Universität Stuttgart

Institut für Polymerchemie

Wahlpflichtpraktikum für den Diplomstudiengang Chemie

Polymerchemie

(Textil- und Faserchemischer Teil)

Fassung Juni 2007

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Verfasser und Herausgeber für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie eventuelle Druckfehler keine Haftung. Die Wiedergabe von Gebrauchs- und Handelsnamen, Warenbezeichnungen, etc. in diesem Skriptum berechtigt auch ohne deren besonderen Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Warenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Die Verfasser nehmen Hinweise und Anregungen zur Verbesserung und Weiterentwicklung dieses Skriptums gerne entgegen.

Herausgeber: Institut für Polymerchemie
der Universität Stuttgart
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie
Pfaffenwaldring 55
70550 Stuttgart

Verantwortlich für den Inhalt: *Dr. Gabriele Hardtmann*

Satz und Layout: *Jan Pigorsch*
Thomas Epple

Alle Rechte vorbehalten.
© Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart, 2007

1 Aufbau der Baumwollfaser 5
2 Färben von Textilien 7
2.1 Einflussfaktoren der Farbstoffaufnahme 7
2.2 Die Bedeutung der Faserstruktur für den Färbevorgang 13
2.3 Methoden des Farbstoffauftrags 17
2.3.1 Färben nach dem Ausziehverfahren 17
2.4 Färben mit Reaktivfarbstoffen 19
2.4.1 Chemische Konstitution der Reaktivfarbstoffe 20
2.4.2 Der Färbevorgang 25
2.4.3 Unterschiedliche Substantivität der Reaktivfarbstoffe und ihre Bedeutung für den Färbeprozess 30
2.4.4 Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der Reaktivfarbstoffe durch den pH-Wert 30
2.4.5 Versuche zum Färben mit Reaktivfarbstoffen 40
2.5 Färben von Polyesterfasern 47
2.5.1 Färben von Polyesterfasern nach dem Ausziehverfahren bei 100°C 49
2.5.2 Färben von PES-Fasern noch dem HT-Verfahren 53
2.5.3 Färben von Polyesterfasern nach dem Thermosolverfahren 56
2.5.4 Beeinflussung der Farbstoffaufnahme durch den Thermofixierprozess 58
3 Farbmessung 75
3.1 Anwendung der Farbmessung in der Textilfärberei 75
3.2 Grundlagen der Farbmessung und Farbmetrik 77
3.3 Empfindungsmerkmale bunter Farben – anschauliche Farbkennzeichnung 80
3.4 Die Systematik der Farbempfindungen - das CIE-System 81
3.5 Farbabstände, Farbdifferenzen 84
3.6 Normlichtarten 87
3.7 Bedingt gleiche Farben - Metamerie - Abendfarben - unbedingt gleiche Farben 88
3.8 Versuche zur Farbmessung 91

4 Flammhemmende Ausrüstung 97
4.1 Einsatzgebiete 97
4.2 Brennverhalten, Ursachen der Brennbarkeit 97
4.3 Wirkungsmechanismen der flammhemmenden Ausrüstungen 98
4.4 Flammhemmende Ausrüstung von Cellulosefasern 100
4.5 Flammhemmende Ausrüstung von Synthesefasern 104
4.6 Prüfung der Flammschutzeffekte 105
4.7 Versuch Flammfestausrüstung 111
5 Knitterarme Ausrüstung von Cellulosegeweben 112
5.1 Mechanismus der Knitterneigung 112
5.2 Chemische Konstitution der Hochveredlungsmittel 114
5.2.1 Harzbildner 114
5.2.2 Reaktantvernetzer 115
5.3 Verfahrenstechnik in der Hochveredlung 120
5.4 Ursachen der Reißfestigkeitsverluste 122
5.5 Kraft - Dehnungsverhalten knitterfrei ausgerüsteter Baumwollfasern 123
5.5.1 Bestimmung der Reißfestigkeit und Reißdehnung 130
5.5.2 Bestimmung des Nassknittererholungswinkels 130
5.5.3 Bestimmung des Trockenknittererholungswinkels 131
5.6 Ursachen unterschiedlicher Veredlungseffekte bei Nass- und Trockenvernetzung 132
5.7 Konstitution der Vernetzungsmittel und Gebrauchseigenschaften 133
5.8 Formaldehydfreie bzw. formaldehydarme Ausrüstung 134
5.9 Versuche „Knitterarme Ausrüstung“ 140

1 Aufbau der Baumwollfaser

Die Baumwollfaser ist aus mehreren Schichten aufgebaut. Die äußerste Schicht wird als Primärwand bezeichnet und besteht zum größten Teil aus Baumwollwachs und Pektinstoffen und nur zu etwa 10 % aus Cellulose.

Unter der Primärwand befinden sich 2 Übergangslamellen, deren Struktureinheiten (Fibrillen) spiralförmig um die Längsachse der Faser angeordnet sind. Die Windungsrichtung der beiden Lamellen ist gegenläufig, so dass die nach innen folgenden Faserschichten wie von einem Netzwerk umschlossen sind.

Unter den Übergangslamellen liegt die Sekundärwand, welche die Hauptmenge der Faser ausmacht und aus reiner Cellulose besteht. Die Struktureinheiten der Sekundärwand sind vorwiegend parallel zur Faserachse angeordnet. Die Sekundärwand besteht aus ca. 20 - 25 Wachstumsringen, die jeweils einer Tagesproduktion an Cellulose entsprechen.

Im Innern der Faser befindet sich ein Lumen, das durch Eintrocknen der Zellflüssigkeit entstanden ist.

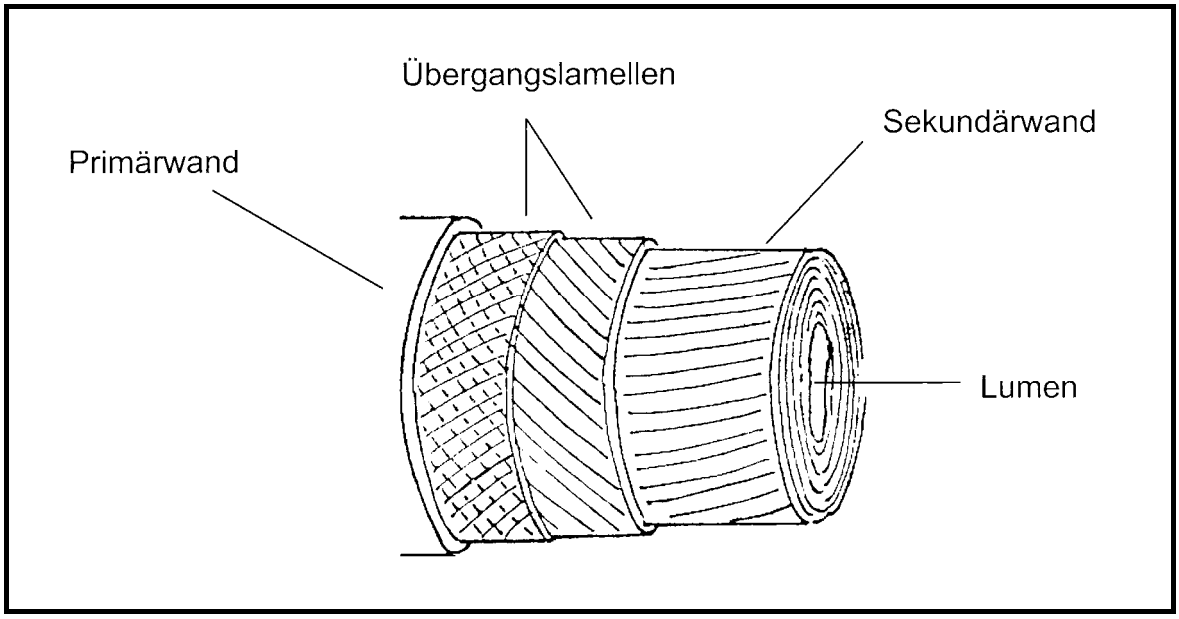


Abbildung 1: Aufbau der Baumwollfaser

Die einzelnen Schichten der Bw-Faser besitzen einen weiter differenzierten Feinbau. Sie sind aus Cellulosefibrillen aufgebaut. Diese Fibrillen bestehen aus

gebündelten Cellulosemolekülen und können eine unterschiedliche Dicke und Länge aufweisen. Die Elementarfibrillen und Mikrofibrillen lagern sich zu größeren Makrofibrillen zusammen.

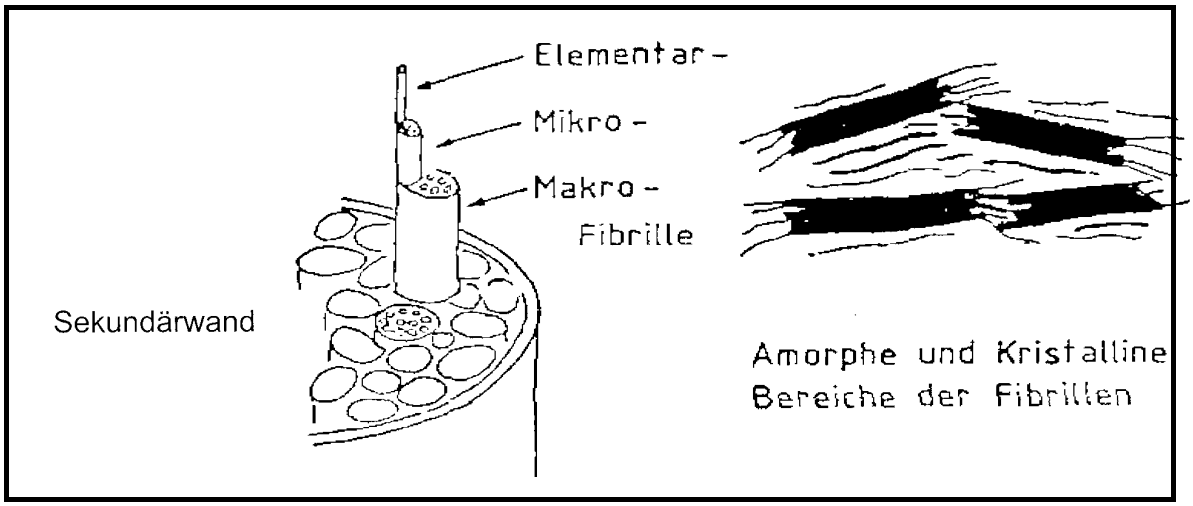


Abbildung 2: Feinstruktur der Baumwollfaser

Die Fibrillen bestehen wiederum aus kristallinen und amorphen Bereichen. In den kristallinen Bereichen sind die Cellulosemoleküle weitgehend parallel angeordnet und weisen eine dichtere Packung auf, während in den amorphen Bereichen die Cellulosemoleküle in mehr oder weniger starker Unordnung vorliegen. Eine scharfe Grenze zwischen amorph und kristallin kann nicht gezogen werden. Es sind fließende Übergänge vorhanden.

Die einzelnen Cellulosemoleküle nehmen aufgrund ihrer Länge gleichzeitig an mehreren kristallinen und an amorphen Bereichen teil. Auf diese Weise werden die Strukturelemente zusammengehalten, ein Abgleiten der Polymerketten gegeneinander wird dadurch vermieden.

Die Veredlung der Baumwolle, wie z.B. das Färben oder die Knitterfreiausrüstung, spielt sich ausschließlich in den amorphen Bereichen und an der Oberfläche der kristallinen Bereiche ab. Wasser und wässerige Flotten dringen nur in die amorphen Bereiche der Faser ein, nicht aber in die kristallinen Bereiche. Nur wenige Quellmittel, wie z.B. konz. NaOH oder bestimmte Amine, wie Ethylendiamin, dringen auch in die kristallinen Bereiche ein. Dies äußert sich in einer Änderung des Röntgendiagramms (Winkel und Abstände im Kristallgitter ändern sich.)

2 Färben von Textilien

2.1 Einflussfaktoren der Farbstoffaufnahme

Beim Färben nimmt das Fasermaterial Farbstoffe auf. Im Normalfall gelangen die Farbstoffe durch Diffusion aus wässriger Lösung in das Faserinnere. Angestrebt wird im Allgemeinen eine gleichmäßige Durchfärbung der Faser und nicht nur eine Anfärbung der äußeren Randschicht, die im Falle einer mechanischen Beanspruchung abgescheuert wird.
Triebkraft für die Farbstoffdiffusion und damit für das Aufziehen der Farbstoffe ist der Unterschied im chemischen Potential des Farbstoffes in wässeriger Lösung μ_L und in der Faser μ_F.

$$\mu_L = \mu_{0L} + RT \ln a_L$$

a_L = Aktiv. d. Farbst. i. d. Lösung

$$\mu_F = \mu_{0F} + RT \ln a_F$$

a_F = Aktiv. d. Färbst. i. d. Faser

Im Gleichgewichtszustand

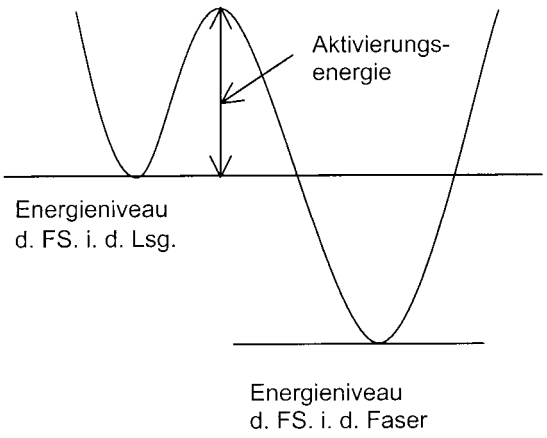
$$\mu_L = \mu_F$$

kommt die Farbstoffdiffusion zum Erliegen. Der Ausgleich im chemischen Potential wird durch Absättigen von Nebenvalenzkräften oder durch eine chemische Reaktion zwischen Faser und Farbstoff erreicht.

In der Praxis wird in den meisten Fällen nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung gefärbt, da dies unwirtschaftlich lange Färbezeiten erfordern würde.

Ein Ausgleich der chemischen Potentiale, d.h. ein „Ingangkommen" des Färbeprozesses ist aber nur möglich, wenn dem System vorher Energie

zugeführt wird. Der Farbstoff wird beim Färben von einem höheren Energiezustand (in der Lösung) in einen energieärmeren Zustand (in der Faser) überführt. Hierbei muss zunächst eine Energiebarriere übersprungen werden. Diese Aktivierungsenergie ist erforderlich, um die Diffusion des Farbstoffes in die Faser in Gang zu bringen; z.B. muss der Farbstoff desaggregiert oder die Faser in einen bestimmten Quellungszustand versetzt werden.



$$\mu_L = \mu_{0L} + RT \ln a_L$$

$$\mu_F = \mu_{0F} + RT \ln a_F$$

Abbildung 3: Energetische Verhältnisse beim Färbeprozess

Die Differenz der chemischen Standardpotentiale des Farbstoffes in Lösung und in der Faser ist die Standardaffinität.

$$- \Delta \mu_0 = - (\mu_{0F} - \mu_{0L})$$

$$= - RT \ln a_L/a_F = RT \ln K$$

Aus ihr ergibt sich die Verteilung des Farbstoffes auf der Faser und in der Lösung im Gleichgewichtszustand. Sie ist gleichbedeutend mit der Substantivität (phys.-chem. Definition) der Direktfarbstoffe für Cellulosefasern).

Die thermodynamische Grundgleichung

$$\Delta \mu^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

gilt auch für Färbeprozesse.

Hier entspricht $\Delta H°$ der frei werdenden Energie beim Färben.
$\Delta H°$ ist ein Maß für die Kräfte, die zwischen Farbstoff und Faser wirken, d.h. für die Haftfestigkeit.

Die Entropie kennzeichnet vor allem den bei der Adsorption eintretenden Verlust an Freiheitsgraden der Farbstoffmoleküle. Die Farbstoffmoleküle in der Faser weisen einen höheren Ordnungsgrad auf als im Färbebad. Deshalb muss ΔS prinzipiell negativ sein.

Die Triebkraft der Farbstoffadsorption ist die Tendenz der Farbstoffmoleküle in den Zustand mit der jeweils niedrigsten potentiellen Energie überzugehen. Dies wird durch die Absättigung von zwischenmolekularen Kräften zwischen Farbstoff und Fasersubstrat erreicht.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, die Gleichgewichtslage und die Haftfestigkeit des Farbstoffes, d.h. der gesamte Färbevorgang, wird außer von der chemischen Konstitution des Farbstoffes auch sehr stark von der chemischen und übermolekularen Struktur der Faser bestimmt. In Abbildung 4 sind die wesentlichen Einflussfaktoren zusammengefasst.

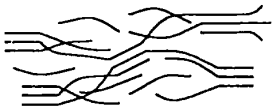
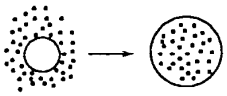
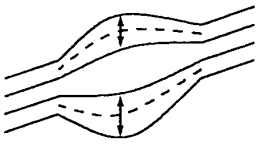
	Wichtig für Farbstoffbindung	Chemische Gruppen	Bindungsart Faser / Farbst.	Faser
Chem. Konstit. der Faser	Art und Menge funktioneller Gruppen	$-OH$	Reaktiv H–Brücken	BW , CV , CUP
		$-NH_2$	Reaktiv , ionogen , H–Brücken Koordinativ	WO , SE , PA
		$-COOH$	ionogen	WO , SE
		$-SO_3H$	ionogen	PAN
		$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-$	H–Brücken	WO , SE , PA
		$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-R$	Dipol	PES , CA , CTA
		$-CH_2-$ $-CH_3$	Dispersionskräfte	PES , PP
	Wichtig für Farbstoffdiffusion	**Strukturmerkmal**		**Faser**
Über–moleku–lare Struktur der Faser	Räumliche Zugänglichkeit der Faser		Verhältnis amorph / kristallin	Alle Fasern
			Schichtenaufbau Primärwand Epicuticula	BW , WO
			Kern– / Mantel– strukturen	CV
			Quellfähigkeit der Faser	BW , CV , WO
			Kettensegment– beweglichkeit in den amorphen Bereichen Tg	PES

Abbildung 4: Faserstruktur und Farbstoffaufnahme

Die chemische Konstitution der Faser, vor allem die funktionellen Gruppen, bestimmen weitgehend die Bindungsart zwischen Faser und Farbstoff und deren Haftfestigkeit.

Die beim Färben in Betracht kommenden Bindungsarten weisen recht unterschiedliche Energiebeträge auf. Sie sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Bindungsenergien bei Faser- und Farbstoffbindungen

Bindungsenergien bei Faser - Farbstoffbindungen	
Bindungsart	KJ / Mol
Kovalent C - C	246
C - 0	294
ionisch	25
H - Brücken	21 - 25
koordinativ	3 - 6
Dipol - Dipol	12,6
V. d. Waals-Kräfte	7 - 10

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Faser und Farbstoff beeinflussen auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Liegen relativ starke Wechselwirkungskräfte vor, so wird die Wanderung des Farbstoffs in das Faserinnere erschwert. Bei der Diffusion in die Faser werden ständig Faser-Farbstoffbindungen gebildet und gelöst. Farbstoffe mit starken Wechselwirkungskräften diffundieren langsamer in die Faser hinein und egalisieren schlecht.

Außer Faser und Farbstoff haben natürlich auch die Färbebedingungen wie Färbetemperatur, Salz- und Hilfsmittelzusatz, sowie Flottenverhältnis einen Einfluss auf die Farbstoffaufnahme und das Färbegleichgewicht. Die wichtigsten Wechselwirkungen, die beim Färbevorgang eine Rolle spielen, sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Danach bestimmen Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Farbstoff, zwischen Farbstoff und Hilfsmittel sowie zwischen Farbstoff und Faser das Gleichgewicht im Färbesystem.

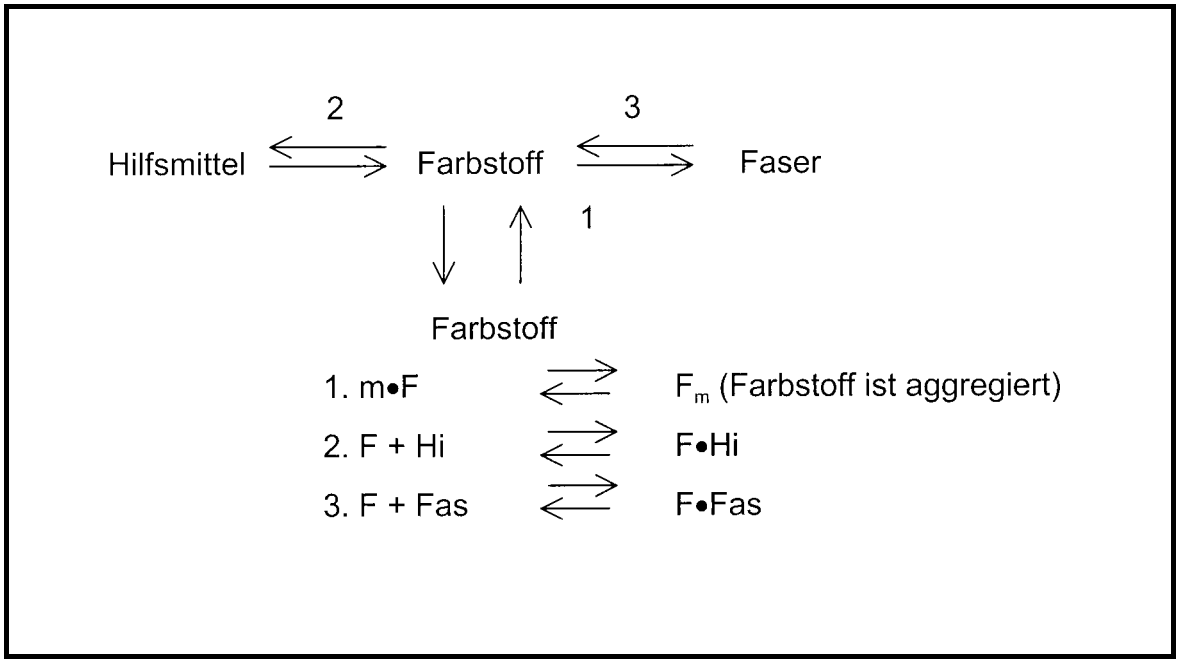


Abbildung 5: Wechselwirkungen im Färbesystem

Beim Färben handelt es sich also um einen sehr komplexen physikalisch-chemischen Vorgang, der von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird und dessen mathematische Erfassung äußerst kompliziert ist. Es ist deshalb oft sehr schwierig, Färbungen exakt zu reproduzieren.

2.2 Die Bedeutung der Faserstruktur für den Färbevorgang

Auf die Bedeutung der Faserstruktur für den Färbevorgang wurde bereits hingewiesen. Eine Textilfaser ist nicht homogen aufgebaut, sondern besteht aus amorphen und kristallinen Anteilen. Das Verhältnis zwischen amorph und kristallin wird bei den natürlichen Fasern durch das Wachstum bestimmt, bei den Chemiefasern durch den Herstellungs- und Verarbeitungsprozess, insbesondere durch den Verstreckungsvorgang nach dem Spinnen. Die kristallinen Anteile verschiedener Fasern, die jedoch Schwankungen unterworfen sein können, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 2: Kristalline Anteile verschiedener Textilfasern

Faser	***kristalliner Anteil in %***
BW	70 - 80
Wo	30
CV	40 - 60
PET	60
PA	50 - 60
PP	45 - 60
PAN	10 - 30

Der Färbevorgang spielt sich nur in den amorphen Bereichen ab. In den kristallinen Bereichen liegen die Fasermoleküle so dicht gepackt vor, dass die relativ großen Farbstoffmoleküle keinen Platz dazwischen finden. Das Verhältnis von amorphen und kristallinen Bereichen in der Faser ist deshalb von großer Bedeutung für die Farbstoffaufnahme.

Die Längen der Faserkristallite liegen in der Größenordnung 10-15 nm, während die amorphen Bereiche durchschnittlich 10-20 nm lang sind. Beides zusammen wird als Langperiode bezeichnet. Ein Polymermolekül hat eine Länge von mehreren Hundert nm und durchzieht eine Vielzahl von Kristallbereichen. Ein Farbstoffmolekül hat eine Länge von ca. 2-3 nm.

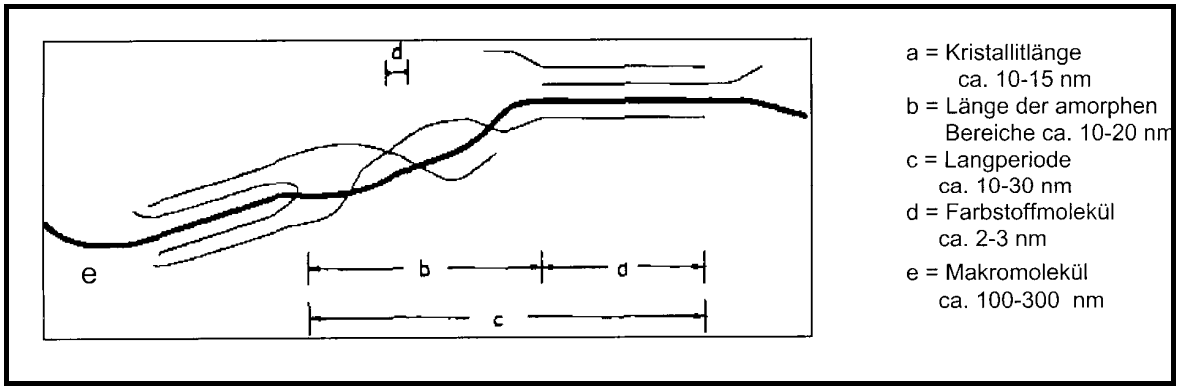


Abbildung 6: Den Färbevorgang maßgeblich beeinflussende Größenverhältnisse

Die Molekülsegmente in den amorphen Bereichen sind unterhalb einer bestimmten Temperatur glasartig erstarrt. Die Temperatur, bei der die Kettensegmente in den amorphen Bereichen in Schwingbewegung geraten, wird als **Glasumwandlungstemperatur Tg** bezeichnet. Dieser Tg ist für die Färbung von großer Bedeutung. Die Farbstoffmoleküle können nur oberhalb des Tg in die amorphen Bereiche eindringen, wenn die Fasermoleküle durch Schwingbewegung ein zugängliches (freies) Volumen schaffen. Ein niederer Tg begünstigt die Farbstoffaufnahme. In der folgenden Tabelle sind die Glasumwandlungspunkte einiger Fasern aufgeführt. Der Tg der Fasern ist vom Medium (Luft, Wasser) abhängig, in dem sich die Faser befindet. Durch die Aufnahme von Wasser wird der Tg im Allgemeinen herabgesetzt. Zwischen dem Schmelzpunkt und dem Glasumwandlungspunkt gibt es eine lose Beziehung:

$Tg \approx 0{,}6 \bullet Tm$ (Temperatur in Kelvin)

Tabelle 3: Glasumwandlungspunkte verschiedener Fasern

Faser	*Tg °C (trocken)*	*Tg °C (nass)*	*Tm °C*
BW	225	-5 - 20	--
Wo	174	-5	--
PET	80 - 90	80-90	260
PA 6	40-50	0	225
PA 6,6	46 - 50	0 - 10	255
PP isotakt.	30	30	165 - 175
PAN	85 - 92	50 - 60	250 Zersetzg.

Bei vielen Färbeprozessen, insbesondere bei substantiven Farbstoffen für Cellulosefasern, spielen Adsorptionsvorgänge eine wichtige Rolle. Die Farbstoffe werden an der äußeren und inneren Faseroberfläche adsorbiert. Die reaktionsfähige Oberfläche einer Faser wird durch die Summe der zugänglichen Kristallitoberflächen und der zugänglichen Oberflächen der Polymermoleküle in den amorphen Bereichen bestimmt. Durch die für Farbstoffe zugängliche sorptionsfähige Oberfläche der Faser wird im Wesentlichen die Grenze der Farbstoffaufnahme festgelegt.

Die sorptionsfähige Fläche wurde bei Cellulosefasern schon nach verschiedenen Methoden bestimmt, z.B. nach der Methode der lodsorption, durch Wasserdampf-sorption und durch die Sorption von Farbstoffen. Die letzte Methode ist für die Beurteilung von Färbeprozessen maßgebend.

Die für Farbstoffe sorptionsfähige Oberfläche lässt sich relativ leicht aus dem Flächenbedarf der Farbstoffe und der maximalen Farbstoffaufnahme ermitteln, wobei eine monomolekulare Belegung der Oberflächen zugrunde gelegt wird. Die folgende Tabelle macht Angaben über die sorptionsfähigen Flächen bei Cellulosefasern, die nach der Methode der lodsorption bzw. der Sorption von Substantiven Farbstoffen berechnet wurde.

Tabelle 4: Sorptionsaktive Flächen

	Sorptionsaktive Fläche m²/g	
Faser	Iodsorption	Directblue 1 = Chicagoblau 6B
Baumwolle	42	--
Viskose	112	--
Modalfaser 90% verstreckt	123	71
Modalfaser 110% verstreckt	130	66
Modalfaser 128% verstreckt	130	60

Die ermittelten sorptionsaktiven Flächen sind natürlich von der Größe der adsorbierten Moleküle abhängig. Kleine Moleküle können auch noch in Bereichen adsorbiert werden, die den größeren Farbstoffmolekülen nicht mehr zugänglich sind.

Literatur zu: 2.2 Die Bedeutung der Faserstruktur für den Färbevorgang

(1) H. I. Flath, C. Scholz
Charakterisierung zugänglicher Strukturanteile in Cellulosefasern, Melliand Textilberichte 74 (1993), 219-221.

2.3 Methoden des Farbstoffauftrags

Das Aufbringen der Farbstoffe auf Textilfasern kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Färben nach dem Ausziehverfahren
2. Färben nach dem Imprägnier- bzw. Foulardierverfahren
3. Färben in der Spinnmasse
4. Färben mit Farbstoffdämpfen
5. Örtliches Anfärben mit Druckpasten

2.3.1 Färben nach dem Ausziehverfahren

Beim Ausziehverfahren wird das zu färbende Textilmaterial in einer Lösung oder einer Dispersion des Farbstoffes behandelt. Beim Färben, das meistens bei erhöhter Temperatur stattfindet, wandert der Farbstoff in die Faser und wird dort fixiert. Der Farbstoff wird in der Faser angereichert, wobei die Lösung farbstoffärmer wird. In vielen Fällen stellt sich ein reversibles Gleichgewicht zwischen Farbstoff in der Lösung und Farbstoff in der Faser ein. Dieses Gleichgewicht hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. Färbetemperatur, Salzgehalt des Bades, übermolekularer Struktur und Quellungsgrad der Faser, Konstitution des Farbstoffes, Flottenverhältnis, u.a.

