Die Farbstoffadsorption im Faserinneren hingegen ist deutlich langsamer und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Färbeprozesses.

Die Menge des an der Faseroberfläche adsorbierten Farbstoffs im Gleichgewicht sinkt allerdings deutlich mit der Temperatur. Bei 130°C erreicht die Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche noch einen Wert von 0.045. Dieser Wert sinkt beim Übergang auf 90°C bereits auf 0.040 ab, während der Wert bei 60°C noch einmal halbiert wird und nur mehr 0.022 erreicht.

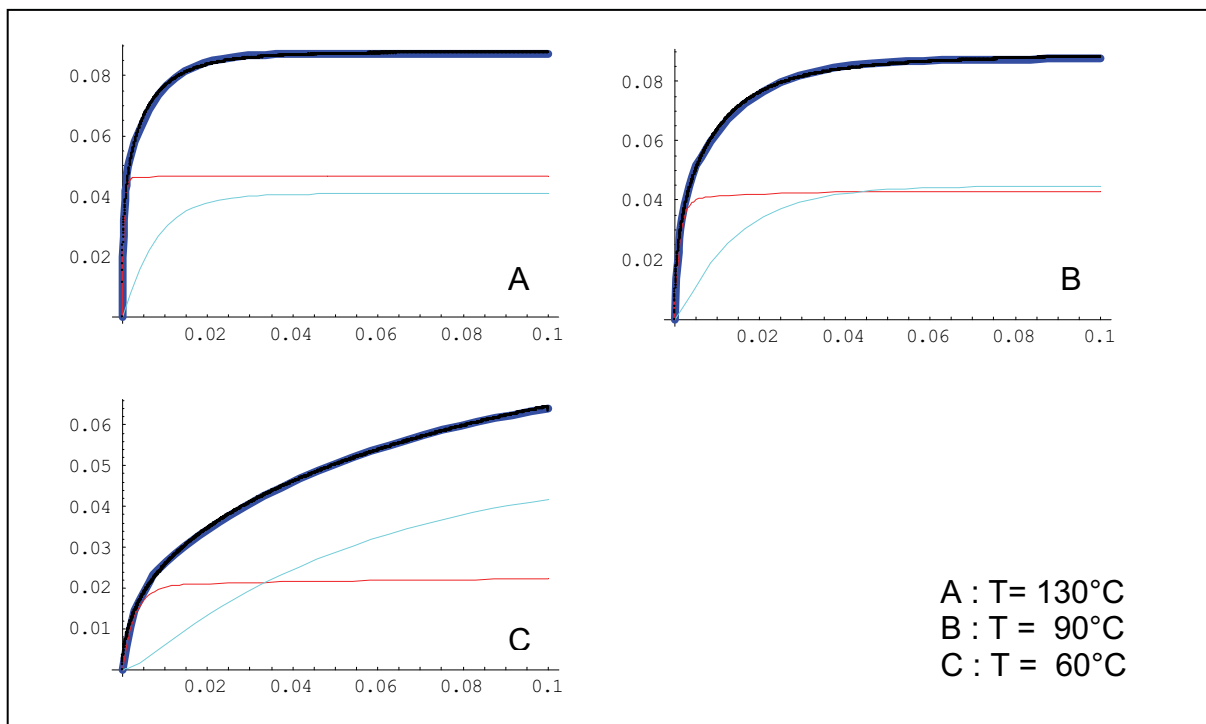


Abbildung 4.106: Berechnete Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei der höchsten untersuchten Temperatur kommt auch die Farbstoffaufnahme des inneren Kompartiments V_3 in ein färberisches Gleichgewicht. Die aufgenommene Farbstoffmenge liegt allerdings unter der Farbstoffmenge, die an der Faseroberfläche adsorbiert ist. Wenn nun die Temperatur auf 90°C erniedrigt wird, sinkt die Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche, die Farbstoffaufnahme des Faserinneren steigt aber leicht an. Sie liegt im Gleichgewicht bereits über der Farbstoffaufnahme des Oberflächenkompartiments V_2 . Die Unterschiede in der adsorbierten Farbstoffmenge im Inneren der Faser fallen mit 0.040 bei 130°C und 0.041 bei 90°C sehr gering aus.

Bei einer Temperatur von 60°C wird das Färbgleichgewicht nicht erreicht, nur die Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche ist bereits nach einem Zehntel der Gesamtfärbezeit konstant. Das Faserinnere erreicht das Gleichgewicht innerhalb der fünf Stunden nicht. Allerdings erreicht der Wert bereits die Färbungen bei höheren Temperaturen mit einem Wert von 0.040. Aus den extrapolierten Daten der Färbekinetik ist zu sehen, dass auch die Färbung bei 60°C ähnlich hohen Gleichgewichtsausziehgraden wie die Hochtemperaturfärbungen zustrebt. Dies bedeutet, dass die Farbstoffaufnahme des Faserinneren noch deutlich steigen würde.

Tabelle 4.63: Modellparameter der Färbung von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Temperaturen

T [°C]	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{23}
130	105.6	2066.1	119.2	136.3
90	33.0	703.1	83.9	80.5
60	7.0	289.2	43.7	19.3

Die Modellparameter der temperaturabhängigen Färbung sind in Tab. 4.63 wiedergegeben. Wie zu erwarten verkleinern sich alle kinetischen Parameter mit sinkender Temperatur. Die Parameter C_{11} und C_{12} enthalten dieselbe Geschwindigkeitskonstante k_L . Der Parameter C_{11} sinkt aber um den Faktor 15, während sich C_{12} nur um den Faktor 7 ändert, wenn die Temperatur von 130°C auf 60°C abgesenkt wird. Der Parameter C_{11} ist zusätzlich mit dem Volumen des äußeren Kompartiments, also dem Volumen der Farbstofflösung verknüpft. Dieses sollte sich durch die Temperaturänderungen nicht zu stark verändern. Der Parameter C_{12} hingegen ist mit dem Volumen der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Faseroberfläche V_2 verknüpft. Offensichtlich ändert sich V_2 deutlich mit der

Temperatur, das Volumen scheint sich zu verkleinern. Es dürfte sich hierbei allerdings um keine reale Verkleinerung des Volumens handeln, vielmehr werden die der Adsorption zugänglichen Sorptionsstellen an der Faseroberfläche verändert. Durch die geringere kinetische Energie des Farbstoffs werden die energetisch ungünstigeren Sorptionsstellen schwieriger zu besetzen. Der Farbstoff wird dadurch hauptsächlich an den kationischen Zentren der Rainbow-Faser adsorbieren, während die Sorptionsstellen, wie sie auch in der Standard-Viskose vorhanden sind, unbesetzt bleiben. Dies erklärt auch die deutlich geringere Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche bei niedrigen Temperaturen.

Die Parameter C_{22} und C_{23} beinhalten den kinetischen Parameter k_D , der die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme des Faserinneren V_3 aus dem Kompartiment der Faseroberfläche V_2 angibt. C_{22} verkleinert sich bei Temperaturreduzierung auf 60°C um den Faktor 2.7, während sich der Parameter C_{23} um den Faktor 7 verkleinert. C_{22} ist so wie C_{12} mit dem Volumen des Oberflächenkompartiments verknüpft, welches sich scheinbar verkleinert. Aus dem Parameter C_{23} , der mit dem Volumen des Faserinneren korreliert ist, kann man sehen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_L deutlich stärker von der Temperatur beeinflusst wird als k_D . Es scheint für den negativ geladenen Farbstoff bei geringerer Temperatur immer schwieriger zu werden, die elektrostatische Abstoßung zu überwinden und nahe an die Faseroberfläche heranzukommen. Die Bewegung in der davon verschiedenen chemischen Umgebung des Faserinneren scheint dadurch weniger betroffen. Die Zunahme der adsorbierten Farbstoffmenge im Faserinneren dürfte auch darauf zurückzuführen sein, dass bei höheren Temperaturen bereits das Gleichgewicht in Richtung Desorption verschoben wird und dadurch immer weniger Farbstoff fest an der Faser adsorbiert.

Im Vergleich der Parameter aus dem neuen Modell mit den kinetischen Konstanten, die aus dem einfachen Modell gewonnen wurden (siehe Kapitel 2.3.4), fällt auf, dass die Änderungen gut mit den Parametern zu vergleichen sind, die mit k_L verknüpft sind. Die kinetische Konstante ändert sich um den Faktor 17, der Parameter C_{11} , der nicht vom Volumen der Faserkompartimente abhängt, um den Faktor 15. Daraus ist ersichtlich, dass auch das einfache Modell der Kinetik vor allem den ersten Aschritt der Färbung, die Annäherung des Farbstoffs an die Faseroberfläche aus der bulk solution beschreibt, während Prozesse, die innerhalb der Faser ablaufen vernachlässigt werden.

4.5.2 pH-Wert Änderungen

Die aus dem neuen kinetischen Modell berechneten Farbstoffaufnahmekurven bei unterschiedlichen pH-Werten für Rainbow-Viskose sind in Abb. 4.107 dargestellt.

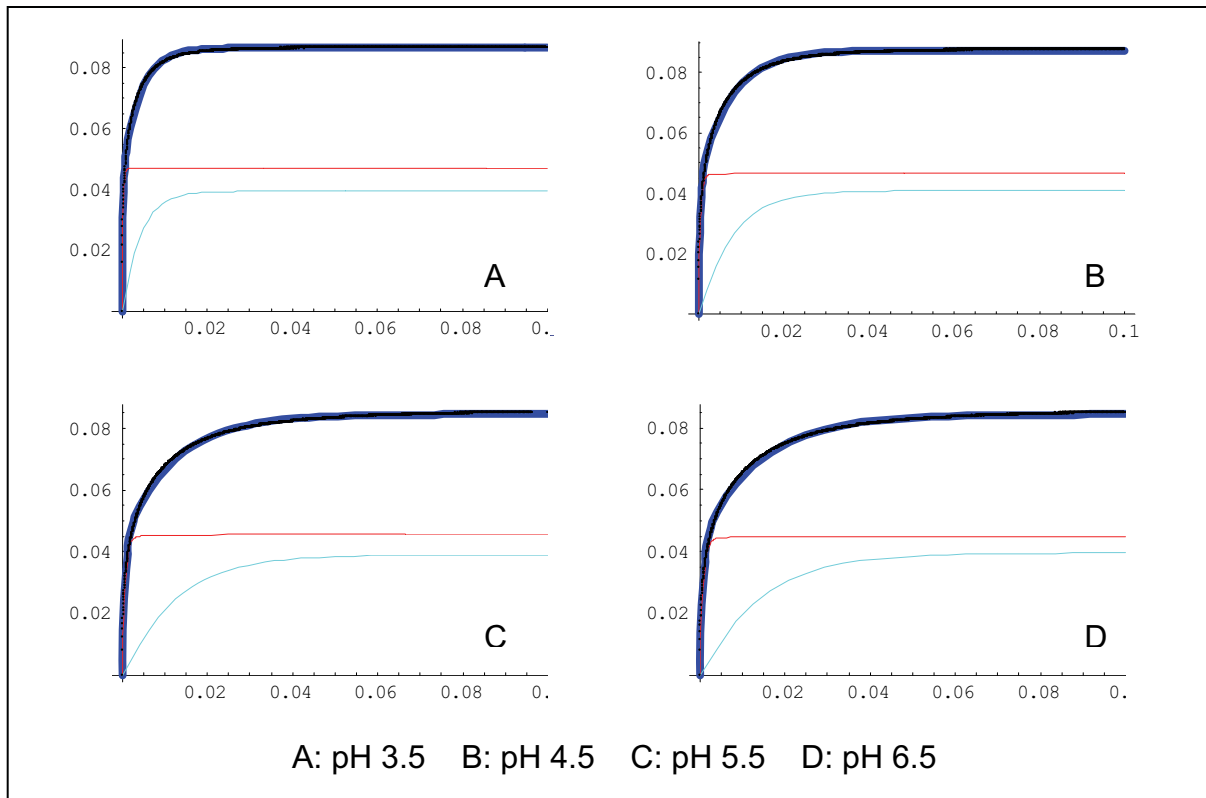


Abbildung 4.107: Berechnete Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

Jede der vier Färbungen erreicht innerhalb von fünf Stunden das färberische Gleichgewicht. Die in den roten Kurven dargestellte Farbstoffaufnahme der Oberfläche ist immer der deutlich schnellere Vorgang. Er erreicht spätestens nach 5% der Gesamtfärbezeit bereits das Gleichgewicht. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffs an der Oberfläche variiert kaum bei unterschiedlichen pH-Werten. Nur bei einem pH-Wert von 3.5 ist sie mit 0.047 leicht erhöht, ansonsten liegen alle Werte um 0.044.

Auch die Farbstoffaufnahme im Inneren der Faser kommt bei diesen Färbungen ins Gleichgewicht. Die Farbstoffmengen, die im Faserinneren adsorbiert werden, unterscheiden sich, wie auch an der Oberfläche, kaum. Alle Werte liegen im Gleichgewicht bei einem Wert von 0.038. Der unterschiedliche pH-Wert beeinflusst die Menge des aufgenommenen Farbstoffs nicht. Die Farbstoffmoleküle haben bei 130°C genügend kinetische Energie, um die unterschiedlichen Potentialbarrieren

überwinden zu können. Sehrwohl wird aber die Geschwindigkeit, mit der der Farbstoff aufgenommen wird, verändert (Tab. 4.64).

Tabelle 4.64: Modellparameter der Färbung von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{23}
3.5	205.5	3975.0	202.8	242.8
4.5	105.6	2066.1	119.2	136.3
5.5	65.7	1318.5	73.2	85.6
6.5	57.8	1178.6	66.2	75.3

Der Parameter C_{11} , der mit dem Volumen der Farbstofflösung V_1 und der Geschwindigkeitskonstante k_L verknüpft ist, ändert sich stark mit dem pH-Wert. Da sich das Volumen der äußeren Lösung durch den pH-Wert nicht verändert, ist das Verhalten durch die Änderung von k_L zu beschreiben. Die relativen Änderungen von C_{11} bzw. k_L stimmen sehr gut mit den Änderungen der kinetischen Konstante aus dem einfachen Modell für unterschiedliche pH-Werte überein. Die Färbung bei pH 3.5 ist gegenüber dem Standard-pH-Wert von 4.5 um den Faktor 2 beschleunigt. Dies trifft auch auf die Änderung der kinetischen Konstante im einfachen Modell zu. Bei einer weiteren Verschiebung des pH-Werts in Richtung des neutralen Bereichs sinken die kinetischen Parameter nicht mehr so stark ab. Diese Veränderungen lassen sich gut mit dem ζ -Potential der Faseroberfläche bei den entsprechenden pH-Werten korrelieren. Bei einem pH-Wert von 3.5 erreicht die Rainbow-Faser in etwa ihren isoelektrischen Punkt, die Barriere der elektrostatischen Abstoßung ist dadurch deutlich vermindert und es kommt zu der beschriebenen Beschleunigung der Farbstoffaufnahme. Wird nun der pH-Wert auf 4.5 angehoben, erhält die Faser eine mit -12mv bereits deutlich negative Ladung. Dies führt zu einer signifikanten Verlangsamung der Färbung, da nun die Farbstoffmoleküle eine höhere elektrostatische Barriere überwinden müssen und dazu sozusagen mehrere Anläufe benötigen. Die Verschiebung des pH-Werts von 4.5 auf 5.5 verursacht noch einmal eine deutliche Verlangsamung, das ζ -Potential ändert sich hierbei auf -20mV. Eine weitere Änderung des pH-Werts auf 6.5 lässt die kinetischen Parameter nur mehr wenig absinken, das zugehörige ζ -Potential zeigt dort auch die kleinste Änderung auf -23mV.

Der Parameter C_{12} , der ebenfalls mit k_L und dem zugänglichen Oberflächenkompartiment verknüpft ist, zeigt in etwa dieselben relativen Änderungen wie auch C_{11} . Durch die unterschiedlichen pH-Werte kommt es offenbar zu keiner

Veränderung der Größe von V_2 . Es wird nur elektrostatische Abstoßung zwischen Farbstoff und Faseroberfläche erhöht.

Die beiden mit der zweiten kinetischen Konstante k_D verknüpften Parameter C_{22} und C_{23} ändern sich in etwas geringerem Ausmaß als Parameter C_{11} und C_{12} . Möglicherweise kommen sich in den Hohlräumen und amorphen Bereichen im Inneren der Faser die Oberflächenladungen räumlich näher, was zu einer etwas stärkeren Abschirmung und somit zu einer kleineren Potentialbarriere führen würde. Die Unterschiede sind allerdings als gering anzusehen, sodass mit sehr ähnlichen Effekten wie an der Faseroberfläche gerechnet werden kann, wenn der Ionisierungsgrad durch eine pH-Wertverschiebung geändert wird.

4.5.3 Änderung der Ionenstärke

In Abb. 4.108 sind die durch das mathematische Modell berechneten Ausziehkurven für Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken dargestellt.

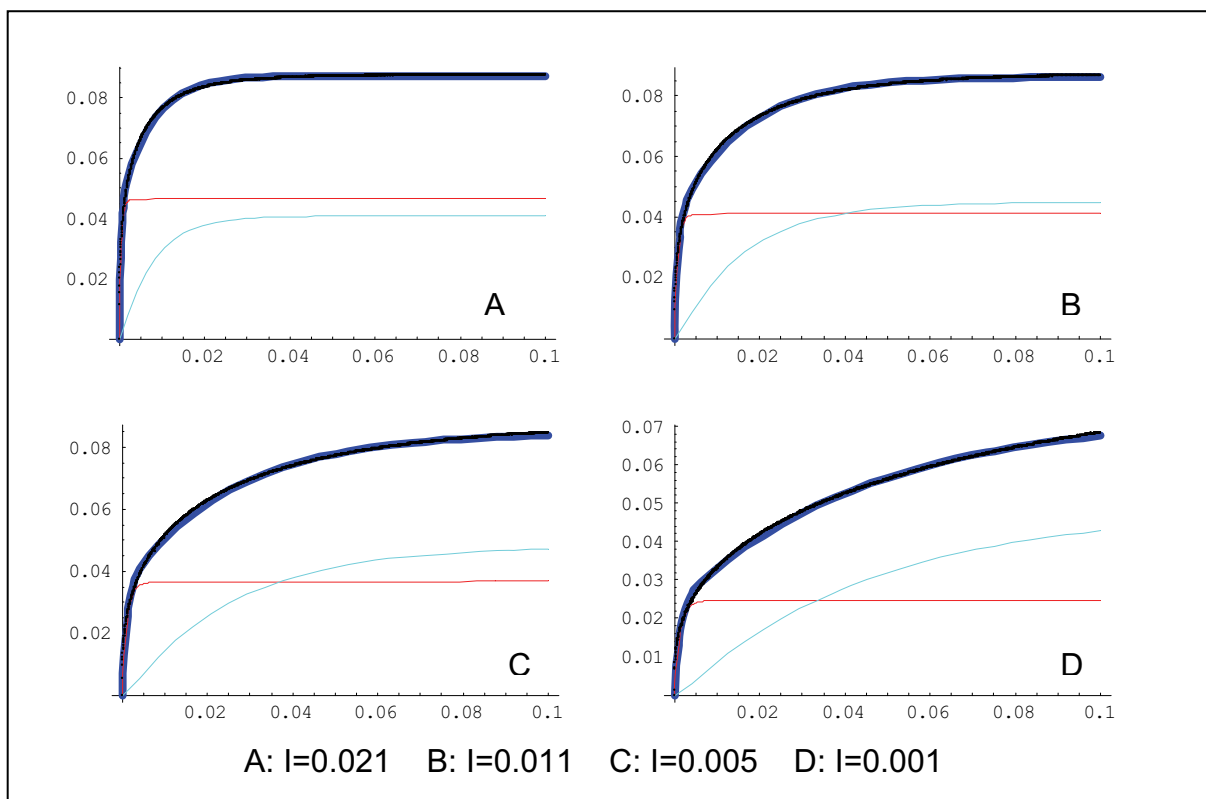


Abbildung 4.108: Berechnete Färbekinetikkurven von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

Nach fünf Stunden erreichen nur die Färbungen bei Ionenstärke 0.021 und 0.011 das Gleichgewicht. Die Farbstoffaufnahme der Faseroberfläche ist wiederum der schnellere Prozess und kommt innerhalb von 10% der Gesamtfärbezeit bei allen Färbungen ins Gleichgewicht.