Unter ***Flottenverhältnis*** versteht man das Gewichtsverhältnis zwischen Fasermaterial und Behandlungslösung. Das Flottenverhältnis kann beim Ausziehverfahren je nach der verwendeten Färbeapparatur zwischen 1:5 und 1:40 schwanken. Der Farbstoff liegt in relativ verdünnten Lösungen vor, so dass auch Farbstoffe mit geringerer Löslichkeit verwendet werden können.

Beim Ausziehverfahren unterscheidet man zwei Phasen des Farbstofftransportes, und zwar:

- Diffusion des Farbstoffes aus der Lösung an die Faseroberfläche
- Diffusion des Farbstoffes von der Faseroberfläche in das Faserinnere.

Der zweite Schritt, welcher mit der Fixierung in der Faser endet, ist der langsamere und ist damit geschwindigkeitsbestimmend.

Durch die Adsorption des Farbstoffes an der Faser tritt in unmittelbarer Umgebung des Fasermaterials eine Konzentrationsverminderung der Farbstofflösung auf. Um solche Konzentrationsunterschiede wieder auszugleichen, muss bei Ausziehfärbungen entweder das Fasermaterial oder die Farbflotte bewegt werden. Wird dies unterlassen, so erhält man ungleichmäßige bzw. unegale Färbungen. Das Ausziehverfahren ist eine diskontinuierliche Färbemethode und eignet sich in erster Linie für kleine bis mittlere Mengen an Färbegut. Die Färbedauer schwankt im Allgemeinen zwischen 45 und 90 Minuten.

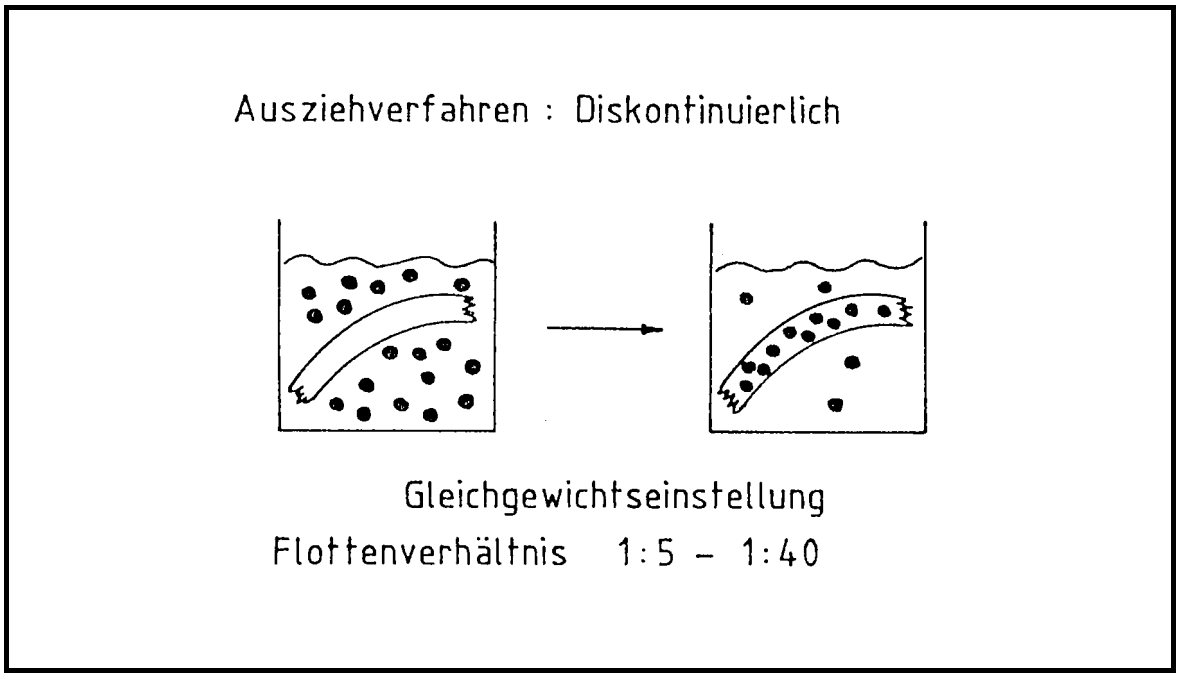


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Ausziehverfahrens

2.4 Färben mit Reaktivfarbstoffen

Bei den Reaktivfarbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die beim Färbeprozess durch eine homöopolare Bindung auf der Faser fixiert werden. Der Färbevorgang besteht also im Wesentlichen in einer chemischen Reaktion zwischen Farbstoff und Faser.

Die chemische Bindung eines Farbstoffes an die Faser ist im Hinblick auf eine gute Waschbeständigkeit der Färbung erstrebenswert. Die Waschbeständigkeit der Reaktivfärbungen ist im Allgemeinen sehr gut, sofern die chemische Bindung zwischen Faser und Farbstoff genügend stabil ist. Faser-Farbstoff-Bindungen, die leicht hydrolytisch gespalten werden, sind für Reaktivfärbungen nicht geeignet. Der Stabilität der Faser-Farbstoff-Bindung kommt daher eine große Bedeutung zu.

Sehr gut waschbeständige Färbungen können auch mit anderen Farbstoffen, die nicht reaktiv an die Faser gebunden sind, z.B. mit Küpenfarbstoffen, Naphtol AS- oder Schwefelfarbstoffen erzielt werden. Die Färbemethoden für diese Farbstoffe sind jedoch relativ umständlich. Die Farbstoffe müssen zuerst in eine wasserlösliche Form überführt und dann auf der Faser unlöslich gemacht werden.

Während bei den adsorptiv gebundenen Farbstoffen mit zunehmender Zahl an wasserlöslich machenden Gruppen die Waschbeständigkeit der Färbung vermindert wird, können die Reaktivfarbstoffe beliebig viele wasserlöslich machende Gruppen enthalten, ohne dass dadurch die Nassechtheiten beeinflusst werden. Die Reaktivfarbstoffe können also in gut wasserlöslicher Form angewendet werden. Ein wesentlicher Vorteil der Reaktivfarbstoffe ist also, bei einfacher Anwendungsweise gute Nassechtheiten zu bekommen.

2.4.1 Chemische Konstitution der Reaktivfarbstoffe

Ein Reaktivfarbstoff ist im wesentlichen aus 3 verschiedenen Komponenten aufgebaut, und zwar aus dem eigentlichen Farbstoff F, den wasserlöslich machenden Gruppen L und der Reaktivgruppe R, die ein Atom oder eine Atomgruppe x enthält, welche bei der Reaktion mit der Faser abgespalten wird.

L - F - R - x

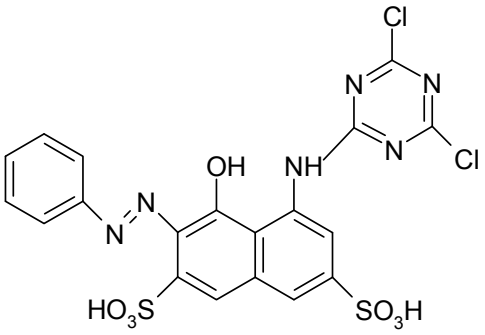
Die löslich machende Gruppe L besteht meistens aus aromatisch gebundenen Sulfogruppen. Wenn x schon Sulfogruppen enthält, kann auf zusätzlich wasserlöslich machende Gruppen L verzichtet werden.

Der eigentliche Farbstoff F (Chromophor) besteht meistens aus Monoazofarbstoffen, jedoch sind auch Disazofarbstoffe, Anthrachinon- und Phthalocyaninfarbstoffe vertreten.

Die Verwendung kleiner Monoazofarbstoffmoleküle führt zu äußerst brillanten Farbtönen, wie man sie mit anderen Farbstoffklassen mit gleich guten Nassechtheiten bei Cellulosefasern nicht erzielen kann. Dies ist ein weiterer wichtiger Vorteil der Reaktivfarbstoffe.

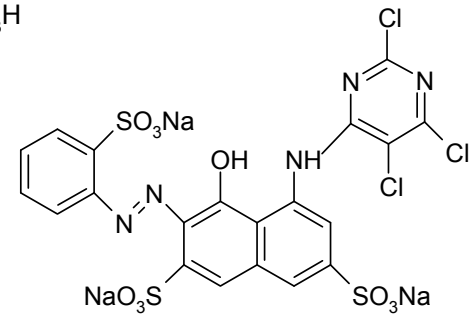
Die eigentliche Reaktivgruppe R kann die verschiedensten chemischen Konstitutionen aufweisen, wobei x, die bei der Reaktion mit den Cellulosehydroxylgruppen abzuspaltende Gruppe, meistens ein Halogenatom oder einen Schwefelsäurehalbester darstellt. Bei der Reaktion mit der Cellulose können ester- oder etherartige Bindungen entstehen.

Die wichtigsten in der Praxis angewandten Reaktivgruppen und die entsprechenden Handelsbezeichnungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.



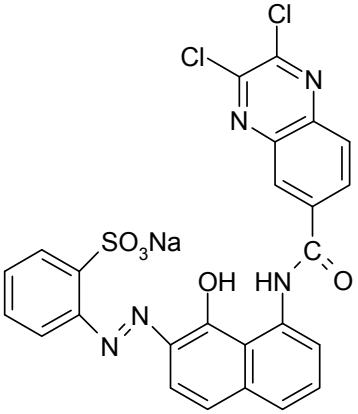
Reactive Red 2
CI 18200
Procionred MX-5B
Basilanrot M-5B

Dichlortriazin-



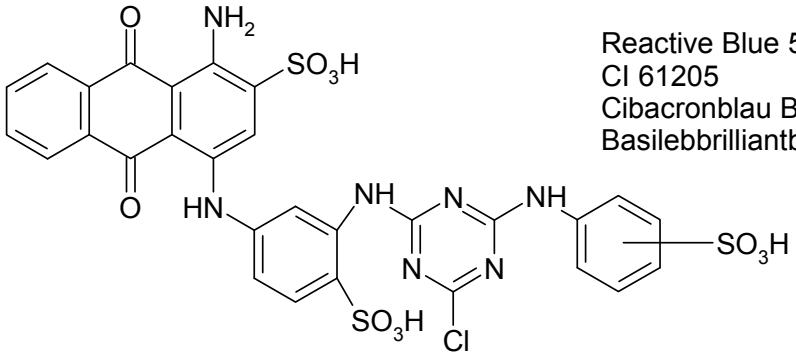
Reactive Red 17
CI 18155
Drimarenrot Z-2B

Trichlorpyrimidin-



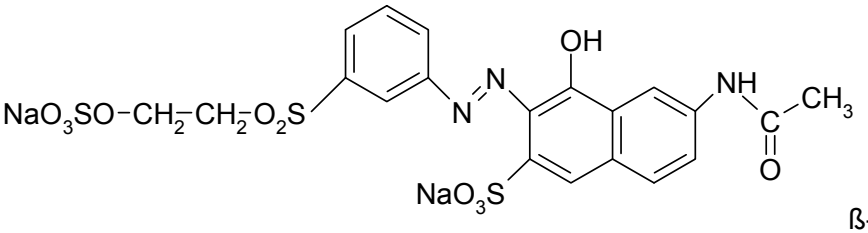
Reactive Red 41
CI 18204
Levafixbrilliantrot E-2B

Dichlorchinoxalin-



Reactive Blue 5
CI 61205
Cibacronblau BR
Basilebbrilliantblau P-BR

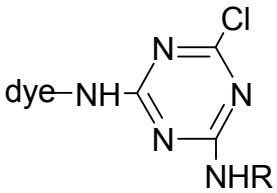
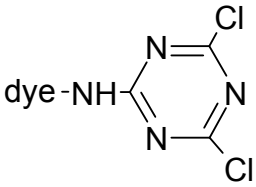
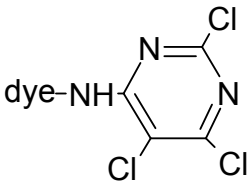
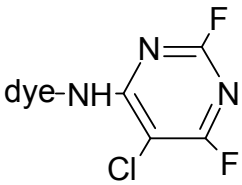
Monochlortriazin-



Reactive Orange 7
CI 17756

ß-Sulfatovinylsulfon-Anker

Tabelle 5: Classification of the most important reactive dye ranges

Monochlor-	Dichlor-	Trichlor-	Difluorchlor-
triazine		pyrimidin	
			
Cibacron		Drimarene X	Drimarene K
		Drimarene Z	Drimarene R
Procion H/H-E	Procion MX	Cibacron T	
Reacna C	Reacna	Primaren Z	Levafix E-A
Amaryl X	Amaryl	(=P)	Levafix P-A
Ostazin H	Ostazin S		
Helaktyn D	Helaktyn F		
Intracron			
Basilen E	Basilen M		
Xiron			
Mikacion			

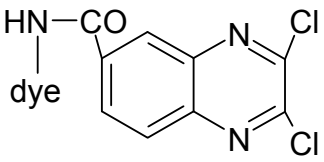
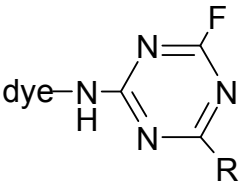
Dichlor- chinoxaline	Sulfato- ethylsulfone (Vinylsulfon)	Monofluor- triazine
	Dye-SO_2-CH_2- -CH_2O-SO_3Na	
Levafix E	Remazol	Cibacron F
	Rhodazol	
	Primazin	
	Reacna T	

Tabelle 6: Reaktivfarbstoffe (Handelsprodukte) für die Färberei, Teil I

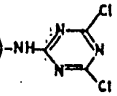
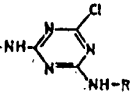
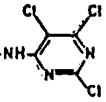
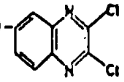
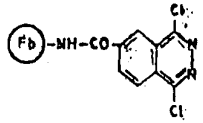
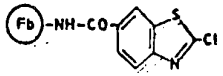
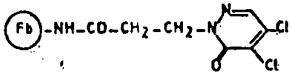
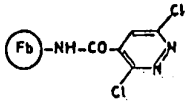
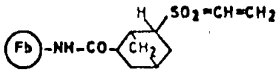
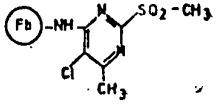
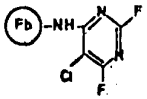
Nr.	Ausgabejahr	Farbstoffname	Hersteller	Chemische Zusammensetzung	Name der Reaktionsgruppe	Speziell für Wolle geeignet
1.	1952	●Remalan	HOECHST	(Fb)-SO_2-CH=CH_2 + (Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H	Vinylsulfon- und Sulfatoäthylsulfon-	+
2.	1954	●Cibalanbrillant	CIBA	(Fb)-NH-CO-CH_2Cl	Monochloressigsäureamid-	+
3.	1956	●Procion M	ICI	(Fb)-NH- 	Dichlortriazin-	
4.	1957	Procion H	ICI	(Fb)-NH- 	Monochlortriazin-	
5.		●Cibacron	CIBA	dito	dito	
6.		●Remazol	HOECHST	(Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H	Sulfatoäthylsulfon-	
7.	1958	Remalan-Echt E	HOECHST	(Fb)-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H Metallkomplexfarbstoff	Sulfatoäthylsulfon-	+
8.	1960	●Drimaren	SANDOZ	(Fb)-NH- 	Trichlorpyrimidin-	
9.		●~~Reacton~~ dibacron T	GEIGY	dito	dito	
10.		●Levafix	BAYER	(Fb)-SO_2-NH-CH_2-CH_2-OSO_3H	Sulfatoäthylsulfonamid-	
11.	1961	Levafix E	BAYER	(Fb)-NH-CO- 	Dichlorchinoxalin-	
12.		●Cibacrolan	CIBA		Monochlortriazin-	+
13.		●Primazin	BASF	(Fb)-NH-CO-CH_2-CH_2-Cl + (Fb)-NH-CO-CH_2-CH_2-OSO_3H	Chlorpropylamid- und Sulfatopropylamid-	
14.	1962	Wollechttürkisblau SW	HOECHST	(Fb)-SO_2-NH-CH_2-CH_2-SSO_3H	Thiosulfatoäthylsulfonamid- (Buntesalz)	+
15.		●Lanasynreinblau FBL	SANDOZ	(Fb)-CH_2-NH-CO-C(Cl)=CH_2	α-Chloracrylamid-	+
16.		●Drimalanscharlach	SANDOZ	(Fb)-NH-CO-CH_2Cl	Chloressigsäureamid-	+

Tabelle 7: Reaktivfarbstoffe (Handelsprodukte) für die Färberei, Teil II

17.	1963	●Remazolan	HOECHST	siehe 6.	Sulfatoäthylsulfon-
18.		●Reatex	FRANCOLOR		Dichlorphtalazin-
					Benzchlorthiazol-
19.	1964	●Procilan	ICI	Fb-NH-CO-CH=CH2 Metallkomplexfarbstoffe	Acrylamid-
20.		Primazin P	BASF		Dichlorpyridazon-
		●Solidazol	CASSELLA		Dichlorpyrazin-
				Fb-NH-CO-CH2-CH2-SO2R	Alkylsulfonpropylamid-
21.	1966	●Lanasol	CIBA	Fb-NH-CO-C(Br)=CH2	α-Bromacrylamid-
22.	1967	●Lanafix	SUMITOMO	Fb-CH2-NH-CO-CH2-CH2-SO2-CH2-CH2-OSO3H	Sulfatoäthylsulfonacrylamid-
23.		Solidazol N	CASSELLA		Vinylsulfon-
24.		Levafix P	BAYER		Methylsulfonylchlor-methyl-pyrimidin-
25.	1970	●Verofix	BAYER		Monochlordifluorpyrimidin-
26.		●Reactolan	GEIGY	dito	dito
27.		Drimalan F	SANDOZ	dito	dito
28.		●Hostalan	HOECHST	Fb-SO2-CH2-CH2-N(CH3)-CH2-CH2-SO3H	Methyltaurinoäthylsulfon-

2.4.2 Der Färbevorgang

2.4.2.1 Ablauf der Färbung

Die praktische Durchführung einer Reaktivfärbung nach dem Ausziehverfahren erfolgt im Prinzip folgendermaßen:

Der Farbstoff wird im Färbebad gelöst, dann das zu färbende Textilmaterial in das Bad eingebracht und anschließend portionenweise Natriumsulfat oder Natriumchlorid zugegeben und bei der vorgeschriebenen Temperatur ca. 30 min gefärbt. Dann wird Alkali zugegeben und weitere 30-60 min gefärbt. Nach Beendigung des Färbevorgangs wird kochend nachgewaschen, um nicht fixierten Farbstoff zu entfernen.

Die Voraussetzung für eine chemische Reaktion zwischen Farbstoff und Faser ist eine Diffusion des Farbstoffes in das Faserinnere und eine Adsorption an der äußeren und inneren Faseroberfläche. Nur wenn ein enger Kontakt zwischen Faser- und Farbstoffmolekül gewährleistet ist, kann eine chemische Umsetzung stattfinden. Die Adsorption der Farbstoffmoleküle wird durch den Salzzusatz zum Färbebad begünstigt, analog den substantiven Farbstoffen. Da die Substantivität der Reaktivfarbstoffe aufgrund ihrer chemischen Konstitution im Allgemeinen geringer ist (sind kleiner) als bei den substantiven Farbstoffen, muss die Adsorption durch einen realtiv hohen Salzzusatz erzwungen werden. In der ersten Phase des Färbevorganges, in welcher noch kein Alkali zugesetzt wird, erfolgt die Diffusion und Adsorption des Farbstoffs.

Bei Zugabe von Alkali erfolgt dann die chemische Umsetzung zwischen adsorbiertem Farbstoff und der Faser. Gleichzeitig wird durch die Alkalizugabe die auf der Faser adsorbierte Farbstoffmenge erhöht. Dies kann damit erklärt werden, dass der chemisch fixierte Farbstoff aus dem Adsorptionsgleichgewicht entfernt wird.

Die erhöhte Farbstoffaufnahme bei Alkalizusatz wird auch auf eine verstärkte Quellung der Faser und eine Strukturveränderung im alkalischen Medium zurückgeführt.

Da beim Färbevorgang nicht die gesamte adsorbierte Farbstoffmenge mit der Cellulose reagiert, muss der nicht chemisch fixierte Farbstoff gründlich ausgewaschen werden, um die gewünschte Nassechtheit zu erhalten. Der Ablauf einer Reaktivfärbung nach dem Ausziehverfahren ist in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Für die Färbung verloren sind der nicht aufgezogene Farbstoff und der aufgezogene, aber nicht fixierte, d.h. nicht reagierte Anteil. Die fixierte Farbstoffmenge schwankt je nach Farbstoff und Färbeverfahren sehr stark und beträgt im Durchschnitt 60-70 % der eingebrachten Farbstoffmenge. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man natürlich bestrebt, einen möglichst hohen Fixierungsgrad zu erreichen.

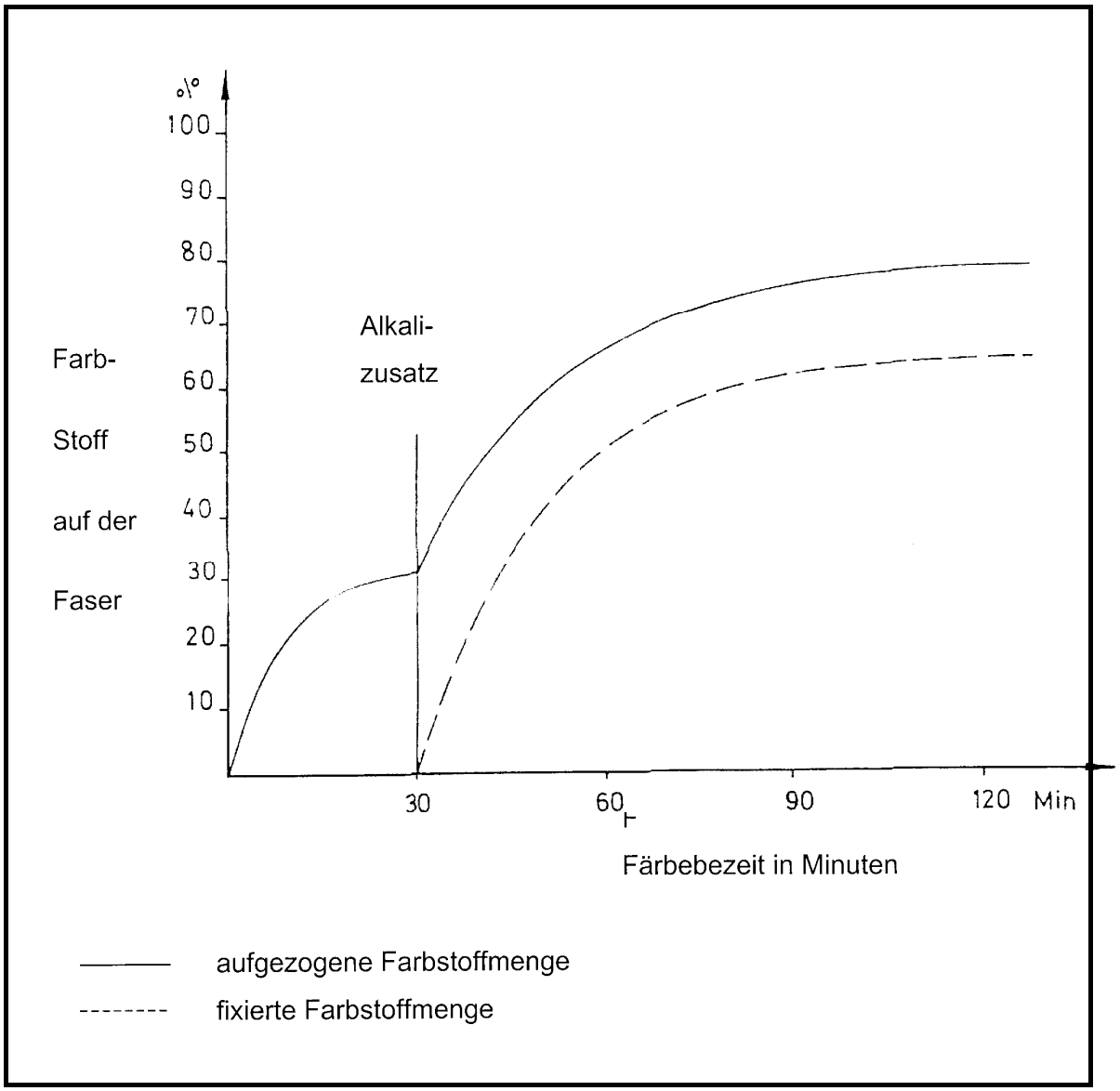
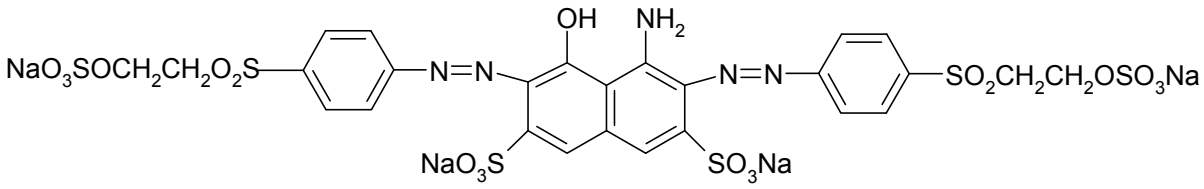


Abbildung 8: Schematischer Ablauf einer Reaktivfärbung nach dem Ausziehverfahren

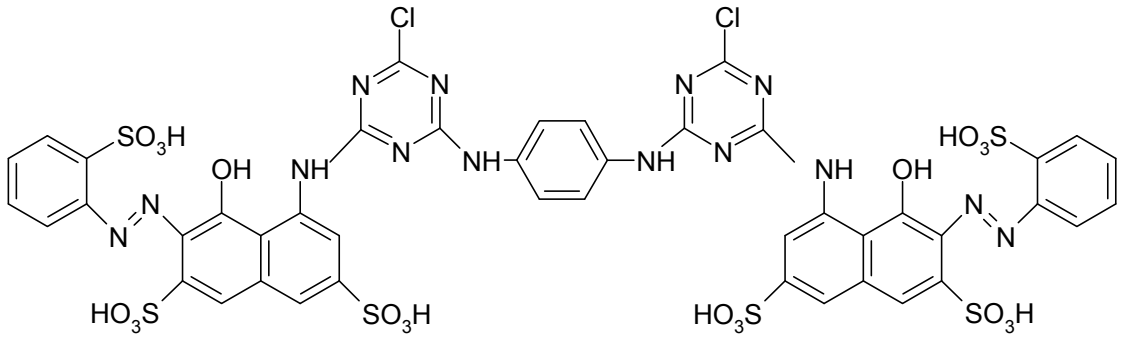
Neben dem Auswaschproblem ist die Fixierausbeute beim Färben, vor allem nach dem Ausziehverfahren, ein weiteres noch nicht zufrieden stellend gelöstes Problem der Reaktivfärberei. Man hat sich bemüht, durch vielfältige Modifizierung der Reaktivgruppen zu besseren Farbstoffausbeuten zu kommen. Eine Möglichkeit sieht man auch in der Herstellung von Doppelankerfarbstoffen, bei denen 2 Reaktivgruppen in einem Farbstoffmolekül enthalten sind. Die beiden Reaktivgruppen können gleiche oder verschiedene chemische Konstitutionen aufweisen, z.B. können Fluortriazingruppen und Vinylsulfongruppen miteinander kombiniert werden.

Durch den Einbau zweier Reaktivgruppen kann der Fixiergrad deutlich erhöht werden. Beim Foulardierverfahren nimmt der Anteil an hydrolysiertem Farbstoff von durchschnittlich 25 % auf 6 % ab. Bei den Cibacron C-Farbstoffen liegen Doppelankerfarbstoffe bzw. bifunktionelle Farbstoffe vor. Hier sind häufig Monofluortriazin- mit Vinylsulfongruppierungen kombiniert. Derartige Faser-Farbstoffbindungen sind in einem viel größeren pH-Bereich stabil als bei monofunktionellen Farbstoffen.

Reactive Black 5, CI 20505, Remazol Black B (Hoechst)



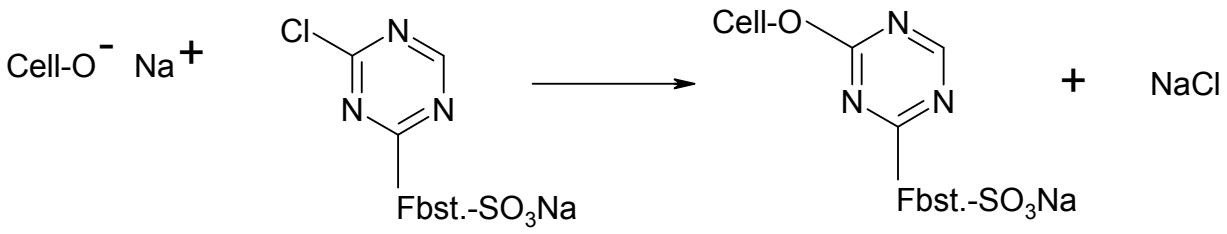
Reactive Red 120, CI 25810, Basilen Red E-B (BASF)



2.4.2.2 Reaktionsmechanismus

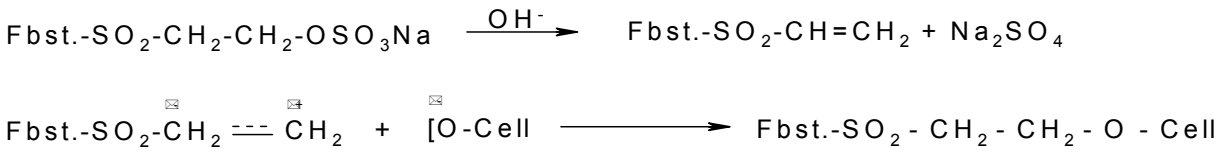
Die chemische Reaktion der Farbstoffe mit der Cellulose erfolgt nur im alkalischen Medium mit genügender Geschwindigkeit. Im alkalischen Medium liegen Celluloseanionen vor, die als nukleophile Reagenzien gegenüber dem Farbstoff auftreten. Die Konzentration an Celluloseanionen nimmt mit dem pH-Wert stark zu. So beträgt z.B. bei pH 7 die Konzentration an Cell-0 in der Faser 3•10-6 g ion/l, bei pH 12 dagegen 2,2•10-1 g ion/l.

Die Umsetzung des Reaktivfarbstoffs mit der Cellulose kann wie folgt formuliert werden:



Die Geschwindigkeit der Reaktion ist abhängig von der Elektronenverschiebung an der C - Halogen - Bindung. Je größer der Elektronenmangel am Kohlenstoffatom ist, umso größer ist die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffes.

Reaktivfarbstoffe, die zu einer Celluloseetherbindung führen - wie die Remazol-, Levafix- oder Primazin-Farbstoffe - reagieren ebenfalls mit dem Celluloseanion:



Im alkalischen Medium bildet sich durch Abspaltung von Natriumsulfat eine Vinylgruppe aus, die im Falle der Remazolfarbstoffe durch die benachbarte Sulfongruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit noch erhöht wird. Die Reaktion mit der Cellulose kann als Michael-Addition aufgefasst werden.

2.4.2.3 Nebenreaktionen

Da im alkalischen Färbebad außer den Celluloseanionen auch noch Hydroxylionen anwesend sind, tritt neben der Reaktion mit der Cellulose auch eine Reaktion mit den OH-Ionen ein, die zu inaktiviertem Farbstoff führt, der zwar an der Faser adsorbiert, aber nicht chemisch fixiert werden kann.

$$\text{L - Fbst. - R - x} + OH^- \longrightarrow \text{L - Fbst. - R - OH} + x^-$$

Der Umfang dieser Hydrolysereaktion ist von großer Bedeutung für die praktische Anwendbarkeit eines Farbstoffes. Verläuft die Hydrolyse zu rasch im Vergleich zur Reaktion mit der Faser, so ist der Farbstoff unbrauchbar. Bei den praktisch verwendeten Farbstoffen liegt der hydrolysierte Anteil je nach Färbeverfahren und Reaktivgruppe zwischen 5 und 50 % der eingesetzten Farbstoffmenge. Eine ausgewogene Reaktivität ist von zentraler Bedeutung für die Reaktivfarbstoffe. Bei zu hoher Reaktionsfähigkeit nimmt die Hydrolysereaktion überhand, bei zu geringer Reaktionsfähigkeit resultieren untragbar lange Reaktions- bzw. Färbezeiten.

Dass der Farbstoff trotz der Anwesenheit von OH-Ionen beim Färbeprozess dennoch bevorzugt mit der Cellulose reagiert, ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass das Celluloseanion nukleophiler ist als das OH-Ion. Weiterhin ist von Bedeutung, dass der Farbstoff an der Cellulose adsorbiert wird und somit in der Faser eine bis zu 500 mal höhere Farbstoffkonzentration vorliegt als im Färbebad.

Die Bindung der Vinylsulfonfarbstoffe an die Cellulosefaser ist alkaliempfindlich, so dass manche Färbungen alkalisch geätzt werden können. Im sauren Medium ist die Bindung stabiler.

Die Triazinfarbstoff-Cellulosebindung ist dagegen im sauren Medium empfindlich und im alkalischen Medium stabil.

2.4.3 Unterschiedliche Substantivität der Reaktivfarbstoffe und ihre Bedeutung für den Färbeprozess

Die Substantivitäten der Reaktivfarbstoffe weisen in Abhängigkeit von ihrer Konstitution starke Unterschiede auf. Beim Ausziehverfahren ist eine hohe Substantivität von Vorteil für das Aufziehen der Farbstoffe. Hoch-substantive Farbstoffe erschweren aber das Auswaschen des nicht fixierten Farbstoffes. Auch bei Kontinueverfahren, bei welchen der Farbstoff durch Foulardieren auf das Gewebe aufgebracht wird, ist eine hohe Substantivität nachteilig, da der Farbstoff während des Foulardierens auf die Faser aufzieht, was zu einer Verminderung der Farbstoffkonzentration in der Flotte und zu endenungleichen Färbungen führt.

Man hat deshalb für Kontinueverfahren Reaktivfarbstoffe mit geringer Substantivität entwickelt, die sich somit auch sehr gut auswaschen lassen.
Für Kontinue-Färbeverfahren haben solche Reaktivfarbstoffe große Bedeutung erlangt.

Farbstoffe mit geringer Substantivität sind z.B. Cibacronfarbstoffe, die durch den Buchstaben C gekennzeichnet sind, sowie Drimaren-Z Farbstoffe.

2.4.4 Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der Reaktivfarbstoffe durch den pH-Wert

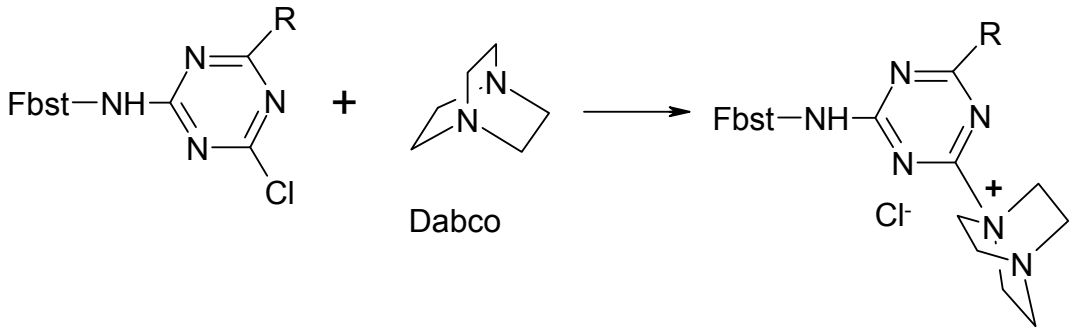
Die in den Reaktivfarbstoffen verwendeten reaktiven Gruppen besitzen unterschiedliche Reaktionsfähigkeit gegenüber der Cellulose. Die Reaktivität der Farbstoffe bestimmt in erster Linie die Färbegeschwindigkeit, die ein für die Praxis annehmbares Maß erreichen muss. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch den pH-Wert des Färbebades und die Färbetemperatur stark beeinflusst werden. Hochreaktive Farbstoffe reagieren schon bei Zimmertemperatur im schwach alkalischen Medium mit ausreichender Geschwindigkeit mit der Cellulose, während reaktionsträge Farbstoffe erst bei höherer Temperatur oder im stärker alkalischen Medium genügend rasch mit der Faser reagieren.

Zu den hochreaktiven Farbstoffen gehören z.B. die Dichlortriazinfarbstoffe.
Sie reagieren schon bei Zimmertemperatur im sodaalkalischen Medium bei pH 10,5 mit ausreichender Geschwindigkeit, wobei beide Chloratome mit der Cellulose reagieren und zu einer Vernetzung führen. Die Faser wird durch eine derartige Färbung unlöslich in Cuoxam. Eine ebenfalls gute Reaktionsfähigkeit weisen die Dichlorchinoxalinfarbstoffe und die Vinylsulfonfarbstoffe auf, die bei 40-60° C ebenfalls im sodaalkalischen Medium mit Cellulose reagieren. Die reaktionsträgeren Monochlortriazinfarbstoffe reagieren erst bei 70-80° C im Sodaalkalischen mit der Cellulosefaser. Noch träger sind die Trichlorpyrimidinfarbstoffe.

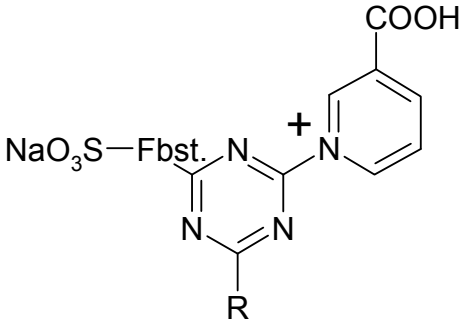
Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Färbegeschwindigkeit der reaktionsträgeren Farbstoffe kann erhöht werden durch Veränderung des pH-Wertes im Färbebad. Bei Erhöhung des pH-Wertes um 1 Einheit nimmt die Konzentration an Celluloseanionen um das zehnfache zu, was wiederum zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führt. Es ist somit möglich, auch die reaktionsträgeren Farbstoffe bei milderer Temperatur nach einem so genannten Kaltverweilverfahren zu färben. Hierbei wird das Gewebe mit der Farbstofflösung, die Natronlauge (10 ml/l 32,5% NaOH) und Natriumchlorid (30 g/l) enthält, imprägniert, aufgerollt und ca. 24 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert.

2.4.4.2 Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der Reaktivfarbstoffe durch Variation der Substituenten

a) Im Triazinring
Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht in der Anwendung von Katalysatoren. Von praktischer Bedeutung ist die Verwendung tertiärer Amine bei Monochlortriazinfarbstoffen. Hierbei bilden sich quartäre Ammoniumverbindungen, die eine höhere Reaktionsfähigkeit aufweisen als die entsprechenden Chlorverbindungen.

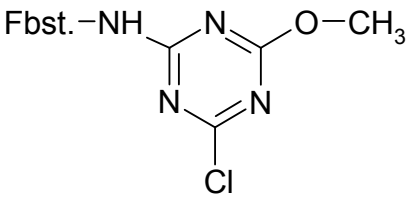


Als tertiäres Amin hat sich auch Nicotinsäure bewährt. Ein entsprechendes Farbstoffsortiment ist auf dem Markt (Kayacelon React., Nippon Kayaku).



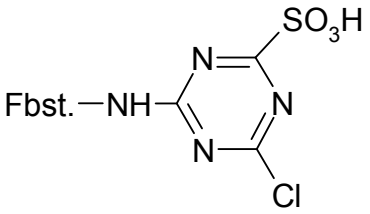
Der Vorteil dieser quartärnisierten s-Triazinylfarbstoffe liegt darin, dass sie schon im neutralen Medium mit der Cellulose reagieren, wobei die Reaktionstemperatur bei 130° C liegt. Die neutral fixierbaren Reaktivfarbstoffe sind besonders für das Färben von BW/PES-Mischungen geeignet, da die Dispersionsfarbstoffe, die zum Färben des PES-Anteils verwendet werden, zum großen Teil alkaliempfindlich sind.

Die Reaktionsfähigkeit der Monochlortriazinfarbstoffe kann auch durch Einbau von Methoxygruppen anstelle von Aminogruppen erhöht werden. Dieses Prinzip liegt den Cibacron-Pront-Farbstoffen (für Wolle) zugrunde, die eine höhere Fixiergeschwindigkeit besitzen als die normalen Cibacronfarbsfoffe.



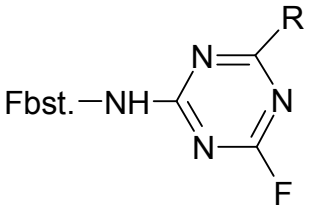
Cibacron-Pront-Farbstoff

Durch Behandlung von Dichlortriazinfarbstoffen mit Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit können 1 oder 2 Chloratome durch Sulfogruppen ersetzt werden. Die Sulfogruppe fungiert als Abgangsgruppe. Sie ist labiler als das Chloratom.



Procion-SP-Farbstoff

Wenn man in den Monochlortriazinfarbstoffen das Chlor gegen Fluor austauscht, erhält man Monofluortriazinfarbstoffe, die eine deutlich höhere Reaktlonsfähigkeit aufweisen. Sie können bei Temperaturen von 50-60° C gefärbt werden. Durch die höhere Elektronegativität des Fluors wird der nukleophile Angriff des OH-Ions am benachbarten C-Atom erleichtert.

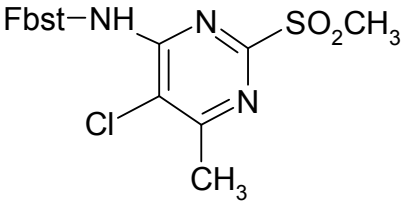


Cibacron F-Farbstoffe

b) im Pyrimidinring

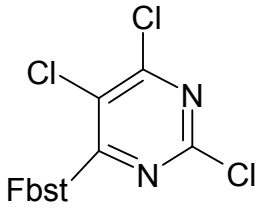
Wenn man im Pyrimidinring das Chloratom in 2-Stellung gegen eine Methylsulfongruppe ersetzt, erhält man als neue Abgangsgruppe die Methylsulfongruppe (Levafix P-Farbstoffe).

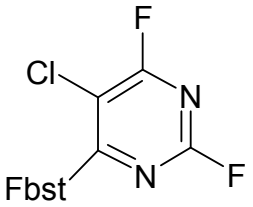
Diese Reaktivgruppe ist wesentlich reaktionsfähiger als die entsprechende Chlorverbindung. Die Methylsulfon-Chlormethylpyrimidine reagieren bereits bei 40° C mit der Cellulose.



Levafix P-Farbstoffe

Auch durch Ersatz von 2 Chloratomen im Trichlor-Pyrimidinring gegen 2 Fluoratome kann die Reaktivität wesentlich gesteigert werden. Während die Trichlorpyrimidine erst bei 95° C im sodaalkallschen Medium reagieren, setzen sich die Difluormono-chlorpyrimidlne (Verofix-, Drimaren R/K-Farbstoffe) schon bei 40° C im sodaalkalischen Medium mit der Cellulose um.





geringe Reaktivität	hohe Reaktivität
Drimaren- X,Z	Drimaren R/K
Cibacron-T	Levafix-EA, -PA

Die Beispiele zeigen, dass man durch eine chemische Modifizierung der Reaktivgruppe die Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe gezielt steuern kann.

Die Reaktivität eines Farbstoffes ist in erster Linie eine Funktion des Reaktivsystems und nur sekundär des farbgebenden Körpers. Die relative Reaktivität der wichtigsten heutigen Reaktivfarbstoffe ist in Abbildung 1 dargestellt. Darin sind ebenfalls die jeweiligen Verfahrensbedingungen für Ausziehverfahren und Pad-Batch-Verfahren verzeichnet.

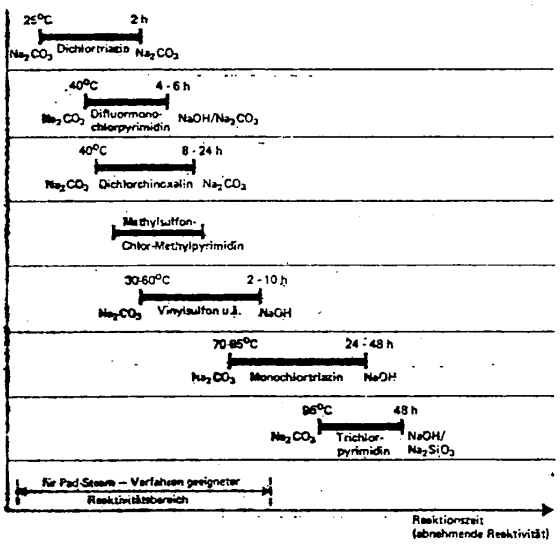


Abb. 1 Relative Reaktivität der wichtigsten heutigen Reaktivfarbstoffe.

Reaktivitätsbereich

Links des Bereichs: Bedingungen für Ausziehfärbeverfahren
Rechts des Bereichs: Bedingungen für Pad-Batch-Verfahren

Die reaktivsten Farbstoffe basieren auf dem Dichlortriazin-System; unmittelbar folgen Farbstoffe mit Difluormonochlorpyrimidin als Reaktivkomponente. Beide Gammen gehören zu den sogenannten «Kaltfärbern». In der Reihenfolge ihrer Reaktivität folgen sodann die Dichlorchinoxalin-, die Methylsulfon-Chlor-Methylpyrimidin- und die Vinylsulfon-Farbstoffe, welche unter Umständen ebenfalls den «Kaltfärbern» zugeordnet werden können. Die Monochlortriazin- und insbesondere die Trichlorpyrimidin-Farbstoffe gehören dagegen zu den ausgesprochenen «Heissfärbern». Die Begriffe «Kaltfärber» und «Heissfärber» sind weitgehend im Zusammenhang mit dem Ausziehfärben zu verstehen. Für die Kontinuefärberei und den Textildruck ist es in der Praxis gebräuchlicher, entsprechend ihrem unterschiedlichen Reaktivitätsgrad von langsam, mittel und schnell reagierenden Reaktivfarbstoff-Sortimenten zu sprechen. Auf Grund ihrer Reaktivitätsbereiche eignen sich sowohl die Dichlortriazine als auch die Difluormonochlorpyrimidine, die Dichlorchinoxaline und die Vinylsulfone für das Pad-Steam-Verfahren mit kurzer Fixierzeit.

Auch innerhalb eines Reaktivsystems zeigen sich gewisse Reaktivitätsunterschiede. In Abbildung 2 ist am Beispiel der ®Drimaren R- und K-Farbstoffe aufgezeigt, wie sich die einzelnen Elemente eines Sortimentes verhalten.

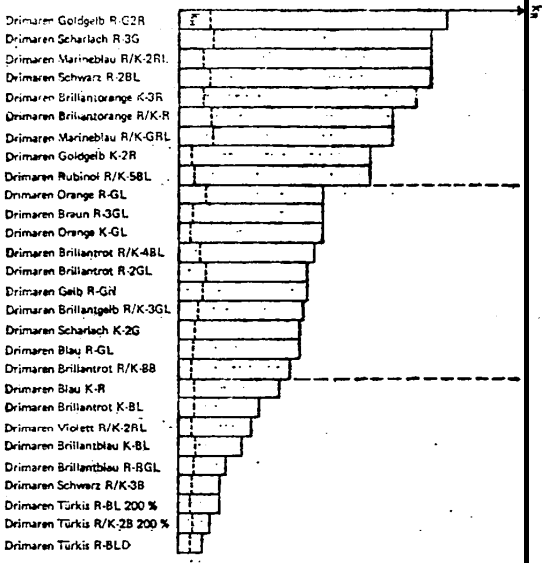


Abb. 2 Reaktivität von Drimaren R- und K-Farbstoffen.
(40° C, 15 g/l Soda)
k_R = Reaktionskonstante
k_H = Hydrolysenkonstante

Die Farbstoffe sind nach abnehmender Reaktivität geordnet, wobei gestrichelt auch die Hydrolysegeschwindigkeit eingetragen ist. Die Messung dieser Werte erfolgte nach einer an anderer Stelle beschriebenen Methode [1,2] im Ausziehverfahren und zusätzlich durch Messungen der pro Zeiteinheit bei der Reaktion mit Zellulose freigesetzten Fluoridionen mit einer selektiven Lanthanfluorid-Elektrode im Kontinueverfahren.

Die absoluten Reaktivitätsdifferenzen innerhalb dieses Sortimentes sind nicht gross, aber es können doch drei Gruppen unterschieden werden: eine erste, etwas schneller reagierende Gruppe mit Drimaren Goldgelb R-G2R an der Spitze, dann der Hauptharst der Farbstoffe mit den wichtigen Trichromieelementen und am Schluss — wie in jeder Reaktivgamme — die brillanten Blau- und Türkismarken. Es muss betont werden, dass diese Reihenfolge nur für die angegebenen Bedingungen gilt; sie kann bei anderen Temperaturen und in anderen Verfahren durchaus variieren.

Abbildung 9: Beeinflussung der Reaktivität nach H. Gerber

(2) J. Wegmann
Synthetische Färbungen und Drucke,
Melliand Textilberichte 39 (1958), 1006 – 1012

(3) J. Wegmann
Chemische Umsetzungen mit Zellulosefaserstoffen,
Textilrundschau 13 (1958), 323-335

(4) R.Ch. Senn, O.A. Stamm, Hch. Zollinger
Eigenschaften der Bindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose,
Melliand Textilber. 44 (1963), 261

(5) H. Hildebrand
Zum Mechanismus des Färbens mit Reaktivfarbstoffen,
Textilpraxis 1970, 292, 351, 428, 492, 621; 1971, 45

(6) N. Hildebrand
Das maximale Bindungsvermögen der Cellulosefaser für
Reaktivfarbstoffe
Melliand Textilber. 49 (1968), 936

(7) P. R/s, H. Zollinger
Reactive Dyeing: Basic Principles and their Implications for the Dyer
Textile chem. and Col., Vol. 6 (1974), No. 3, 62 – 67

(8) H. U. von der EItz
20 Jahre Remazolfarbstoffe in der Textilfärberei,
Melliand Textilber. 59 (1978), 471 – 477

(9) G. Volk, M. L. Kehren, E. Loers
Physico-chemical Investigatlons on the Reactive Dyeing of
Regenerated Cellulose Fibres,
Textilveredlung 4 (1969), 46 – 52

(10) E. Bohnert, R. Weingarten
Zur Kinetik des Färbens mit Remazolfarbstoffen,
Melliand 40 (1959), 1036 – 1042

(11) H. Zollinger
Färbevorgänge und Molekülgestalt,
Textilrundschau 1959, Heft 3

(12) B. Krazer, Hch. Zollinger
Über die Art der Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose
Helvetica Chimica Acta 43 (1960), 1513 – 1522

(13) O.A. Stamm, H.

(14) W. Beckmann, D. Hildebrand, H. Pesenecker
Zur Reaktionsweise von Farbstoffen mit halogenhaltigen heterozyklischen Reaktivgruppen,
Melliand Textilber. 43 (1962), 1304 – 1310

(15) D. Hildebrand
Zum Chemismus des Färbens mit Levafix E-Farbstoffen
Bayer Farben Revue 1964, 9, 29 – 41

(16) J. Wegmann
Zur Kenntnis der Reaktivfarbstoffe,
Textilpraxis 13 (1958), 936 - 940, 1056 – 1061

(17) R. Senn, O.A. Stamm, H. Zollinger
Eigenschaften der Bindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose
Melliand 44 (1963), 261 -266

(18) P. Rys
Das Reaktionsverhalten von Reaktivfarbstoffen mit chlorierten Heteroaromaten
Textilveredlung 2 (1967), 95 – 103

(19) U. Ruf, W.B. Egger
Neuere Untersuchungen über Eigenschaften hochreaktiver Farbstoffe
Textilveredlung 13 (1978), 304 – 308

(20) G. Siegrist, M. Haelters
Optimierung der Reaktivfärberei von Cellulosefasern,
Melliand Textilber. 1979, Heft 7

(21) H. Echtermeyer et. al.
Textilveredlung, 5. Auflage
1990, VEB Fachbuchverlag Leipzig

Zusammenfassung:

2.4Färben mit Reaktivfarbstoffen

Konstitution:

Vorwiegend sulfogruppenhaltige, gut wasserlösliche Monoazo- und Anthrachinonfarbstoffe mit faserreaktiven Gruppen. Relativ kleine Farbstoffmoleküle, geringe bis mittlere Substantivität, brillante Farben, große Farbpalette.

Reaktivgruppen:

Dichlortriazin-, Monochlortriazin-, Trichlorpyrimidin-, Monofluortriazin-, Difluormonochlorpyrimidin-, Dichlorchinoxalin-, Vinylsulfon-, □-Bromacrylamid-, u.a. Unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Gruppen.

Faser-Farbstoff-Bindung:

Homöopolare Bindung des Farbstoffes über die OH-Gruppen der Cellulosefaser, nukleophile Substitutionsreaktion oder Michael-Addition. Stabilität Faser-Farbstoff-Bindung: Triazine im sauren labil, Vinylsulfone im alkalischen labil

Färbebedingungen:

Aufziehen im neutralen Medium, viel Salzzusatz. Zunächst adsorptive Bindung - Egalisieren noch möglich. Fixierung bei pH 10-12 (bevorzugt pH = 11). Entfemen des nichtfixierten Farbstoffes durch kochendes Waschen. Ausziehverfahren und Foulardierverfahren (geringe Substantivität der Farbstoffe erforderlich).

Echtheiten:

Gute Waschechtheiten, mäßige bis gute Lichtechtheiten

Besonderheiten:

Auswaschen der nicht fixierten Farbstoffe z.T. problematisch, vor allem bei Heißfärbern. In vielen Fällen höherer Fixiergrad erwünscht - Abwasserprobleme. Verbesserung des Fixiergrades durch Doppelankerfarbstoffe (z.B. Cibacron C).

2.4.5 Versuche zum Färben mit Reaktivfarbstoffen

Versuch 1: Abhängigkeit des Fixierungsgrades vom pH-Wert und vom Salzzusatz

Im AHIBA-Färbeapparat werden gleichzeitig die unter a - d aufgeführten Färbungen durchgeführt.

Gefärbt werden je 2 x 5 g Strängchen aus Viskose mit folgenden Farbstofflösungen:

a) 200 ml Wasser
400 mg Farbstoff

b) 200 ml Wasser
400 mg Farbstoff
16 g Glaubersalz

c) 200 ml Wasser
400 mg Farbstoff
4 g Trinatriumphosphat

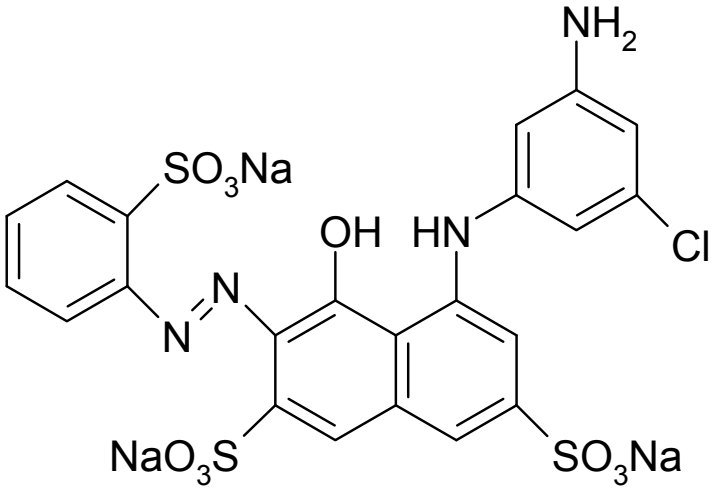
d) 200 ml Wasser
400 mg Farbstoff
16 g Glaubersalz
4 g Trinatriumsphosphat gelöst in wenig Wasser 15 Min. nach Erreichen der Temp. von 90° C zugeben.

Strängchen vor dem Färben aufdrehen, vornetzen mit 2 g/l Leophen RBD (od. RA), bei Raumtemperatur ins Färbebad einbringen, auf 90° C aufheizen und 75 Min. bei 90° C färben. Die Färbungen a - d müssen unter gleichen Temperaturbedingungen, d.h. gleichzeitig im selben Heizbad durchgeführt werden.

Nach dem Färben jeweils beide Strängchen abschleudern, davon 1 Strängchen in 500 ml Wasser, das 2 g/L Hostapon T enthält, 10 Min. bei Kochtemperatur auswaschen.

Die Strängchen a - d zeigen nach dem Abschleudern unterschiedliche Farbtiefen. Geben sie die Ursachen für das unterschiedliche Aufziehen der Farbstoffe an. Nach der Kochwäsche zeigen die Färbungen a - d eine andere Reihenfolge in der Farbtiefe. Warum?

Zu verwendender Farbstoff: Cibacronrot B - E



Versuch 2: Unterschiedliche Reaktionsfähigkeit verschiedener Reaktivgruppen im Farbstoffmolekül

Die Reaktionsfähigkeit der Reaktivfarbstoffe gegenüber Cellulose äußert sich in erster Linie im Bezug auf den zur Färbung erforderlichen pH-Wert und die erforderliche Färbetemperatur. Hochreaktive Farbstoffe reagieren schon im schwach alkalischen Medium bei niederer Temperatur, reaktionsträgere Farbstoffe im stärker alkalischen Medium oder bei höherer Temperatur.

Es werden folgende Färbungen hergestellt:

Gefärbt werden Baumwollstreifen 8 x 32 cm

A Färbungen im schwach alkalischen Medium bei Zimmertemperatur

a) 3 g Procionorange MX-2R werden in 100 ml Wasser gelöst, dann werden 3 g in wenig Wasser gelöstes Natriumcarbonat und 5 Tropfen Rapidnetzer (Leophen RA) zugegeben. Anschließend sofort den trockenen Gewebestreifen in die Farbstofflösung eintauchen. Auf vollständige Benetzung achten. Das imprägnierte Gewebe wird zwischen zwei trockenen Gummiwalzen abgequetscht das eine Ende an einem Glasrohr mit Tesafilm festgemacht und der Streifen aufgerollt. Das Glasrohr mit dem aufgerollten Gewebe wird in ein Reagenzglas gebracht, welches mit einem Stopfen verschlossen wird. Man lässt bei Zimmertemperatur verweilen. Nach 2, 4, 6 und 24 Stunden wird jeweils ein 8 cm langes Stück abgeschnitten und die Hälfte davon 20 Min. in 350 ml Wasser, das 2 g/l Hostapon T enthält, kochend geseift. Um eine Fixierung beim Seifen zu verhindern, zuerst mit 2%iger Essigsäure neutralisieren.

b) wie a), nur mit Cibacronorange 2R
c) wie a), nur mit Remazolbrillantorange RR
d) wie a), nur mit Drimarenmarineblau K-2RL

Beachten und erklären sie die unterschiedlichen Farbtiefen!

B Färbungen im stark alkalischen Medium bei Zimmertemperatur

a) 3 g Procionorange MX-2R werden in 100 ml Wasser gelöst und 1 ml 32,5 %ige NaOH sowie 3 g Glaubersalz (in wenig Wasser gelöst) und 5 Tropfen Rapidnetzer zugegeben. Anschließend sofort den trockenen Gewebestreifen mit der Farbstofflösung imprägnieren und weiterbehandeln wie unter 1 angegeben.
Nach 1/2, 4, 6 und 24 Stunden jeweils ein 8 cm langes Stück abschneiden und kochend seifen wie unter 1.

b) wie a), nur mit Cibacronorange 2R

c) wie a), nur mit Remazolbrillantorange RR

d) wie a), nur mit Drimarenmarineblau K-2RL

Beachten und erklären sie die unterschiedlichen Farbtiefen.