Die Menge des aufgenommenen Farbstoffs an der Oberfläche sinkt aber deutlich mit sinkender Ionenstärke. Der Wert fällt von 0.045 im Gleichgewicht bei Ionenstärke 0.021 auf 0.024 bei einer Ionenstärke von 0.001 ab. Die aufgenommene Farbstoffmenge im Inneren der Faser beginnt hingegen mit sinkender Ionenstärke leicht zu steigen. Gleichgewichtswerte lassen sich aber nur für die Färbungen mit den hohen Ionenstärken angeben. Bei Ionenstärke 0.021 liegt die Menge an Farbstoff im Inneren der Faser mit 0.040 noch unter dem Wert für die Faseroberfläche, bei der Reduktion der Ionenstärke um die Hälfte auf 0.011 wird mit 0.045 bereits mehr Farbstoff im Faserinneren aufgenommen. Bei niedrigeren Ionenstärken kommt die Farbstoffaufnahme im Faserinneren noch nicht ins Gleichgewicht, die Werte liegen aber mit 0.046 und 0.044 nahe an oder sogar höher als die Gleichgewichtswerte bei höheren Ionenstärken.

Tabelle 4.65: Modellparameter der Färbung von Rainbow-Viskose bei unterschiedlichen Ionenstärken

I	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{23}
0.021	105.6	2066.1	119.2	136.3
0.011	51.4	1138.1	70.2	64.6
0.005	33.0	820.6	52.7	40.2
0.001	18.7	698.8	44.0	22.7

Der Parameter C_{11} nimmt fast linear mit der sinkenden Ionenstärke ab (Tab. 4.65). Da sich das Volumen V_1 durch die Ionenstärke nicht verändert, dürfte die Geschwindigkeitskonstante k_L linear mit der Ionenstärke abnehmen. Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme an der Faseroberfläche zeigt somit einen linearen Zusammenhang mit der vorgegebenen Ionenstärke.

Bei dem Parameter C_{12} , der ebenfalls von k_L abhängt, ist der Zusammenhang nicht mehr linear. Hier scheint sich wieder das Volumen des Oberflächenkompartiments V_2 zu verändern. Da sich C_{11} um den Faktor 5.6 und C_{12} nur um den Faktor 3 bei sinkender Ionenstärke ändert, scheint es zu einer effektiven Verkleinerung des Volumens V_2 zu kommen. Die lange Reichweite des Oberflächenpotentials und damit die starke elektrostatische Abstoßung des Farbstoffs von der Faseroberfläche bei kleinen Ionenstärken führen dazu, dass nicht mehr alle Sorptionsstellen energetisch

gleichwertig zugänglich sind. Dies entspricht einem ähnlichen Effekt, wie er auch bei der Temperaturabhängigkeit der Färbung auftritt. Dabei reicht die kinetische Energie des Farbstoffs nicht mehr aus, um die entsprechende Potentialbarriere zu überwinden. Im Fall der sinkenden Ionenstärke wird die Potentialbarriere, bei gleicher kinetischer Energie des Farbstoffs, erhöht und ihre Reichweite verlängert.

Für den Parameter C_{22} , der ebenfalls von V_2 abhängt, ergibt sich aus denselben Gründen kein linearer Zusammenhang. C_{22} sinkt um den Faktor 2.7, ähnlich wie C_{12} , bei einer Änderung der Ionenstärke von 0.021 auf 0.001.

Der Parameter C_{23} , der von k_D und V_3 abhängt, zeigt wiederum einen fast linearen Zusammenhang mit der Ionenstärke. Das interne Volumen V_3 , welches der Adsorption zugänglich ist, scheint von der veränderten Ionenstärke nicht beeinflusst zu werden. Der Wert des Parameters C_{23} sinkt auch um den Faktor 6 bei dem Wechsel von hoher zu niedriger Ionenstärke, was gut mit dem Parameter C_{11} vergleichbar ist. Beide Geschwindigkeitskonstanten, k_L und k_D , werden durch die Veränderung der Ionenstärke gleich stark beeinflusst.

Die Aufnahme des Farbstoffs ins Faserinnere wird durch die sinkende Ionenstärke verlangsamt, die Menge, die im Gleichgewicht aufgenommen wird allerdings vergrößert. Eine Ursache könnte in der Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Färbung bei Verringerung der Ionenstärke zu suchen sein. Durch die geringere Ionenstärke wird die Desorption des Farbstoffs aus dem Oberflächenkompartiment erleichtert. Das könnte zu einer erleichterten Migration des Farbstoffs in das Faserinnere führen und dadurch kann mehr Farbstoff aufgenommen werden, da bei diesen Färbungen die angebotene Farbstoffmenge, und nicht die Sättigung der Faser den limitierenden Faktor darstellt.

4.5.4 Zusammenfassung

Das neu entwickelte kinetische Modell der Färbung kann die Farbstoffaufnahme von kationisch modifizierten Zellulosefasern gut beschreiben. Als Ergebnis werden zwei unterschiedliche Farbstoffaufnahmekurven berechnet. Eine Farbstoffaufnahmekurve beschreibt die zeitabhängige Farbstoffaufnahme eines Volumens, welches der Faseroberfläche zuzuordnen ist. Die zweite Kurve beschreibt die Farbstoffaufnahme im Faserinneren. Aus diesen beiden Kurven kann für jedes Kompartiment sowohl die Menge des im Gleichgewicht aufgenommenen Farbstoffs, als auch die kinetischen

Konstanten, welche durch die Modellparameter C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{23} gegeben sind, berechnet werden.

Die vier Modellparameter enthalten die beiden kinetischen Konstanten k_L und k_D , wobei sich k_L auf die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme der Oberfläche aus der Farbstofflösung bezieht, während k_D die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme des Faserinneren von der mit Farbstoff besetzten Oberfläche beschreibt. Die Modellparameter sind aber zusätzlich mit den verschiedenen Volumina der Kompartimente und dem Oberflächenparameter S verknüpft. Somit kann eine Änderung der Modellparameter durch eine Änderung des der Adsorption zugänglichen Volumens oder der kinetischen Konstante verursacht werden. Ebenso ist eine gleichzeitige Veränderung beider Werte möglich. Eine Unterscheidung ist nur durch den Vergleich der Modellparameter untereinander möglich.

Die Möglichkeiten der Interpretation zeigen sich bereits bei der temperaturabhängigen Färbung von Rainbow-Viskose. Der Vergleich der Parameter C_{11} und C_{12} zeigt, dass sich V_2 durch Temperaturänderung verändert. Für den Färbevorgang bedeutet das eine Änderung der Zugänglichkeit von potentiellen Sorptionsstellen an der Faseroberfläche. Die Farbstoffmoleküle haben nicht mehr genug kinetische Energie, um hohe Potentialbarrieren für energetisch ungünstige Sorptionsstellen zu überwinden. Die durch das Modell beschriebene erhöhte Farbstoffaufnahme des Faserinneren bei niedrigen Temperaturen ist schwieriger zu interpretieren, dürfte sich aber durch verminderte Desorption bei niedrigeren Temperaturen erklären lassen.

Die besonderen Vorteile des neuen Modells lassen sich sehr gut an der Färbung bei unterschiedlichen pH-Werten zeigen. Die Färbekurven an sich bleiben sehr ähnlich und lassen wenig Raum für Erklärungen der Farbstoffaufnahme. Erst das neue Modell zeigt deutlich den Einfluss des pH-Werts auf die Kinetik der Oberflächenfärbung. Zudem stehen diese Werte in sehr guter Korrelation mit den entsprechenden ζ -Potentialwerten, welche die unterschiedlichen Färbegeschwindigkeiten mit dem veränderten Ionisierungsgrad der Oberfläche verknüpfen.

Die Färbungen bei unterschiedlichen Ionenstärken zeigen ein ähnliches Verhalten, wie es auch bei den temperaturabhängigen Färbungen zu beobachten ist. Wiederum lässt erst das neue Modell durch die Trennung von Oberflächenfärbung und Färbung des Faserinneren eine genauere Interpretation zu. Durch die verringerte Ionenstärke

und die damit erhöhte elektrostatische Abstoßung bei größerer Reichweite erschwert es den Farbstoffmolekülen, an der Faseroberfläche zu adsorbieren. Sie benötigen sozusagen mehrere Versuche, bis sie adsorbiert werden. Dies verlangsamt die Kinetik der Oberflächenadsorption.

Wie auch bei der Temperaturabhängigkeit ist die aufgenommene Farbstoffmenge im Faserinneren nach der Gleichgewichtseinstellung höher bei niedrigen Ionenstärken. Dies dürfte auf erleichterte Desorption des Farbstoffs aus dem Oberflächenkompartiment zurückzuführen sein, was auch die verminderte Aktivierungsenergie der Färbung unter diesen Bedingungen zeigt.

Das neue kinetische Modell ermöglicht somit neue Einblicke in den Mechanismus der Sorption von Molekülen in strukturierten, faserbildenden Polymeren. Durch die Skalierung der Achsen werden allerdings keine direkt vergleichbaren kinetischen Koeffizienten erhalten. Dies sollte aber durch eine nachträglich anzuwendende Reskalierung möglich werden. Auch sollten sich Diffusionskoeffizienten aus den reskalierten Daten der Farbstoffaufnahmekurven berechnen lassen, wobei die Modelle wesentlich genauer der tatsächlichen Situation angepasst werden können. So ist für die Diffusion im ersten Teilschritt der Färbung eine sich ändernde Farbstoffkonzentration in der „bulk phase“ anzunehmen, während die Diffusion im zweiten Schritt sehr schnell unter konstanten Farbstoffkonzentrationen abläuft, sobald sich im ersten Teilschritt das Gleichgewicht eingestellt hat.

Für eine genauere Evaluierung des Modells und der genauen Interpretation der Modellparameter, sowie der Volumina der Kompartimente und dem Oberflächenparameter S sind weitere Messungen mit strukturell unterschiedlichen Polymeren notwendig. Diese Messungen sollten dann eine korrekte physikalische Zuordnung der Modellparameter ermöglichen. Wenn sich das neue Modell in diesen weiteren Untersuchungen bewährt, steht auch der Ausdehnung des Konzepts auf nicht färberische Anwendungen nichts entgegen.

4.6 *Lichtechtheit von Direktfarbstoffen*

Die Lichtechtheit von gefärbten Polymeren hängt von mehreren Faktoren ab, wie sie in Kapitel 2.7 angeführt sind. Die folgende Untersuchung beschränkt sich ausschließlich auf Effekte, die auf Unterschiede im gefärbten Substrat zurückzuführen sind. In diesem Fall handelt es sich um einen Vergleich von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose. Da alle anderen Bedingungen in der Färbung und Verarbeitung gleich gehalten wurden, dürften die Unterschiede in der Lichtechtheit auf unterschiedliche chemische und strukturelle Eigenschaften des Substrats zurückzuführen sein. Das der Spinnlösung zugesetzte kationische Agens zur Herstellung der Rainbow-Faser trägt hierzu den wesentlichen Teil bei.

Die Kationisierung der Faser hat aber nicht nur Auswirkungen auf die direkte Wechselwirkung des Farbstoffs mit der Faser. Es sind auch andere Faktoren, die die Lichtechtheit beeinflussen, zu berücksichtigen. Dazu gehören vor allem eine unterschiedliche Ausbildung und Größe von Farbstoffaggregaten an der Faseroberfläche, die wesentlich zu veränderten Lichtechtheiten beitragen können.

Mit Hilfe der bekannten Strukturen von Farbstoffen und der von der Fa. Lenzing angefertigten Lichtechtheitswerten für Färbungen von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose mit diesen Farbstoffen sollen nun strukturelle Elemente der Farbstoffe identifiziert werden, die die allgemein schlechtere Lichtechtheit von Direktfarbstoffen auf der Rainbow-Faser erklären können.

Tab. 4.66 zeigt die verwendeten Farbstoffe mit ihren Handelsnamen und den zugeordneten Colour Index Namen, sowie die zugehörigen Lichtechtheiten. Dabei ist zu beachten, dass sich Angaben mit Lichtechtheitsbereichen auf unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen im Färbebad beziehen. Geringere Konzentrationen bedeuten im Allgemeinen auch schlechtere Lichtechtheiten. Für die Farbstoffe Sirius Rot F4BL, Solophenyl Bordeaux 3BL und Indosol Blau SF 3RL konnten die zugehörigen Colour Index Farbstoffe und Strukturen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die verwendeten Strukturen entsprechen mit hoher Wahrscheinlichkeit den angeführten Farbstoffen, zumindest handelt es sich um sehr ähnliche Strukturen. Alle anderen Farbstoffe konnten eindeutig einer Struktur zugeordnet werden. Die Nummern vor den Namen in der ersten Zeile beziehen sich auf die Nummern der abgebildeten Strukturen in diesem Kapitel.

Tabelle 4.66: Lichtechtheiten der untersuchten Direktfarbstoffe

Nr.	Name	C.I. Name	Lichtechtheit	
			Rainbow-Viskose	Standard-Viskose
9	Sirius Scharlach BN, Solophenyl Scharlach BNL 200%	Direct Red 89	1.5-3 1-3	3.5 6
7	Sirius Scharlach S-G	Disperse Red 153	1	3.5
	Sirius Rot F4BL	Direct Red 79	2	4
14	Sirius Braun 3RL	Direct Red 84	3	5
11	Sirius Grau K-CGL	Direct Black 112	7	6.5
6	Sirius Gelb K-GRL	Disperse Yellow 66	3-3.5	6
3	Sirius Blau K-GRLN	Disperse Blue 81	4-6	7
5	Sirius Rubin K-2BL	Disperse Red 167:1	5	8
4	Sirius Orange K-CFN	Direct Orange 39	4	7
12	Sirius Grün S-4B	Direct Green 26	3-3.5	6
	Optisal Grün BL		2.5-3.5	6
1	Sirius Türkis GL 01	Direct Blue 86	5.5-6	6
2	Sirius Türkis S-FBL	Direct Blue 199	6	6
	Solophenyl Gelb ARLE 154%	Direct Yellow 106	3-3.5	8
	Solophenyl Blau FGLE 200%	Direct Blue 85	3-4.5	8
	Solophenyl Bordeaux 3BL	Direct Red 83	5-6	7
10	Solophenyl Rot 3BL 140%	Direct Red 80	1.5-3.5	3.5
13	Solophenyl Grün 4GE	Direct Green 28	1.5-3.5	6
8	Optisal Gelb 3RL	Direct Yellow 162	2-3.5	6
	Indosol Gelb SF-2RL		2-4	-
	Optisal Scharlach BL	Direct Red 239	2	4.5
	Optisal Rot 7B	Reactive Red 219	1-1.5	2
	Optisal Blau RL	Direct Blue 71	2-3.5	8
	Indosol Blau SF 3RL	Direct Blue 77	6-7	-

Die Farbstoffe Direct Red 89, Direct Green 26 und Direct Yellow 162 konnten jeweils zwei Handelsprodukten zugeordnet werden. Diese beinhalten somit denselben Farbstoff in unterschiedlichen Formulierungen. Die gemessenen Lichtechtheiten lassen sich dabei recht gut vergleichen, es werden in etwa dieselben Werte erzielt.

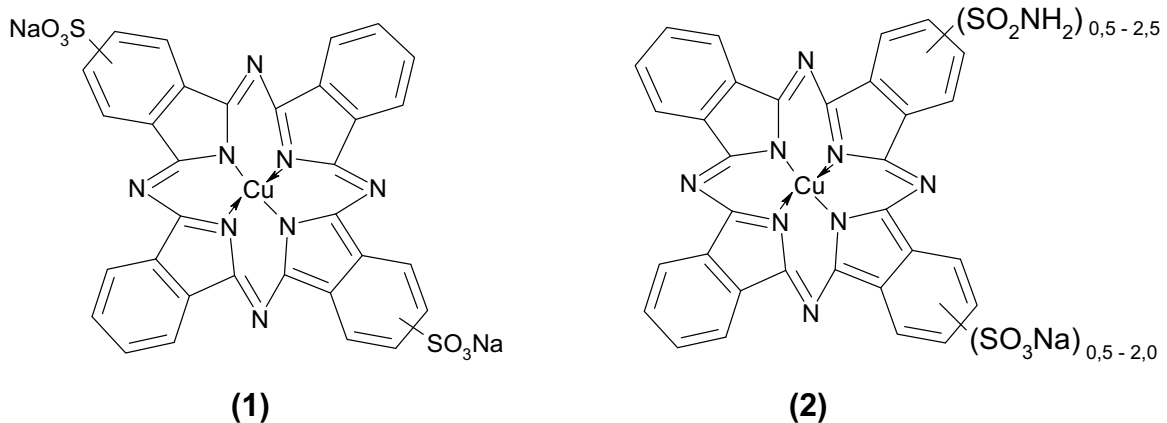
Der Term „Direktfarbstoff“ bezieht sich ausschließlich auf die Anwendung des Farbstoffs und der dabei eingesetzten Färbemethode. In dieser Gruppe werden chemisch durchaus sehr unterschiedliche Substanzklassen zusammengefasst. Die Ordnung der untersuchten Farbstoffe bezieht sich auf diese Unterschiede. Es werden die Farbstoffe nach ihrer chemischen Gesamtstruktur eingeteilt und die entsprechenden Lichtechtheiten betrachtet.

Innerhalb dieser Farbstoffklassen werden dann einzelne Strukturelemente beschrieben, die durch ihre Wechselwirkungen mit den kationischen Ladungen zur Stabilisierung bzw. Destabilisierung des Moleküls beitragen können.

Als letzter Punkt werden noch die möglichen Einflüsse von auxochromen Gruppen und Substituenten, die zur Löslichkeit des Moleküls beitragen, diskutiert.

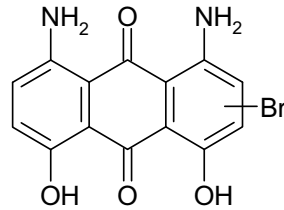
4.6.1 Einfluss der Farbstoffstruktur

Die Farbstoffe Direct Blue 86 **(1)** und Direct Blue 199 **(2)** zeigen sowohl auf Rainbow-Viskose als auch auf Standard-Viskose gute Lichtechtheiten zwischen 5.5 und 6. Dies ist relativ einfach durch ihre Struktur zu erklären, es handelt sich bei beiden Farbstoffen um substituierte Phthalocyanine [124].



Diese Tetraaza-Analogen des Tetrabenzoporphyrins beinhalten beide Cu(II) als komplexiertes Zentralatom. Um diese ansonsten schwerlöslichen Farbstoffe wasserlöslich zu machen, werden zwei der Phenylringe mit Sulfonsäure-Gruppen oder Sulfonamid-Gruppen substituiert. Die Sulfonate liegen als Natrium-Salz vor. Phthalocyanine sind bekanntermaßen sehr stabile Verbindungen, die hohe Licht- und Nassechtheiten aufweisen. Es ist auch kein Einfluss des kationischen Agens der Rainbow-Faser auf diese Farbstoffklasse zu sehen, die Lichtechtheiten bleiben nahezu unverändert. Der Nachteil dieser Farbstoffe liegt darin, dass sie nur in blauen bis türkisen Farbtönen zur Verfügung stehen.

Bei dem Anthraquinon-Farbstoff Disperse Blue 81 **(3)** handelt es sich um ein bromiertes Diaminochryszin. Es zeigt mit Lichtechtheiten von 5 auf Rainbow-Viskose und 7 auf Standard-Viskose gute bis sehr gute Werte für beide Fasertypen.

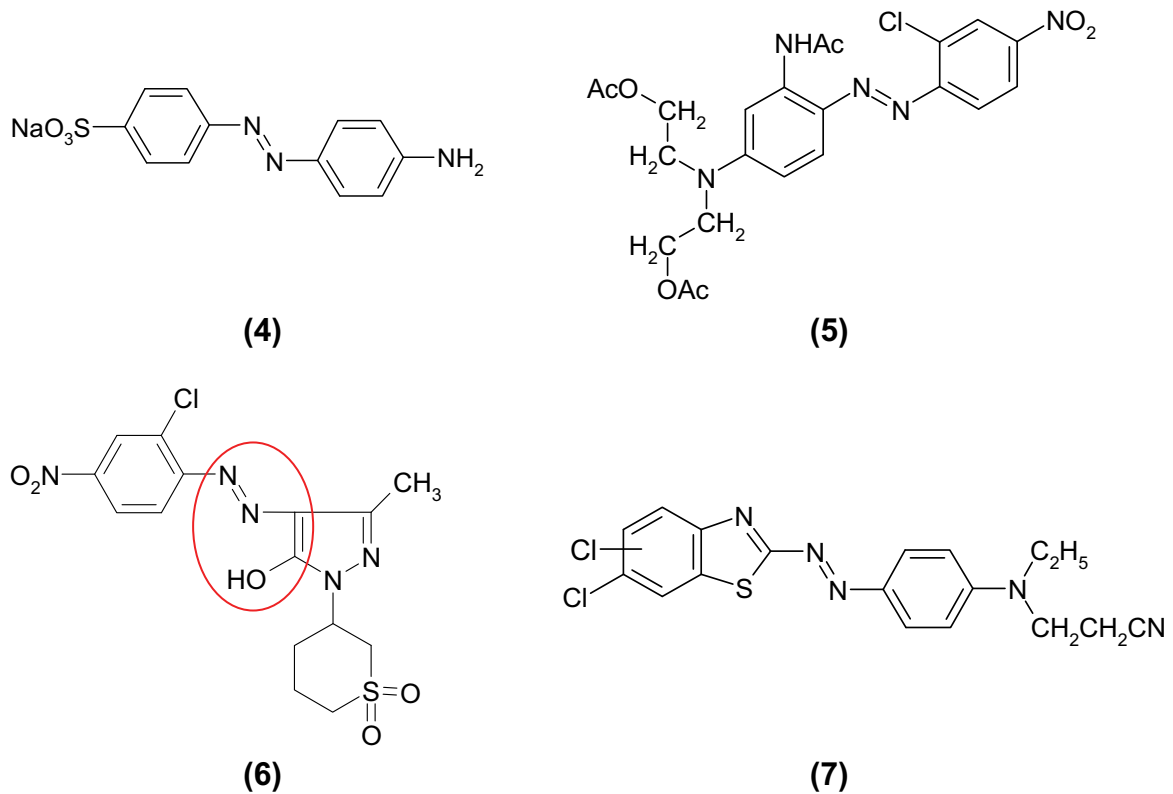


(3)

Die guten Lichtechtheiten dürften auch auf die große Bestrebung dieses Farbstoffs, Aggregate zu bilden, zurückzuführen sein. Durch die Hydroxy- und Amino-Gruppen erhält dieser Farbstoff aber auch genug Wasserlöslichkeit, um als Direktfarbstoff eingesetzt zu werden. Da diese Anthraquinone hauptsächlich blaue Farbschattierungen aufweisen, ist ihr Einsatz als Direktfarbstoff begrenzt, es handelt sich auch um den einzigen derartigen Farbstoff unter den fünfundzwanzig untersuchten Direktfarbstoffen. Dadurch werden allgemeine Aussagen über das Verhalten von Anthraquinonen auf diesen Fasern schwierig, grundsätzlich dürften diese kleinen Moleküle mit ihrer Tendenz zur Aggregation durch die kationischen Ladungen wenig beeinflusst werden.

Ein leichter Rückgang der Lichtechtheit auf der Rainbow-Faser ist dennoch zu beobachten. Dies kann einerseits auf verändertes Aggregationsverhalten zurückzuführen sein, andererseits können die kationischen Gruppen mit dem elektronenreichen konjugierten System des Anthraquinons wechselwirken und dieses damit destabilisieren.

Die Farbstoffe Direct Orange 39 **(4)**, Disperse Red 167:1 **(5)**, Disperse Yellow 66 **(6)** und Disperse Red 153 **(7)** lassen sich als Gruppe von kleinen Mono-Azo-Farbstoffen mit niedrigem Molekulargewicht zusammenfassen.



Allen diesen Farbstoffen ist gemeinsam, dass sie auf Rainbow-Faser deutlich schlechtere Lichtechtheiten zeigen im Vergleich zu Standard-Viskose. Als einziger ist Farbstoff **4** ein echter Direktfarbstoff, bei den Farbstoffen **5,6** und **7** handelt es sich um Dispersionsfarbstoffe mit geringer Wasserlöslichkeit.

Die Dispersionsfarbstoffe sollten aufgrund ihrer Tendenz, zu größeren Agglomeraten zu aggregieren, bessere Lichtechtheiten aufweisen. Dies trifft nur auf Färbungen der Standard-Viskose zu. Die kationische Ladung scheint, wie auch bei Komponente **4**, die Azo-Gruppe zu beeinflussen.

Die Art der Wechselwirkung dürfte in der bei Azoverbindungen vorkommenden Azo-Hydrason-Tautomerie zu suchen sein. Viele Azoverbindungen liegen als Hydrason-Tautomeres vor, besonders unter sauren Bedingungen, wie es in Schema 4.109 anhand einer Modellverbindung dargestellt ist [112]

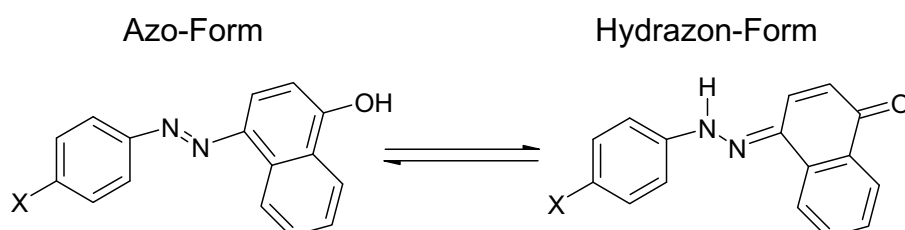


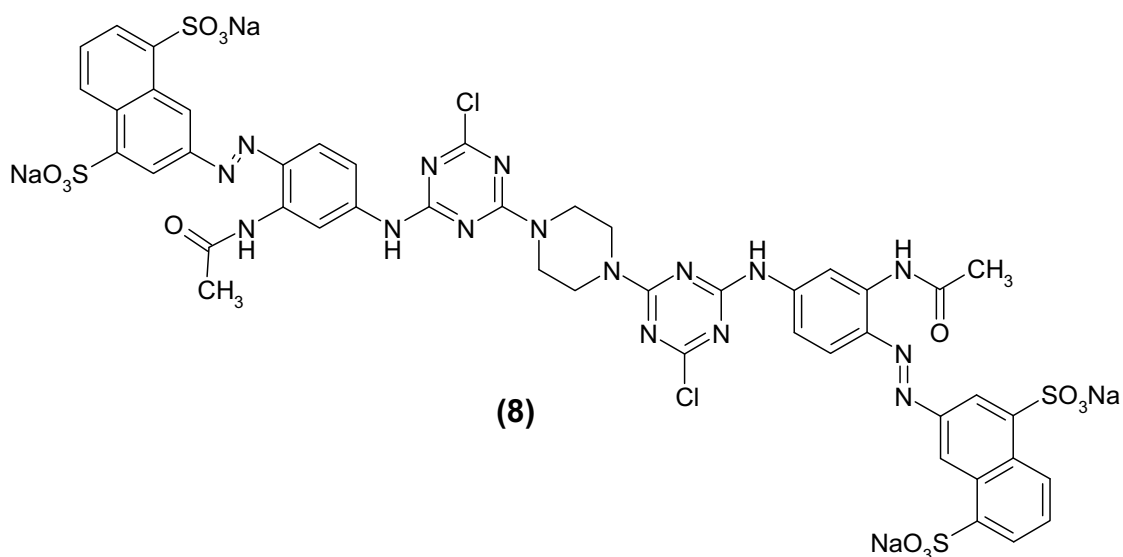
Abbildung 4.109: Azo-Hydrason-Tautomerie

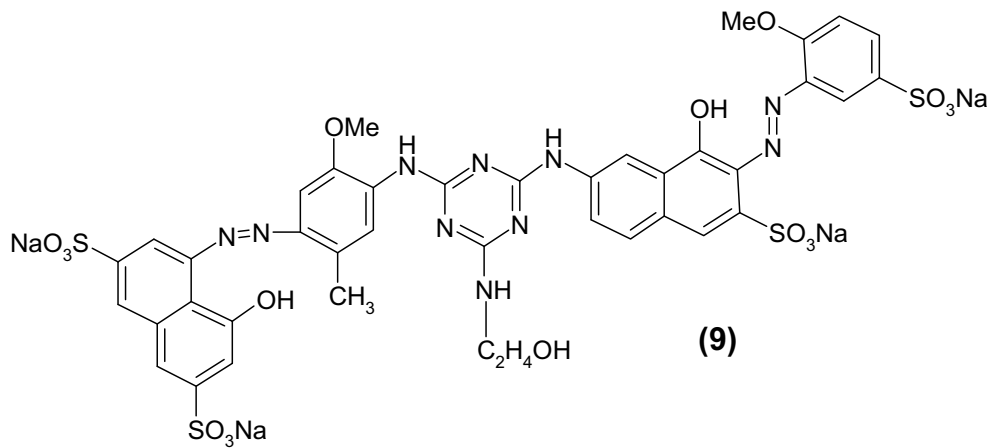
Möglicherweise verschiebt die kationische Ladung der Faser das tautomere Gleichgewicht stärker in Richtung der Hydrazon-Form des Farbstoffs, oder es kommt zu einer zusätzlichen Destabilisierung des Hydrazons durch eine Verzerrung des Molekülorbitals durch die kationische Ladung. Dabei ist eventuell das „lone pair“, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs am sekundären Amin, der Hauptangriffspunkt der kationischen Ladung. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist aber aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich.

Das Hydrazon-Tautomere ist wesentlich empfindlicher auf die Oxidation durch Singulett-Sauerstoff als die korrespondierende Azo-Form [83, 112]. Dies könnte ein Grund für die verringerte Lichteinheit auf der Rainbow-Faser sein. Besonders trifft diese Möglichkeit auf Komponente **6** zu (rot markiert), die auch mit 3.5 für Rainbow-Faser einen der niedrigsten Lichteinheitswerte in dieser Gruppe aufweist.

Die schlechtesten Lichteinheiten von allen untersuchten Farbstoffen sowohl auf Rainbow-Viskose als auch auf Standard-Viskose weist Farbstoff **7** auf. Dies dürfte auf eine geringe Photostabilität der Benzothiazol-Gruppe zurückzuführen sein. Zusätzlich handelt es sich um einen Dispersionsfarbstoff, der nur schlecht auf hydrophilen Fasern adsorbiert.

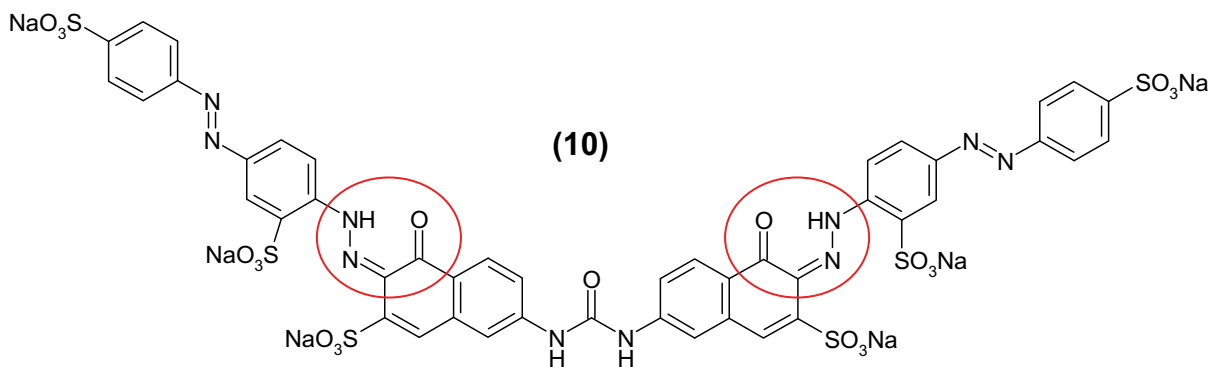
Den weitaus größten Teil der untersuchten Direktfarbstoffe stellen Azofarbstoffe höheren Molekulargewichts. Dabei dominieren die Bisazofarbstoffe, die zwei Azogruppen pro Molekül tragen. Zwei typische Vertreter dieser Klasse sind Direct Yellow 162 (**8**) und Direct Red 89 (**9**).





Die Farbstoffe dieser Klasse zeigen ausnahmslos deutlich schlechtere Lichtechtheiten auf Rainbow-Viskose als auf Standard-Viskose. Auch in diesen Fällen dürfte die bereits besprochene Azo-Hydrazon-Tautomerie eine Rolle spielen. Zusätzlich finden sich auch weitere Strukturelemente, die die Lichtechtheit negativ beeinflussen dürften. Diese werden im nächsten Kapitel ausführlich besprochen.

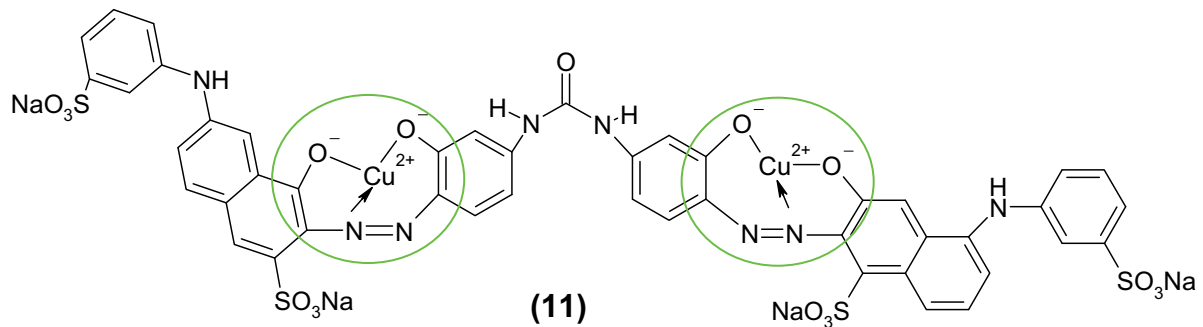
Ein Beispiel für die schlechte Lichtechtheit der Hydrazon-Form ist der Farbstoff Direct Red 80 **(10)**. In diesem Farbstoffmolekül befinden sich zusätzlich zu zwei Azo-Gruppen noch durch Keto-Gruppen stabilisierte Hydrazon-Formen, zwischen denen sich Wasserstoffbrücken ausbilden können (rot markiert).



Dieser Farbstoff zeigt sowohl auf Rainbow-Faser als auch auf Standard-Viskose schlechte Lichtechtheiten. Dies deutet auf die leichte Oxidierbarkeit des Hydrazon-Tautomeren hin, das durch die kationischen Ladungen vermutlich zusätzlich destabilisiert wird.

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen gibt es auch mehrere Azofarbstoffe, die auf Rainbow-Viskose sehr gute Lichtechtheiten aufweisen. Ein Vertreter dieser Gruppe

ist der Farbstoff Direct Black 112 (**11**). Hierbei handelt es sich um einen Bisazofarbstoff, der zwei komplexierte Cu(II)-Zentren aufweist (grüne Markierung).



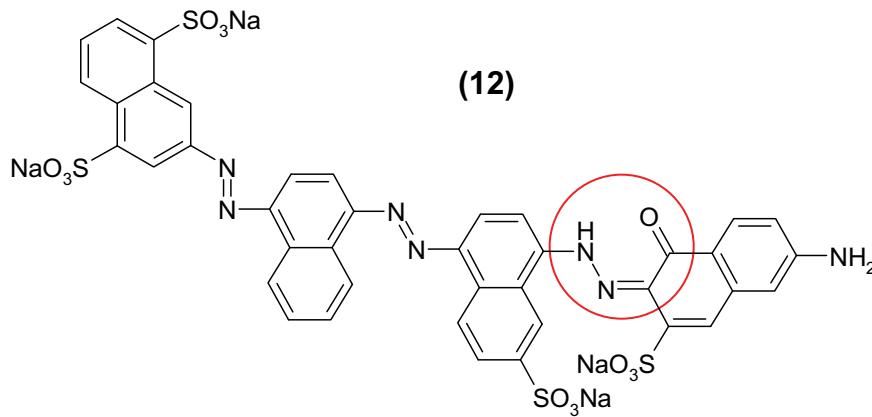
Die Komplexierung des Kupferions durch die Azo-Gruppe und die umliegenden Hydroxy-Gruppen stabilisiert die Azo-Form sehr stark. Dadurch wird offensichtlich der Einfluss der Kationisierung stark zurückgedrängt, der sich hauptsächlich auf das Hydrazon-Tautomere auszuwirken scheint. Dieser Farbstoff zeigt als einziger der untersuchten Substanzen höhere Lichtechtheiten auf Rainbow-Faser im Vergleich zu Standard-Viskose.