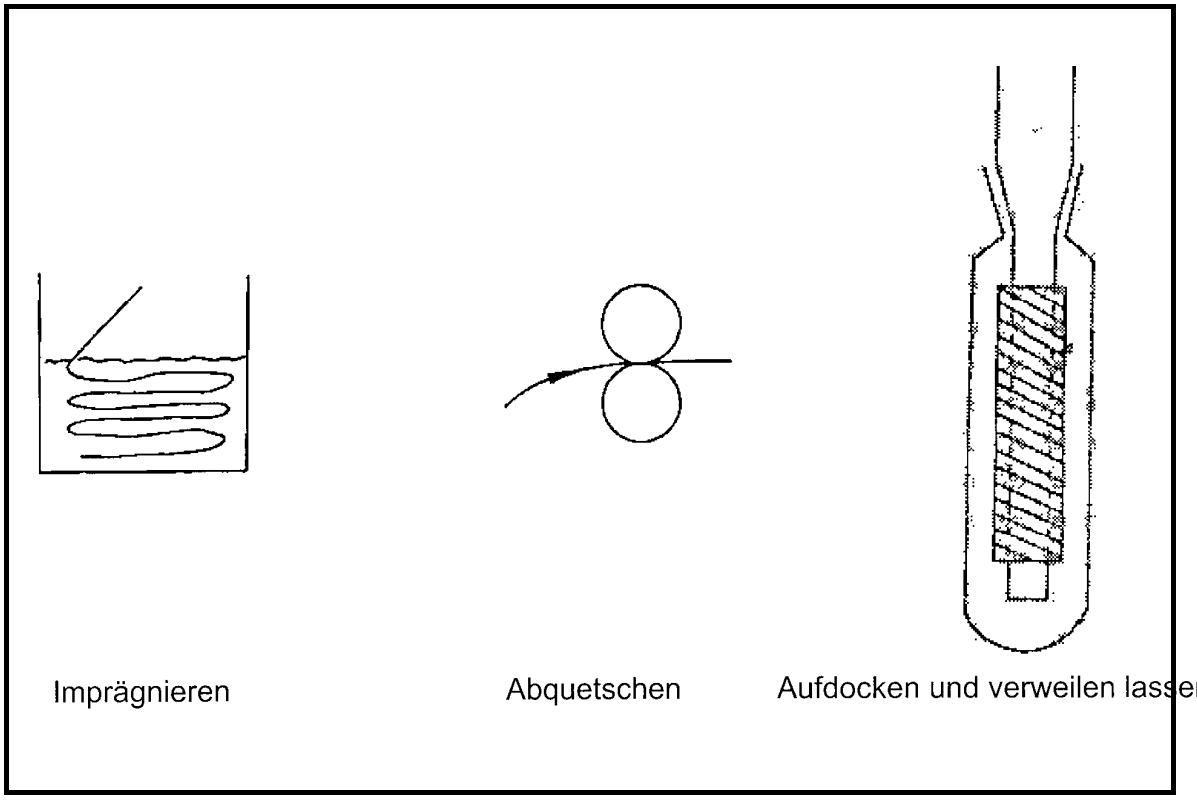


Abbildung 10: Schematisierte Verfahrensschritte

Versuch 3: Verseifung der Reaktivgruppe

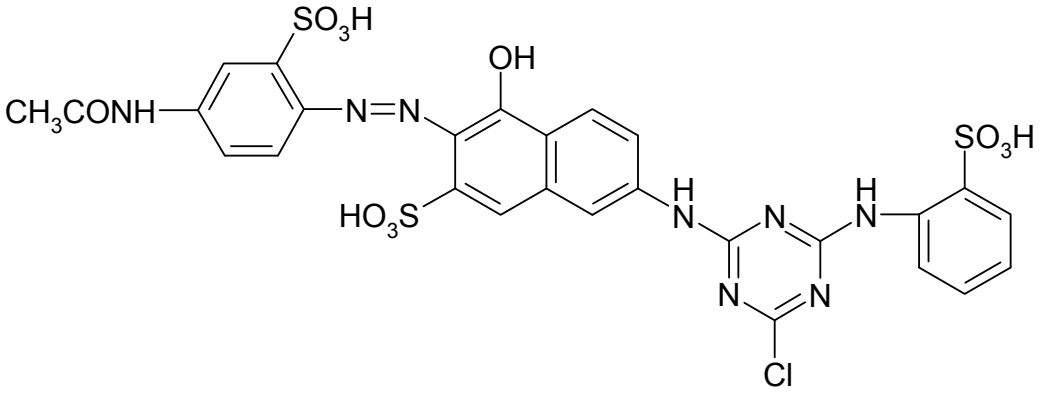
600 mg Reaktivfarbstoff werden in 600 ml Wasser gelöst, das 35 g Glaubersalz enthält. Die Lösung wird halbiert.

In die eine Hälfte werden 6 g Trinatriumphosphat zugegeben und 30 Min. auf 100° C erwärmt (ohne Fasermaterial). Dann wird die Lösung auf Zimmertemperatur gekühlt. In beiden Farbstofflösungen werden jetzt je 10 g BW-Strängchen gefärbt. Beide Lösungen werden auf 60° C erhitzt und 30 Min. bei dieser Temperatur gefärbt. In die neutrale Lösung werden nun 6 g Trinatiumphosphat zugegeben und beide Lösungen auf 90° C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 50 Minuten weitergefärbt. Nach dem Färben werden beide Proben abgeschleudert, ein Teil der Probe abgeschnitten und der Rest 30 Minuten in jeweils 500 ml Wasser mit 1 g Waschmittel kochend gewaschen.

Erklären sie die unterschiedlichen Farbtiefen.

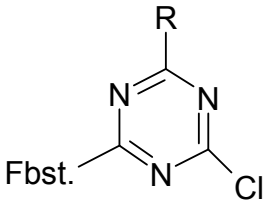
Farbstoff: Cibacronscharlach 2G-E

Cibacronscharlach 2G-E



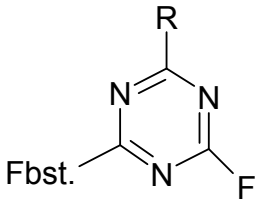
Versuch 4: Unterscheidung der Reaktionsfähigkeit der Reaktivgruppen

Unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Monochlortriazin-Reaktivgruppe = Cibacronfarbstoffe



und der

Monofluortriazin-Reaktivgruppe = Cibacron F-Farbstoffe



Gefärbt werden je 10 g Viscosesträngchen in 300 ml Flotte. Die Viscosesträngchen müssen gut vorgenetzt sein (Behandlung 15 Min. bei 60° C mit 2 g/l Leophen RA = Rapidnetzer, Flotte 1:50).

200 mg Cibacrongelb F-4G (Monofluortriazin-) u.

150 mg Cibacronblau 3 G-A (Monochlortriazin-) = BR = Basilenbrilliantblau P-BR

werden in

600 ml Wasser gelöst und

40 g Glaubersalz zugegeben.

Die Lösung wird halbiert und in der einen Hälfte

a) 10 g Viskose bei 20° C (Raumtemp.) 30 Min. im AHIBA-Färbeapparat gefärbt.
Dann werden 6,0 g Trinatriumphosphat zugegeben und weitere 50 Min. bei Raumtemperatur gefärbt. Das Fasermaterial wird dann einige Sekunden in kaltem Wasser gespült, das 40 g/l Glaubersalz enthält. Die Hälfte des Materials wird dann 20 Min. kochend geseift mit 2 g/l Hostapon T,
Flotte 1 : 80.

b) In der 2. Hälfte der Farbstofflösung werden 10 g Viskose 30 Min. bei 50° C gefärbt, dann 6,0 g Trinatriumphosphat zugegeben und weitere 50 Min. bei 80° C gefärbt.
Nachbehandlung wie bei a).

2.5 Färben von Polyesterfasern

Zum Färben von Polyesterfasern werden fast ausschließlich Dispersionsfarbstoffe verwendet. Die Farbstoffe werden nach einem Lösungsmechanismus von der Polyesterfaser aufgenommen. Die Faser ist relativ schlecht zugänglich für Fremdsubstanzen und lässt sich schwer anfärben. Für das Färben der Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen werden drei verschiedene Verfahrenstechniken angewendet:

1. Das Ausziehverfahren bei 100°C
2. Das Ausziehverfahren bei 120 – 130°C
   (HT-Färbeverfahren = Hochtemperaturfärbeverfahren)
3. Das Thermosolfärbeverfahren (Imprägnierverfahren)

Für die Aufnahme von Dispersionsfarbstoffen durch die PES-Faser ist die übermolekulare Struktur, das Verhältnis von amorphen und kristallinen Anteilen, von großer Bedeutung. Die physikalische Struktur der Faser wird durch den Herstellungsprozess, z.B. durch die Verstreckung, aber auch durch thermische Behandlungen bei der Veredlung, (Thermofixieren, Texturieren) stark beeinflusst.

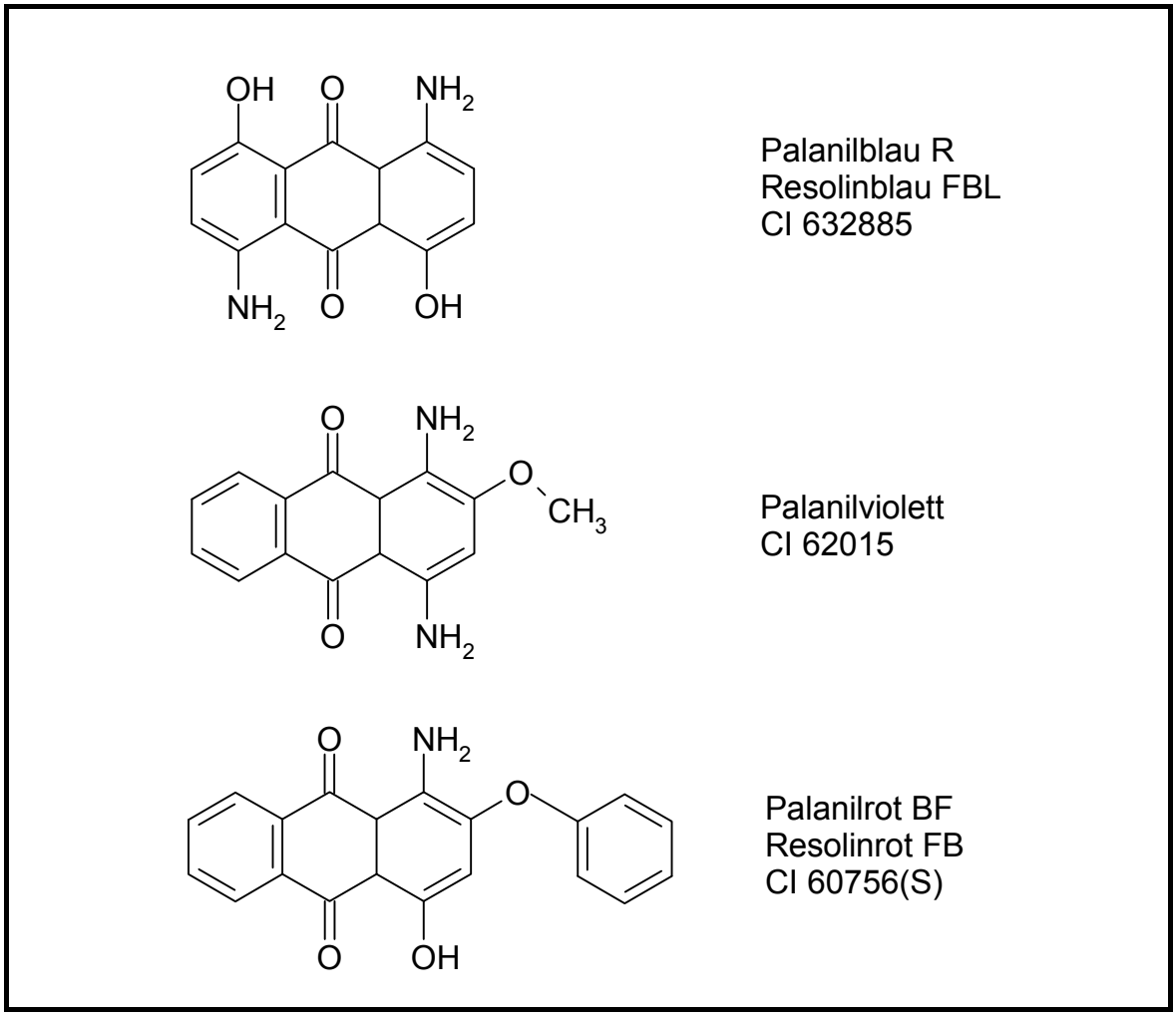


Abbildung 11: Besipiele für Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern

2.5.1 Färben von Polyesterfasern nach dem Ausziehverfahren bei 100°C

Man färbt mit wässerigen Dispersionen der Farbstoffe. Die Teilchengröße der dispergierten Farbstoffe liegt bei ca 1µm. Diese dispergierten Farbstoffteilchen können nicht auf die Faser aufziehen, sondern nur die in Wasser echt gelösten Farbstoffmoleküle. Die Löslichkeit der Farbstoffmoleküle in Wasser ist sehr gering und liegt in der Größenordnung von 5-30 mg/L bei 100°C.

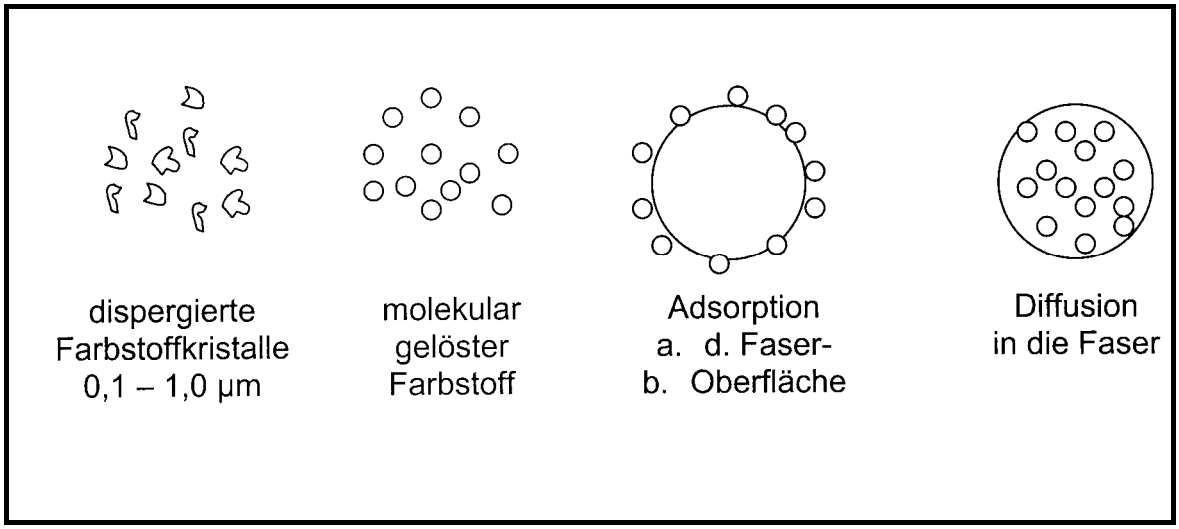


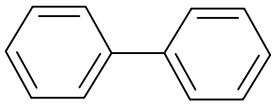
Abbildung 12: Teilschritte beim Färben von PES-Fasern mit Dispersionsfarbstoffen - Ausziehverfahren

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ausziehfärbung ist im Allgemeinen die Diffusion des Farbstoffes in der Faser. Jedoch kann auch der Übergang des Farbstoffes von der ungelösten dispergierten Form in die gelöste Form geschwindigkeitsbestimmend werden.

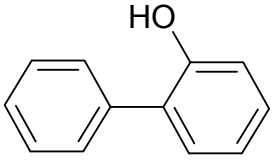
Die Diffusion des Farbstoffes in die PES-Faser erfolgt sehr langsam, so dass sich wirtschaftlich untragbar lange Färbezeiten ergeben und nur sehr schwer tiefe Färbungen erreicht werden können. Um den Färbeprozess zu verkürzen, werden den Farbbädern Färbebeschleuniger, sog. Carrier, in emulgierter oder dispergierter Form zugegeben. Den Carriern können die folgenden chemischen Konstitutionen zugrunde liegen:

Phenole und Phenolether
aromatische Alkohole und Ketone
aromatische Carbonsäureester u.a.

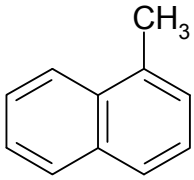
Wichtige Carrierwirksubstanzen:



Diphenyl



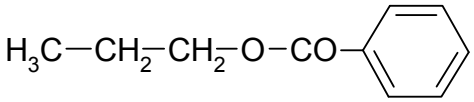
o-Phenylphenol



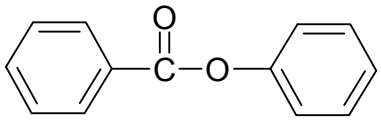
Methylnaphthalin

---

aliphatisch-aromatische Ester
(z.B. Butylbenzoat)



aromatisch-aromatischer Ester
(z.B. Phenylbenzoat)



Durch die Carrier wird die Diffusion der Farbstoffe in der Faser erheblich beschleunigt, wie aus den Diffusionskoeffizienten hervorgeht

Tabelle 8: Beeinflussung der Diffussionskoeffizienten durch Carrier

	Diffusionskoeffizient D (cm²/min) 10^{-10}		
	ohne Carrier	mit Benzoesäure	mit Trichlorbenzol
1,8-Dihydroxyanthrachinon	3,7	78	107
1,4-Dihydroxyanthrachinon	3,6	140	85
1-Hydroxy-3-Brom-4-Amino- anthrachinon	1,7	57	200

Über den Wirkungsmechanismus der Carrier wurden schon zahlreiche Arbeiten durchgeführt. Bis heute ist man noch zu keiner einheitlichen Auffassung über

die Carrierwirkung gelangt. Vermutlich müssen verschiedene Wirkungsmechanismen in Betracht gezogen werden. Die Theorien über die Carrierwirkung kann man grob in 2 Gruppen einteilen, je nachdem, ob die Carrierwirkung in der Faser oder im Färbebad angenommen wird:

Carrierwirkung im Färbebad:

1. Bessere Verteilung und Lösung des Farbstoffes
2. Ausbildung von Carrier-Farbstoff-Komplexen
3. Carrierfilm an der Faseroberfläche, in dem sich der Farbstoff löst.

Carrierwirkung in der Faser:

1. Quellung der Faser
2. Erhöhung der amorphen Anteile in der Faser
3. Verbesserung der Wasseraufnahme durch die Faser
4. Lockerung der Faserstruktur, Erhöhung der Beweglichkeit der Fasermoleküle,
   Spaltung zwischenmolekularer Kräfte.

Man neigt immer mehr zu der Ansicht, dass der Carrier vorwiegend in der Faser seine Wirksamkeit entfaltet. Dafür spricht auch, dass die meisten Carrier die Glasumwandlungstemperatur der PES-Faser erniedrigen und dadurch die Faser zugänglicher für den Farbstoff machen.

Eine bessere Anfärbbarkeit der PES-Faser bei Kochtemperatur kann auch durch eine Lösemittelvorbehandlung erreicht werden.

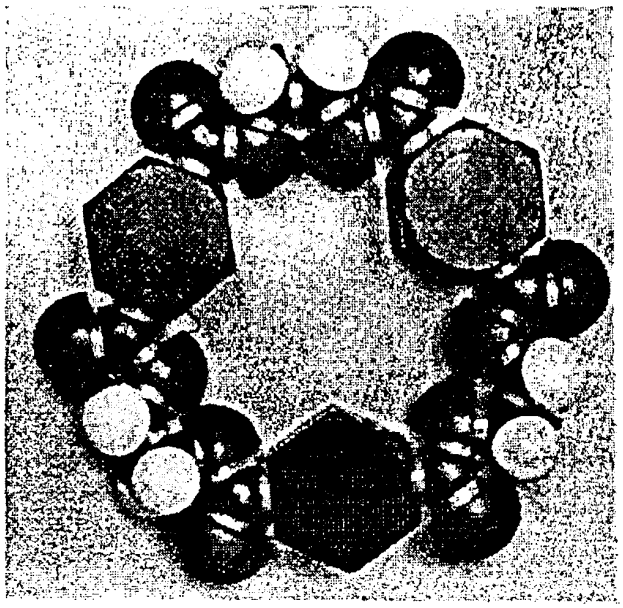
Wenn man z. B. PES-Faser 5 Minuten bei 140°C mit Dimethylformamid vorbehandelt, so zeigt sie eine viel bessere Aufnahmefähigkeit für Dispersionsfarbstoffe. Auch hier findet eine Strukturauflockerung und eine Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur statt. Die Methode der Lösemittelvorbehandlung besitzt bis jetzt noch keine praktische Bedeutung, ist jedoch von wissenschaftlichem Interesse.

Eine weitere Möglichkeit, die PES-Faser leichter färbbar zu machen, besteht in einer chemischen Modifizierung des Polymeren. Wenn man im Polyethylenterephthalat das Ethylenglykol teilweise gegen Polyetherdiole oder Polyesterdiole ersetzt, erhält man Fasern, die bei Kochtemperatur ohne Carrier färbbar sind. Solche carrierfrei färbbaren PES-Fasern werden bereits in der Praxis verwendet, insbesondere für Mischungen mit Wolle.

Das Färben mit Carriern bringt eine ganze Reihe von Problemen mit sich:
Manche Carrier sind toxisch oder führen zu einer starken Geruchsbelästigung. Wasserdampfflüchtige Carrier entweichen aus dem Färbebad und können bei Kondensation und Abtropfen Carrierflecken auf dem Gewebe verursachen. Teilweise sind die Carrier schwer zu dispergieren und manche Carrier beeinflussen die Lichtechtheit von Färbungen. Nicht zuletzt verursachen die Carrier eine beträchtliche Abwasserbelastung.

2.5.2 Färben von PES-Fasern noch dem HT-Verfahren

Wenn man PES-Fasern anstatt bei 100°C bei 130°C in geschlossenen Druckapparaten färbt, kann ebenfalls ohne Carrier gearbeitet werden. Bei einer Temperatur von 130°C ist die Struktur der PES-Faser infolge der höheren Eigenbeweglichkeit der Fasermoleküle leichter zugänglich, so dass kein Färbebeschleuniger erforderlich ist. Damit entfallen auch die Probleme, die bei Anwendung von Carriern auftreten. Weitere Vorteile des HT-Färbe-verfahrens sind:
kürzere Färbezeiten, bessere Durchfärbung und ein besserer Ausgleich von Fixier-
und Verstreckungsunterschieden.
Ein Nachteil beim HT-Verfahren ist, dass Probleme mit Oligomeren auftreten können.
Die PES-Faser enthält vom Herstellungsprozess her 1 - 2 % Oligomere, wobei es sich um cyclische Trimere handelt. Diese Oligomeren wandern bei hohen Färbetemperaturen aus der Faser heraus und sind zunächst im Färbebad gelöst bzw. fein dispergiert. Beim Abkühlen der Farbflotte fallen die Oligomeren aus und können sich auf dem Textilmaterial absetzen und die Qualität der Färbung negativ beeinflussen.



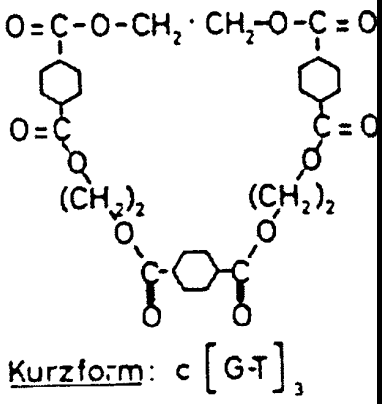


Abbildung 13: Konstitution der beim HT-Verfahren entstehenden cyclischen Trimere

Abbildung 14: Ablagerung von Oligomeren auf der Faseroberfläche

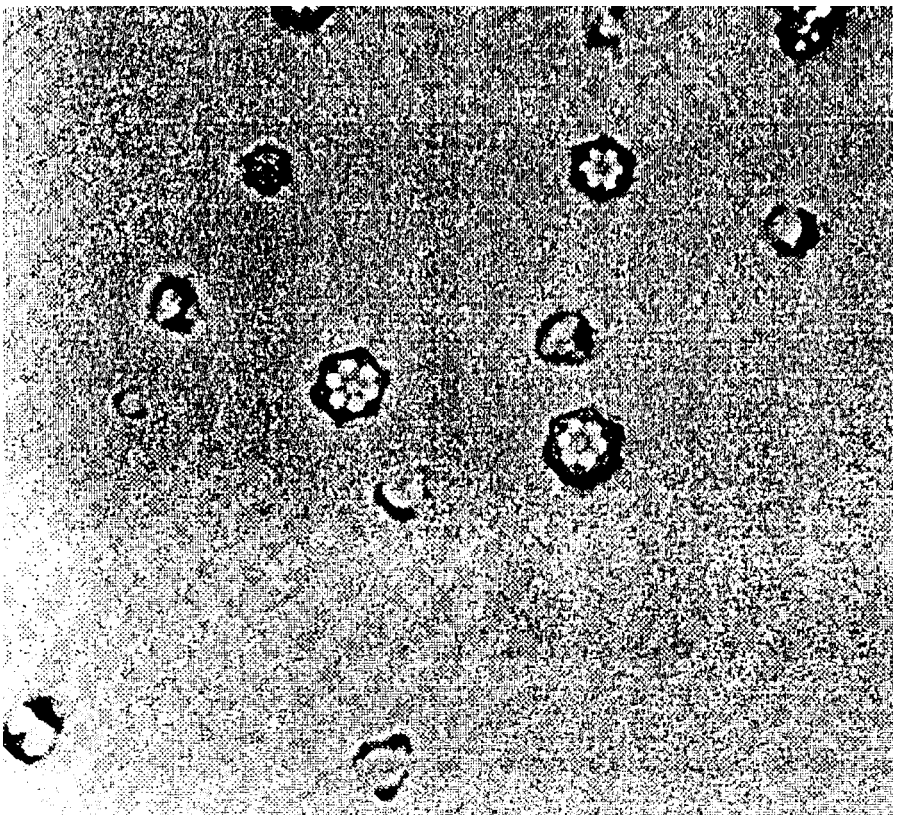


Abbildung 15: c(G-T)3, gewonnen durch Sublimation von Roholigomeren

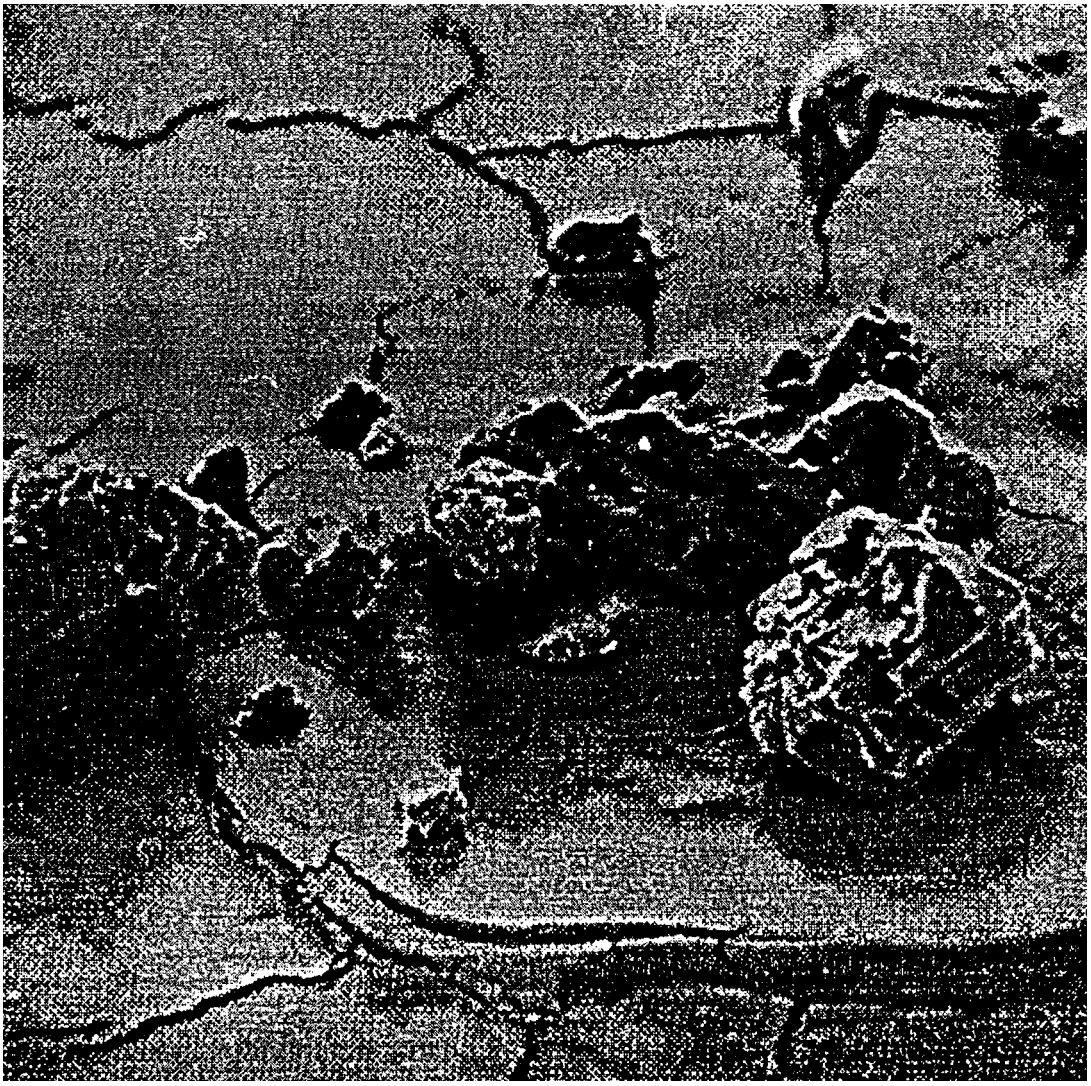


Abbildung 16: Oligomeraböagerungen auf der Faseroberfläche in starker Vergrößerung

2.5.3 Färben von Polyesterfasern nach dem Thermosolverfahren

Beim Thermosolverfahren wird das PES-Gewebe mit einer Farbstoffdispersion imprägniert, bei ca. 100°C zwischengetrocknet und dann bei 180 – 200°C während 60 - 30 sec. einer Hitzebehandlung mit Heißluft unterworfen. Hierbei diffundiert der Farbstoff in das Faserinnere hinein.

Färbemechanismus:

Viel diskutiert ist das Problem des Farbstofftransportes beim Thermosolverfahren. Einerseits wird eine Übertragung durch die Gasphase angenommen, anderseits eine Kontaktübertragung.

Dass die Farbstoffwanderung über die Gasphase beim Thermosolverfahren eine Rolle spielt, zeigen die Verhältnisse beim Färben von BW/PES-Mischungen. Beim Imprägnieren solcher Mischungen liegt nach dem Trocknen etwa 60 - 70 % des Dispersionsfarbstoffes auf der BW vor, da die BW eine größere Saugfähigkeit besitzt als die PES-Faser. Nach dem Thermofixieren ist die Verteilung des Farbstoffes auf die beiden Fasern gerade umgekehrt. Auf der PES-Faser ist wesentlich mehr Farbstoff fixiert als auf der BW. Wie gelangt der Dispersionsfarbstoff von der BW auf die PES-Faser? Die meisten Autoren nehmen eine Wanderung über die Gasphase an. Die Dispersionsfarbstoffe verdampfen bei den hohen Thermosoliertemperaturen und der Farbstoffdampf wird sehr rasch von der PES-Faser absorbiert. Der an der Oberfläche bzw. in den Randschichten absorbierte Farbstoff gelangt dann durch Diffusion in das Innere der Faser.