Das Strukturelement des komplexierten Kupferions über Azo- und Hydroxygruppen findet sich auch in den Farbstoffen Direct Blue 77 und Direct Red 83. Auch diese beiden Farbstoffe weisen sehr gute Lichtechtheiten auf Rainbow-Viskose auf.

4.6.2 Strukturelemente und Substitution

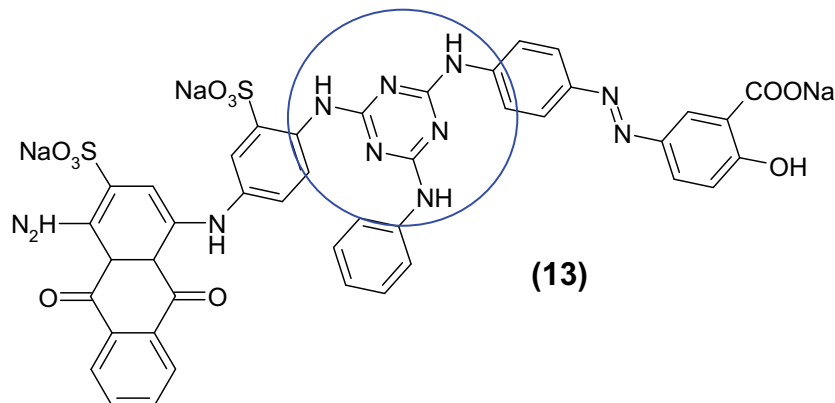
Das wichtigste Strukturelement, welches die Lichtechtheiten auf Rainbow-Viskose beeinflusst, dürfte die Azo-Gruppe darstellen. Der Einfluss der Azo-Hydrazon-Tautomerie wurde bereits im vorherigen Kapitel ausführlich besprochen. Sobald das Gleichgewicht in Richtung des Hydrazon-Tautomeren verschoben ist, sinkt die Lichtechtheit deutlich ab. Dieses Tautomer wird durch die kationische Ladung beeinflusst und ist empfindlich auf oxidative Degradierung.

Durch Carbonyl-Gruppen stabilisierte Hydrazone stellen besonders instabile Systeme dar, wie es z. B. bei den Farbstoffen Direct Red 80 (**10**) und Direct Blue 71 (**12**) deutlich zu sehen ist (rote Markierung).



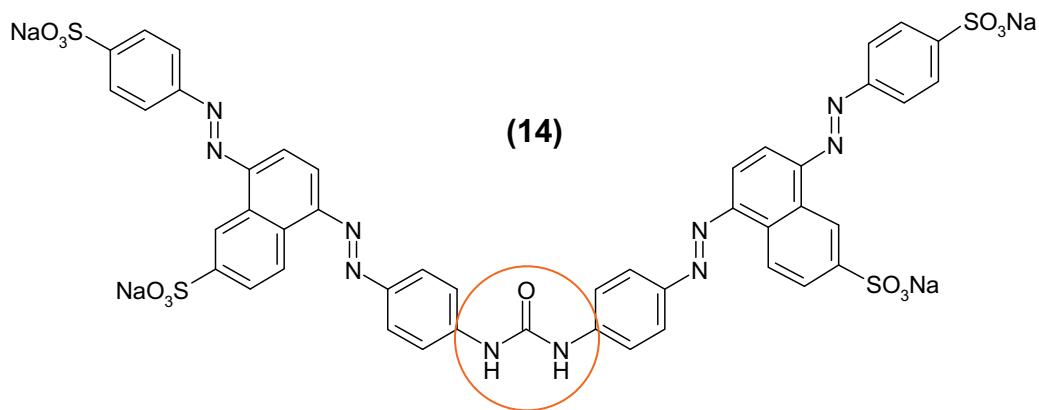
Die Keto-Funktion, die als Elektronen-Akzeptor wirkt, dürfte die sekundäre Aminofunktion des Hydrazons zusätzlich für einen oxidativen Angriff empfänglicher machen. Weitere Farbstoffe mit diesem Strukturelement sind Direct Green 26 und Reactive Red 219.

Ein weiteres Element, das zur Verringerung der Lichtechtheiten auf Rainbow-Viskose beitragen dürfte, ist die 2,4,6-Triamino-Triazin-Struktur (Melamin). Sie kann in diesen Farbstoffsystemen auch mit der strukturell verwandten Hydrazon-Form verglichen werden. Ein typisches Beispiel stellt Direct Green 28 (**13**) dar (blaue Markierung).



Diese Gruppe dürfte ähnlich anfällig auf Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff sein wie das strukturell ähnliche Hydrazon. Wie auch bei der Hydrazon-Form dürfte der Angriffspunkt nicht der stabile Triazin-Ring sein, sondern die sekundäre Aminofunktion. Auch die Beeinflussung durch die kationische Ladung dürfte mit dem Hydrazon-Tautomeren vergleichbar sein. Viele der untersuchten Farbstoffe weisen dieses Strukturelement oder sehr ähnliche Varianten davon auf, wie z.B. Direct Yellow 162 (**8**), Direct Red 89 (**9**), Direct Green 26 (**12**) und Reactive Red 219.

Durch die Untersuchungen der Farbstoffe wurde noch ein weiteres Strukturelement identifiziert, welches die Lichtechnheiten auf Rainbow-Viskose negativ beeinflusst. Es handelt sich hierbei um eine Harnstoff-Brücke, die zwei konjugierte π -Elektronen-Systeme miteinander verbindet. Ein typisches Beispiel für ein solches Strukturelement liegt im Farbstoff Direct Red 84 (**14**) vor (orange Markierung).



Wiederum dürfte sich die kationische Ladung der Faser negativ auf die Stabilität der Amid-Funktion auswirken. Die Carbonyl-Funktion als Elektronen-Akzeptor kann auch in diesem Fall zusätzlich destabilisierend wirken. Dieses Strukturelement ist weit verbreitet, so findet man es in den Farbstoffen Direct Red 80 (**10**), Direct Red 239, Direct Red 79 und auch Direct Red 83, welcher obwohl er einen Cu(II)-Komplex darstellt, auf Rainbow-Fasern etwas schlechtere Lichtechnheiten erzielt als im Vergleich zu Standard-Viskose.

Anhand der Strukturen der fünfundzwanzig Farbstoffe wurde auch versucht, Einflüsse von auxochromen und antiauxochromen Gruppen, sowie von Substituenten, die die Wasserlöslichkeit erhöhen sollen, zu bestimmen.

Die häufigsten Gruppen, die in den Farbstoffen vorgefunden wurden waren Hydroxy-, Amino- und Methoxy-Funktionen, sowie Nitro- und Chlor-Substituenten. Aufgrund der geringen Anzahl von ähnlich substituierten Systemen und dem überall vorhandenen überlagerten Einfluss anderer Strukturelemente konnten aus den vorliegenden Daten keine Rückschlüsse auf Effekte gezogen werden, die speziell durch diese Gruppen verursacht werden.

Ähnliches ist auch in Bezug auf die Substituenten zu sagen, welche die Wasserlöslichkeit der Systeme erhöhen sollen. Hierbei handelt es sich fast ausschließlich um Sulfonsäure-Gruppen. Eine direkte Abhängigkeit der Lichtechnheit

von der Anzahl der im Molekül vorhandenen Sulfonsäuregruppen konnte nicht abgeleitet werden.

4.6.3 Zusammenfassung

Durch die Untersuchung von fünfundzwanzig Direktfarbstoffen und den dazu gehörigen Lichtechtheiten auf Rainbow-Faser und Standard-Viskose konnten Farbstoffklassen und Strukturelemente identifiziert werden, welche die Lichtechtheiten auf der kationisierten Faser beeinflussen.

Eine Farbstoffklasse, die gute Lichtechtheiten auf beiden Fasertypen zeigt, sind Phthalocyanine. Diese sehr stabilen Verbindungen müssen allerdings mit Sulfonsäuregruppen oder Ähnlichem derivatisiert werden, um sie wasserlöslich zu machen. Erst dann können sie als Direktfarbstoffe eingesetzt werden. Dies und die beschränkte Farbauswahl bei Phthalocyaninen schränken die Anwendungsmöglichkeiten dieser Farbstoffklasse auf hydrophilen Fasern stark ein.

Über die Farbstoffklasse der Anthraquinone kann aus diesen Untersuchungen nur wenig ausgesagt werden, da nur ein einziger Farbstoff aus dieser Klasse zur Verfügung stand. Dieser zeigt allerdings gute Lichtechtheiten auf beiden Fasern.

Die mit Abstand größte Gruppe der untersuchten Farbstoffe stellen Azofarbstoffe dar. In dieser Klasse konnten verschiedene Strukturelemente gefunden werden, die die Stabilität auf Rainbow-Faser sowohl positiv als auch negativ beeinflussen. Den wichtigsten Beitrag liefert die Azo-Gruppe. Kann diese mit ihrer Hydrazon-Form im Gleichgewicht stehen und befinden sich elektronenakzeptierende Substituenten wie Keto-Gruppen in der Nähe, scheint dies zu einer erhöhten photochemischen Angreifbarkeit der gebildeten sekundären Aminofunktion zu führen. Dabei dürfte es zu oxidativem Abbau durch Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) kommen. Die kationischen Gruppen der Rainbow-Faser scheinen diesen Mechanismus zu begünstigen.

Ebenso tragen andere Strukturelemente, wie Amid-Funktionen oder Melamin-Gruppen, in der Nähe von elektronenreichen Substituenten, zu erniedrigten Lichtechtheiten auf der kationisierten Faser bei.

Sobald Farbstoffe mit Azo-Gruppen Kupfer-Ionen komplexieren, steigt die Lichtechtheit stark an. Dazu müssen allerdings die Farbstoffe passend substituiert sein und in der Nähe der Azo-Gruppe Hydroxy-Funktionalitäten aufweisen, um eine Metallkomplexierung überhaupt möglich zu machen. Wenn es allerdings zur

Komplexierung kommt, scheint dadurch die Azo-Form stabilisiert zu werden, obwohl auch die Metallchelate in der tautomeren Hydrazon-Form vorliegen könnten [113]. Die Stabilisierung vermindert den oxidativen Angriff des Luftsauerstoffs und erhöht somit die Lebensdauer des Farbstoffmoleküls.

Somit kann abschließend gesagt werden, dass sekundäre Aminofunktionen in der Nähe von elektronenakzeptierenden Gruppen die Lichtechtheit auf Rainbow-Viskose deutlich zu verschlechtern scheinen, während Cu(II)-Komplexe mit beteiligten Azo- und Hydroxy-Gruppen die Lichtechtheiten stark verbessern.

4.7 Untersuchungen zu Rainbow-Modal

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse der Rainbow-Viskose Faser, soll diese Herstellungstechnologie auch auf die Modal-Faser übertragen werden. Dadurch sollte es möglich sein, die hervorragende Färbbarkeit der Rainbow-Faser mit der hohen Nassreißfestigkeit der Modalfaser zu verbinden. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass sich Modal sehr deutlich von Standard-Viskose unterscheidet. Die meisten Produktionsparameter der Modalfaser, wie Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials, benötigte Alkali- und Schwefelkohlenstoff-Mengen, Viskosität der Spinnlösung, Spinnparameter sowie die Zusammensetzung des Spinnbads zeigen deutliche Unterschiede zu Viskose. Aber nicht nur die Verarbeitungsparameter, sondern auch die Produkteigenschaften der Faser, insbesondere die Nassreißfestigkeit und der Nassmodulus, unterscheiden sich signifikant [114].

Aus diesen Gründen müssen für die Herstellung von Rainbow-Modal-Fasern neue kationische Additive gefunden werden, die an die veränderten Produktionsparameter angepasst sind. Die wichtigsten Eigenschaften, welche durch den Zusatz des kationischen Agens beeinflusst werden, sind die Viskosität des Spinnbads, Spinnstabilität und mechanische Eigenschaften der Faser, Verblockung der Spinndüsen sowie der Verlust von kationischem Additiv während des Spinnvorgangs.

Substanzen mit hoher Affinität zur Cellulose verursachen im Allgemeinen einen signifikanten Anstieg der Viskosität in der Spinnlösung, da die Celluloseketten durch das kationische Additiv quervernetzt werden. Dies führt zu Ausbildung von Gelstrukturen und damit zu großen Problemen im Spinnprozess. Zusatzstoffe mit

geringer Affinität zur Cellulose zeigen einen geringeren Einfluss auf die Spinnlösung und die resultierenden Fasereigenschaften. Allerdings geht durch die geringe Wechselwirkung des Additivs mit dem Polymer ein großer Teil im Spinnbad wieder verloren. Ebenso kommt es zur ungewünschten Kontaminierung der anschließenden Bleich- und Nachbehandlungs-Bäder durch den kationischen Zusatzstoff.

Für die Verwendung in Rainbow-Modal muss also die Affinität des Additivs zur Cellulose auf geeignetem Weg ausbalanciert werden.

Zusätzlich zu diesen Anforderungen muss der Zusatzstoff auch noch folgende Anforderungen an die Stabilität erfüllen, damit er nicht während der Produktion und Nachbehandlung der Faser abgebaut wird:

- Thermische Stabilität bis zu 130°C
- Säure- und Basen-Stabilität (5% NaOH, 10% H₂SO₄)
- Oxidationsstabilität (Hypochlorit oder Peroxid Bleichvorgänge)
- Formulierung darf keine organischen Lösungsmittel enthalten
- Falls unlöslich in wässrigen Medien: Stabile Dispersion mit einer Partikelgröße <2µm

Die einfachste Methode der Herstellung von Rainbow-Modal wäre somit, das bereits vorhandene Wissen von der Herstellung der Rainbow-Viskose auf den Modal-Prozess zu übertragen und dasselbe kationische Agens zu benutzen, wie es auch bei Rainbow-Viskose eingesetzt wird. Dieser Zusatzstoff erfüllt die zuvor erwähnten Anforderungen an die Stabilität während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses.

Die so hergestellte Modal-Faser sollte sowohl in der Produktion, als auch in den Materialeigenschaften folgenden Anforderungen entsprechen:

- Herstellungstechnologie:
 - Spinnfaden: stabil, keine Absplitterungen
 - Verlust an kationischem Additiv: <5%
 - Druckanstieg vor der Spinndüse: 0 bar
 - Inhomogenitäten in der Spinnlösung nach Einbringung des Additivs:<10ppm

- Fasereigenschaften:
 - Reißfestigkeit: >32 cN/tex
 - Färbereigenschaften: vergleichbar mit Rainbow-Viskose
 - Lichtechtheiten: >3
 - „Deep-Dye“-Effekt: CIELAB ΔL : nahe 0

Aufgrund der Ergebnisse aus der Entwicklung der Rainbow-Viskose-Faser ist bekannt, dass der Zusatz des kationischen Polymers die Viskosität der Spinnlösung von 7.4Pa.s auf 14.8Pa.s (Pascal Sekunden) vergrößert. Die Viskosität der Modal-Spinnlösung liegt bereits bei etwa 15Pa.s. Der Zusatz des kationischen Agens und damit eine weitere Erhöhung der Viskosität würden zu großen Problemen im Spinnprozess führen. Die entwickelte Technologie des Rainbow-Prozesses, der auf dem traditionellen Viskose-Prozess aufbaut, kann somit nicht eins zu eins auf den Modal-Prozess übertragen werden und macht Adaptionen der Prozessparameter notwendig.

Zu dem oben angeführten Problem der zu hohen Viskosität kommen auch noch die vermehrte Gelbildung und das Auftreten von Inhomogenitäten in der Spinnlösung hinzu. Abb. 4.110 stellt die Unterschiede in der Qualität der Spinnlösung für Modal und Rainbow-Modal dar.

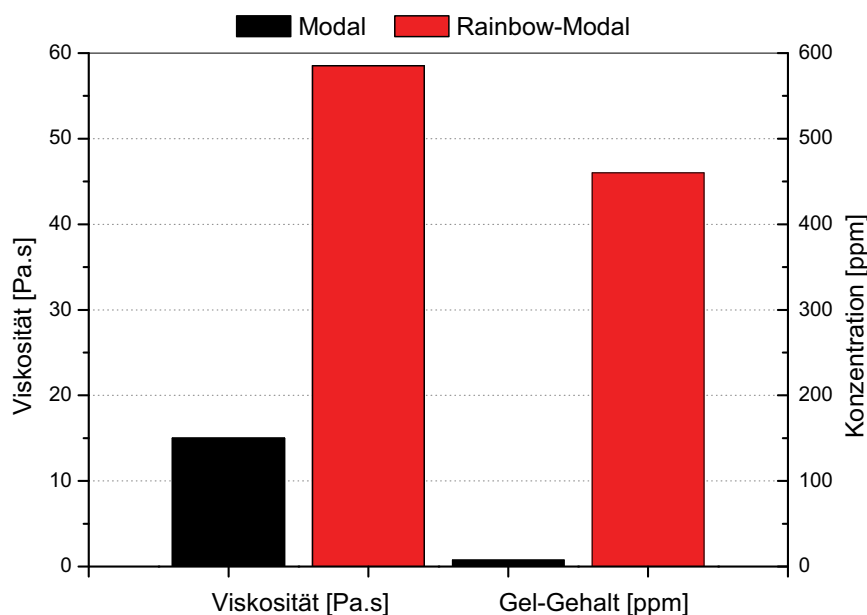


Abbildung 4.110: Viskosität und Gelgehalt der Spinnlösung von Modal und Rainbow-Modal

Durch den Zusatz des kationischen Additivs steigt die Viskosität der Spinnlösung auf etwa 59 Pa.s an, zusätzlich werden große Mengen an Gelpartikeln (Inhomogenitäten) gebildet. Beides ist für einen stabilen Spinnprozess unzulässig. Bei den erreichten Viskositäten ist eine Verspinnung zu einer Faser überhaupt nicht mehr möglich.

Um die Inhomogenitäten zu beseitigen, stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die einfachste Methode besteht in einer Filtration der Spinnlösung nach Zugabe des kationischen Polymers. In Diagramm 4.111 ist die Qualität einer solchen filtrierten Lösung zu sehen.

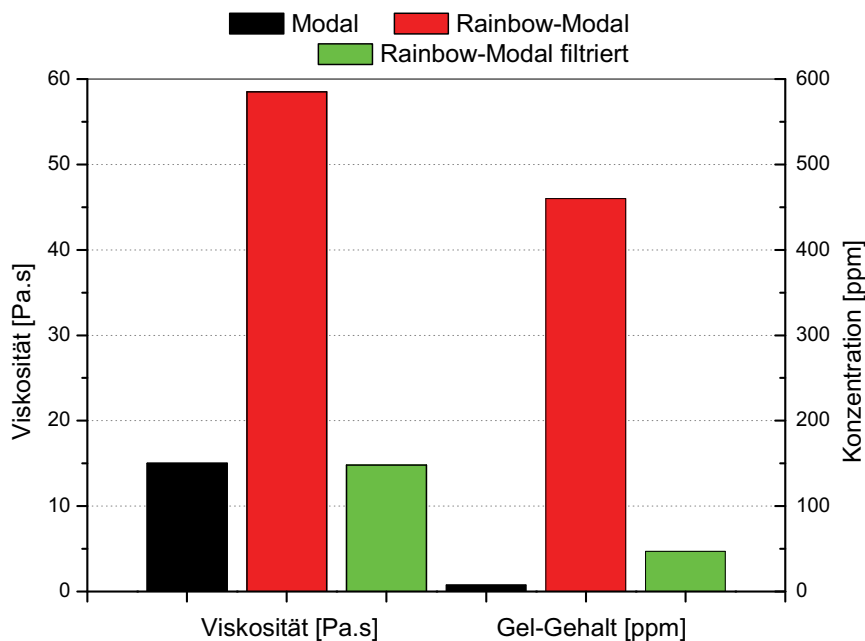


Abbildung 4.111: Viskosität und Gelgehalt der Spinnlösung von Modal, Rainbow-Modal und einer filtrierten Rainbow-Modal Spinnlösung

Durch die Filtration wird die Viskosität der Spinnlösung deutlich gesenkt. Sie liegt dann in einem Bereich, der für die Weiterverarbeitung geeignet ist. Allerdings bleibt die Anzahl der Inhomogenitäten zu hoch, um einen einwandfreien Spinnprozess zu gewährleisten.

Aus diesem Grund wurde an einer Verbesserung des Einbringungsschritts gearbeitet, um eine homogenere Verteilung des kationischen Additivs zu erreichen. Ein nachfolgender Filtrationsschritt sollte dann die Viskositäten richtig einstellen. Um die Verteilung des Additivs zu verbessern, wurde versucht, die Wechselwirkung zwischen dem kationischen Polymer und der Cellulose zu verändern. Dies kann durch den Zusatz verschiedener Substanzen, die mit dem kationischen Additiv wechselwirken, erreicht werden. Dazu wurden Substanzen wie Glukose,

Carboxymethylcellulose (CMC), Guar und Alginat getestet. Diese Substanzen sollten die Bildung von Microgelen, verursacht durch die starke Cellulose-Additiv-Wechselwirkung, reduzieren. Leider konnte mit keiner der getesteten Substanzen eine signifikante Wirkung erzielt werden.

Da der Zusatz von Hilfsstoffen nicht den gewünschten Erfolg zeigte, wurde nun versucht, die Prozessparameter so zu verändern, dass eine verspinnbare, homogene Spinnlösung erhalten werden kann. Die Ergebnisse der Versuche der Fa. Lenzing AG sind in Tabelle 4.67 zusammengefasst.

Tabelle 4.67: Variierte Prozessbedingungen zur Herstellung von Rainbow-Modal [114]

Prozessbedingung	Viskosität [Pa.s]	Gel-Gehalt [ppm]	Partikel-Anzahl
Standard Rainbow	12.9	8	54000
Modal Viskose	15.0	7	33000
Standard Modal Rainbow	58.5	460	310000
Modal Rainbow; Aerosol	57.8	489	320000
Kationisches Additiv verdünnt 1:3	45.8	841	314000
Kationisches Additiv verdünnt 1:5	25.0	738	316000
Viskose verdünnt mit H ₂ O (5:1)	7.4	112	282000
Viskose verdünnt mit NaOH (5:1)	7.3	254	328000
Verbesserte Filtration	14.8	47	230000
Erhöhter CS ₂ -Gehalt	-	1098	261000
Erhöhter CS ₂ -Gehalt und verbesserte Filtration	-	73	248000

Im Rainbow-Viskose-Prozess wird eine Viskosität der Spinnlösung von etwa 13Pa.s erreicht, der Gelgehalt ist mit 8ppm sehr niedrig. Die Gesamtzahl der Partikel liegt bei etwa 54000, was darauf hindeutet, dass die Gelpartikel relativ klein sind und dadurch die Spinndüse nicht verblocken.

Die Modal-Viskose Spinnlösung weist eine Viskosität von 15Pa.s auf, sowie einen niedrigen Gelgehalt und eine geringe Partikelanzahl. Diese Werte sind gut mit dem Rainbow-Viskose-Prozess vergleichbar. Sobald allerdings das kationische Agens zugegeben wird, steigt die Viskosität dramatisch auf etwa 60Pa.s an, der Gelgehalt bewegt sich im Bereich von 460ppm. Die in der Spinnlösung vorhandenen Partikel sind zu groß, was durch ein Verblocken der Spinndüsen beobachtet werden kann. Alle diese Werte sind somit deutlich zu hoch, um eine gesponnene Faser von vernünftiger Qualität herzustellen.

Normalerweise wird das kationische Polymer mit einer speziell dafür entwickelten Apparatur in die Spinnlösung eingebracht. Ein Überschuss an diesem kationischen Additiv kann zu vermehrter Gelbildung führen. Daher wurde versucht, das Polymer auch auf andere Art und Weise in die Viskoselösung einzubringen. Dafür wurde die Lösung des kationischen Polymers langsam in einem Mixer auf die Viskoselösung aufgesprüht. Leider führt auch diese Methode zur Ausbildung einer großen Anzahl von Gelpartikeln. Das Aerosol stellt somit keine Lösung dar, die Verwendung der Rainbow-Apparatur wird daher vorgezogen.

Um den Effekt einer lokalen hohen Konzentration von kationischem Additiv während der Einbringung in die Spinnlösung zu verringern, wurde die kationische Polymerlösung vor der Einbringung mittels Rainbow-Apparatur 1:3 sowie 1:5 verdünnt. Diese Verdünnungen brachten allerdings keine positive Entwicklung bezüglich der Gelbildung, die Partikel wurden dadurch sogar größer.

Zusätzlich wurde versucht, die Spinnlösung vor und nach der Einbringung des Polymers längere Zeit rasten zu lassen. Auch diese Methode brachte keine signifikante Verbesserung der Situation.

In einer weiteren Serie von Experimenten wurde die Spinnlösung mit Wasser oder Natronlauge verdünnt. Im Fall der Natronlauge konnten keine positiven Effekte beobachtet werden. Durch das Verdünnen mit Wasser allerdings konnte der Partikel-Gehalt deutlich gesenkt werden. Dieser positive Effekt ist allerdings nicht groß genug, um einen stabilen Spinnprozess zu gewährleisten, die Partikelmenge ist hierzu trotzdem noch eindeutig zu hoch.

Durch eine verbesserte Filtration konnte die Viskosität auf einen Wert gesenkt werden, der eine stabile Anwendung zulässt. Der Gehalt an Gel-Partikeln bleibt aber auch nach der verbesserten Filtration noch zu hoch, um diese Lösung einwandfrei verspinnen zu können.

Der Einsatz von größeren Mengen an Schwefelkohlenstoff (CS_2) in der Spinnlösung brachte keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Spinnvorgangs, es wurde eher eine Verschlechterung festgestellt, auch dann, wenn diese Methode mit einer verbesserten Filtration kombiniert wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass keine der angewandten Modifikationen des Herstellungsprozesses zu einer stabil verspinnbaren,

reproduzierbaren Spinnlösung geführt haben. Die Hauptprobleme, die während des Spinnvorgangs beobachtet wurden, bleiben folgende:

- Druckanstieg vor dem Filter und der Spinndüse
- Variationen im Denier-Wert
- Zersplitterung der Faser

Eine stabile und kontinuierliche Produktion ist nicht möglich, sobald es zu einem Druckanstieg vor den Spinndüsen kommt. Variationen im Denier-Wert und Aufsplitterung der Faser hingegen wirken sich negativ auf die Garnproduktion aus diesen Fasern aus. Eine weitere mögliche Lösung dieser Probleme könnte der Einsatz eines neuen, besser geeigneten kationischen Additivs sein. Es wurden daher etwa dreißig verschiedene Additive getestet, es konnte aber kein neues, einsetzbares kationisches Agens gefunden werden. Die meisten Verbindungen verursachen eine große Anzahl an Inhomogenitäten in der Spinnlösung, welche wiederum zu einem Druckanstieg vor den Spinndüsen führen. Besonders hoch kationisch geladene Additive verursachten diese Probleme.

Verbindungen, die nur eine geringe kationische Ladung aufweisen, können hingegen ohne Probleme in das Spinnbad eingebracht werden, da es hier zu wesentlich geringeren Wechselwirkungen mit der Cellulose kommt. Fasern aus diesen Spinnlösungen weisen allerdings nicht die gewünschten Färbereigenschaften auf, die möglichst ähnlich der Rainbow-Viskose sein sollten. Durch die Verringerung der Kationizität der Faser wird auch ihre Anfärbbarkeit deutlich reduziert.

Eine mögliche Lösung dieses Problems stellt die Verwendung von hoch geladenen Additiven mit niedrigem Molekulargewicht dar. Durch die reduzierte Kettenlänge solcher Substanzen wird auch die Wechselwirkung mit der gelösten Cellulose reduziert. Damit sollte der Druckanstieg vor den Spinndüsen reduziert werden und gleichzeitig die Färbereigenschaften der Rainbow-Faser erzielt werden. Durchgeführte Versuche mit solchen niedermolekularen Substanzen zeigten eine gute Verspinnbarkeit der Lösungen, somit deuten diese Ergebnisse bereits in die Richtige Richtung. Allerdings geht ein Großteil dieser Substanzen während des Spinnprozesses wieder verloren, da sie zu leicht ausgewaschen werden. Diese ausgewaschenen Substanzen kontaminieren die anschließenden Bäder der

Weiterverarbeitung, gleichzeitig geht damit auch wieder der Verlust der Anfärbbarkeit einher.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann gesagt werden, dass es prinzipiell möglich ist, Rainbow-Modal-Fasern herzustellen. Aufgrund der vielen ungelösten Schwierigkeiten in der technischen Produktion dieses Fasertyps wurde aber die Weiterentwicklung eingestellt, da eine mögliche Produktion nur durch enormen finanziellen Einsatz möglich wäre und im Augenblick nicht zu verantworten ist [114].

4.8 Konzept zur Abwasserbehandlung von textilen Prozessen

Die Textilindustrie, insbesondere die Färberei und Ausrüstung von Textilien, stellt einen Industriezweig mit sehr hohem Wasserverbrauch dar. Um die wichtige Ressource Wasser zu schonen, werden neue Technologien wie die Rainbow-Faser entwickelt, um den Wassereinsatz grundsätzlich zu reduzieren. Trotzdem werden immer noch große Mengen an Abässern den kommunalen Kläranlagen zugeführt. Immer strengere Abwasserbestimmungen und Grenzwerte für die organische und anorganische Belastung solcher Industrieabwässer machen den Einsatz neuer Aufbereitungstechnologien notwendig.

Aus ökologischer und auch ökonomischer Sicht wären nicht nur eine Aufbereitung des Abwassers, sondern auch die Wiederverwendung des Prozesswassers und die Rückgewinnung von Wertstoffen aus diesen Abwässern von großem Interesse. Zu diesem Zweck soll ein Konzept erstellt werden, das die Möglichkeiten und Durchführbarkeit solcher Aufbereitungstechnologien erörtert und die Zielsetzung verfolgt, Prozesswässer zumindest teilweise nach der entsprechenden Aufbereitung wieder in der Produktion einzusetzen. Dies stellt den ersten Schritt zu einem geschlossenen Kreislauf des Wassers in der textilen Ausrüstung dar, welcher in Zukunft die Entwicklung einer „zero-waste“ Produktion ermöglichen soll.

Als konkretes Beispiel wird die Färbung von Garn in einem Kreuzspulfärbeapparat diskutiert, wie sie von der Firma Heinisch Textilveredelung GmbH & CO KG durchgeführt wird.

Das Prozesswasser in der Färbung und Textilveredelung ist durch die Komplexität der Prozesse mit einer Vielzahl verschiedener Komponenten belastet. Grundsätzlich

kann man die Inhaltsstoffe des Abwassers in drei Gruppen einteilen, die eine besondere Belastung darstellen:

- Farbstoffe
- Organische Komponenten
- Anorganische Salze

Farbstoffe, bei Färbung zellulosischer Fasern insbesondere Azo- und Reaktivfarbstoffe, die während der Färbung nicht an der Faser adsorbieren oder bei Spülvorgängen wieder aus der Faser ausgewaschen werden, stellen ein wesentliches Problem des textilen Abwassers dar. Da normale aerob arbeitende Kläranlagen viele dieser Farbstoffe nur ungenügend abbauen, kann es zu einer deutlichen Färbung des geklärten Wassers und damit der Wasserläufe kommen, in die die Kläranlage mündet. Hier stehen vor allem ästhetische Gründe zur Entfernung der Farbe im Vordergrund [115]. Andererseits muss der verbleibende Farbstoff vollständig entfernt werden, wenn das Prozesswasser zur Wiederverwendung geeignet sein soll. Kumulierte Farbstoffreste können hier ansonsten zu unerwünschten Anfärbungen von nachfolgenden Produktionschargen führen.

Neben den Farbstoffen liegen in textilen Abwässern auch noch andere organische Verunreinigungen vor. Hierfür verantwortlich sind Textilhilfsmittel, die während der Färbung und Ausrüstung zugesetzt werden, wie Polyacrylate, Phosphonate, EDTA, Deflockulationshilfsmittel, Antistatika, Fixierhilfsmittel und weitere mehr. Den Hauptteil der organischen Verunreinigungen machen aber anionische und nichtionische Tenside aus. Diese organischen Substanzen sind für den hohen chemischen (CSB) und biologischen (BSB) Sauerstoffbedarf des Abwassers verantwortlich. Auch für eine Rückgewinnung des Abwassers müssen diese Substanzen vollständig entfernt werden, da sie unerwünschte Effekte auf die Färbung haben können. Insbesondere Tenside können durch ihre retardierende Wirkung die Färbung empfindlich stören.

Um eine Färbung vieler Textilfasern erst zu ermöglichen, muss den Färbeflotten Salz zugesetzt werden. Diese Salzfracht stellt aber ein großes Problem in der Wassernachbehandlung dar. Daher ist es wichtig, Prozesse und Technologien wie die Rainbow-Faser zu entwickeln, um den Einsatz von Salz in der Färbeflotte zu reduzieren. Trotzdem bleibt der Salzzusatz für viele Prozesse unabdingbar.

Hauptsächlich finden sich in den Abwässern Natriumacetat (CH_3COONa), welches als Puffersubstanz in den Färbebädern dient, sowie Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), aber auch Natriumchlorid (NaCl). Sehr hohe Salzfrachten können Probleme in biologischen Kläranlagen verursachen und sind daher unbedingt zu vermeiden. Für die Rückgewinnung des Wassers ist ebenso eine Salzabtrennung erforderlich, sobald im verwendeten Prozess unterschiedliche Salzkonzentrationen einzustellen sind oder hohe Salzkonzentrationen unerwünschte Wirkungen haben, wie z. B. in selektiven Färbungen von nur einer textilen Komponente in Mischgeweben.

Zusätzlich zu diesen Problemen kann noch ein zu hoher Gehalt an Schwermetallen in den Abwässern kommen, wenn große Mengen an Metallkomplexfarbstoffen eingesetzt werden. Hier stellen vor allem zu hohe Kupfer- und Chrom-Gehalte eine zu lösende Schwierigkeit dar.

Textile Abwässer bestehen somit aus einem sehr komplexen System verschiedenster Inhaltsstoffe und stellen dadurch hohe Anforderungen an die nachfolgenden Wasseraufbereitungstechnologien. Die wichtigsten angewandten Methoden und ihre Kombinationen sind in Schema 4.112 dargestellt [116].

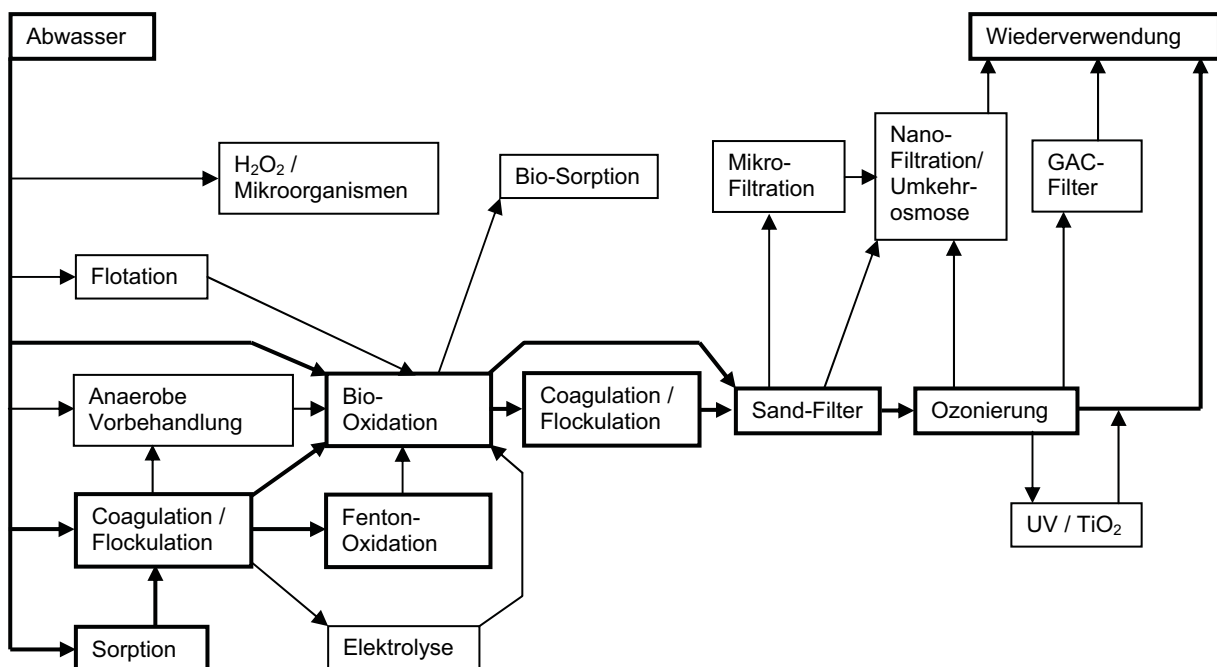


Abbildung 4.112: Methoden und Verfahrenswege in der Abwasserbehandlung textiler Prozesse [116]

Die dunkel markierten Technologien und Wege sind Methoden, wie sie zurzeit standardmäßig zur Behandlung von textilen Abwässern eingesetzt werden. Alle

zusätzlich dargestellten Methoden stellen Systeme dar, die gegenwärtig in Pilot- und Versuchsanlagen für den Einsatz in der Abwasseraufbereitung getestet werden.

Das wichtigste Verfahren ist in Schema 4.112 unter Biooxidation zusammengefasst. Dieser Begriff umfasst alle Kläranlagen, die mit Belebtschlammbecken arbeiten, und ist somit auch der Hauptbestandteil der meisten kommunalen Kläranlagen. In Kombination mit einem Flockulationsprozess stellt diese Methode die Hauptanwendung in der Behandlung von textilen Abwässern dar. Da aber viele Farbstoffe in dem Biooxidationsprozess nur schwer abgebaut werden, ist eine vorgeschaltete anaerobe Behandlung zu empfehlen. Allerdings ist zu beachten, dass eine solche Anlage nur von großen Unternehmen mit entsprechenden Durchsatzmengen betrieben werden kann. Für klein- und mittelständische Betriebe ist diese Technologie kaum finanzierbar.