Neben einer Farbstoffaufnahme über die Gasphase kann aber auch eine direkte Diffusion des an der Faseroberfläche abgelagerten Farbstoffes in das Faserinnere stattfinden. Vor allem wenn der Farbstoff beim Thermosolieren schmilzt, ist ein enger Kontakt zwischen Faser und Farbstoff gegeben. Für eine Kontaktübertragung spricht die Tatsache, dass beim Thermosolverfahren auch Farbstoffe, die schlecht sublimieren, gute Fixierausbeuten ergeben. Es können also beim Thermosolverfahren 2 verschiedene Mechanismen zum Farbstofftransport beitragen.

Der beim Thermosolprozess geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann sowohl die Verdampfung des Farbstoffes, als auch die Diffusion des Farbstoffs in das Faserinnere sein. Beim Thermosolprozess spielt deshalb sowohl das Sublimationsverhalten der Farbstoffe als auch das Diffusionsverhalten eine entscheidende Rolle. Bei einem Farbstoff mit geringer Sublimationsneigung und hohem Diffusionskoeffizienten wird der Sublimationsvorgang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, während bei starker Sublimationsneigung und niederem Diffusionskoeffizient der Diffusionsvorgang in der Faser geschwindigkeitsbestimmend sein wird.

2.5.4 Beeinflussung der Farbstoffaufnahme durch den Thermofixierprozess

Polyesterfasern zeigen nach dem Verstrecken noch eine ungenügende Formstabilität. Die Fasern schrumpfen durch Behandlung bei höheren Temperaturen und neigen auch zur Ausbildung von Knitterfalten (z. B. beim Waschen). Um die Formbeständigkeit der Polyesterfasern zu erhöhen, muss ein Fixierprozess durchgeführt werden. Diese Fixierung kann mit heißem Wasser, mit Sattdampf oder mit Heißluft durchgeführt werden.

Der Fixiereffekt d.h. die erzielte Formbeständigkeit, hängt sehr stark von den Fixier-bedingungen ab, insbesondere von der Fixiertemperatur. Bei der Heißluftfixierung liegt die optimale Fixiertemperatur bei 180 – 190°C.Beim Fixierprozess tritt eine Änderung der Faserstruktur ein. Die textiltechnologischen Eigenschaften der PES-Faser werden stark durch die Kristallinität der Faser und durch den Orientierungsgrad beeinflusst. In der Faser kann man hochkristalline Bereiche, amorphe Bereiche und Bereiche von mittlerer Kristallinität unterscheiden. Beim Fixierprozess nimmt die Kristallinität der Faser mit zunehmender Fixiertemperatur zu, wie sich anhand von Röntgenaufnahmen nachweisen lässt. Bei Temperaturen oberhalb 160°C tritt aber gleichzeitig eine Erhöhung der nichtkristallinen Anteile ein, auf Kosten der Bereiche mittlerer Kristallinität, die bei höheren Temperaturen ganz verschwinden. Das Fixieroptimum ist dadurch gekennzeichnet, dass bei einem relativ hohen Kristallinitätsgrad noch keine wesentliche Zunahme der amorphen Bereiche eintritt. Eine Desorientierung der kristallinen Bereiche tritt erst bei hohen Temperaturen ab 220°C ein, so dass dieser Faktor keinen Einfluss auf die Fixiereffekte besitzt. Die skizzierten Vorstellungen wurden aufgrund von Röntgenuntersuchungen gewonnen.

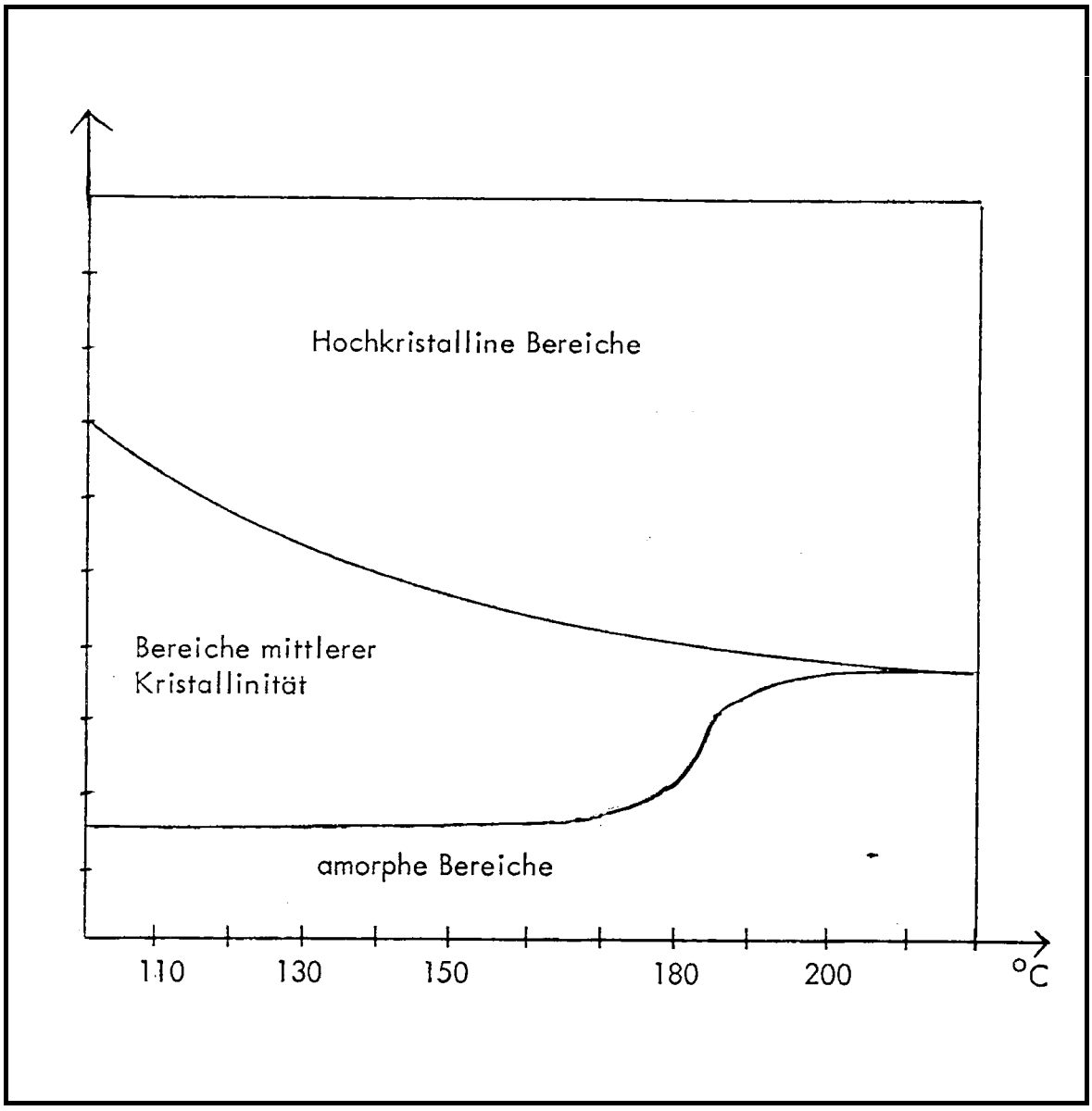


Abbildung 17: Änderung hochkristalliner, halbkristalliner und amorpher Bereiche mit steigender Fixiertemperatur (schematisch).

Die beim Fixierprozess eintretenden Strukturänderungen wirken sich auf das färberische Verhalten der Faser aus. Eine optimal fixierte Faser zeigt eine deutlich verminderte Farbstoffaufnahme, unterhalb und oberhalb der optimalen Fixiertemperatur nimmt die Farbstoffaufnahme wieder zu. Dasselbe trifft auch für die Jodsorption zu. Auch hier wird bei der optimalen Fixiertemperatur ein Minimum der Jodadsorption festgestellt.

Diese Befunde sind aufgrund der beim Fixieren stattfindenden Strukturveränderungen zwanglos zu erklären:

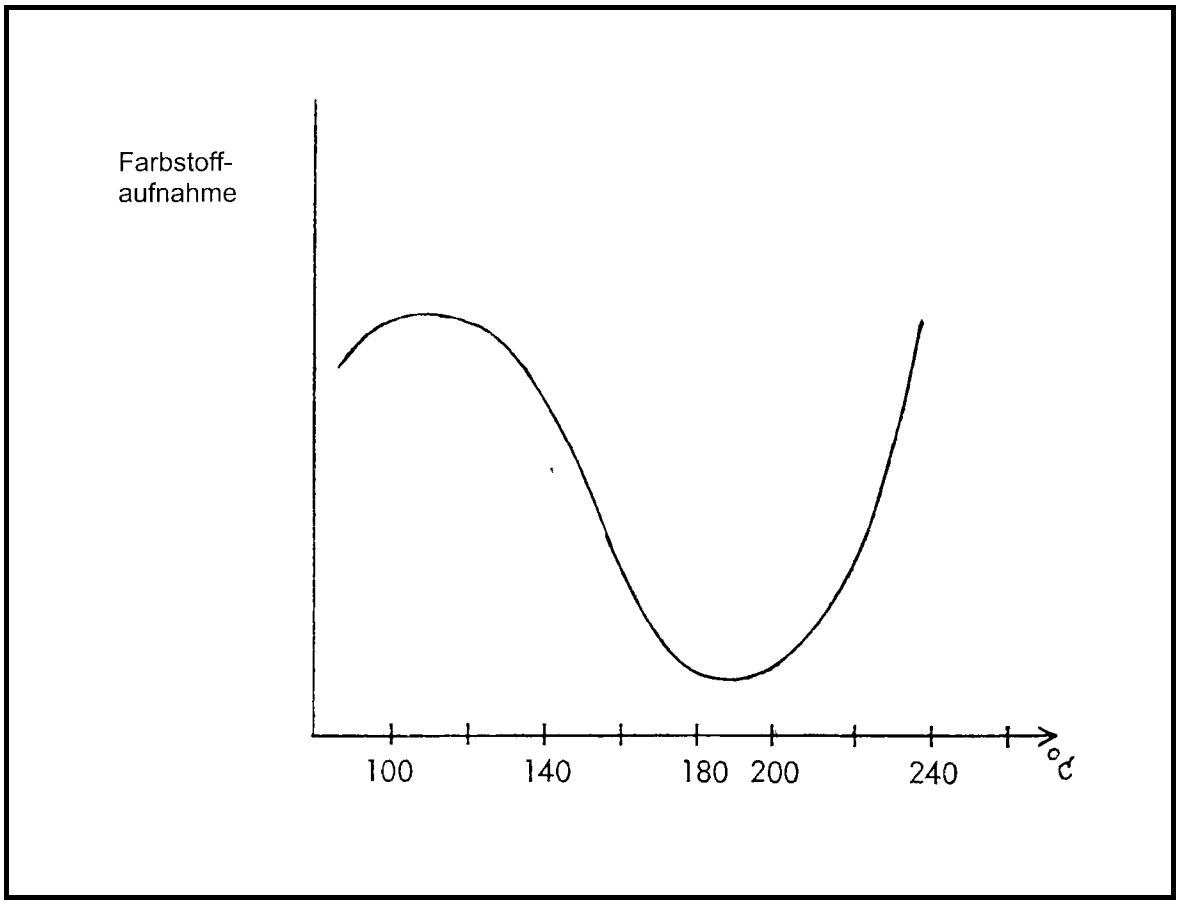


Abbildung 18: Änderung der Farbstoffaufnahme bei PES-Fasern in Abhängigkeit von der Fixiertemperatur

Die Abnahme der Farbstoffaufnahme bis ca. 160°C ist auf eine Zunahme des Kristallinitätsgrades zurückzuführen. Die stark zunehmende Farbstoffaufnahme oberhalb 190°C hängt mit der Zunahme an nicht-kristallinen Anteilen zusammen. Die Farbstoffaufnahme spielt sich in erster Linie in diesen nichtkristallinen Bereichen ab. Eine Fixierung bei sehr hohen Temperaturen führt zu einer Strukturauflockerung der Faser.

(22) R. Schrot, H. Henkel
Einfluss der Fixierung auf die Faserstruktur und die koloristischen Eigenschaften von PÄT-Fäden,
Faserforschung und Textiltechnik 22 (1971) S. 273 – 277

(23) H. Berg
Struktur und Eigenschaften von Polyesterfasern.
Chemiefasern, Textilindustrie (1972) S. 215

(24) G. Valk, H. J. Berndt, G. Heidemann,
Chemiefasern 21 (1971) S. 386.

Literatur zu: *Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.*

(25) K.H. Keller
Der Einsatz von Carriern - Chemie und Wirkungsmechanismus,
Textilveredlung 4 (1978), 140 – 145

(26) G. Weckler
Über Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten wichtiger Carriertypen,
Textilpraxis International 1973, 393 - 396, 457 – 459

(27) G. Weckler
Auswirkungen von Carriern auf den Färbe- und Veredlungsprozeß von Polyesterfasern,
Textilpraxis International 1973, 335 – 339

(28) R. Weingarten
Theoretische Betrachtungen über das Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen und ihre Bedeutung für die Praxis,
Textilpraxis International 1973, 340 - 341, 397 – 400

(29) E. Elöd und H. Hendrix
Über das Wesen der Carrierwirkung,
Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie 62 (1960), 750 – 755

(30) G. Weckler
Der Einfluss von Hilfsmitteln beim Färben von Polyesterfasern nach dem Ausziehverfahren,
Textilpraxis International 1974, 839 – 843

(31) Glenz
Über das Aufziehen von Dispersionsfarbstoffen auf,

Melliand Textilber. 40 (1959), 413 – 417

(32) L. Rebenfeld
Das Verhalten von Textilfasern unter Einfluss chemischer Behandlungen,
Lenzinger Berichte 40 (1976), 22 – 28

(33) H.D. Weigmann, M.G. Scott, A.S. Ribnik
Die thermische Stabilität von lösungsmittel-induzierten Strukturänderungen in Polyesterfasern,
Melliand Textilberichte (1976), 470 – 473

(34) H.D. Weigmann, M.G. Scott,
Interactions of Nonaqueons Solvents with Textile Fibers,
Textile Res. Journ. (1975), 554 – 567

(35) H. Zimmermann
Entwicklungen bei carrierfrei färbbaren Polyesterfasern,
Lenzinger Berichte

(36) H. Zimmermann
Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten carrierfrei färbbarer Polyesterfasern,
Melliand Textilber. 57 (1976), 828 – 832

(37) Hürten
Neue Erfahrungen mit carrierfrei färbbaren Polyesterfasern,
Textilveredlung 12 (1977), 485 – 490

(38) K.H. Ulbrich, I. Hürten
Färbeversuche mit hochaffinen Polyesterfasern,
Chemiefasern/Textilindustrie 24/76 (1974), 385 – 391

(39) P. Braun, S. Müller, F. Osterloh, H. Zimmermann
Untersuchungen an carrierfrei färbbaren Polyesterfasern,
Chemiefasern/Textilindustrie 25/77 (1975), 1022 - 1027 und 26/78 (1976),
550-556

(40) H. Berg
Struktur und Eigenschaften von Polyesterfasern
Chemiefasern/Textilindustrie 22/74 (1972), 215 – 222

(41) H. U. von der Eltz, W. Birke, W. Kunze
Oligomere und was man beim Färben von Polyesterfasern davon wissen sollte,
Textilveredlung 8 (1973), 545 – 552

(42) H.U. von der Eltz
Neuere Erkenntnisse und Methoden für das kontinuierliche Färben von Polyester-Stückware,

Melliand Textilber. 54 (1973), 1200 – 1212

(43) W. Mc. Dowell
Kenngrößen für die Verfahrensbeherrschung von Färbeprozessen bei Polyesterfasern,
Melliand Textilber. 53 (1972), 1265 – 1270

(44) W. Mc. Dowell, R. Weingarten
Einige thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Färben von PES-Fasern mit Dispersionsfarbstoffen I-IV.,
Melliand Textilber. 50 (1969), 59 - 64, 814 - 823, 1340 - 1344
52 (1971), 716 – 725

(45) H. Güllemann
Farbstoffdiffusion und Fasereigenschaften,
Melliand Textilber. 53 (1972), 910 – 914

(46) H. Gerber
Über den Mechanismus der Fixierung von Dispersionsfarbstoffen,
Textilveredlung 8 (1973), 449 – 456

(47) H. Gerber, F. Somm
Neue Erkenntnisse über den Thermosolprozeß,
Textilveredlung 6 (1971), 372 382

(48) H. Lehmann, F. Somm
Optimale Prozeßführung in der Thermosolfärberei,
Chemiefasern/Textilindustrie 1975, 424 – 429

(49) H.U. von der Eltz
Mehr Sicherheit im Thermosol-Färbeverfahren I-VI,
Textil Praxis International 1972, 488 -489, 540 - 541, 662 - 664, 1973, 105 - 108, 279 - 282, 702

(50) H. U. von der Eltz, H. Seifert, W. Birke
Die Sublimierechtheit von Dispersionsfarbstoffen,
Chemiefasern 21 (1971), 678 – 689

(51) H. Echtermeyer et. al.
Textilveredlung, 5. Auflage
1990, VEB Fachbuchverlag Leipzig

Zusammenfassung:

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

DISPERSIONSFARBSTOFFE

Färbeprinzip:

Färben durch Lösen eines Farbstoffs in der Faser (feste Lösung).

Konstitution:

Aminoazo- und Aminoanthrachinonfarbstoffe, die keine Sulfogruppen enthalten. Aminogruppen meist substituiert. Substituenten: Hydroxy-ethyl-, Cyanethyl-, Alkylestergruppen (Beeinflussung von Lichtechtheit, Abgasechtheit, Dispergierbarkeit in Wasser, Affinität zu bestimmten Fasertypen). 50% Monoazofarbstoffe, 25% Anthrachinonfarbstoffe, 10% Disazofarbstoffe.

Lösungsverhalten:

Extrem geringe Wasserlöslichkeit (ca. 5-30mg/L bei 100°C), dispergierte Teilchen 0,1-1,0 µm

Faser-Farbstoff- Bindung:

Es besteht keine Bindung an die Faser im eigentlichen Sinn. Der Farbstoff liegt als Lösung in der Faser (amorphe Bereiche) vor. Die Färbeisotherme ist eine Gerade, der Nernst'sche Verteilungssatz ist erfüllt. Der Farbstoff ist (ungefähr) homogen in den amorphen Bereichen der Faser verteilt (feste Lösung).

Färbebedingungen:

Man unterscheidet vier Verfahren:

1. Ausziehverfahren bei 100 °C

Man färbt aus wässriger Dispersion bei 100°C. Es können nur echt im Bad gelöste Moleküle auf die Faser aufziehen ➔ lange Färbezeiten

Abhilfe: Carrier.

Carrier sind Phenole, Phenolether, aromatische Alkohole und Ketone, aromatische Carbonsäureester u.a. Sie beschleunigen die Farbstoffdiffusion in der Faser erheblich (Faktor 20-100). Die eigentliche Wirkungsweise ist noch unklar (s. Skript), vermutlich ist die Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur verantwortlich. Als andere Methode (ohne Carrier) ist das Vorbehandeln mit organischen Lösemitteln (z.B. DMF) möglich. Keine praktische Bedeutung.

2. HT-Verfahren

Färben aus wässriger Dispersion in geschlossenen Apparaturen unter Druck bei 100-130°C (Glasumwandlungstemperatur von PES 80-110°C).

Nachteil: Probleme mit Oligomeren. Bei der Faserherstellung entstehen 1-2% cyclische Trimere, die bei diesen Temperaturen aus der Faser wandern und sich an der Faseroberfläche ablagern können. Mattierungseffekt, geringere Brillanz.

3. Thermosolverfahren

Das Gewebe wird mit einer Farbstoffdispersion imprägniert und bei 100°C getrocknet. Anschließend wird 30-60s bei 180-200°C mit Heißluft behandelt. Dabei wandert der Farbstoff ins Faserinnere. Farbstofftransport als Kontakttransport und über die Gasphase (vgl. Transferdruck).

4. Färben aus überkritischem CO2

Seit kurzem wird ein Verfahren angewandt, bei dem als Lösemittel überkritisches Kohlendioxid verwendet wird.

Vorteile: Hohe Diffusionskoeffizienten ➔ kurze Färbezeiten; Baderschöpfung 100%; wenig Abwasser (nur Nachwaschen).

Reaktive Dispersionsfarbstoffe:

Reaktive Dispersionsfarbstoffe für Polyamide vereinigen das gute Egalisiervermögen der Dispersionsfarbstoffe mit den guten Nassechtheiten der Reaktivfarbstoffe.Die Farbstoffe tragen zusätzlich einen Reaktivanker. Man färbt zunächst bei pH 3,5-4, wobei der Farbstoff als Dispersionsfarbstoff auf die Faser aufzieht. Dann wird mit Soda auf pH 10-10,5 eingestellt und weitergefärbt. Dabei reagiert der Farbstoff mit den Amino- und Säureamidgruppen der PA-Faser.

Echtheiten:

Waschechtheiten nicht besonders gut. Gute Egalitäten.

Besonderheiten:

Kein Ansprechen auf Verstreckungsunterschiede ➔ gut für Filamentgarn.

Versuch 1: Färben mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren bei 100° C

Dispersionsfarbstoffe werden von normalen PES-Fasern aus Polyethylenterephthalat nur sehr schwer aus kochenden wässrigen Flotten aufgenommen. Um auch nur helle oder mittlere Farbtöne zu erhalten, ist stundenlanges Färben erforderlich.

Eine **Beschleunigung der Farbstoffaufnahme** kann auf verschiedene Weise erreicht werden, und zwar durch:

a) Anwendung von Färbebeschleunigern (Carriern)
b) Lösemittelvorbehandlung der Fasern
c) Verwendung chemisch modifizierter PES-Fasern

Zu a)
Durch Zusatz von Carriern zum Färbebad wird die Farbstoffaufnahme stark beschleunigt, so dass durch einstündiges Färben bei Kochtemperatur tiefe Färbungen erzielt werden. Die Carrier lockern die Struktur der PES-Fasern auf und erniedrigen die Glasumwandlungs-temperatur, so dass der Farbstoff leichter in das Faserinnere eindiffundiert.

Durchführung des Färbeversuches:
Man färbt je 5 g PES-Gewebe einmal mit und einmal ohne Carrierzusatz unter sonst gleichen Bedingungen.

150 mg Farbstoff werden in
200 ml Wasser dispergiert (Flotte 1 : 40) und
0,8 g Levegal PTN(Carrier auf Basis aromatischer Carbonsäureester) und
3,0 ml Avolan IS 1 : 10 (Dispergiermittel auf Basis kondensierter aromatischer Sulfosäuren) zugegeben.

Man erwärmt die Farbflotte im AHIBA-Färbeapparat auf ca. 50°C, bringt die Ware in das Farbbad, erhitzt auf Kochtemperatur und färbt 1 Stunde bei 100°C. Nach dem Färben wird mit warmem Wasser gespült.

Zu b)

Durch Vorbehandlung der PES-Fasern mit bestimmten Lösemitteln, wie Dimethylformamid oder Chlorbenzol, kann ebenfalls eine beschleunigte Farbstoffaufnahme erzielt werden. Auch hier wird
die Glasumwandlungstemperatur erniedrigt. Eine solche Lösemittelbehandlung wird zwar in der Praxis nicht angewendet, ist aber von wissenschaftlichem Interesse.

Vorbehandlung mit Dimethylformamid:

5 g PES-Gewebe werden 10 Minuten bei 140°C im Turbomat in DMF behandelt. Anschließend mit kaltem Wasser spülen.

Durchführung des Färbeversuches:

Man färbt je 5 g PES-Gewebe einmal mit und einmal ohne DMF-Vorbehandlung im AHIBA-Färbeapparat, wie unter 1 a) angegeben, lediglich ohne Carrierzusatz.

Zu c)

Durch eine chemische Modifizierung kann die Zugänglichkeit der Faser für Farbstoffe ebenfalls verbessert werden. Bei den handelsüblichen carrierfrei färbbaren PES-Typen handelt es sich vorwiegend um Polymere, bei denen ein Teil des Äthylenglykols durch Polyethylenoxidketten ersetzt ist. Dadurch wird die Beweglichkeit der Molekulketten in den amorphen Bereichen, in denen sich der Färbeprozess vorwiegend abspielt, erhöht und gleichzeitig die Glasumwandlungstemperatur erniedrigt.

Durchführung des Färbeversuchs:

2,5 g PES-Flocke einer Standard-PES-Faser (z.B. Trevira 120) und einer carrierfrei färbbaren modifizierten PES-Faser (z.B. Trevira 210) werden im Turbomat in folgender Flotte gefärbt:

100 mg	Farbstoff werden in
200 ml	Wasser dispergiert (Flotte 1 : 80) und
3,0 ml	Avolan IS 1: 10 (Dispergiermittel) zugegeben.

Aufheizen der Flotte und Färben wie bei 1a).

Geeignete Farbstoffe für Versuch Nr. 1, a) - c) :

Resolinrot FB (= Palanilrot BF) CI Nr. 60756

Palanilblau R (= Resolinblau FBL) CI Nr. 63285

Palanilviolett 6 R Nr. 62015

Versuch 2: Färben mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Hochtemperaturfärbeverfahren (HT-Verfahren)

Beim HT-Färbeverfahren wird die PES-Faser bei Temperaturen von 120 – 130°C unter Druck im geschlossenen System gefärbt. Eine Temperaturerhöhung von 100 auf 120 – 130°C führt zu einer zunehmenden Beweglichkeit der sonst relativ starren Polyesterketten. Die Zugänglichkeit der Faser für Farbstoffmoleküle wird dadurch erhöht. Die größere kinetische Energie der Farbstoffmolekuüe erleichtert ebenfalls das Eindiffundieren in die Faser. Bei der HT-Färbung besteht die Gefahr der Oligomerenabscheidung. Vor allem bei Temperaturen über 125°C wandern die Oligomeren an die Faseroberfläche.

Durchführung des Färbeversuchs:

10 g PES-Gewebe werden im Praxitestgerät bei 120°C 1 Stunde gefärbt. An der Frontseite des Färbeapparates ist die Schutzvorrichtung aus Plexiglas anzubringen.

300 mg	Farbstoff in
450 ml	Wasser dispergieren (Flotte 1 : 40) und
5 ml	Avolan IS 1 : 10 (Dispergiermittel auf Basis kondensierter aromatischer Sulfosäuren).

Mit dem Kolorimeter Ausziehkurve aufnehmen. Nach dem Färben Gewebe mit warmem Wasser spülen.

Farbstoff: Resolinrot FB CI 60756.

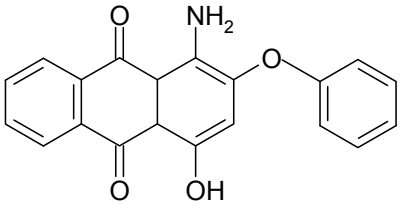
Versuch 3: Farbstofftransport beim Thermosolverfahren

Beim Färben von PES-Fasern mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Thermosolverfahren verläuft der Farbstofftransport über die Gasphase. Der Farbstoff verdampft bzw. sublimiert bei Thermosoltemperaturen und die Farbstoffdämpfe, die aus monomolekularem Farbstoff bestehen, werden von der PES-Faser aufgenommen.
Der Farbstoff wird durch Foulardieren auf das Gewebe aufgebracht, bei 100°C getrocknet und bei 210°C thermosoliert.

Ansatz des Imprägnierbades:

2 g	Dispersionsfarbstoff (Resolinrot FB) werden in
100 ml	Wasser, welches
0,5g	Avolan IS (Dispergiermittel) enthält, eingestreut und mit dem Ultraturrax dispergiert.

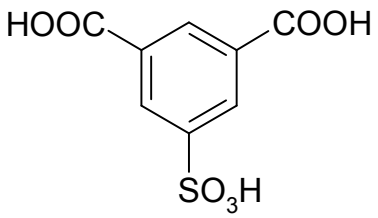
Je ca. 10 g BW-Gewebe und PES-Gewebe werden auf dem Foulard mit der Farbstoff-dispersion imprägniert und bei 100°C auf dem Nadelrahmen getrocknet. Das BW-Gewebe wird zwischen zwei ungefärbte PES-Gewebe gelegt, eng aufgerollt, auf dem Spannrahmen befestigt und im Benztrockner 3 Min. bei 210°C thermosoliert. Hierbei wandert der Farbstoff von der BW durch die Gasphase auf die PES-Faser über.
Das mit der Farbstoffdispersion imprägnierte und getrocknete PES-Gewebe wird ebenfalls im Benztrockner 1 Min. bei 210°C thermosoliert. Das so gefärbte PES-Gewebe wird mit einem ungefärbten PES-Gewebe möglichst eng anliegend auf ein Glasrohr aufgewickelt (ungefärbtes Gewebe nach außen, Ende festkleben mit Tesafilm) und 15 Min. bei 220°C im Trockenschrank behandelt. Der Farbstoff wandert vom gefärbten Gewebe durch die Gasphase auf das ungefärbte Gewebe über.



Palanilrot BF
Resolinrot FB
CI 60756(S)

Versuch 6: Sauermodifizierte Polyesterfasern (Dacron T92)

Bei der Herstellung von PET kann Sulfo-isophthalsäure in das Polymermolekül einkondensiert werden. Auf diese Weise erhält man sulfogruppenhaltige Polyesterfasern, die mit kationischen Farbstoffen angefärbt werden können. Dies ist von Interesse für das Färben von Mischungen aus PAN und PES. Durch den Einbau von Sulfoisophthalsäure wird die Hydrolyseempfindlichkeit des Polyesters erhöht.



Sulfoisophthalsäure

Färbeversuche

Auf dem AHIBA-Färbeapparat werden vergleichsweise gefärbt:

- normale Polyesterfasern (Garn)
- sauer modifizierte Polyesterfasern (Garn).

5 g	der normalen PES-Faser (1 Strängchen) werden in folgender Lösung gefärbt:
50 mg	Resolingelb 5GS (Dispersionsfarbstoff) und
50 mg	Astrazonblau G (kationischer Farbstoff) werden in
200 ml	Wasser (Flotte 1:40) dispergiert und
0,8 g	Levegal PTN (Carrier auf Basis aromat. Carbonsäureester) sowie
3,0 ml	einer 10%igen Lösung von Avolan IS (Dispergiermittel auf Basis kondensierter aromatischer Sulfosäure) zugegeben.

Das Fasermaterial wird in die Farbflotte eingebracht und auf Kochtemperatur erhitzt. Man färbt 1 Stunde bei 100°C.

Nach dem Färben wird mit warmem Wasser gespült.

Auf dieselbe Weise werden 5 g Dacron T92 gefärbt.

In einem weiteren Färbeversuch werden 5 g sauer modifizierte PES-Fasern auf folgende Weise gefärbt:

100 mg Astrazonblau G in
200 ml Wasser lösen.

Das Fasermaterial in die Farbflotte bringen, auf Kochtemperatur erhitzen und 1 Std. bei Kochtemperatur färben. Anschließend mit warmem Wasser spülen.

Die Färbeversuche zeigen, dass Dispersionsfarbstoffe sowohl auf nicht modifizierte als auch auf modifizierte PES-Fasern aufziehen, während die kationischen Farbstoffe nur auf die sauer modifizierte PES-Faser aufziehen.

Zusammenfassung

Färben von Natur- und Synthesefasern

„Welcher Farbstoff für welche Faser?“

Faser		**Farbstoff**
Baumwolle Viskose Modal Leinen	CO / BW CV	Substantive Farbstoffe Küpenfarbstoffe Naphtol AS-Farbstoffe Reaktivfarbstoffe
Wolle	WO, WV	Säurefarbstoffe Chromierungsfarbstoffe 1:1-Metallkomplexfarbstoffe 1:2-Metallkomplexfarbstoffe Reaktivfarbstoffe
Polyamid sauer modifizierte Polyamide	PA6, PA6.6	Säurefarbstoffe 1:2-Metallkomplexfarbstoffe Dispersionsfarbstoffe Basische / kationische Farbstoffe
Polyacrylnitril	PAC / PAN/ MAC	Basische / kationische Farbstoffe, auch anionische Farbstoffe
Polyester	PES / PET	Dispersionsfarbstoffe

3 Farbmessung

3.1 Anwendung der Farbmessung in der Textilfärberei

Die Farbmessung befasst sich mit der objektiven Erfassung von Farbeindrücken mit Hilfe physikalischer Messmethoden. Die Charakterisierung erfolgt durch Zahlen (Farb-Koordinaten). Die Beurteilung von Farbeindrücken wird damit unabhängig von der subjektiven visuellen Bewertung.
Die Farbmessung spielt in der Textilveredlung eine immer größere Rolle. Die Beurteilung von Färbungen, Farbdifferenzen und Farbveränderungen gehört seit eh und je zur täglichen Arbeit des Chemiker-Coloristen. Darüber hinaus leistet aber die Farbmessung auch bei der Aufstellung und Vorausberechnung von Färberezepten wertvolle Dienste. Die wichtigsten Einsatzgebiete der Farbmessung in der Textilveredlung sind daher:

1. Physikalische Messung und zahlenmäßige Charakterisierung einer Oberflächenfarbe

Anwendung: Dokumentation einer Färbung über längere Zeit (Reklamation)
Qualitätskontrolle
Weißgradmessung
Farbstoffeingangskontrolle (Typkonformität)
Bestimmung der Farbstoffkonzentration auf der Faser
(über Kubelka-Munk-Funktion)
Abendfarben (Metamerie)

2. Ermittlung von Farbabweichungen

Anwendung: Abmustern Vorlage - Färbung
Nuancierung von Färbungen
Festlegung von Toleranzgrenzen

Veränderung von Färbungen durch Nachbehandlungen
Beurteilung der Egalität einer Färbung

3. Vorausberechnung von Färberezepten

Vorteile: leichtere Farbstoffauswahl
weniger Nuanciervorgänge
wirtschaftlicher

3.2 Grundlagen der Farbmessung und Farbmetrik

Als Bezugswert für die Beurteilung von Farben dient immer das menschliche Auge. Farbe ist ein physiologischer und kein physikalischer Begriff. Die von einer Oberfläche reflektierte Strahlung kann zwar auf rein physikalischem Weg gemessen und definiert werden, welche Farbe bzw. welchen Sinneseindruck diese Strahlung im menschlichen Gehirn verursacht, hängt von der Konstruktion des menschlichen Auges bzw. dessen Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Strahlungen ab. Nur Strahlungen der Wellenlänge von ca. 380 - 780 nm verursachen Farbempfindungen. Die physikalische Strahlenmessung kann daher nur unter Einbeziehung der Reizempfindlichkeit des menschlichen Auges zur Farbmessung bzw. zur Farbmetrik werden.

Die Netzhaut des menschlichen Auges enthält als strahlenempfindliche Bestandteile die Stäbchen und Zäpfchen. Die für das Hell-Dunkel-Sehen verantwortlichen Stäbchen besitzen die in Abbildung 19 dargestellte spektrale Empfindlichkeit. Eine Strahlung im Wellenlängenbereich von 550 nm (grüngelb) vermittelt also die stärkste Hellempfindung.

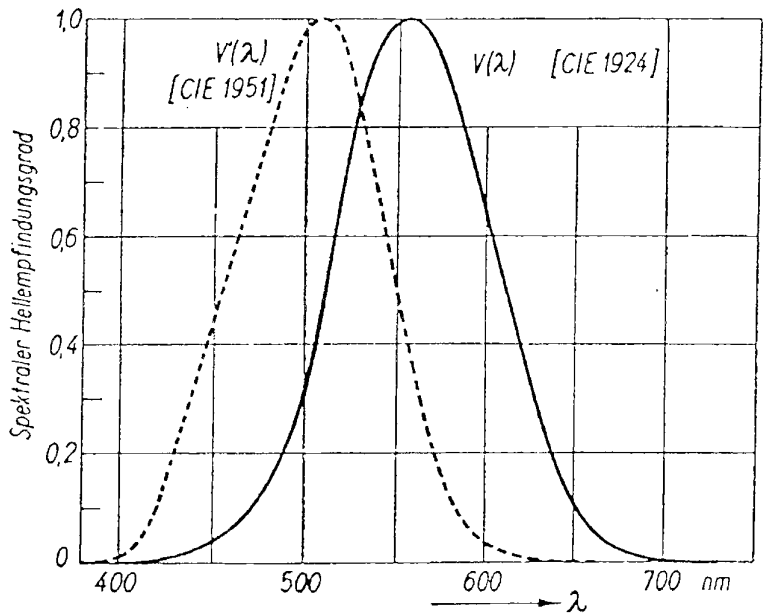


Abbildung 19: Spektrale Hellempfindunglichkeitskurven für das Tages- und Nachtsehen (Tageswertkurve: V(λ); Nachtwertkurve: V´(λ))

Die Zäpfchen enthalten 3 verschiedene Reizzentren, welche eine selektive spektrale Empfindlichkeit aufweisen (Abbildung 20**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

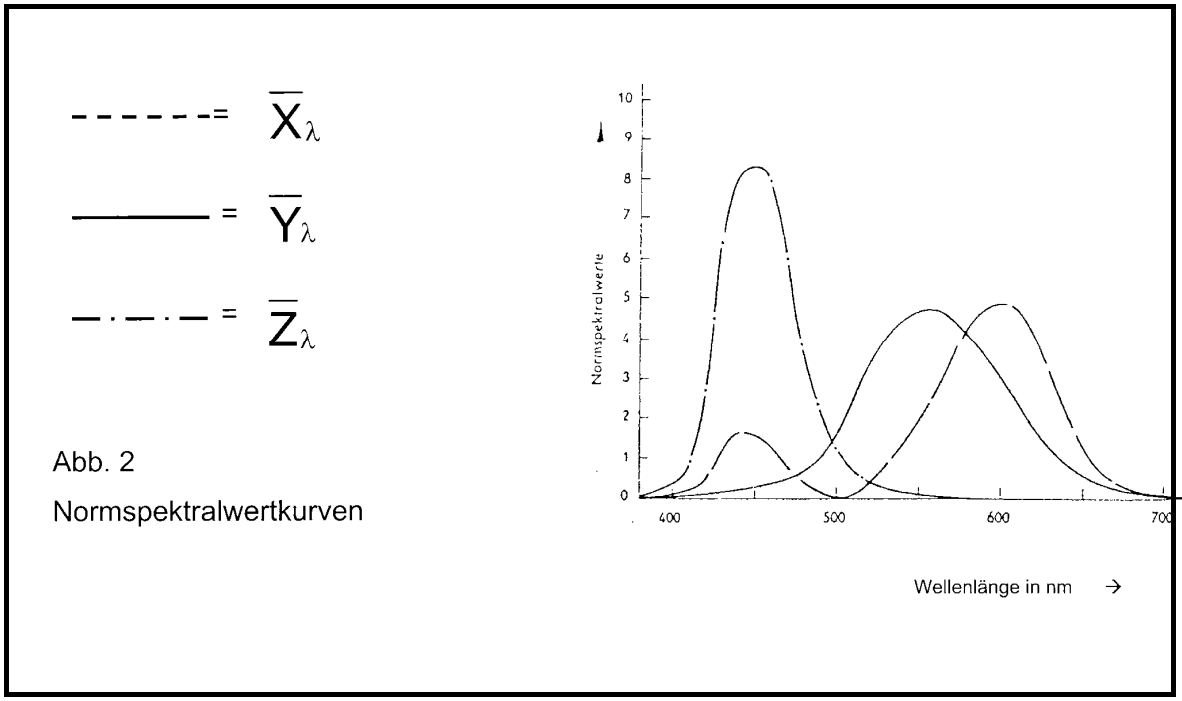


Abbildung 20: Normspektralwertkurven

Ein Zentrum ist in erster Linie für rote Strahlen (x) empfindlich, ein zweites für grüne Strahlen (y) und ein drittes für blaue Strahlen (z). Die Kurven werden als NORM-SPEKTRALWERTKURVEN bezeichnet und sind die Grundlage für die gesamte Farbmetrik.

Jede auf die Netzhaut auftreffende Strahlung (im Bereich von 380 - 780 nm) wird somit in einen Blauanteil, einen Grünanteil und einen Rotanteil zerlegt und im Gehirn, je nach der Stärke der 3 Reize, zu einem bestimmten Farbeindruck (Farbvalenz) aufsummiert. Somit ist eine Farbempfindung durch 3 (Reiz-) Werte eindeutig definiert.

Dieselbe Zerlegung einer Strahlung in 3 Anteile, wie sie im Auge erfolgt, ist auch mit 3 Farbfiltern möglich, deren spektrale Durchlässigkeit der Empfindlichkeit der 3 Reizzentren entspricht. Wenn die von einer Oberfläche zurückgeworfene Strahlung durch die 3 Filter aufgetrennt und die jeweils

durchgelassene Strahlung von einer Fotozelle registriert wird, erhält man 3 Signale von der Fotozelle, durch welche die Farbe eindeutig definiert ist.
Die Zerlegung einer bunten Strahlung in 3 Größen ist auch ausgehend von einer Remissionskurve möglich, die mit Hilfe der Normspektralwertkurven (Abb. 2) in 3 Teilkurven zerlegt wird. Durch Ermittlung der Flächen unter diesen Kurven erhält man wiederum 3 Werte, durch welche die Farbe eindeutig definiert ist. Die Bestimmung dieser 3 Werte aus der Remissionskurve erfordert einen erheblichen Rechenaufwand.

Die mit Hilfe der Farbfilter oder aus der Remissionskurve ermittelten Werte werden als

NORMFARBWERTE X, Y, Z

bezeichnet. Sie sind den von den 3 Reizzentren der Netzhaut ausgehenden Impulsen proportional.

3.3 Empfindungsmerkmale bunter Farben - anschauliche Farbkennzeichnung

In vielen Fällen des täglichen Lebens müssen Farb-Eindrücke beurteilt oder Farbabweichungen charakterisiert werden. Die unverwechselbare Identifizierung einer Farbempfindung ist zwar über die 3 Normfarbwerte XYZ möglich, aber man kann sich zunächst aus diesen 3 Werten keine Vorstellung über das Aussehen der Farbe machen. Man hat deshalb eine anschauliche Farbkennzeichnung eingeführt, die auch dem Nichtfachmann verständlich ist.
Eine Farbe kann durch 3 voneinander unabhängige Empfindungsmerkmale, und zwar durch den FARBTON = BUNTTON, die SÄTTIGUNG = BUNTHEIT und die HELLIGKEIT eindeutig beschrieben werden (DIN 5033, Teil 1).

Der **Farbton** (Buntton) beschreibt die Art der spektralen Energieverteilung einer Farbe. Er wird im täglichen Leben mit Wörtern wie rot, gelb, grün, blau, violett usw. bezeichnet. Der Farbton wird durch die Wellenlänge mit der höchsten Intensität bestimmt (Remissions-Maximum).
Die **Sättigung** kann mit den Begriffen Reinheit oder Klarheit einer Farbe beschrieben werden. Die reinen Spektralfarben sind die gesättigten Farben. Durch Zumischen von unbunten Farben (weiß, grau) wird die Sättigung verändert, aber nicht der Farbton. Die Begriffe Sättigung und Farbtiefe sind nicht identisch.
Die **Helligkeit** entspricht der Stärke einer Lichtempfindung. Wenn man z.B. ein blaues Papier mit einem weißen Licht bestrahlt und das Papier von der Lichtquelle entfernt, so ändert sich die Helligkeit, wobei Farbton und Sättigung konstant bleiben.

Man muss nun zwischen den Normfarbwerten XYZ und den Begriffen Farbton, Sättigung und Helligkeit eine Beziehung herstellen. Dies geschieht durch das IBK- bzw. CIE-Farbsystem (IBK = Internationale Beleuchtungskommission, CIE = Commission Internationale de l'Eclairage).

3.4 Die Systematik der Farbempfindungen - das CIE-System

Aus dem Vorhandensein von 3 Reizzentren in der Netzhaut folgt, dass für jede Farbe drei Bestimmungsgrößen nötig, aber auch ausreichend sind. Es sind dies die drei Normfarbwerte X, Y und Z. Alle vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbempfindungen (ca. 1-10 Mill.) lassen sich daher in ein dreidimensionales Koordinatensystem einordnen. Zur graphischen Darstellung der Farbempfindungen kann man die Normfarbwerte XYZ direkt in einen Farbraum eintragen (Abbildung 21).

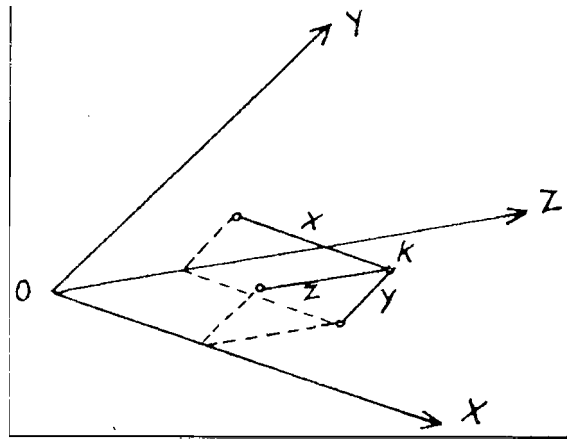


Abbildung 21: Festlegung einer Farbempfindung k durch die Raumkoordinaten XYZ = Normfarbwerte

Die Darstellung der 3 Empfindungsmerkmale Farbton, Sättigung und Helligkeit im Farbraum ist jedoch außerordentlich schwierig. Um die komplizierte räumliche Darstellung zu umgehen, hat man sich auf eine Darstellung der Farben in einer Ebene beschränkt und aus dem pyramidenförmigen Farbraum ein Dreieck herausgeschnitten (Abbildung 22).

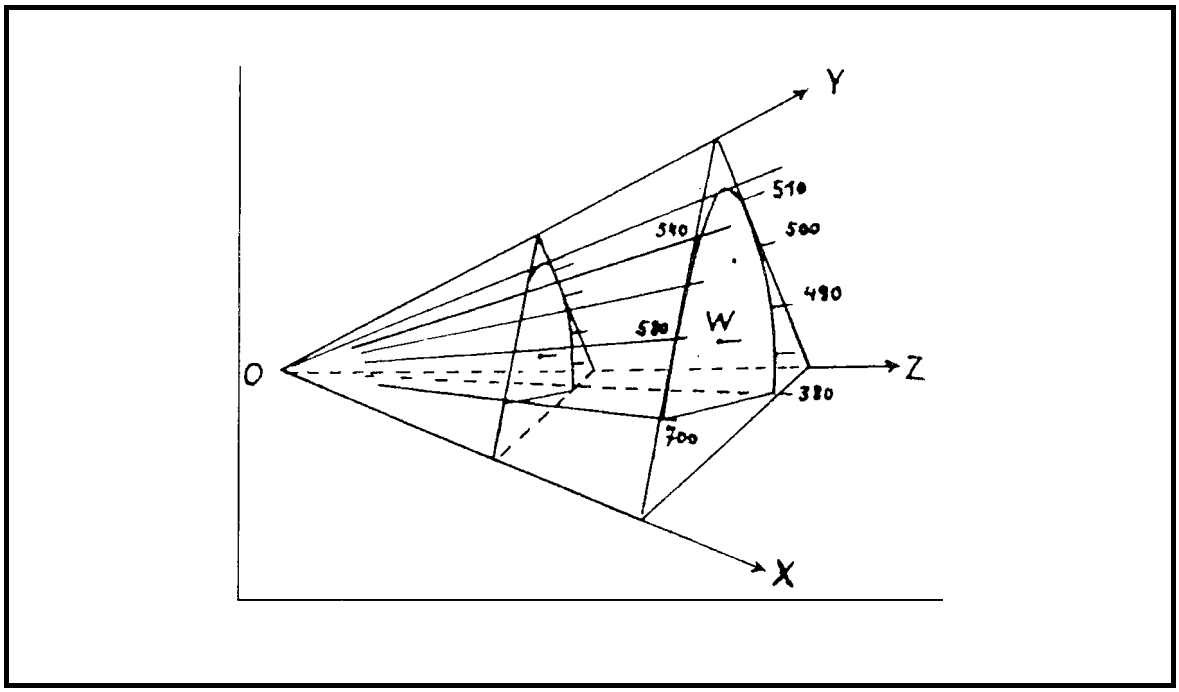


Abbildung 22: Farbraum XYZ, Querschnitte mit gleicher Helligkeit

Bei dieser Darstellung in der Ebene muss man zunächst auf eine Größe verzichten

In der Farbebene können aber nur 2 der 3 Empfindungsmerkmale dargestellt werden. Man hat sich darauf geeinigt, im Farbdreieck alle Farben mit unterschiedlichem Farbton und unterschiedlicher Sättigung darzustellen. Auf die dritte Größe, die Helligkeit, wurde verzichtet. In der Farbebene ist also über die Helligkeit keine Angabe gemacht. Die Lokalisierung der Farben in der Farbebene erfolgt durch die Koordinaten x, y u. z, die den senkrechten Abständen zu den 3 Seiten des Dreiecks entsprechen. Es sind dies die NORMSPEKTRALWERTANTEILE x, y, z.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad , \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad , \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Da x + y + z = 1 ist, kommt man mit den Größen x und y zur Charakterisierung der Farborte im Farbendreieck aus. Als Farbdreieck wurde von der Internationalen Beleuchtungs-kommission (CIE = Commission Internationale de l'Eclairage) ein rechtwinklig-gleichschenkliges Dreieck festgelegt, das CIE-Farbdreieck (Abbildung 23).

V = Violett

G = Grün

R = Rot

P = Pupurfarben

U = Unbuntpunkt

B, G, R = virtuelle Farbvalenzen

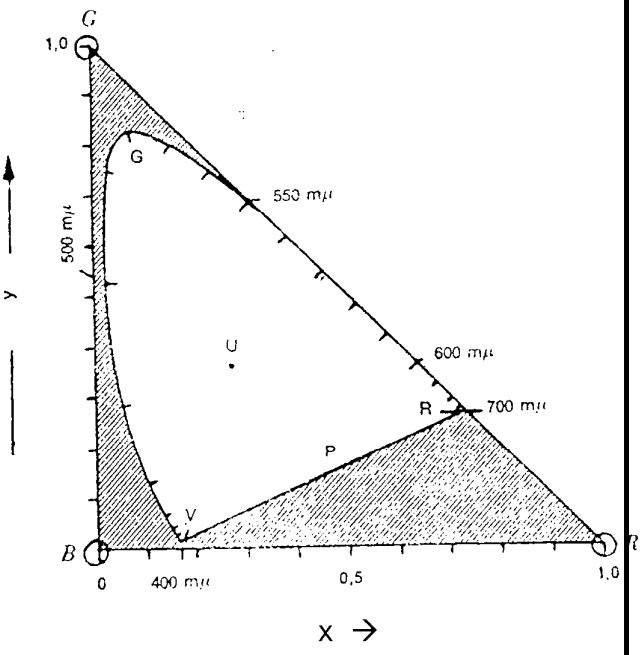


Abbildung 23: CIE-Farbdreieck

An den Ecken des Dreiecks befinden sich die 3 Eichfarben Rot (R), Grün (G) und Blau (B), die jedoch keine realisierbaren Farben darstellen. In der Mitte des Dreiecks befindet sich der UNBUNTPUNKT U = Weißpunkt mit den Koordinaten X= Y = Z = 100 bzw.

x = 0,333,

y = 0,333,

z = 0, 333.

Auf dem im Dreieck eingezeichneten Kurvenzug liegen die gesättigten Spektralfarben, innerhalb dieses Kurvenzugs alle realisierbaren Farben. Vom Spektralfarbenzug zum Unbuntpunkt hin nimmt die Sättigung ab.

Ein bestimmter Punkt in diesem Farbendreieck bezeichnet einen bestimmten Farbton mit bestimmter Sättigung. Für eine vollständige Charakterisierung einer Farbempfindung ist noch die Helligkeitsangabe erforderlich. Als Maß für die Heiligkeit einer Farbe wird der Normfarbwert Y angegeben. Y wurde deshalb als Maß für die Heiligkeit gewählt, weil die Empfindlichkeitskurve für das Hell-Dunkel-Sehen (Stäbchen) der Empfindlichkeitskurve des grünen

Reizzentrums (Y) entspricht (siehe Abbildung 19 und Abbildung 20). Die Heiligkeitsachse = Y-Achse steht senkrecht auf der x,y-Farbebene (Abbildung 24).

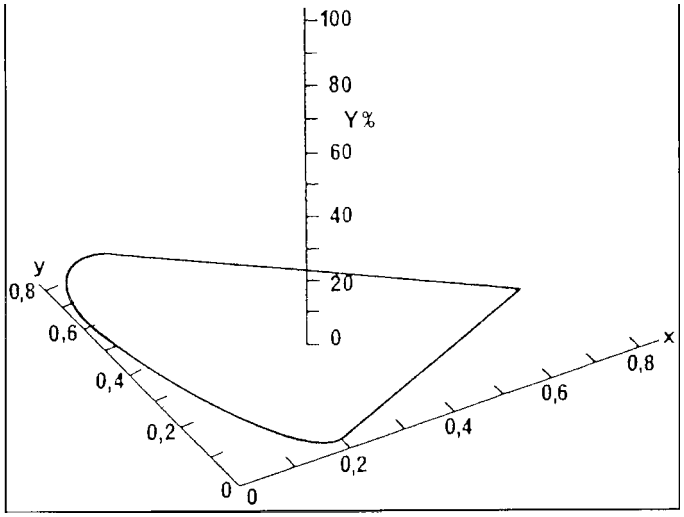


Abbildung 24: Normfarbwert Y = Ry als Raumachse auf der Farbebene

Im CIE-System ist also eine Farbempfindung durch die beiden Normfarbwertanteile x und y, sowie durch den Normfarbwert Y eindeutig definiert. Diese Werte werden im Allgemeinen zur Charakterisierung von Farbempfindungen angegeben.

3.5 Farbabstände, Farbdifferenzen

Häufig müssen Farbdifferenzen bzw. Farbabstände beurteilt und bewertet werden. Ein Nachteil des CIE-Systems liegt darin, dass gleich große Abstände im Farbendreieck vom menschlichen Auge nicht als gleich groß empfunden werden. Mc. Adam stellte in umfangreichen Untersuchungen fest, dass die von einer bestimmten Farbempfindung gerade noch erkennbaren Unterschiede im CIE-Raum auf einem Ellipsoid um den betreffenden Farbort liegen. Im zweidimensionalen Farbdreieck bilden diese gerade noch erkennbaren Farbunterschiede eine Ellipse.

Diese Mc. Adam-Ellipsen besitzen in verschiedenen Farbbereichen unterschiedliche Größe und Richtung (Abb. 6). Im Blaubereich kann das Auge z. B. feinere Unterschiede wahrnehmen als im Grünbereich. Der geometrische Farbabstand sagt also nichts aus über die Größe des empfundenen Farbunterschiedes. Aus diesem Grunde wurde von Judd-Hunter ein weiteres System entwickelt, bei welchem gleiche geometrische Abstände auch gleiche Empfindungsabstände darstellen. In diesem System gibt der L-Wert die Lage der Farbempfindung auf der Hell-Dunkel-Achse an, der a-Wert die Lage auf der Rot-Grün-Achse und der b-Wert die Lage auf der Blau-Gelb-Achse ().

Die L*, a*, b*-Koordinaten stehen in direktem Zusammenhang zu den Normfarbwerten X, Y, Z (DIN 5033 Teil 3).

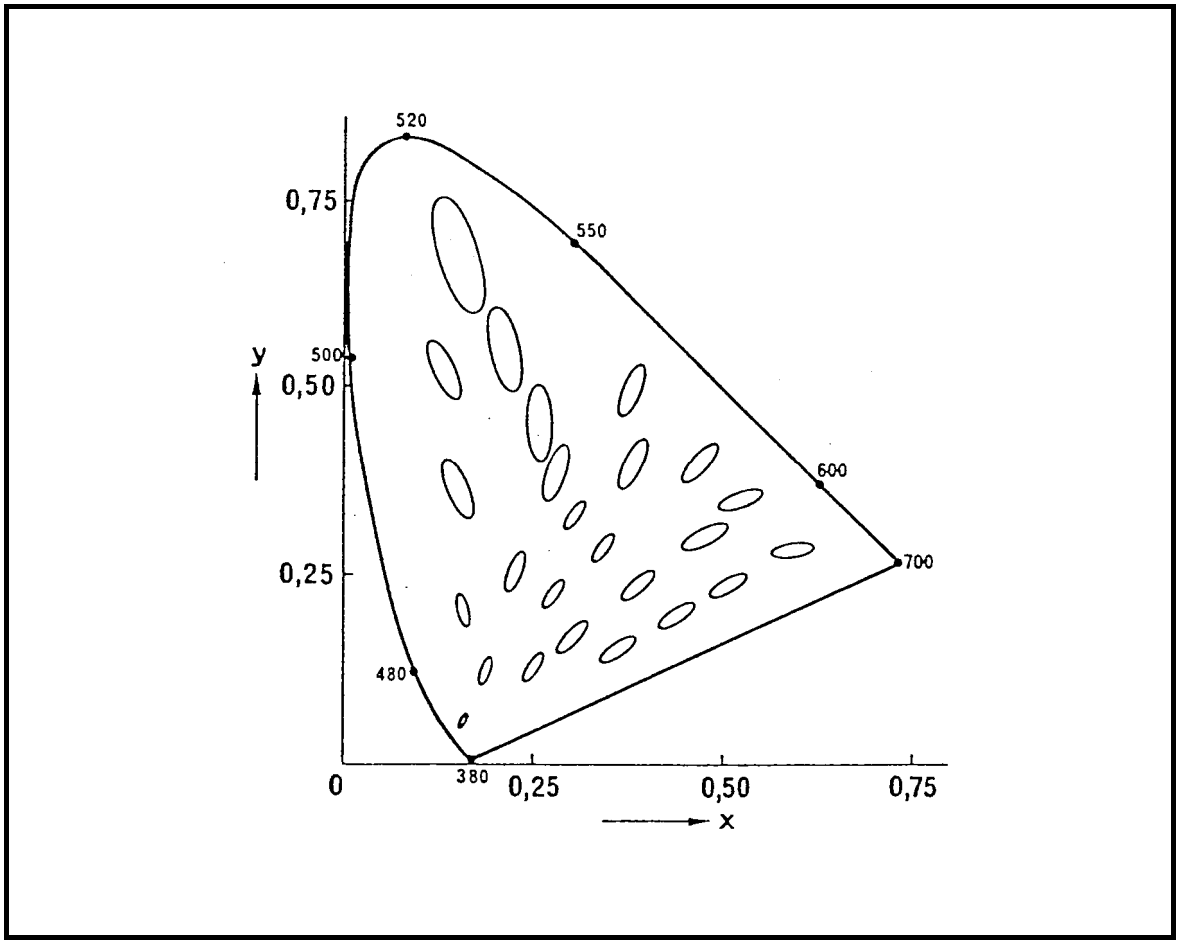


Abbildung 25: Mc Adam Ellipsen

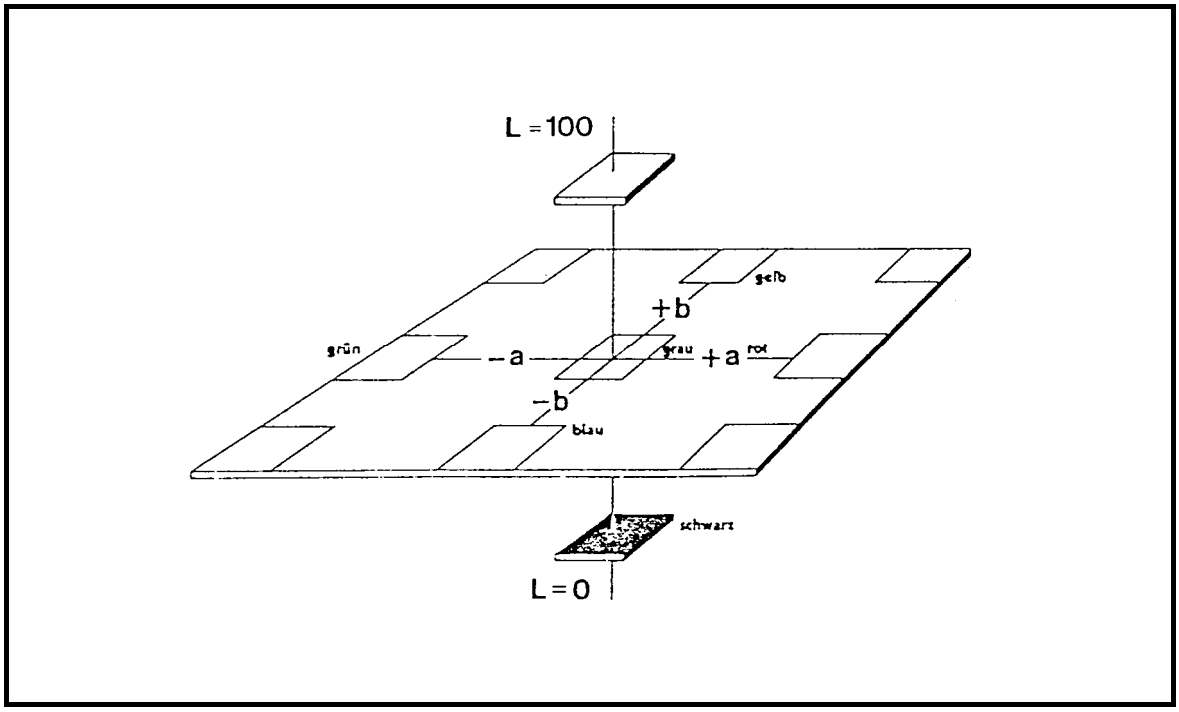


Abbildung 26: L, a, b - System

Xw, Yw, Zw = Werte für $BaSO_4$:

$$L^* = 116\sqrt[3]{Y/Yw} - 16$$

$$a^* = 500\sqrt[3]{X/Xw} - \sqrt[3]{Y/Yw}$$

$$b^* = 200\sqrt[3]{Y/Yw} - \sqrt[3]{Z/Zw}$$

Der Farbabstand E* ergibt sich aus der Formel (DIN 6174): CIELAB-Formel

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

3.6 Normlichtarten

Die Farbempfindung, die von einer gefärbten Oberfläche verursacht wird, hängt stark von der spektralen Zusammensetzung der Lichtquelle ab, mit der die Oberfläche bestrahlt wird. Die bei der Farbmessung ermittelten Farbkoordinaten einer gefärbten Oberfläche sind deshalb ebenfalls von der Beleuchtungsquelle abhängig. Man hat deshalb die für die Farbmessung gebräuchlichen Lichtquellen genormt. Die in der Farbmessung üblichen Beleuchtungseinrichtungen sind die Normlichtarten A, C und D 65, deren spektrale Verteilung in der Abb. 8 dargestellt ist.