Eine weitere häufig eingesetzte Methode ist die Fenton-Oxidation. Hierbei werden organische Stoffe durch den Einsatz von H_2O_2 und Fe(II) in saurer Lösung oxidiert und ausgefällt. Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit eines sauren Milieus mit einem pH-Wert zwischen 3 und 4. Das macht einen anschließenden Neutralisationsschritt notwendig, der die Salzfracht des Abwassers weiter erhöht. Häufig wird dieses System zusammen mit Flockulation und/oder Ozonierung eingesetzt [117].

Die Ozonierung des Abwassers ist ein schnelles und effizientes Verfahren, um die Färbung des Abwassers zu beseitigen. Allerdings werden die Farbstoffmoleküle dabei nicht mineralisiert, sondern nur in kleinere Bruchstücke zerlegt. Der CSB des Abwassers wird daher durch diese Methode kaum reduziert. Aus diesem Grund wird die Ozonierung häufig mit einer Sorptionsmethode wie z. B. einem GAC-Filter (Granular Activated Carbon) kombiniert. Bei einer direkten Kombination dieser beiden Verfahren kann das Ozon auch zur Regeneration der Aktivkohle dienen [118]. Die elektrochemische Oxidation der Farbstoffe und anderer organischer Inhaltsstoffe mittels Elektrolyse ist eine weitere Möglichkeit der Abwasserbehandlung, diese wird aber momentan hauptsächlich in Pilotanlagen eingesetzt. Auch diese Methode benötigt die Kombination mit Flockulation und/oder Belebtschlammklärung [119].

Eine relative neue Methode in der Entfärbung von Abwässern ist der Einsatz von photokatalytisch aktiven Übergangsmetalloxiden wie TiO_2 und ZnO . Der Zusatz von H_2O_2 kann die Effizienz des Prozesses noch deutlich steigern. Die Photokatalyse

kann unter Bestrahlung mit UV-Licht erfolgen, aber auch Systeme, die Sonnenlicht als Strahlungsquelle nutzen, sind vorgestellt worden [120, 121].

Sorptionsprozesse stellen einen wichtigen Behandlungsschritt von textilen Abwässern dar. Als Adsorptionsmaterial am häufigsten eingesetzt wird Aktivkohle, neuerdings auch als regenerierbare GAC-Filter. Die relativ hohen Kosten der Regenerierung/Austausch der Aktivkohle haben verschiedene Alternativen hervorgebracht, wie Polyamid-Epichlorhydrin-Cellulose, quervernetztes Chitosan oder quaternisierte Lignocellulose [116]. Nachteile dieser Systeme sind oft zu kleine Reaktionsraten und geringe Sorptionsmengen. Der Einsatz von mit Mikroorganismen beladener Aktivkohle macht die Verwendung von Biosorption und Biooxidation in einem Schritt möglich. Dies kann auch mit einer Membranfiltrationsmethode zur Wiederverwendung des Wassers kombiniert werden [122].

Alle diese Methoden ermöglichen die Entfernung von Farbstoffen und anderen organischen Komponenten aus dem Abwasser. Die Menge der gelösten, anorganischen Salze bleibt aber dadurch nahezu unbeeinflusst. Für eine Wiederverwendung des Prozesswassers in der Färberei ist aber auch die Entfernung, oder zumindest eine starke Reduktion, der gelösten Salze erforderlich. Dies wird durch verschiedenste Filtrationstechniken ermöglicht, wie Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (RO) [123].

Anhand der konkreten Färbung eines Garns sollen nun die Möglichkeiten und Grenzen der Wasseraufbereitung und Rückführung besprochen werden. Es handelt sich dabei um die Färbung von 500kg eines Mischgarns „Nm 100/2 Siro-Comfort Viskose/Rainbow“. Dieses Garn besteht aus einer Mischung von Standard-Viskose und Rainbow-Viskose und wird in der Kreuzspulfärbeapparatur Turbostat 1630 gebleicht und gefärbt. Das Flottenverhältnis beträgt hierbei 1:10.4, somit befinden sich pro Befüllung immer jeweils 5200L Wasser in der Färbeapparatur. Der Temperaturverlauf und der Wasserverbrauch im zeitlichen Ablauf der Färbung mit integrierter Vorbleiche sind in Abb. 4.113 dargestellt.

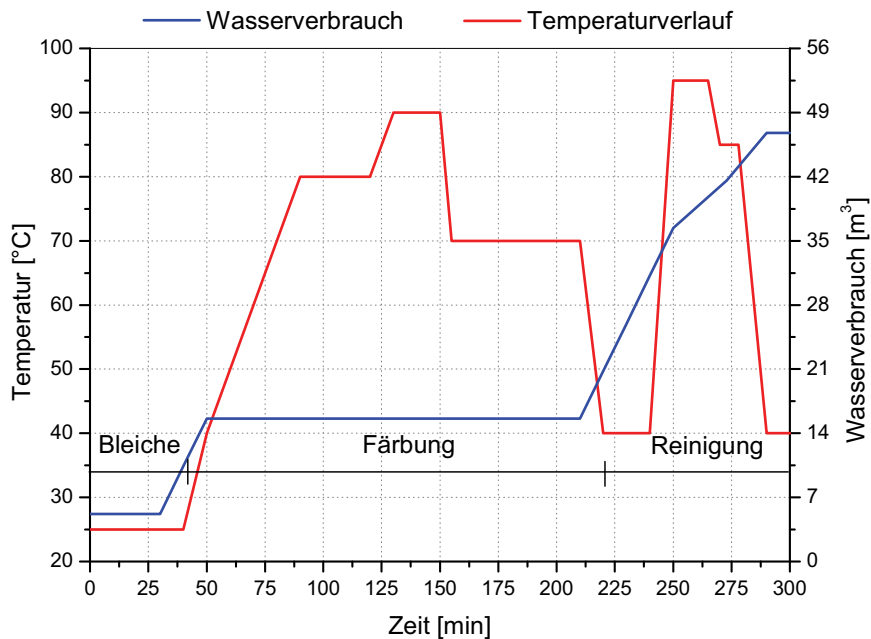


Abbildung 4.113: Temperaturverlauf und Wasserverbrauch der Garnfärbung mit integrierter Vorbleiche

Die zugehörigen Zusammensetzungen der einzelnen Bäder und Spülvorgänge werden nun im Anschluß aufgelistet, zusammen mit den jeweils eingesetzten Mengen in Kilogramm. Für die Spülvorgänge wird jeweils eine Menge von 5200L Wasser verwendet.

Vorbleiche:

4mL/L H ₂ O ₂ 30%	20.8kg
1.5g/L Cerafil BRS	7.8kg
3mL/L NaOH 48%	15.6kg
0.5mL/L AcOH 80%	2.6kg
0,2mL/L CHT Catalase BF	1.0kg

Für die Bleiche des Garns wird Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung verwendet. Cerafil BRS dient zur Stabilisierung des H₂O₂, sowie als Komplexbildner, zur Entfettung des Garns und als Dispersionsmittel. Gegen Ende der Bleiche wird das Enzym Catalase zugegeben, welches überschüssiges H₂O₂ abbaut. Die Bleiche dauert etwa 30min bei Raumtemperatur, danach folgt ein Spülvorgang.

Danach wird wieder mit 5200L Flotte befüllt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

Färbung:

2g/L NaAc	10.4kg
0.6mL/L AcOH 80%	3.1kg
0.9% Lanaset Rot G	4.5kg
1.7% Cibacron Gelb LS4G	8.5kg
20g/L Na ₂ SO ₄	104.0kg
10g/L NaHCO ₃	52.0kg
0.6mL/L NaOH 48%	3.1kg

Am Beginn der Färbung wird in einem sauren Bad gearbeitet, welches Natriumacetat, Essigsäure und den Farbstoff Lanaset Rot G beinhaltet. Das Färbebad wird nun von 40°C auf 80°C aufgeheizt, mit einer Steigerungsrate von 1°C/min, auf dieser Temperatur wird das Bad für 30min gehalten. Danach wird der Farbstoff Cibacron Gelb LS4G zugegeben und das Färbebad auf 90°C aufgeheizt sowie 20min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird Natriumsulfat zugesetzt und die Temperatur für 20min auf 70°C gesenkt. Darauffolgend wird Soda und Natronlauge beigegeben und die Temperatur für weitere 30min auf 70°C gehalten. Abschließend erfolgt ein Spülvorgang. Damit ist die Färbung des Garns beendet, es folgen noch Spül- und Reinigungsvorgänge.

Reinigung:

1mL/L AcOH 80%	5.2kg
0.5mL/L Texavin FB	2.6kg

Für die erste Spülung wird dem Bad Essigsäure zugesetzt und das Garn bei 40°C 10min gespült. Danach erfolgt ein weiterer Spülgang. Abschließend wird ein weiteres Bad mit Tensid versetzt, auf 95°C aufgeheizt und das Garn 15min gereinigt. Danach wird noch einmal bei 85°C 8min lang gespült und zuletzt noch einmal bei 40°C gespült.

Insgesamt werden für die Färbung von 500kg Garn inklusive Vorbleiche 46.8m³ Wasser verbraucht. Der Energiebedarf dieses Färbevorgangs beträgt im Idealfall, wenn der Wirkungsgrad der Temperierung als 100% angesehen wird, etwa 5.5GJ. Die gesamte Salzfracht des Abwassers kann mit etwa 173kg angenommen werden.

Als erstes Abwasser fällt die Flotte des Bleichbads sowie eines Spülbads an. Die Salzfracht dieses Abwassers ist relativ gering, die Lösung aber ist alkalisch, was einen Neutralisationsschritt notwendig macht. Dieser erhöht die Salzfracht des Abwassers deutlich. Um es einer Filtrationsanlage zuführen zu können, muss das Abwasser zuvor von suspendierten Feststoffen (SS), dem Enzym und dem Dispergator befreit werden. Hier kann eine Flockulationstechnik zum Einsatz kommen, die auf der Zugabe von Polyelektrolyten zur Lösung beruht. Nach Abscheidung des Präzipitats kann dieses Wasser einer Mikrofiltration und anschließend einer Nanofiltration zugeführt werden. Diese Systeme arbeiten üblicherweise nach dem „cross-flow“-Prinzip. Um den Salzgehalt des Retenats nicht zu weit zu erhöhen ist der Fluss dabei so zu wählen, dass etwa 50% des Wassers zurückgewonnen werden können. Eine Steigerung dieses Werts würde zu einer starken Aufkonzentration der Salzfracht im zurückgehaltenen Wasser führen, was eine Entsorgung desselben erschwert. Eine vorgeschaltete Mikrofiltration ist ebenso zu empfehlen, da dadurch die Standzeit der Nanofiltration deutlich erhöht werden kann.

Das am stärksten belastete Abwasser, sowohl was den Gehalt an organischen Stoffen und damit den CSB des Abwassers, als auch die Salzfracht betrifft, stammt aus dem Färbeprozess selbst. Fünfundneunzig Prozent der eingesetzten Salzmenge findet sich in diesem Abwasser wieder, zusätzlich ist es mit Farbstoff belastet. Eine Rückgewinnung von Prozesswasser aus diesem Abwasser würde einen erheblichen Mehraufwand im Vergleich zur Vorbleiche bedeuten, da nicht nur eine um ein vielfaches höhere Salzmenge zu entfernen wäre, sondern auch der noch vorhandene Farbstoff durch einen Sorptionsschritt und zusätzlich durch Elektrolyse und/oder Einsatz von TiO_2 /UV-Licht/ H_2O_2 zu entfernen wäre. In diesem Prozess inklusive eines Spülgangs werden aber nur 22% des gesamten Prozesswassers verbraucht. Ein Versuch der Rückführung dieser Abwässer in den Kreislauf ist nur durch sehr aufwändige Methoden möglich und erscheint daher momentan nicht sinnvoll.

Die Hauptwassermenge wird im finalen Reinigungsschritt des Garns verbraucht. Hier dürften Möglichkeiten gegeben sein, das Wasser wieder im Kreislauf zumindest als Spüllösung dem Prozess zuzuführen. Die Salzfracht dieses Wassers ist sehr gering, allerdings ist es mit Farbstoffrückständen und Tensiden belastet. Dies macht einen

weiteren Reinigungsschritt in der Rückführung unumgänglich. Um die Belastung durch die organischen Substanzen schnell und effizient zu minimieren, können zwei neue, viel versprechende Wege beschrrieben werden. Einerseits kann ein elektrochemisches Verfahren wie die Elektrolyse eingesetzt werden, andererseits stehen photokatalytische Methoden unter Einsatz von $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ zur Verfügung. Ein mögliches Prozessschema für eine Wasserrückführung aus der Vorbleiche und der Reinigung ist in Abb. 4.114 dargestellt.

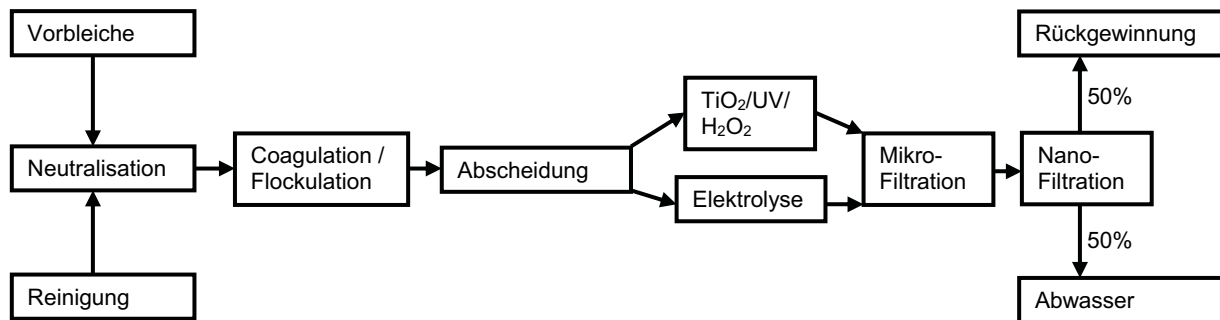


Abbildung 4.114: Schema zur Rückführung von Prozesswässern in der Garnfärbung

Eine solche Abwasserbehandlung könnte bei dem untersuchten Prozess eine Wassereinsparung durch Kreislaufschließung von etwa 18m^3 Wasser pro Durchlauf ermöglichen. Dies würde einer Reduktion des Frischwasserbedarfs um 38% entsprechen.

Eine Rückgewinnung von Wertstoffen aus den Prozesswässern ist bei diesem Ansatz nur bedingt möglich. Allerdings kann das Retenat, welches aus der Nanofiltration kommt, noch zum Teil weiterverwendet werden. Es enthält durch den Neutralisationsschritt hauptsächlich Natriumacetat in konzentrierter Lösung. Dieses Konzentrat kann, unter online-Kontrolle von Leitfähigkeit und pH-Wert, mit Frischwasser soweit verdünnt werden, dass es als Vorlage für die Färbeflotte dienen kann, die zu Beginn hauptsächlich Natriumacetat enthält. So könnte noch ein weiterer Teil des Abwassers weiterverwendet werden, und zugleich ein Anteil des eingesetzten Salzes einer Wiederverwendung zugeführt werden.

5 Zusammenfassung

Die von der Fa. Lenzing AG entwickelte Rainbow-Viskose stellt eine viel versprechende Neuerung im Bereich der modernen Textilfasern dar, die allen Ansprüchen des nachhaltigen Wirtschaftens gerecht wird. Diese Fasergeneration kombiniert auf ideale Weise sowohl ökologische Vorteile, durch die Einsparungsmöglichkeiten an Wasser, Energie und Chemikalien gegeben sind, als auch ökonomische Vorteile, welche durch die Steigerung der Produktivität in der textilen Verarbeitung ermöglicht werden.

Um die großen Vorteile dieser Neuentwicklung im technischen Maßstab nutzen zu können, ist es unabdingbar, die grundlegenden Vorgänge und Mechanismen zu verstehen, welche das Verhalten der neuen Fasern in textilen Veredelungsprozessen steuern und beeinflussen.

Da alle diese Veredelungsprozesse in wässrigen Medien stattfinden, ist es notwendig, die Wechselwirkungen der Faser an ihrer fest/flüssig-Grenzfläche zu studieren. Diese Berührungsfläche stellt den primären Ort der Wechselwirkung aller Substanzen dar, die aus der flüssigen Phase mit der Faser in Kontakt treten wollen. Daher wurde diese Schnittstelle an mehreren verschiedenen Fasertypen betreffend ihrer chemischen und physikalischen Parameter und ihrer Wechselwirkungskinetik mittels mehrerer Methoden, bevorzugt elektrokinetischen Methoden, eingehend untersucht.

Die pH-abhängigen ζ -Potentialmessungen von unterschiedlich vorbehandelter Standard-Viskose, Rainbow-Viskose und Wolle zeigen die großen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche dieser Fasern. Standard-Viskose zeigt den typischen Kurvenverlauf einer „single-site dissociation“, mit einem ausgeprägtem Potentialplateau und einen kurzen Anstieg zum „point of zero charge“ bei einem pH-Wert von etwa 2.5, ohne die Möglichkeit einer Umladung. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass an der Faseroberfläche nur eine Art von negativen Ladungen vorliegt, in diesem Fall hauptsächlich Carboxylat-Gruppen. Im Fall der Rainbow-Faser ist der Effekt der permanenten Kationisierung deutlich an der Verschiebung des isoelektrischen Punkts (IEP) zu einem pH-Wert von etwa 3.5 in Richtung Neutralbereich zu sehen. Die Kurvenform ändert sich ebenfalls signifikant

von dem einer „single-site dissociation“, zu der typisch sigmoiden Form des „two-site dissociation“ Modells. Hierbei ist eindeutig zu sehen, dass an der Faseroberfläche sowohl anionische, als auch kationische Ladungen vorhanden sind. Diese ermöglichen auch eine Umladung der Faser bei niedrigeren pH-Werten. Trotz der eingebrachten positiven Ladungen in der Rainbow-Viskose liegt das ζ -Potential über weite pH-Bereiche im Negativen. Der Grund dafür liegt in der Überzahl an Carboxylatgruppen und der spezifischen Adsorption von negativ geladenen Ionen an den kationischen Zentren. Aus der Produktion können noch Sulfat-Anionen stark an den kationischen Gruppen adsorbiert sein, welche die Oberflächenladung der Faser ins Negative verschieben. Die Faser wird durch die Kationisierung zu einem Ionentauschersystem. In dem für Färbungen von Rainbow-Viskose / Polyester Mischungen interessanten pH-Bereich von 3.5-5 weist die Rainbow-Faser bereits ein niedrigeres negatives ζ -Potential im Vergleich zur Standard-Viskose auf. Zusätzlich dürfte die Anwesenheit sowohl von kationischen als auch anionischen Ladungen die Reichweite des negativen Oberflächenpotentials deutlich verringern. Aus diesem Grund können Rainbow-Viskose-Fasern in diesem Bereich deutlich besser mit anionischen Direktfarbstoffen gefärbt werden als Standard-Viskose-Fasern, da sie nur eine kleinere, und in geringerer Reichweite vorliegende Potentialbarriere an der fest/flüssig-Grenzfläche überwinden müssen.