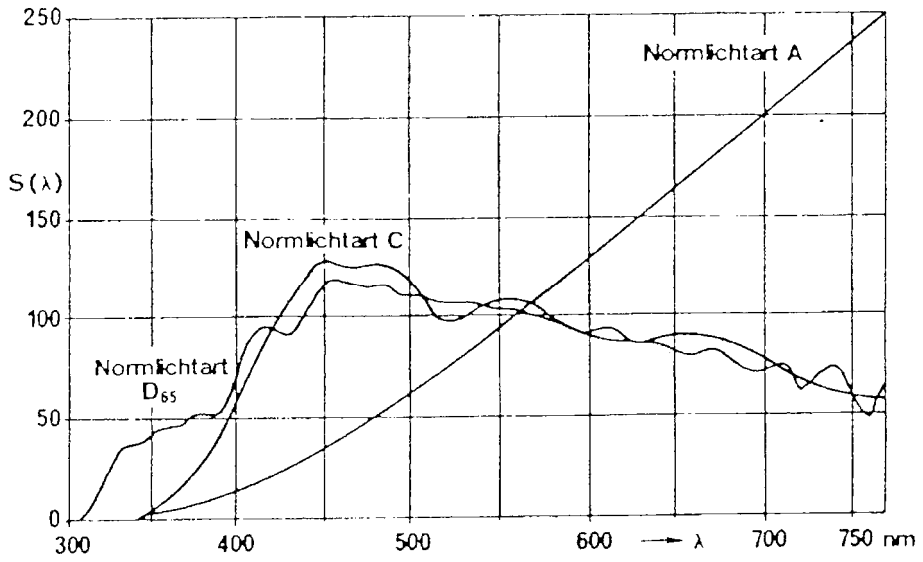


Abbildung 27: Spektrale Energie-Verteilung der Normlichtarten

Bei der Angabe der Farbkoordinaten ist jeweils auch die verwendete Normlichtart anzugeben. Die Normlichtart A entspricht einem Glühlampenlicht mit einer Farbtemperatur von 2856 K. Die Normlichtart C entspricht mittlerem Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6774 K, die durch eine Glühlampe mit genau definiertem, vorgeschaltetem Flüssigkeitsfilter erzeugt wird. Die Normlichtart D 65 entspricht Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6504 K

und weist den im Tageslicht enthaltenen UV-Anteil auf. Sie wird am besten durch eine Xenonbogenlampe erzeugt. Am gebräuchlichsten sind z.Z. die Normlichtarten C und D 65.

3.7 Bedingt gleiche Farben - Metamerie - Abendfarben - unbedingt gleiche Farben

Die Abhängigkeit einer Oberflächenfarbe von der Lichtquelle spielt in der Färberei eine wichtige Rolle. So kann ein gefärbtes Textilmaterial bei hellem Tageslicht betrachtet mit einer Vorlage vollkommen übereinstimmen, während im Abendlicht betrachtet - d.h. bei Änderung der Beleuchtung - Abweichungen auftreten können. Man spricht hier von Abendfarben oder bedingt gleichen Farben bzw. metameren Farben. Sie sind nur bei einer bestimmten Lichtquelle gleich. Sie besitzen unterschiedliche Remissionskurven.

Farben mit unterschiedlichen Remissionskurven können bei bestimmten Beleuchtungs-quellen gleich aussehen, d.h. gleiche Farbempfindungen hervorrufen, und damit gleiche Farbkoordinaten aufweisen. Dies sind bedingt gleiche Farben.
Farben mit gleichen Remissionskurven sind auch bei Anwendung verschiedener Lichtquellen gleich. Sie werden als unbedingt gleiche Farben bezeichnet.

Ein Färber wird, wenn irgendwie möglich, auf die Gleichheit der Remissionskurven von Vorlage und Nachfärbung hinarbeiten. Die Aufnahme der Remissionskurven von Färbungen ist wichtig für die Erzielung unbedingt gleicher Färbungen. Die Farbkoordinaten ergeben hierüber keinen Aufschluss.

Eine Änderung der Farbe beim Übergang vom Tageslicht zum Glühlampenlicht tritt vor allem bei solchen Färbungen auf, die in den Spektralbereichen stark reflektieren, in denen sich die beiden Lichtquellen unterscheiden.

Die Abbildung 28 zeigt Remissionskurven bedingt gleicher Farben, die bei Tageslicht gleich aussehen, aber bei Glühlampenlicht, das stark rothaltig ist, Unterschiede aufweisen.

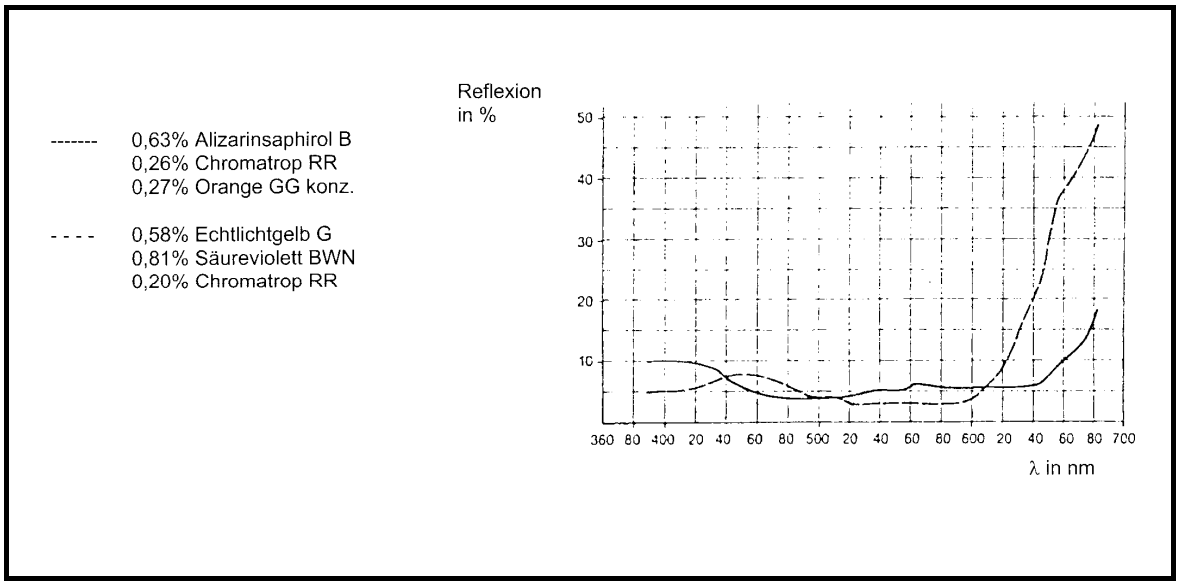


Abbildung 28: Reflexionskurven bedingt gleicher Färbungen

(52) M. Richter
Einführung in die Farbmetrik,
2. Auflage 1981, S. 278 Walter de Gruyter, Berlin

(53) W. Schultze
Farbenlehre und Farbmessung,
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957)

(54) D. Troska
Farbmessung, Farbdifferenzbestimmung - Sinnvolle Möglichkeit einer Produktionskontrolle?,
Deutscher Färberkalender 1975, S. 274

(55) K. Thurner
Farbmessung und Farbmesstechnik,
Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, Heft 12, 1962, S. 1085

(56) Bayer Farben-Revue
Farbmessung in der Textilindustrie,
Sonderheft 3/1

(57) K. Thurner
Die Farbmessung als Instrument des Koloristen- ein Überblick über moderne Farbmess- und Rechenverfahren,
Internationales Textil-Bulletin, Fachausgabe Färberei/ Druckerei/ Ausrüstung 1/1972

(58) L. Gall, K. Friedrichsen
Rationelle Rechenmethoden im Farbenlabor,
Farbe + Lack, Band 74 (1968), 132 – 144

(59) Th. Usteri
Zur Farbmesstechnik im Textilveredlungsbetrieb,
Internationales Textil-Bulletin, Ausgabe Färberei 3/68 u. 4/68

(60) D. Strocka
Beurteilung von Farbunterschieden: Visuell oder mit Hilfe der Farbmessung,
Textilveredlung 13 (1978), 7 – 11

(61) R. Schaich
Farbmetrische Qualitätskontrolle im Textilveredlungsbetrieb,
Textilveredlung 13 (1978), 3 – 6

(62) K. Hoffmann
Berechnungen von Färberezepten mittels Vektorgleichungen im Kubelka-Munk-Farbraum,
Melliand Textilber. 52 (1971), S. 819 – 828

(63) DIN 5033 Farbmessung Teil 1 - 8

(64) DIN 6174.

3.8 Versuche zur Farbmessung

Versuch 1: Bestimmung der Farbkoordinaten einer Färbung

a) Nach dem Dreibereichsverfahren (DIN 5033 Teil 6)

Die Bestimmung der Farbkoordinaten nach dem Dreibereichsverfahren ist relativ einfach durchzuführen. Man verwendet ein 3-Filtergerät. Die Lichtdurchlässigkeit der 3 Filter muss der spektralen Empfindlichkeit der 3 Reizzentren in der Netzhaut entsprechen (siehe Abb. 2). Gemessen wird die Remission der farbigen Textilprobe gegen die Remission eines Bariumsulfat-Weiß-Standards. Aus den mit den 3 Filtern erhaltenen Remissionswerten R_x, R_y u. R_z werden die Normfarbwerte X, Y, Z nach folgender Gleichung berechnet:

$$X = X_{rot} + X_{blau} = A \bullet R_x + B \bullet R_z$$

$$Y = R_y$$

$$Z = C \bullet R_z$$

Für die Normlichtarten C u. D 65 betragen die Filterfaktoren:

	C	D65
A	0,7832	0,77
B	0,1972	0,18
C	1,181	1.089

Diese Faktoren korrigieren die Abweichung der Normlichtarten vom reinen Weiß.

Da das verwendete Farbmessgerät LF 90 der Fa. Lange mit der Normlichtart C ausgerüstet ist, gilt für

$$X = 0{,}7832 - Rx + 0{,}1972 \bullet R_z$$

$$Y = Ry$$

$$Z = 1{,}181 \bullet R_z$$

Aus den Normfarbwerten X, Y, Z werden die Normfarbwertanteile x und y berechnet:

$$x = X / (X+Y+Z)$$
$$y = Y / (X+Y+Z)$$

Vor der Messung der Probe wird der Messkopf auf den Bariumsulfat-Weiß-Standard gesetzt, der X-Filter eingeschoben und der Wert 99 eingestellt. Dann wird die zu messende Probe (mehrfach gefaltet, um Durchscheinen des Untergrundes zu vermeiden) unter die Öffnung des Messkopfes gelegt und R_x abgelesen. Bei der Bestimmung von R_y und R_z wird analog verfahren. Anzugeben sind die Werte x, y u. Y.

b) Nach dem Spektralverfahren (DIN 5033 Teil 4)

Die Ermittlung der Farbkoordinaten aus der Remissionskurve ist die genaueste Methode und besteht aus zwei Arbeitsgängen:

Aufnahme der Remissionskurve und
Valenzmetrische Auswertung.

Die valenzmetrische Auswertung stellt die Beziehung zwischen Remissionskurve und Farbempfindung her.

Die Bestimmung der Normfarbwerte X, Y, Z geht so vor sich, dass die Zahlenwerte der Remissionskurve mit denen der Normspektralwertkurven (Abb. 2) und den Strahlungsintensitäten der Lichtquelle jeweils bei bestimmten Wellenlängen multipliziert und über den gesamten sichtbaren Spektralbereich summiert werden. Diese Rechenoperation muss für jede der 3 Normspektralwertkurven x, y u. z gesondert durchgeführt werden. Der Rechenprozess erfolgt unter Verwendung der nachstehenden Gleichungen:

$$X = \int_{400}^{700} S_\lambda \bullet R_\lambda \bullet \overline{x}_\lambda d_\lambda \qquad (1)$$

$$Y = \int_{400}^{700} S_\lambda \bullet R_\lambda \bullet \bar{y}_\lambda d\lambda \qquad (2)$$

$$Z = \int_{400}^{700} S_\lambda \bullet R_\lambda \bullet \bar{z}_\lambda d\lambda \qquad (3)$$

Dabei bedeuten:

X, Y, Z	Normfarbwerte
400 - 700	sichtbarer Spektralbereich
$\bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$	Normspektralwerte
S_λ	Intensität der Lichtquelle bei einer best. Wellenlänge
R_λ	Remissionsgrad der Farbe bei einer bestimmten Wellenlänge (statt R_λ wird auch die Bezeichnung β_λ verwendet).

Die Produkte $S_\lambda \bullet \bar{x}_\lambda$ bzw. $S_\lambda \bullet \bar{y}_\lambda$ und $S_\lambda \bullet \bar{z}_\lambda$ sind für die Normlichtarten bereits errechnet und können aus Tabellen entnommen werden, so dass diese Werte nur noch mit R_λ multipliziert werden müssen. Der Verlauf der Remissionskurve und die Remissionswerte bei den einzelnen Wellenlängen sind von der Lichtquelle unabhängig (solange es sich um nicht fluoreszierende Proben handelt).

Für eine ausreichend genaue Bestimmung der Normfarbwerte X, Y, Z genügt es, alle 10 nm den Remissionswert aus der Kurve abzulesen, so dass zwischen 400 und 700 nm 31 Messwerte für R_λ erforderlich sind. Aus diesen 31 R_λ-Werten werden dann die XYZ-Werte nach den Gleichungen (1) - (3) berechnet, wobei die 31 Einzelwerte von $S_\lambda \bullet R_\lambda \bullet x_\lambda$ einfach addiert werden. Die Ermittlung von x und y erfolgt wie bei Versuch a.

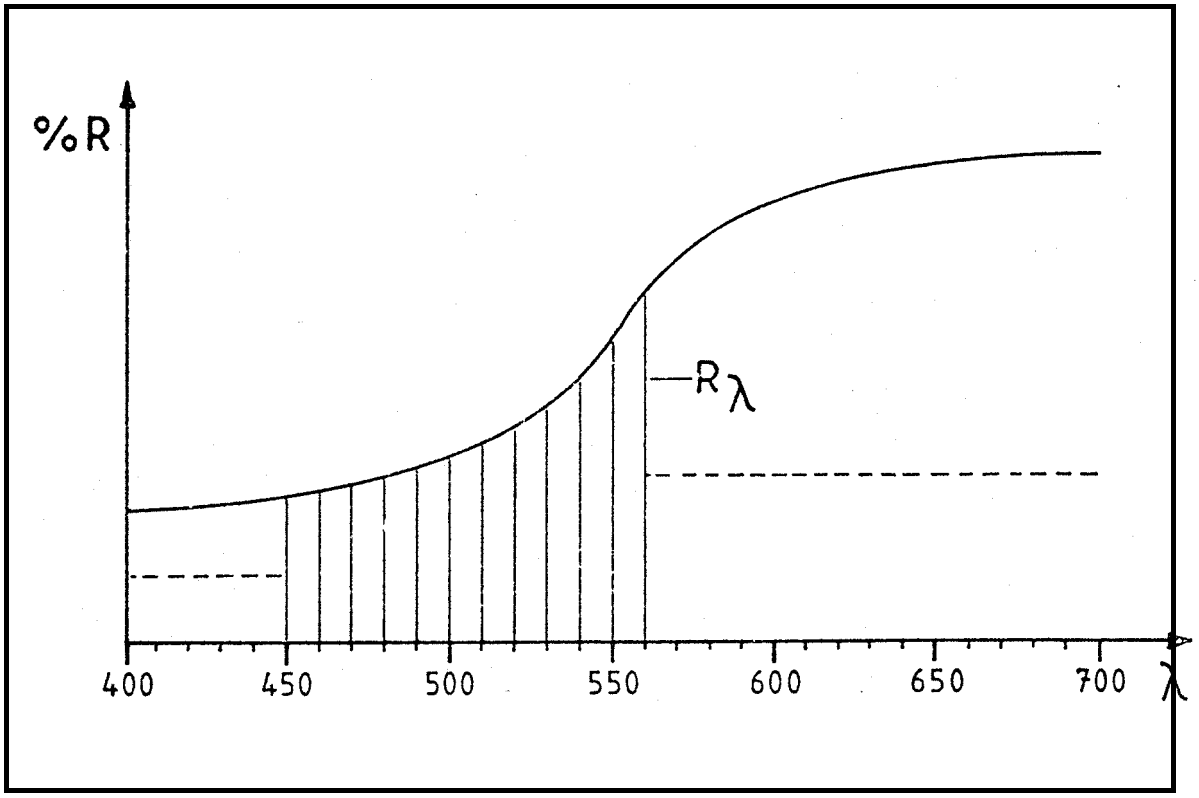


Abbildung 29: Remissionskurve

Versuch 2: Farbmessung

Aufnahme der Remissionskurve mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer. Ermittlung der 31 Remissionswerte alle 10 nm, beginnend bei 400 nm.

Die 31 Remissionswerte werden in den Computer eingegeben, der die Berechnung von XYZ übernimmt. Bei größeren und teureren Farbmessgeräten, die nach dem Spektralverfahren arbeiten, werden die X, Y, Z-Werte durch den angeschlossenen Computer automatisch ausgedruckt, so dass ein Ablesen der einzelnen Remissionswerte entfällt.

Einstellung am Perkin-Elmer-Spektralphotometer für die Aufnahme der Remissionskurve:

Umschalten auf Remissionsmessungen (% T), Remissionsansatz anschließen. Mit Weiß-Standard bzw. schwarzem Karton auf 100 % bzw. 0 % Remission kalibrieren (bei 500 nm).

Geschwindigkeit am Spektralphotometer:	fast
Geschwindigkeit am Schreiber:	60 mm/min.

Bei dieser Einstellung sind
10 mm auf dem Papier = 10 nm

Messbereich am Schreiber: 20 mV.

zu Versuch 2:

Tabelle 9: Übersicht Gewichtskoordinaten

Tabelle 1a	Gewichtskoordinaten für Normlicht C, 2°-Beobachter		
λ in nm	$S(\lambda) \bullet \bar{x}(\lambda)$	$S(\lambda) \bullet \bar{y}(\lambda)$	$S(\lambda) \bullet \bar{z}(\lambda)$
400	0.00108	0,00002	0,00513
10	0.00329	0.00009	0,01570
20	0,01238	0.00037	0,05949
30	0,02997	0,00122	0,14628
40	0,03975	0,00262	0,19938
50	0,03915	0,00443	0,20638
60	0,03362	0,00694	0,19299
70	0.02272	0,01058	0,14972
80	0,01112	0.01618	0,09461
90	0,00363	0.02358	0,05274
500	0,00052	0,03401	0,02864
10	0,00089	0,04833	0.01520
20	0,00576	0,06462	0,00712
30	0,01523	0,07934	0,00388
40	0,02785	0,09149	0.00195
50	0.04282	0,09832	0,00086
60	0,05880	0,09841	0,00039
70	0,07322	0,09147	0,00020
80	0.08417	0,07992	0.00016
90	0.08984	0,06627	0,00010
600	0,08949	0,05316	0.00007
10	0,08325	0,04176	0,00002
20	0,07070	0.03153	0,00002
30	0,05309	0,02190	-
40	0,03693	0,01413	-
50	0,02349	0.00886	-
60	0,01361	0,00504	-
70	0,00708	0,00259	-
80	0,00369	0,00134	-
90	0,00171	0,00062	--
700	0,00156	0,00056	--

Tabelle 1b	Gewichtskoordinaten für Normlicht D 65, 10°-Beobachter		
λ in nm	$S(\lambda) \bullet \bar{x}(\lambda)$	$S(\lambda) \bullet \bar{y}(\lambda)$	$S(\lambda) \bullet \bar{z}(\lambda)$
400	0.00148	0,00015	0.00665
10	0,00667	0,00069	0,03063
20	0,01645	0.00172	0.07824
30	0,02349	0,00289	0,11594
40	0,03464	0.00561	0,17762
50	0,03734	0,00902	0.20095
60	0,03066	0,01300	0,17703
70	0.01934	0.01831	0,13023
80	0.00803	0.02529	0.07701
90	0.00152	0,03176	0,03890
500	0.00036	0,04337	0,02057
10	0,00348	0,05630	0.01039
20	0,01062	0.06871	0,00547
30	0,02192	0,08112	0.00283
40	0,03386	0.08644	0,00123
50	0,04774	0,08881	0,00036
60	0.06069	0.08583	-
70	0,07285	0,07921	-
80	0,08360	0,07162	-
90	0,08536	0,05933	-
600	0,08706	0,05099	-
10	0,07945	0.04071	-
20	0,06462	0,03004	-
30	0,04641	0,02032	-
40	0,03109	0,01295	-
50	0,01848	0.00741	-
60	0.01053	0,00416	-
70	0.00576	0,00225	--
80	0,00276	0,00107	--
90	0,00119	0,00046	--
700	0,00112	0,00043	--

4 Flammhemmende Ausrüstung

4.1 Einsatzgebiete

Bei verschiedenen Einsatzgebieten wird aufgrund gesetzlicher Vorschriften oder Verordnungen eine verminderte Brennbarkeit von Textilien gefordert, um die Entstehung von Bränden zu verhindern.

In bestimmten Bauvorschriften wird z.B. in größeren Versammlungsstätten, wie Theater-, Vortrags- oder Kinosälen, die Verwendung schwerentflammbarer Textilien gefordert. Auch für Hochhäuser und Kaufhäuser gibt es entsprechende Bestimmungen. In USA und Großbritannien müssen auch Kinder-Nachtkleider schwer entflammbar ausgerüstet sein. Strenge Vorschriften gelten für Textilien in Flugzeugen, Schiffen u.a. Verkehrsmitteln. Von verschiedenen Berufsgenossenschaften wird schwer entflammbare Arbeitskleidung, z.B. für Grubenarbeiter oder Hochofenarbeiter, vorgeschrieben. Auch bei Feuerwehr, Polizei und auf dem militärischen Sektor sowie bei Rennfahrern werden schwer entflammbare Textilien eingesetzt.

4.2 Brennverhalten, Ursachen der Brennbarkeit

Die mehr oder weniger leichte Brennbarkeit von Textilien hängt einmal von der chemischen Konstitution des Polymers und zum anderen auch von der textilen Konstruktion des Flächengebildes ab. Ein sehr leichtes und dünnes BW-Gewebe entzündet sich viel leichter und brennt auch schneller als ein schweres Material (vgl. Holzspan-Balken).

Die chemische Konstitution eines Polymers beeinflusst insofern das Brennverhalten, als sie die Art und Menge an Pyrolyseprodukten bestimmt, die bei der thermischen Zersetzung entstehen. Das Polymer selbst ist nicht brennbar, sondern nur die niedermolekularen Zersetzungsprodukte, die bei der

Pyrolyse entstehen. Bei der thermischen Zersetzung von Cellulose entstehen z.B. leicht brennbare Verbindungen, wie Aldehyde, Alkohole, Furanderivate u.a.

Ein Material brennt nur dann selbsttätig weiter, wenn die beim Verbrennen der Pyrolyse-produkte freiwerdende Wärmemenge ausreicht, um weiteres Material zu pyrolysieren,
Thermoplastische Fasern wie PES und PA schmelzen vor dem Brennen, wodurch die Entzündung häufig erschwert wird, weil brennende Polymerstücke abtropfen.

4.3 Wirkungsmechanismen der flammhemmenden Ausrüstungen

Es gibt 2 vorstellbare Mechanismen:

1. In der kondensierten Phase ➔ Dehydratisierung
2. In der Gasphase ➔ Abfangen reaktiver Radikale

Zu 1.:
Einen flammhemmenden Effekt kann man dadurch erreichen, dass man die Bildung brennbarer Pyrolyseprodukte bei der Einwirkung höherer Temperaturen verhindert oder vermindert. Eine solche Steuerung des Pyrolyseablaufs durch geeignete Chemikalien ist vor allem bei der Cellulose möglich. Die Cellulose ist ein Kohlenhydrat und kann rein formal in Kohlenstoff und Wasser zerlegt werden. Eine solche Dehydratisierungsreaktion wäre die ideale Pyrolysereaktion, um Flammschutzeffekte zu erzielen, da hierbei praktisch keine leicht brennbaren Verbindungen mehr entstehen. Das Wasser wird bei dieser Art der Pyrolyse als Löschmittel gleich mitgeliefert.

Die meisten Flammschutzmittel für Cellulose sind wirksame Dehydratisierungsmittel. Sie vermindern die Bildung brennbarer Pyrolyseprodukte so weit, dass die Cellulose nach Entfernen der Zündquelle nicht mehr weiter brennen kann.