Der Vergleich von gefärbten mit ungefärbten Fasern zeigt auch die deutlichen mechanistischen Unterschiede der Färbung dieser beiden Fasertypen auf. Durch Adsorption von negativ geladenen Farbstoffanionen an Standard-Viskose wird sowohl der „point of zero charge“ weiter ins Saure verschoben, als auch das negative Oberflächenpotential im Plateaubereich deutlich erhöht. Im Gegensatz dazu verschiebt die Adsorption des Direktfarbstoffs an Rainbow-Viskose nur den isoelektrischen Punkt durch die Einbringung von zusätzlichen, negativen Ladungen, das Potentialplateau wird dadurch nicht verändert. Dies weist darauf hin, dass es hier nur zu einem Austausch bereits vorhandener negativ geladener Ionen durch die Farbstoffanionen kommt. Dieser Ionenaustausch kann zu einem Entropiegewinn führen, der die Anfärbung der Faser begünstigt.

Wolle, als Proteinfaser, weist ebenfalls die Form einer „two-site dissociation“ auf, da an ihrer Oberfläche sowohl Amino-Funktionen wie auch Carboxylat-Gruppen vorliegen. Durch die hochvernetzten Bereiche der Cuticula weist die Wolloberfläche auch hydrophobe Bereiche auf, zusätzlich wird das Quellverhalten der Faser in

wässrigen Medien stark reduziert. Sowohl durch oxidative als auch reduktive Bleichvorgänge wird die Cuticula geschädigt und der Cortex aus keratinassoziierten Proteinen teilweise freigelegt. Dies verursacht ein starkes Maximum im negativen Potential der Wolloberfläche. Im färberisch interessanten pH-Bereich weisen Wolle und die Rainbow-Faser ähnliche ζ -Potentiale auf. Das sollte auf ähnliche Potentialbarrieren für Farbstoffe an der Oberfläche hindeuten. Durch die gänzlich unterschiedliche Morphologien der Fasern und die unterschiedliche Hydrophobizität sind dennoch Differenzen in der Anfärbbarkeit zu erwarten.

Eine Möglichkeit, die Farbstoffaufnahme der Woll- und Rainbow-Fasern zu beeinflussen, ist der Einsatz von Tensiden in der Färbeflotte. Diese können je nach Ladung und Struktur unterschiedliche Wirkungen entfalten. Es können sich entweder Wechselwirkungen mit der Faseroberfläche oder mit dem Farbstoff in Lösung ausbilden.

Um grundlegende Erkenntnisse zur Wechselwirkung oberflächenaktiver Substanzen mit den Fasern gewinnen zu können, müssen die Struktur, Zusammensetzung und Konzentration der eingesetzten Tenside genau bekannt sein, was auf technische Tensidmischungen nicht zutrifft. Aus diesem Grund wurden die Adsorptionsmessungen an Rainbow-Viskose und Standard-Viskose zusätzlich mit fünf gut definierten Tensidmodellsubstanzen durchgeführt.

Das anionische Tensid AR1, ein Alkylbenzensulfonat, adsorbiert auf Rainbow-Viskose unter Ausbildung eines negativen ζ -Potentialmaximums im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) des Tensids. Daraus kann auf die mögliche Ausbildung einer Tensiddoppelschicht bei dieser Konzentration geschlossen werden. Die dazugehörige Adsorptionsisotherme zeigt keine signifikanten Ausprägungen. Das anionische Tensid adsorbiert ebenfalls auf der negativ geladenen Standard-Viskose. Die ζ -Potentialmessungen und die Adsorptionsisotherme lassen den Schluss zu, dass es hierbei zu einem gänzlich anderen Adsorptionsmechanismus kommt. Eine schichtweise, ungeordnete Anlagerung des Tensids mit den Alkylresten parallel zur Faseroberfläche scheint möglich. Häufig verwendete Adsorptionsmodelle, die nur elektrostatische

Wechselwirkungen in den Vordergrund stellen, können diese Vorgänge nicht mehr beschreiben.

Die Tenside KR1 und KR2 unterscheiden sich nur in der Länge ihres Ethoxylat-Teils, und damit auch in ihrer positiven Ladung. Die Adsorptionseigenschaften auf beiden Fasern sind sehr ähnlich, für die Wechselwirkungen dürften hauptsächlich die Ethoxylat-Seitenketten verantwortlich sein. Alle weiteren Unterschiede ergeben sich durch die Ladungsdifferenzen der beiden Tenside.

Das mit einer Methylgruppe quaternisierte Tensid KR3 unterscheidet sich bei den untersuchten Bedingungen kaum vom strukturell verwandten Tensid KR1. Die Maxima im ζ -Potential sind, aufgrund der geringfügig höheren Ladung, etwas stärker ausgeprägt. Auch hier finden die Wechselwirkungen mit den Fasern hauptsächlich über die Ethoxylat-Seitenketten statt.

Das Tensid KR4, ein Benzylalkylammoniumchlorid, entspricht einem kationischen System ohne Ethoxylat-Seitenketten. Die Wechselwirkungen mit der Faseroberfläche dürften hauptsächlich über die Benzylgruppe und die Ladung stattfinden. Die ζ -Potentialmessungen zeigen ein scharfes Maximum, welches exakt mit der CMC des Tensids zusammenfällt. In der Adsorptionsisotherme wird bei dieser Konzentration die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht angezeigt. Auch die kinetischen Messungen bestätigen eine schnelle Ausbildung dieser Tensiddoppelschicht. Auf Standard-Viskose kann die Tensidadsorption sehr gut mit dem „four regions“ Modell beschrieben werden. Bei hohen Tensidkonzentrationen scheint es zur Mizelladsorption und der Ausbildung von Tensidmultilayern an der Faseroberfläche zu kommen.

Um möglichst prozessnahe Parameter erhalten, und die technologischen Aspekte beurteilen zu können, wurden zur Untersuchung auch elf verschiedene, kommerziell erhältliche Tensidzubereitungen für die Textilindustrie herangezogen.

Bei der Umladung der Fasern durch kationische Tenside zeigt sich, dass für Wolle, im Vergleich zu Rainbow-Viskose, deutlich mehr Tensid eingesetzt werden muss. Dies war aus den ζ -Potentialmessungen zu erwarten, es sind deutlich mehr negativ geladene Gruppen an der Wolloberfläche vorhanden. Bei hohen Tensidkonzentrationen können sehr ähnliche, positive Potentiale eingestellt werden. Nichtionische Tenside zeigen vor allem auf Wolle, aufgrund des negativeren Ausgangspotentials bei dem untersuchten pH-Wert von 5.5, deutliche Effekte. Das ζ -

Potential wird stark verändert, durch die Adsorption an der Wollfaser kommt es durch die nichtionischen Tenside zu einem starken Abschirmeffekt. Aufgrund der starken Quellung und Hydrophilie der Rainbow-Faser sind bei dieser die Effekte der nichtionischen Tenside nur schwach ausgeprägt.

Die untersuchten anionischen Tenside zeigen auf beiden Fasern die größten Unterschiede, was auf die unterschiedlichen Tensidstrukturen zurückzuführen ist. Je nach Anteil ihrer hydrophilen oder hydrophoben Teilbereiche und ihrer Ladungsdichte bilden sich an der Faseroberfläche unterschiedliche Strukturen aus. Bei hohen Konzentrationen wird Desorption und Mizellbildung in Lösung immer wahrscheinlicher.

Mittels des neu entwickelten Strömungspotentialmessgeräts war es auch möglich, die Kinetik der Adsorption von kationischen und nichtionischen Tensiden zu verfolgen. Die Adsorption und Umladung der Fasern stellt bei Raumtemperatur einen sehr schnellen Prozess dar, der größte Teil der Potentialänderung findet innerhalb von vierzig Sekunden nach Tensidzugabe statt. Durch die unterschiedlichen Fasermorphologien sind auch Unterschiede im Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtszustands zu erkennen.

Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Verwendung von kommerziell erhältlichen Tensidzubereitungen zwar die Ermittlung von Parametern für den technischen Prozess ermöglicht, die Untersuchung der zugrunde liegenden Mechanismen nur durch den Einsatz von Tensidmodellsubstanzen möglich ist.

Zusätzlich zur Adsorption von Tensidmodellsubstanzen wurde auch die Wechselwirkung der gefärbten Rainbow-Viskose mit Chitosan untersucht. Mit der Adsorption dieses Polysaccharids könnte die Lichtechtheit der Färbung verbessert werden. Die Adsorption sowohl des Chitosans als auch des mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Chitosans verändern die Oberflächenladung der Faser stark, das Potential wird über weite pH-Bereiche positiv. Eine Verbesserung der Lichtechtheiten konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen allerdings nicht nachgewiesen werden.

Um die Größe der Wechselwirkungs-Energie der Tensidmodellsubstanzen mit dem Direktfarbstoff Sirius Scharlach K-CF zu klären, wurde die Bildung von Tensid/Farbstoffaggregaten in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Der reine Farbstoff ohne Tensidzusatz zeigt, sowohl bei 25°C und bei 60°C, eine leichte Tendenz zur Ausbildung von Aggregaten. Diese treten aber nur vereinzelt auf, der Großteil des Farbstoffs liegt monomolekular gelöst vor.

Durch den Zusatz des anionischen Tensids AR1 konnte unter keiner der untersuchten Bedingungen die Bildung von Tensid/Farbstoffaggregaten mit dem ebenfalls negativ geladenen Direktfarbstoff nachgewiesen werden.

Die strukturell verwandten Tenside KR1, KR2 und KR3 zeigen in den Lichtstreuexperimenten sehr ähnliches Verhalten. Die beiden kationischen Systeme KR1 und KR3 zeigen beide messbare Wechselwirkungen mit dem Farbstoff. Es bilden sich aber keine wohldefinierten Aggregate, sondern vielmehr eine breite Verteilung von Teilchen unterschiedlicher Größen. Die Menge an gebildeten Aggregaten ist als eher gering einzuschätzen.

Das beinahe nichtionische Tensid KR2 zeigt auch Wechselwirkungen mit dem Farbstoff, aber im Vergleich zu KR1 und KR3 nur in abgeschwächter Form.

Das hochgeladene, kationische Tensidsystem KR4 zeigt die bei weitem stärkste Wechselwirkung mit dem Direktfarbstoff. Es bilden sich bei geringen Tensidkonzentrationen gut definierte Aggregate aus. Bei höheren Tensidkonzentrationen kommt es zu so starken Wechselwirkungen, dass das Tensid den Farbstoff fast vollständig aus der Lösung ausfällt.

Aus den bisherigen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass eine Beeinflussung der Färbung durch das Tensid AR1 ausschließlich durch Tensid-Faser-Wechselwirkungen erfolgt. Bei den Tensiden KR1, KR2 und KR3 liegen sowohl Farbstoff-Tensid- als auch Faser-Tensid-Wechselwirkungen vor, wobei die Wechselwirkungen mit der Faser, vor allem bei dem nichtionischen Tensid KR2 vorherrschend sein sollten. Eine Beeinflussung der Färbereigenschaften durch vorherrschende Farbstoff-Tensid-Wechselwirkung liegt im Fall von KR4 vor.

Die Steuerung von textilen Färbeprozessen kann im Wesentlichen durch Variation von vier Parametern erfolgen. Dazu zählen die Ionenstärke und damit der Salzgehalt der Flotte, der pH-Wert der Flotte und die Färbetemperatur. Der vierte Punkt stellt den Einsatz von Hilfsmitteln, wie Tensiden, dar. In dieser Arbeit wurden, zur Optimierung des Färbeverhaltens von Mischungen aus Rainbow-Viskose und Wolle, alle vier Parameter variiert. Durch Veränderung der Ionenstärke konnte gezeigt

werden, dass sowohl die Färbung von Wolle als auch von Rainbow-Viskose mit einem 1:2 Metallkomplexfarbstoff nicht von der Salzkonzentration abhängig ist. Dies ermöglicht die Reduktion des zusätzlich zugesetzten Na_2SO_4 um 100%, was einer Gesamtsalzreduktion von 70% entspricht. Zur Steuerung und Optimierung der Färbung können nun der pH-Wert und die Temperatur herangezogen werden. Färbungen von Rainbow-Viskose sind kaum pH-abhängig, hingegen die Färbung der Wolle sehr stark. Dies ist mit den sich verändernden Oberflächenpotentialen gut zu beschreiben, was eine akkurate Steuerung des Färbeprozesses zulässt.

Die Feineinstellung des Färbeprozesses, um möglichst gleichmäßige Färbungen von Rainbow-Viskose/Wolle-Mischungen zu erhalten, kann durch den Zusatz von Tensiden bewerkstelligt werden. Dazu wurden vier unterschiedliche, kommerziell erhältliche Tenside und Tensidmischungen untersucht. Vor allem durch den Einsatz geringer Mengen an nichtionischem Tensid wird die Färbung der Rainbow-Faser beeinflusst und kann dadurch an die Ausziehkurve der Wolle angeglichen werden.

Grundsätzlich ist auch hier wieder anzumerken, dass die Verwendung von kommerziell erhältlichen Tensiden zwar zu direkt verwertbaren Anwendungsmöglichkeiten führt, die Mechanismen der Wechselwirkungen aber, durch die Unkenntnis der Struktur und Zusammensetzung des Tensids, nicht zugänglich sind. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen der Färbekinetik auch mit den fünf bereits besprochenen Tensidmodellsubstanzen durchgeführt.

Die Hochtemperaturfärbungen von Rainbow-Viskose und Standard-Viskose wurden ebenfalls unter Variation aller Färbeparameter durchgeführt. Allerdings lag das Ziel dieser Färbungen im Erreichen einer selektiven Blockierung der Anfärbung von Standard-Viskose in Gemischen mit Rainbow-Viskose.

Um die Anfärbung der Standard-Viskose zu verhindern, kann der Salzgehalt der Färbeflotte noch weiter abgesenkt werden. Es wird damit eine Gesamtsalzreduktion dieses Färbeprozesses von 85% erreicht. Zusätzlich empfiehlt sich eine Veränderung des pH-Werts der Färbeflotte von 4.5 auf 5.5, was auch zu einer Reduktion der benötigten Essigsäure führt. Aus der Variation der Färbetemperatur bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen und pH-Werten lassen sich die Aktivierungsenergien der Färbung für die einzelnen Parameter berechnen. Hier zeigt sich, dass die Aktivierungsenergien bei unterschiedlichen pH-Werten gut mit den entsprechenden ζ -Potentialen korrelieren. Das macht die ζ -Potentialmessung zu

einem wertvollen Hilfsmittel zur Bestimmung von optimalen Färbebedingungen. Ebenso ist zu sehen, dass bei einer Reduktion der Salzkonzentration die Aktivierungsenergie von Rainbow-Viskose, bedingt durch die kationischen Ladungen einem bestimmten positiven Minimum zustrebt, während die Aktivierungsenergie auf Standard-Viskose deutlich zu negativen Werten verschoben werden kann. Das bedeutet eine Bevorzugung der Desorption des Farbstoffs, was die selektive Blockierung der Färbung ermöglicht.

Die Tensidmodellsubstanzen beeinflussen die Färbung aufgrund ihrer Unterschiede in Struktur und Ladung auf verschiedene Weise. Das stark anionische Tensid AR1 zeigt keine Wechselwirkung mit dem Farbstoff. Es retardierte die Färbung ausschließlich durch Konkurrenzadsorption an den kationischen Zentren der Faser. Daher fallen die Effekte auf Rainbow-Viskose größer aus als im Vergleich zu Standard-Viskose. Kinetik und Diffusion werden durch AR1 kaum beeinflusst.

Das kationische Tensid KR1 trägt zusätzlich zwei polare Ethylenoxidseitenketten. Der Zusatz dieses Tensids zeigt schon in geringen Konzentrationen Auswirkungen auf Diffusion und Kinetik der Farbstoffaufnahme. Das Tensid kann sowohl mit dem Farbstoff als auch mit der Faser wechselwirken. Durch Bildung von Tensid/Farbstoffaggregaten wird die Diffusion verlangsamt. Die Auswirkungen der Tensidadsorption an der Faseroberfläche sind stark konzentrationsabhängig. Bei kleinen Konzentrationen und damit niedrigen Bedeckungsgraden der Oberfläche kommt es zu einem Kationisierungseffekt der Faser durch das Tensid, die Farbstoffaufnahme wird beschleunigt. Bei hohen Tensidkonzentrationen kommt es zu einem starken Abschirmeffekt der Faseroberfläche. Der Farbstoff muss zuerst eine auf beiden Fasern sehr ähnlichen Tensidbarriere überwinden, bevor er an der Oberfläche adsorbieren kann.

Die Tenside KR2 und KR3 verhalten sich ähnlich dem System KR1. Die geringe Ladung des Tensids KR2 führt zu einer überwiegenden Wechselwirkung mit der Faser. Es kommt auch zu keinen starken Kationisierungseffekten. Das Tensid KR3 dürfte aufgrund der sterischen Behinderung durch die zusätzliche Methylgruppe weniger Tendenzen zur Aggregatbildung mit dem Farbstoff zeigen. Dadurch wird die Diffusion durch dieses Tensid weniger stark beeinflusst. Grundsätzlich kann man von einem sehr ähnlichen Verhalten der drei strukturell verwandten Tenside ausgehen.

Das stark kationische Tensid KR4 entfaltet seine Retarderwirkung hauptsächlich über die Bildung von Tensid/Farbstoffaggregaten. Kleine Mengen dieses Tensids führen zu einer Beschleunigung der Farbstoffaufnahme durch einen Kationisierungseffekt des Farbstoffs, besonders auf Standard-Viskose. Durch den Zusatz von KR4 in höheren Konzentrationen kommt es durch die Aggregatbildung zu einer deutlichen Behinderung der Diffusion und schließlich zu einer Flockulation des Farbstoffs.

Diese Tenside bieten damit mannigfaltige Möglichkeiten, die Farbstoffaufnahme der Fasern zu beeinflussen. Um eine selektive Blockierung der Viskose-Färbung zu erreichen, scheint es am sinnvollsten, neben der Optimierung von pH-Wert und Salzgehalt, der Flotte faseraffine, ungeladene Tenside wie KR2 zuzusetzen. Diese verlangsamen auch die Färbung der Rainbow-Viskose, was aber hinsichtlich egalere Färbungen auch von Vorteil sein kann. Der Effekt ist auf Standard-Viskose stärker ausgeprägt, und kann somit der selektiven Blockierung der Färbung dienen.

Um ein noch tieferes Verständnis der Vorgänge bei Färbungen von Fasern zu erlangen, sowie die Möglichkeit zu erhalten, Färbungen besser und einfacher optimieren zu können, wurde ein neues mathematisches Modell der Farbstoffaufnahme von Fasern entwickelt. Dieses Modell trennt die Farbstoffaufnahme der Oberfläche von der Farbstoffaufnahme des Faserinneren und ordnet jedem Prozess eigene Geschwindigkeitskonstanten zu. Die Färbung von Rainbow-Viskose unter verschiedenen Bedingungen kann mit diesem Modell ausgezeichnet beschrieben werden. Vor allem die wesentlich genauere Interpretation der pH-abhängigen Färbungen zeigt die großen Vorteile dieser neuen Simulation. In Zukunft kann dieses Modell problemlos erweitert werden, um auch spezielle Oberflächeneigenschaften der Fasern mit in die Berechnung einfließen zu lassen.

Die Auswahl von geeigneten Farbstoffen für die Färbung spezieller Fasern stellt eine wichtige Grundlage für die Qualität des gefärbten Endprodukts dar. Die Kationisierung der Faser kann Schwierigkeiten in der Herstellung von Färbungen mit hohen Lichtechtheiten bereiten. Daher wurde eine Studie durchgeführt, die Strukturmerkmale der Farbstoffe mit ihrer Lichtechtheit auf Rainbow-Viskose verknüpft. Der hauptsächliche Einfluss auf die Lichtechtheit dürfte von der Azo-Hydrason-Tautomerie bei Farbstoffen mit zusätzlichen, elektronenakzeptierenden Strukturelementen herrühren. Die kationische Ladung scheint die Hydrason-Form zu

destabilisieren und noch empfindlicher für oxidativen Abbau durch Sauerstoff zu machen. Daher tragen alle Substituenten, welche die Ausbildung der Hydrazon-Form begünstigen, zu einer Verschlechterung der Lichtechnheiten bei. Andererseits kann die Lichtechntheit deutlich erhöht werden, wenn Azo-Farbstoffe verwendet werden, die Kupferionen komplexieren können. Diese Komplexe weisen hohe Lichtechnheiten sowohl auf Rainbow- als auch auf Standard-Viskose auf.

Ein weiteres Ziel dieses Projekts stellt die Umsetzung der Kationisierungstechnologie von Rainbow-Viskose auf die Modalfaser dar. Die meisten Produktionsparameter der Modalfaser, wie Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials, benötigte Alkali- und Schwefelkohlenstoff-Mengen, Viskosität der Spinnlösung, Spinnparameter sowie die Zusammensetzung des Spinnbads zeigen aber deutliche Unterschiede zu Viskose. Aus diesem Grund hat es sich herausgestellt, dass die Technologie nur mit großen Prozessmodifikationen übertragen werden kann. Die Fa. Lenzing AG hat umfangreiche Tests mit unterschiedlichen Ausgangsparametern der Produktionsbedingungen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Herstellung kationisierter Rainbow-Modal-Fasern im Prinzip möglich ist. Allerdings werden dadurch zusätzliche technische Umrüstungen notwendig, die eines großen finanziellen Aufwands bedürfen, um eine reibungslose, großtechnische Produktion der Faser zu gewährleisten. Dies ist aus ökonomischen Gründen derzeit nicht durchführbar.

Durch die Entwicklung der Rainbow-Faser können bereits jetzt große Mengen an Wasser und Energie in den Färbeprozessen eingespart werden. Neue Abwasseraufbereitungstechnologien, wie sie in diesem Projekt evaluiert wurden, können zusätzlich noch einen Beitrag leisten, um Prozesswasserkreisläufe zu schließen und dem Ziel einer „zero-waste“ Produktion näher zu kommen.

Die vielversprechendste Technologie in diesem Bereich stellen Membranprozesse dar, um die großen Salzfrachten der Abwässer abzutrennen und die Rückführung des Wassers zu ermöglichen. Dazu stehen verschiedenste Methoden der Ultra- bis Nano-Filtration zur Verfügung. Zur Reduktion des organischen Anteils im Abwasser bietet sich der Einsatz photokatalytischer Prozesse in Kombination mit Sorption an. Eine Zusammenführung dieser neuen Methoden in der Färberei sollte zusätzlich zu

den bisher erreichten Einsparungen eine Reduktion des Frischwasserbedarfs um bis zu 40% ermöglichen.

Die Vielfalt der in diesem Projekt bearbeiteten Themenbereiche zeigt das große Potential an Möglichkeiten auf, nachhaltige Neuerungen auf dem Gebiet der textilen Produktion und Verarbeitung einzuführen und zu nutzen. Mit diesem Projekt wurden Grundlagenerkenntnisse für einen Schritt in die Zukunft der europäischen Textilbranche erarbeitet, die beweisen, dass sich ökologische Grundsätze und Wirtschaftlichkeit nicht ausschließen. Nur durch eine feste Verankerung und Intensivierung von Forschung und Entwicklung, in Zusammenarbeit mit nationalen und internationalen Forschungseinrichtungen, kann die europäische Textilindustrie langfristig im weltweiten Wettbewerb bestehen.

6 Literatur

- [1] Krässig H. A., „Cellulose – Structure, Accessibility and Reactivity“
Polymer Monographs Volume 11, 1993, Gordon and Breach Science
Publishers, p. 2
- [2] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.,
„Comprehensive Cellulose Chemistry - Volume 1“, 1998, Wiley-VCH, p. 10f
- [3] Krässig H. A., „Cellulose – Structure, Accessibility and Reactivity“
Polymer Monographs Volume 11, 1993, Gordon and Breach Science
Publishers, p. 8ff
- [4] Neumayer S., Dissertation, Universität Graz, 2002, p. 7ff
- [5] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.,
„Comprehensive Cellulose Chemistry - Volume 1“, 1998, Wiley-VCH, p. 16ff
- [6] Krässig H.,
Das Papier (1984), 38 (12), p. 571-582
- [7] Stana-Kleinschek K., Dissertation, Universität Graz, 1996, p.11f
- [8] Götze K., „Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren“, 1951,
Springer-Verlag, p. 192f
- [9] Schurz J., Lenz J.
Macromol. Symp. (1994), 83, p. 273-289
- [10] Delgado A. V. (Ed.), „Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis“,
surfactant science series volume 106, 2002, Marcel Dekker, Inc., p. 2f
- [11] Chen S. L., Wang S., Lucia L. A.
J. Colloid Interface Sci. (2004), 275, p. 392-397
- [12] Jacobasch H. J., „Oberflächenchemie faserbildender Polymerer“, 1984,
Akademie-Verlag, p. 107f
- [13] Hunter R. J., „Foundations of Colloid Science“, 2nd Ed., 2001,
Oxford University Press, p. 378f
- [14] Jacobasch H. J., Simon F., Weidenhammer P.
Colloid & Polymer Sci. (1998), 276 (5), p. 434-442
- [15] Stana-Kleinschek K., Ribitsch V.
Progr. Colloid Polym. Sci. (1996), 101, p. 1-9
- [16] Börner M., Jacobasch H. J.
Symposium Elektrokinetische Erscheinungen, Dresden (1985), 227, p. 231

- [17] Werner C., Jacobasch H. J.
J. Biomater. Sci. Polymer Edn. (1995), 7, p.1
- [18] Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Kreze T., Fras L.
Mater. Res. Innov. (2002), 6 (1), p. 13-18
- [19] Poppel E., Muresan R., Muresan A.
Cellulose Chem. Technol. (2001), 35 (1-2), p. 45-57
- [20] Jacobasch H. J., Grosse I.
Textiltechnik (1987), 37 (5), p.266-268
- [21] Gonzales-Fernandez F., Gonzales- Caballero F., Espinosa-Jimenez M.
Colloids Surf. (1985), 14, p. 143
- [22] Espinosa-Jimenez M., Perea-Carpio R., Padilla-Weigand R., Ontiveros A.
J. Colloid Interface Sci. (2001), 238, p. 33-36
- [23] Atkins P. W., "Physikalische Chemie", 1. Auflage, 1988,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 791f
- [24] Johnson A. (Ed.), „The Theory of Coloration of Textiles“, 2nd Ed., 1989,
Society of Dyers and Colourists, p. 49f
- [25] Carrillo F., Lis M. J., Valldeperas J.
Dyes and Pigments (2002), 53, p. 129-136
- [26] Annen O., Gerber H., Seuthe B.
Journal of the Society of Dyers and Colourists (1992), 108, p.215-218
- [27] Rosen M. J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3rd Ed., 2004,
Wiley-Interscience, p. 47
- [28] Aloulou F., Boufi S., Belgacem N., Gandini A.
Colloid Polym. Sci. (2004), 283, p. 344-350
- [29] Atkin R., Craig V. S. J., Wanless E. J., Biggs S.
Adv. Colloid Interface Sci. (2003), 103, p. 219-304
- [30] Atkin R., Craig V. S. J., Biggs S.
Langmuir (2000), 16, p. 9374-9380
- [31] Fan A., Somasundaran P., Turro N. J.
Langmuir (1997), 13, p. 506-510
- [32] Goloub T. P., Koopal L. K., Bijsterbosch B. H.
Langmuir (1996), 12, p. 3188-3194
- [33] Atkin R., Craig V. S. J., Biggs S.
Langmuir (2001), 17, p. 6155-6163

- [34] Paria S., Manohar C., Khilar K. C.
Ind. Eng. Chem. Res. (2005), 44, p. 3091-3098
- [35] Parfitt G. D. (Ed.), „Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface“,
1983, Academic Press Inc., p. 263
- [36] Paria S., Manohar C., Khilar K. C.
Colloids and Surfaces A: (2004), 232, p. 139-142
- [37] Ristic N.
Fibres & Textiles in Eastern Europe (2002), Jan./March, p. 85-87
- [38] Oakes J., Dixon S.
Coloration Technology (2003), 119, p. 140-149
- [39] Oakes J., Dixon S.
Coloration Technology (2003), 119, p. 315-323
- [40] Espinosa-Jimenez M., Ontiveros-Ortega A., Padilla-Weigand R., Ramos-
Tejada M. M., Perea-Carpio R.
Macromol. Mater. Eng. (2003), 288, p. 945-950
- [41] Sabate R., Gallardo M., Estelrich J.
J. Colloid Interface Sci. (2001), 233, p. 205-210
- [42] Gandini S. C. M., Yushmanov V. E., Borissevitch I. E., Tabak M.
Langmuir (1999), 15, p. 6233-6243
- [43] Chibisov A. K., Prokhorenko V. I., Görner H.
Chemical Physics (1999), 250, p. 47-60
- [44] Barrow G. M., „Physikalische Chemie“, Gesamtausgabe, 2. Auflage,
1973, Bohmann Vieweg, p. 275f
- [45] Chrastil J.
Comput. Chem. (1988), 12 (4), p. 289-292
- [46] Chrastil J.
Textile Res. J. (1990), 60 (7), p. 413-416
- [47] Chrastil J.
Comput. Chem. (1993), 17 (1), p. 103-106
- [48] Paul S., Gangopadhyay G.
Chemical Physics Letters (2003), 369, p. 643-649
- [49] Ding L. P., Bhatia S. K., Liu F.
Chem. Eng. Sci. (2002), 57, p. 3909-3928
- [50] Dogan M., Alkan M.
Chemosphere (2003), 50, p. 517-528

- [51] Hibbert D. B., Gooding J. J., Erokhin P.
Langmuir (2002), 18, p. 1770-1776
- [52] Ho Y. S., McKay G.
Process Biochemistry (1999), 34, p. 451-465
- [53] Wagberg L., Hägglund R.
Langmuir (2001), 17, p. 1096-1103
- [54] Alberghino G., Amato M. E., Fisichella S., Pisano D.
Colourage (1987), July, p. 16-31
- [55] Michael M. N., Samara S. H., Ibrahim S. F.
Colourage (1997), May, p. 23-25
- [56] Efremov G. I.
Fibre Chemistry (2002), 34 (5), p. 372-377
- [57] Panczyk T., Rudzinski W.
Langmuir (2003), 19, p. 1173-1181
- [58] Vijayendran R. A., Ligler F. S., Leckband D. E.
Anal. Chem. (1999), 71 (23), p. 5405-5412
- [59] Johnson A. (Ed.), „The Theory of Coloration of Textiles“, 2nd Ed., 1989,
Society of Dyers and Colourists, p. 373f
- [60] Ethers, N. J.
Journal of Appl. Polymer Sci. (1995), 58, p. 2325-2332
- [61] Morita Z., Tanaka T., Motomura H.
Journal of Appl. Polymer Sci. (1986), 31, p. 777-789
- [62] Ethers, N. J.
Journal of Appl. Polymer Sci. (1993), 49, p. 1205-1210
- [63] Ethers, N. J.
Journal of Appl. Polymer Sci. (1991), 42, p. 1519-1523
- [64] Crank J., “The Mathematics of Diffusion”, 2nd Ed., 1975,
Oxford University Press, p. 78
- [65] Choy K. K. H., Porter J. F., McKay G.
Chem. Eng. Sci. (2004), 59, p. 501-512
- [66] Yang X., Otto S. R., Al-Duri B.
Chem. Eng. J. (2003), 94, p. 199-209
- [67] Bautista L. F., Plata M. M., Aracil J., Martinez M.
J. of Food Engineering (2003), 59, p. 319-325

- [68] Gutsche R., Yoshida H.
Chem. Eng. Sci. (1994), 49 (2), p. 179-188
- [69] Ko D. C. K., Porter J. F., McKay G.
Adsorption (2002), 8, p. 171-188
- [70] Ko D. C. K., Tsang D. H. K., Porter J. F., McKay G.
Langmuir (2003), 19, p. 722-730
- [71] Jena P. R., De S., Basu J. K.
Chem. Eng. J. (2003), 95, p. 143-154
- [72] Prikryl J., Burgert L., Akrman J.
Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A (1995), p. 149-170
- [73] Cleve E., Bach E., Denter U., Duffner H., Schollmeyer E.
Textile Res. J. (1997), 67 (10), p. 701-706
- [74] Duffner H., Bach E., Cleve E., Schollmeyer E.
Textile Res. J. (2000), 70 (3), p. 223-229
- [75] Ulson de Souza A. A., Whitaker S.
Brazilian J. Chem Eng. (2003), 20 (4), p. 445-453
- [76] Chu B., "Laser Light Scattering", 2nd Ed.; 1991,
Academic Press
- [77] Innerlohinger J., Dissertation, Universität Graz, 2004, p. 24f
- [78] Giles C. H., McKay R. B.
Textile Res. J. (1963), p. 527-577
- [79] Baumgarte U., Wegerle D.
Melliand Textilberichte (1986), 8, p. 567-572
- [80] Kramer H. E. A.
Chimia (1986), 40 (5), p. 160-168
- [81] Allen N. S.
Rev. Prog. Coloration (1987), 17, p. 61-71
- [82] Neumayer S., Dissertation, Universität Graz, 2002, p. 49f
- [83] Griffiths J., Hawkins C.
J. C. S. Perkin II (1977), p. 747-752
- [84] Cha. S. Y., Lee J. K., Lim B. S., Lee T. S., Park W. H.
Journal of Polymer Science Part A (2001), 39, p. 880-887
- [85] No H. K., Park N. Y., Lee S. H., Meyers S. P.
Int. J. Food Microbiol. (2002), 74, p. 65-72

- [86] Ribitsch V., Stana-Kleinschek K., Kreze T., Strnad S.
Macromol. Mater. Eng. (2001), 286, p. 648-654
- [87] Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V.
Lenzinger Berichte (2001), 80, p. 28-33
- [88] Fras L., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Sfiligoj-Smole M., Kreze T.
Mat. Res. Innovat. (2004), 8 (3), p. 145-146
- [89] Zahn H., Wortmann F. J., Höcker H.
Chemie in unserer Zeit (1997), 31 (6), p. 280-290
- [90] Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Kreze t., Fras L.
Mater. Res. Innov. (2002), 6 (1), p. 13-18
- [91] Stana-Kleinschek K., Strnad S., Ribitsch V.
Polymer Eng. And Sci. (1999), 39 (8), p. 1412-1424
- [92] Donauer T., Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1999
- [93] Gruber M., Dissertation, Universität Stuttgart, 1998
- [94] Meier-Koll A. A., Fleck C. C., von Grünberg H. H.
J. Phys.: Condens. Matter (2004), 16, p. 6041-6052
- [95] Pisuntornsug C., Yanumet N., O'Rear, E. A.
Coloration Technology (2002), 118 (2), p. 64-68
- [96] Kosswig K., Stache H., "Die Tenside", 1993,
Hanser-Verlag, p. 138f
- [97] Rosen M. J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3rd Ed., 2004,
Wiley-Interscience, p. 5
- [98] Theodoly O., Cascao-Pereira L., Bergeron V., Radke C. J.
Langmuir (2005), 21, p. 10127-10139
- [99] Kosswig K., Stache H., "Die Tenside", 1993,
Hanser-Verlag, p. 163f
- [100] Walawska A., Filipowska B., Rybicki E.
Fibres and Textiles in Eastern Europe (2003), 11 (2), p. 71-74
- [101] Shin Y., Yoo D. I., Min K.
Journal of Appl. Polymer Sci. (1999), 74, p. 2911-2916
- [102] Shin Y., Yoo D. I., Jang J.
Journal of Appl. Polymer Sci. (2001), 80, p. 2495-2501
- [103] Knittel D., Schollmeyer E.
Advances in Chitin Science (2000), 4, p. 143-147

- [104] Prof. Dr. R. Dworzak, Universität Graz, persönliche Mitteilung
- [105] Alexander C. J., Richter M. M.
Anal. Chim. Acta (1999), 402, p. 105-112
- [106] Kosswig K., Stache H., "Die Tenside", 1993,
Hanser-Verlag, p. 157
- [107] Schick M. J. (Ed.), "Nonionic Surfactants",
surfactant science series volume 23, 1987, Marcel Dekker, Inc.
- [108] Zollinger H., "Color Chemistry", 3rd, revised edition
2003, Wiley-VCH, p. 220f
- [109] Zollinger H., "Color Chemistry", 3rd, revised edition
2003, Wiley-VCH, p. 206f
- [110] Kreze T., Jeler S., Strnad S.
Mat. Res. Innovat. (2002), 5, p. 277-283
- [111] Crank, J.
Journal of the Society of Dyers and Colourists (1948), 64, p. 386-393
- [112] Zollinger H., "Color Chemistry", 3rd, revised edition
2003, Wiley-VCH, p. 442f
- [113] Johnson A. (Ed.), „The Theory of Coloration of Textiles“, 2nd Ed., 1989,
Society of Dyers and Colourists, p. 542f
- [114] Dr. P. Sulek, Lenzing AG, persönliche Mitteilung
- [115] O'Neill C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenco N., Pinheiro H. M., Delee W.
J. Chem. Technol. Biotechnol. (1999), 74, p. 1009-1018
- [116] Vandevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W.
J. Chem. Technol. Biotechnol. (1998), 72, p. 289-302
- [117] Meric S., Selcuk H., Belgiorno V.
Water Research (2005), 39, 1147-1153
- [118] Lin S. H., Lai C. L.
Water Research (2000), 34 (3), p. 763-772
- [119] Lin S. H., Peng C. F.
Water Research (1996), 30 (3), p. 587-592
- [120] Kositzi M., Antoniadis A., Poullos I., Kiridis I., Malato S.
Solar Energy (2004), 77, p. 591-600

-
- [121] Peralta-Zamora P., Gomes de Moraes S., Pelegrini R., Freire Jr. M., Reyes J., Mansilla H., Duran N.
Chemosphere (1998), 36 (9), p. 2119-2133
- [122] Wu H. Z., Hsu Y. L., Lee Y. J., Lin P. H. P.
Desalination (2005), 172, p. 293-307
- [123] Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G.
Desalination (2001), 138, p. 75-82
- [124] Zollinger H., "Color Chemistry", 3rd, revised edition
2003, Wiley-VCH, p. 123f
- [125] Österreichisches Patent Nr. A 1210/2002