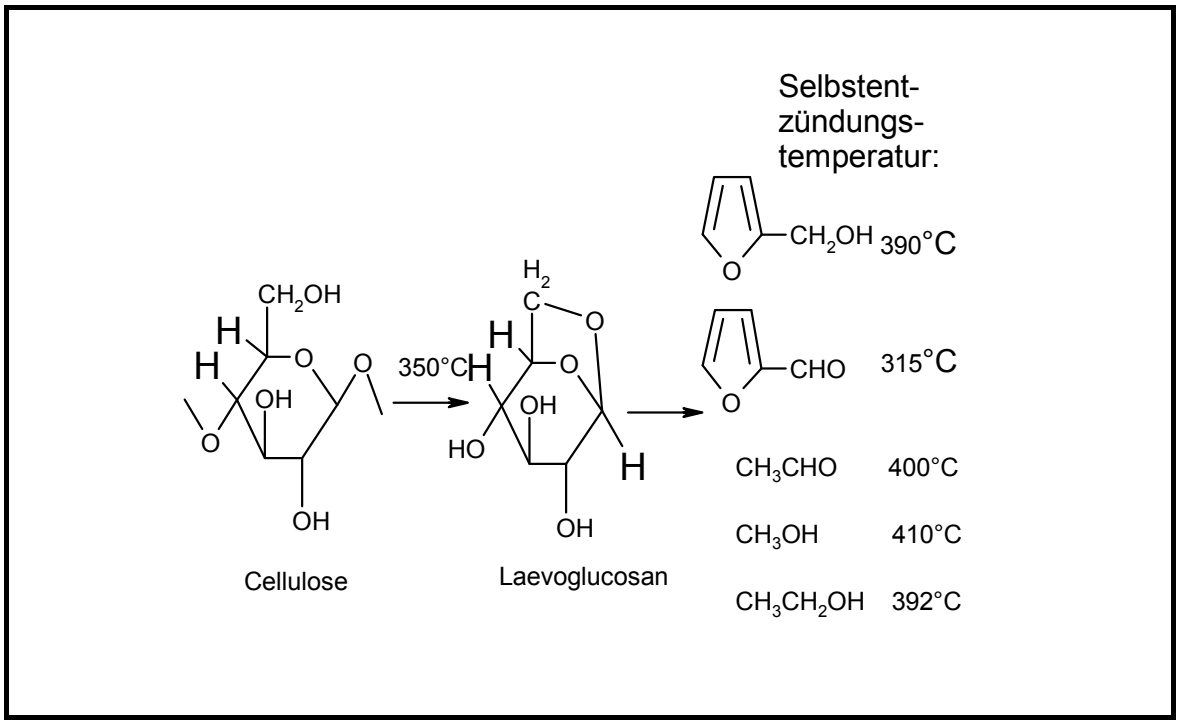


Abbildung 30: Bildung leicht brennbarer Verbindung bei der Pyrolyse von Cellulose ohne Flammschutzmittel

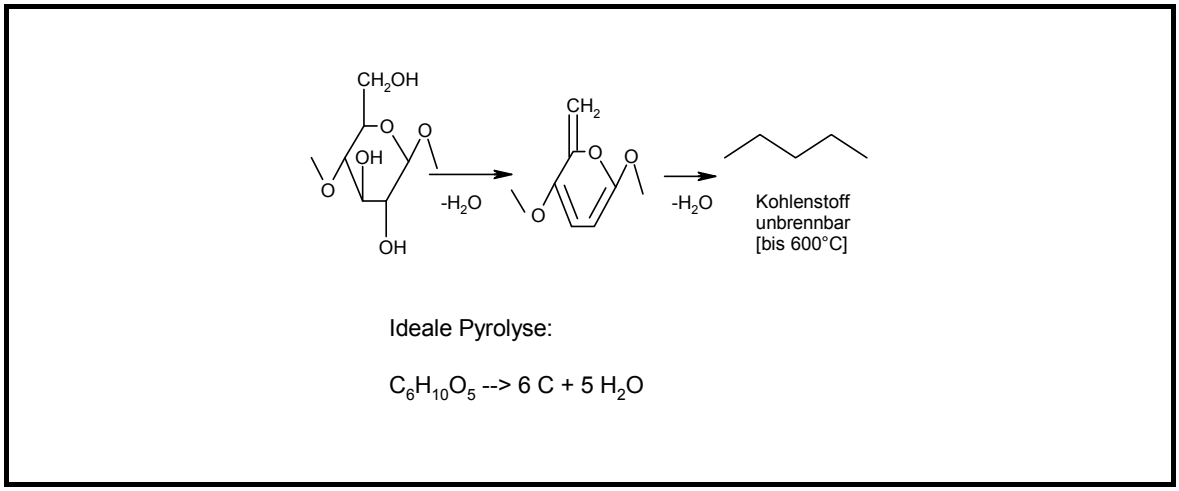


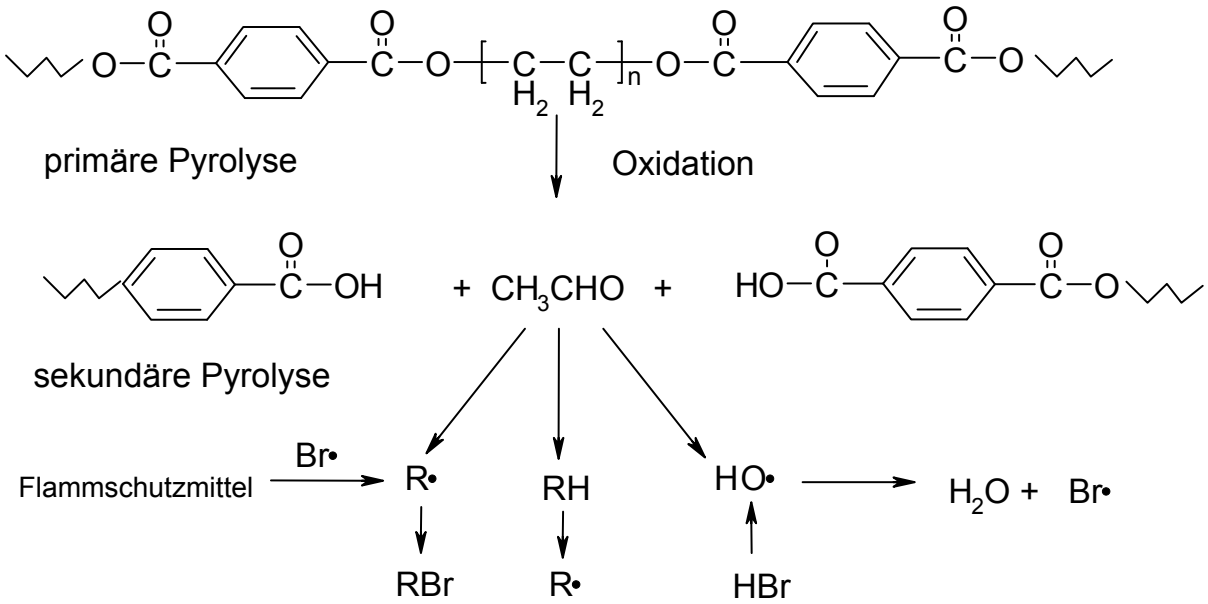
Abbildung 31: Dehydratisierung von Cellulose durch Flammschutzmittel

Eine so eindeutige Beeinflussung des Pyrolyseablaufs wie bei Cellulose ist nicht bei allen Polymeren möglich. Es ist noch ein anderer Flammschutzmechanismus möglich, der nicht den Pyrolyseablauf beeinflusst, sondern den Verbrennungsvorgang in der Gasphase.

Zu 2.:

Bei den hohen Temperaturen in der Flamme werden die primär gebildeten Pyrolyseprodukte weiter gecrackt, wobei zahlreiche C• - und OH• - Radikale

entstehen, die mit Sauerstoff unter starker Wärmeentwicklung weiter reagieren. Dieser energieliefernde Prozess kann durch Abfangen der Radikale mit Hilfe von Halogenverbindungen vermindert werden. Die entstehenden Halogenverbindungen sind reaktionsträger, so dass keine weitere Pyrolyse mehr stattfindet.



Wirkungsweise halogenhaltiger Flammschutzmittel

Halogenhaltige Flammschutzmittel, die in der Gasphase wirken und den Verbrennungsmechanismus beeinflussen, sind universeller einsetzbar, während Flammschutzmittel, die den Pyrolyseablauf beeinflussen, faserspezifisch wirken. Halogenhaltige Flammschutz-mittel werden in erster Linie für Synthesefasern verwendet. Ein Nachteil der Halogenverbindungen ist, dass die entstehende Halogenwasserstoffsäure (HCl, HBr) Korrosionsschäden verursachen kann.

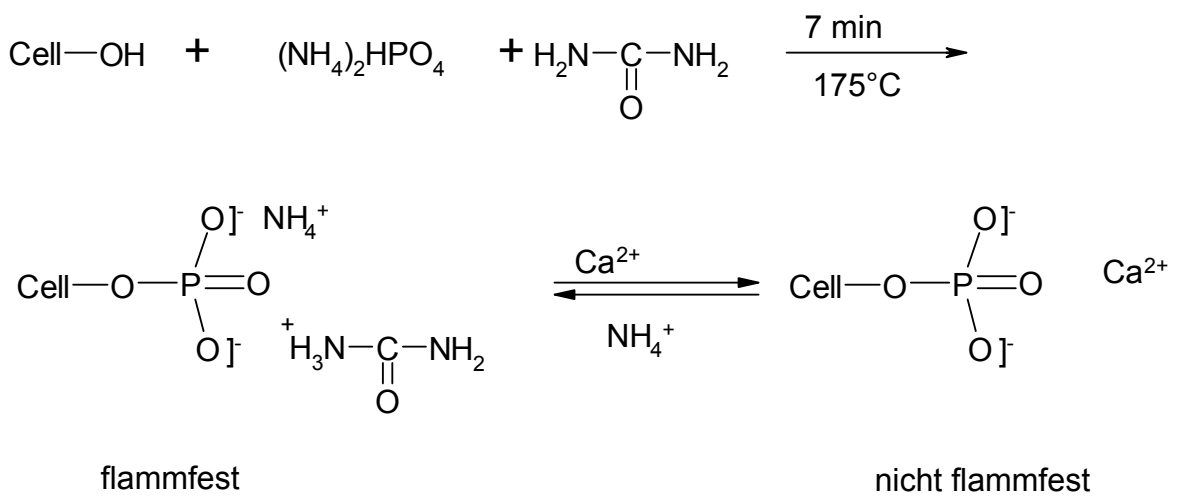
4.4 Flammhemmende Ausrüstung von Cellulosefasern

Für die flammhemmende Ausrüstung von Cellulosefasern kommen in erster Linie Phosphor-Stickstoff-Verbindungen in Betracht. Eines der am besten wirkenden Flammschutzmittel für Cellulosefasern ist das Diammonphosphat. Bei Einwirkung höherer Temperaturen wird Phosphorsäure freigesetzt, welche die Cellulose dehydratisiert und damit einen Flammschutzeffekt bewirkt. Leider

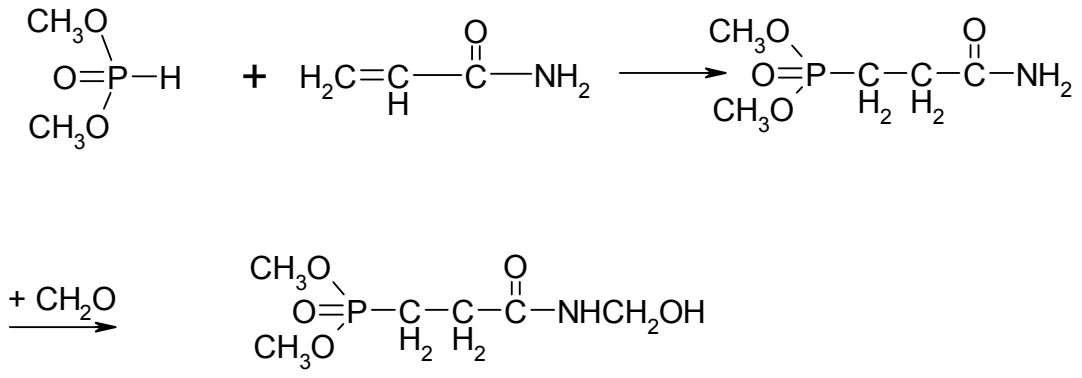
besitzt das Diammonphosphat keinerlei Waschbeständigkeit, so dass es nur dort eingesetzt werden kann, wo keine waschbeständigen Effekte verlangt werden (z.B. Theatervorhänge, Teppiche).

Eine chemische Fixierung des Phosphors ist dadurch möglich, dass man die Cellulose mit Phosphorsäure verestert. Eine Phosphorylierung der Cellulose erreicht man durch Umsetzung mit Diammonphosphat und Harnstoff bei Temperaturen von 160° - 180° C. Die hierbei entstehenden Cellulose-Phosphorsäureester zeigen schon bei P-Gehalten von 1,5% einen guten Flammschutzeffekt, der jedoch beim Waschen mit hartem Wasser stark reduziert wird. Infolge der Ionenaustauschereigenschaften der Cellulosephosphate entstehen Ca-Phosphate, welche die Bildung freier Phosphorsäure verhindern, und nur die kann die Cellulose dehydratisieren.

Ionenaustauschereigenschaften einer
Harnstoff - Phosphat - Ausrüstung

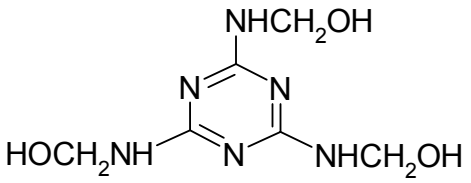


Kochwaschbeständige flammhemmende Ausrüstungen für Cellulosefasern erhält man durch Umsetzung mit phosphororganischen Verbindungen. Ein wichtiges Handelsprodukt ist das Dimethylphosphonopropionsäureamidmethylol. Das ist eine Verbindung, die mit den OH-Gruppen (Etherbindung) der Cellulose reagieren kann, so dass gute wasch-beständige Effekte erhalten werden.



Pyrovatex CP

Das Pyrovatex CP (Pfersee GmbH, Ciba-Tochter) wird zusammen mit Methylolmelamin als Vernetzer bei cellulosischen Fasern als waschbeständige Ausrüstung eingesetzt.

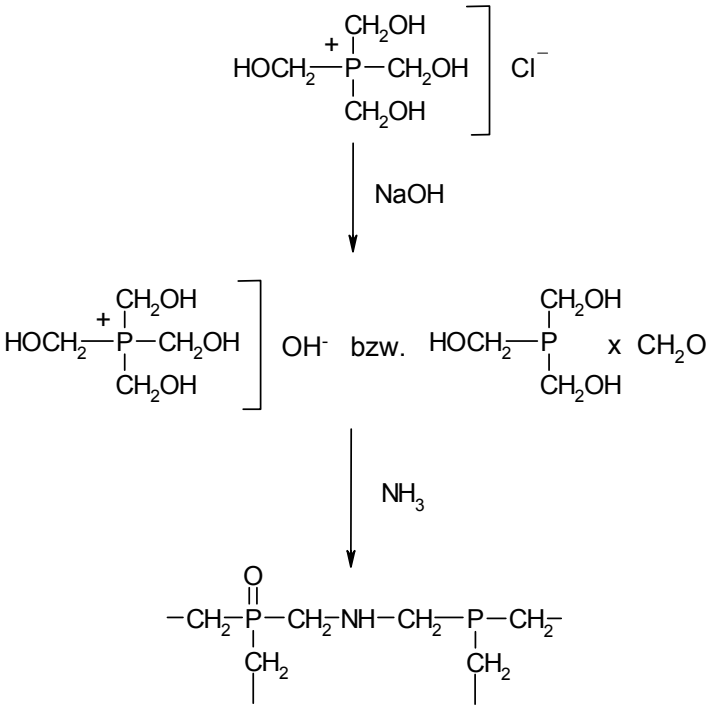


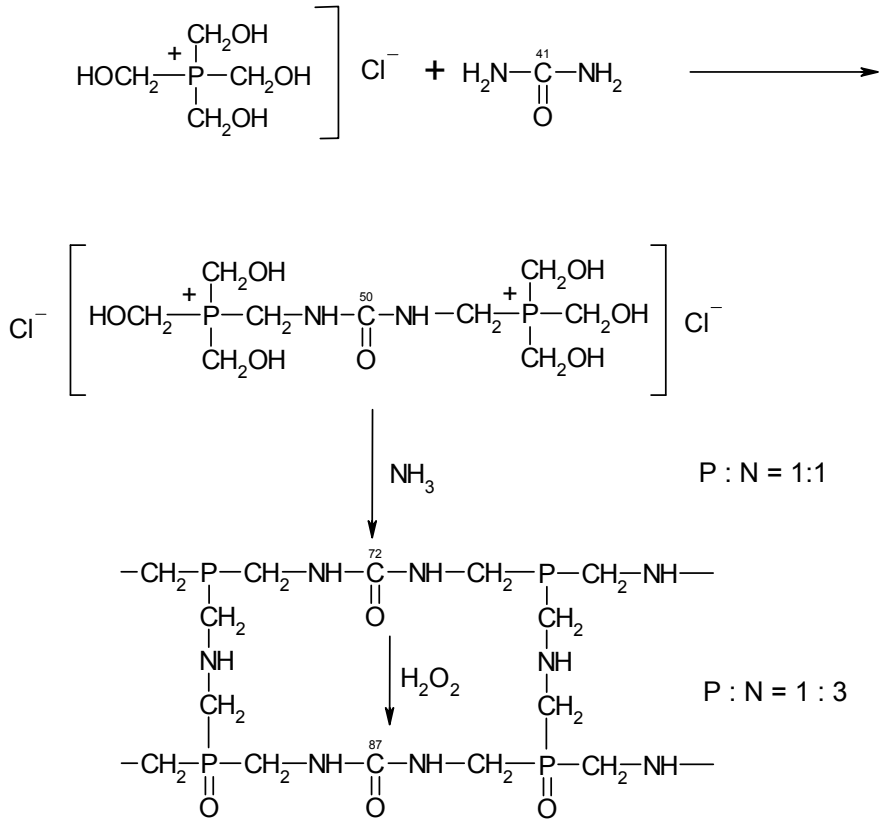
Methylolmelamin, z.B. Lyofix CHN

Eine weitere wichtige phosphororganische Verbindung, die zur waschbeständigen flamm-hemmenden Ausrüstung von Cellulosefasern verwendet wird, ist das Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumchlorid (THPC), welches zusammen mit Harnstoff, Methylolmelaminen oder gasförmigem Ammoniak auf der Faser unter Harzbildung fixiert werden kann. Auch Vorkondensate aus THPC und Harnstoff können mit Ammoniakgas fixiert werden (Proban finish).

Waschbeständige Flammfestausrüstung für Cellulosefasern

THPOH-NH_3-Prozess



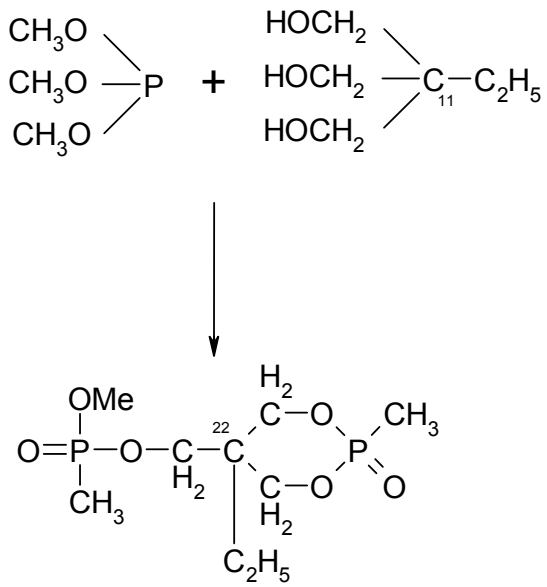


Probanfinish 210

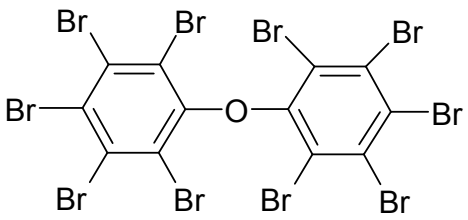
4.5 Flammhemmende Ausrüstung von Synthesefasern

Die flammhemmende Ausrüstung von Synthesefasern bereitet größere Schwierigkeiten als die der Cellulose. Dies hängt damit zusammen, dass es hier viel schwieriger ist, den Pyrolyseablauf so zu beeinflussen, dass weniger brennbare Verbindungen entstehen.

Für die flammhemmende Ausrüstung von PES-Fasern werden in erster Linie organische Phosphorverbindungen sowie organische Bromverbindungen eingesetzt.



Antiblaze 19 Mobil Co.



Decabromdiphenyläther
+Sb_2O_3+ Acryllatex
FR P44
White Chemical

Die Wirksamkeit der Bromverbindungen kann durch Zusatz von Antimontrioxid verbessert werden, welches zur Bildung von Antimonylhalogeniden führt.

Technische Textilien aus Synthesefasern, wie Wagenplanen, Förderbänder, Zeltstoffe u.a., werden häufig mit Chlorparaffinen in Kombination mit Antimontrioxid flammhemmend ausgerüstet.

Schwierig ist die flammhemmende Ausrüstung von PAN-Fasern und von BW/PES-Mischungen.

Bei Chemiefasern kann das Flammschutzmittel auch der Spinnschmelze oder der Spinnlösung zugesetzt werden. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass der Spinnvorgang gestört und die Fasereigenschaften negativ beeinflusst werden. Bei Viskosefasern und teilweise auch bei PES-Fasern konnte das Einspinnen von Flammschutzmitteln technisch realisiert werden.

Durch chemische Modifizierung der Faserpolymere lässt sich ebenfalls ein Flammschutz-effekt erzielen. Bei PES-Fasern werden z.B. P-Verbindungen schon bei der Polykondensation in das Polymergerüst eingebaut (Trevira CS). Polyacrylnitrilfasern können durch Einpolymerisieren von Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid schwerentflammbar gemacht werden (Modacrylfasern).

Um gute Flammschutzeffekte zu bekommen, müssen beträchtliche Mengen an Flammschutzmitteln angewendet werden (20 - 30 % vom Fasergewicht), so dass häufig die textilen Eigenschaften wie Griff, Reißfestigkeit und Scheuerbeständigkeit, negativ beeinflusst werden.

4.6 Prüfung der Flammschutzeffekte

Zur Prüfung der Brennbarkeit und des Brennverhaltens von Textilien gibt es zahlreiche Prüfungsmethoden, die teilweise auch genormt sind. Wichtige Kenngrößen zur Charakteri-sierung des Brennverhaltens sind die Brennzeit, die Nachglimmzeit und die Flammen-ausbreitungsgeschwindigkeit. Darüber hinaus sind aber auch die Zündzeit, die Zünd-temperatur, das Schmelzverhalten, die Wärmeentwicklung beim Brennen, der Sauerstoff-bedarf (LOI-Wert) sowie Brandnebenerscheinungen wie die Rauchtemperatur und die Bildung toxischer Brandgase von Interesse.
Bei den genormten DIN-Vorschriften wird in erster Linie die Brennzeit und die Flammen-ausbreitungsgeschwindigkeit gemessen, wobei die Probe vertikal, horizontal oder unter 45° angeordnet sein kann. Die Prüfung erfolgt in einem genormten Brennkasten, mit einem genormten Gasbrenner. Bei der Bestimmung der Flammenausbreitungs-geschwindigkeit wird die Zeit gemessen, welche die Flamme benötigt, um 2 Baumwollfäden zu durchbrennen, die in bestimmten Abständen auf der Probe angebracht sind.

Eine Einteilung von Textilien in verschiedene Brandklassen ermöglicht eine Differenzierung des Brandrisikos. Für Bodenbeläge, Vorhangstoffe und Arbeitskleidung ist die Brandklasseneinteilung durch Normen festgelegt (DIN 66081, 66082, 66083).

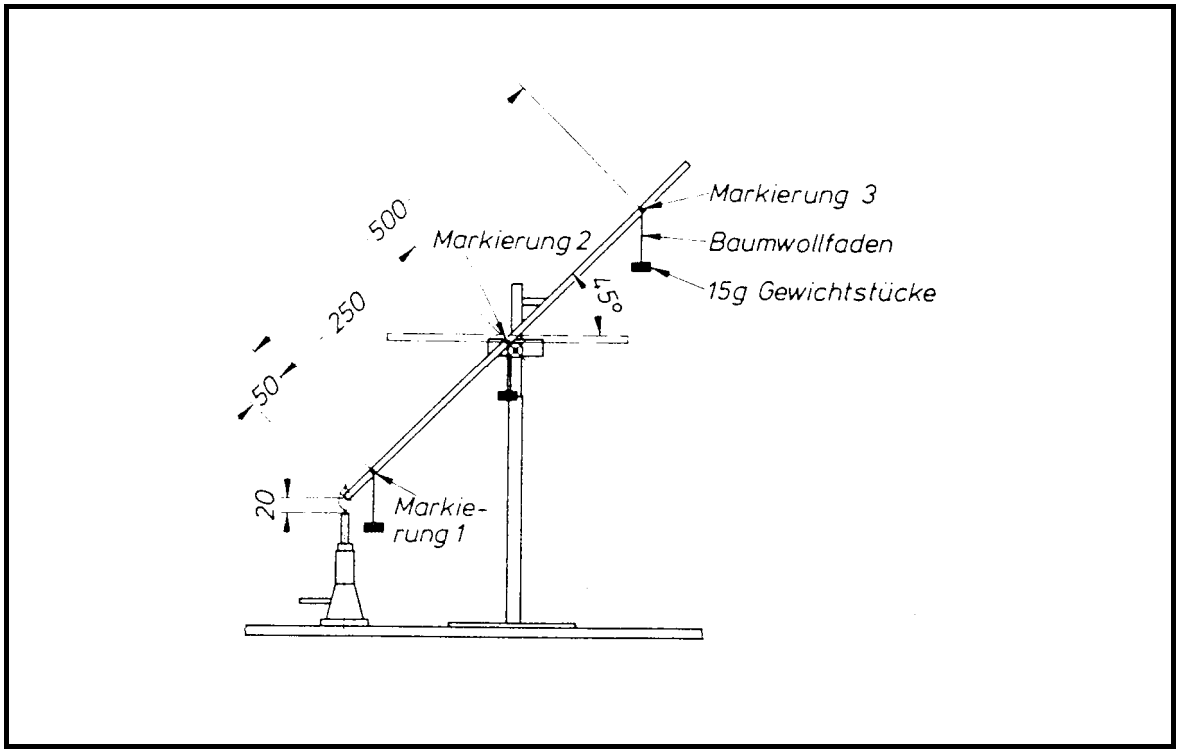


Abbildung 32: Stativ mit Probenhalter und Brenneranordnung nach DIN 54335

Für Entwicklungsarbeiten und wissenschaftliche Untersuchungen ist die Bestimmung des Limiting Oxygen Index (LOI) eine sehr brauchbare Methode. Das LOI-Gerät besteht im Wesentlichen aus einem Glaszylinder, in dem sich die zu prüfende Textilprobe befindet. Durch den Glaszylinder strömt ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, wobei das Mengenverhältnis der beiden Gase variiert werden kann. Die Probe wird an der oberen Kante durch eine kleine Gasflamme gezündet. Der Sauerstoffgehalt im Verbrennungsrohr wird nun soweit reduziert, dass die Textilprobe gerade noch brennt, d.h. eine weitere Verminderung des 0_2-Gehaltes führt zum Erlöschen der Probe. Dieser Sauerstoff-grenzwert wird als LOI-Wert bezeichnet. Je niedriger der LOI-Wert ist, umso leichter brennbar ist das Material. Ein hoher LOI-Wert (> 27) weist auf eine schlechte Brennbarkeit hin.

Tabelle 10: LOI-Werte einiger Fasern

Faser	***LOI-Wert***	
Polyacrylnitril	18	Bei Vorliegen des Sauerstoffgrenzwertes soll die Flamme eine Strecke von 5 cm durchlaufen oder eine Brenndauer von 3 Minuten aufweisen. Bei höheren Werten muss die Sauerstoffkonzentration erniedrigt werden
Cellulosetriacetat	18.4	
Polypropylen	18,6	
Viskose	18,9	
Baumwolle	19	
Polyamid	20	
Polyester	22	
Wolle	25,2	
Nomex® / Kevlar	28,2 / 31	
Kynol®	35,0	
PVC - Faser	37,1	
Enkatherm®	52,0	
BW / PES	18,4	

$$LOI = \frac{100 * O_2}{O_2 + N_2}$$

N_2 und O_2 in Volumen %.

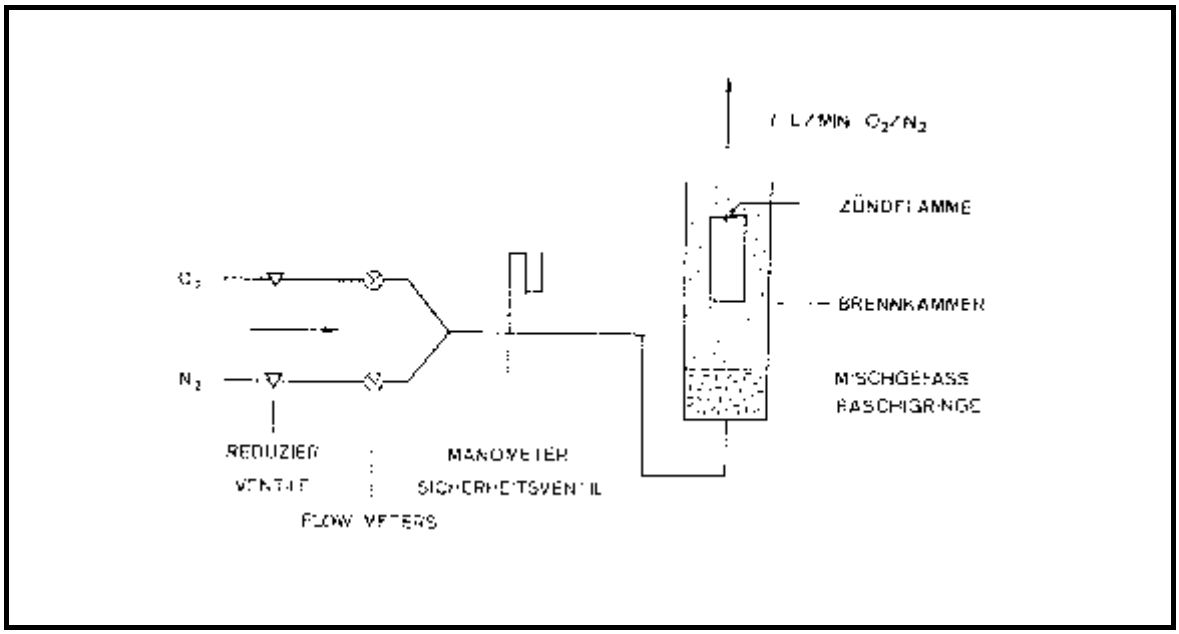


Abbildung 33: Prinzip-Skizze des L.O.I.

(65) 1. D.W. van Krevelen,
Entzündlichkeit- und Flammhemmung bei organischen Hochpolymeren und ihre Beziehung zur chemischen Struktur,
Chemie Ingenieur Technik 47 (1975), 793 - 803.

(66) H. Herlinger,
Problematik bei der Entwicklung schwerentflammbarer Zellulose- und Polyestertextilien,
Textilveredlung 12 (1977), 13- 19.

(67) U. Einsele,
Über das Brennverhalten und den Brennmechanismus von Synthesefasern,
Melliand Textilber. 53 (1972), 1395 - 1402.

(68) U. Einsele,
Wirkungsweise und synergistische Effekte bei Flammschutzmitteln für Chemiefasern,
Melliand Textilber. 57 (1976), 64 - 72.

(69) U. Einsele,
Versuche zur chemischen Modifizierung der Cellulose zur Erzielung einer waschbeständigen Flammschutzausrüstung,
Melliand Textilber. 59 (1978), 157- 164.

(70) H. Krässig,
Herstellung und Verarbeitung schwerentflammbarer Viscosefasern,
Chemiefasern/Textilindustrie 26/78 (1976), 1003 - 1009.

(71) D.W. van Krevelen,
New Developments in the field of flame resistant fibers,
Angewandte Makromolekulare Chemie 22 (1972), 136 - 156.

(72) Th. Lyssy,
Flammschutz synthetischer Fasern - Eine Übersicht,
Textilveredlung 8 (1973), 593 - 605.

(73) R. B. LeBlanc,
Textile Flammability Update,
Textile Industries 1980, 82 - 87.

(74) S. Müller, H. Zimmermann,
Flammhemmende Trevira-Typen, Eigenschaften und Einsatzgebiete,
Chemiefasern/Textilind. 30/82 (1980), 38-45.

(75) S.B. Sello, C.V. Stevens, L.G. Roldau, P. Linden,
Effectiveness of flame retardant chemicals on Cellulosic blends,
Textilveredlung 12 (1977), 350 - 355.

(76) H. Heiz,
Flammhemmend-Ausrüstung von Wolle,
Textilveredlung 16 (1981), 53 - 58.

(77) I. Nunnikhoven, W. Albrecht,
Brennbarkeit von Textilien und Brandverhütung,
Melliand Textilber. 53 (1972), 95 - 101

(78) W. Carl,
Das Brennverhalten von Textilien,
Lenzinger Berichte, Heft 40, 1976, S. 88.

(79) M. Rieber,
Stand der Entwicklung von Methoden zur Prüfung der Brennbarkeit von Textilien,
Chemiefasern 20 (1970), 1010 und 21 (1971), 55.

(80) G. Stamm,
Heutiger Stand der Brenn- und Entflammbarkeitsprüfung,
Textilveredlung 12 (1977), 341.

(81) H. Echtermeyer et. al.
Textilveredlung, 5. Auflage
1990, VEB Fachbuchverlag Leipzig

(82) Die wichtigsten DIN-Vorschriften zur Prüfung des Brennverhaltens von Textilien:

DIN 53906 (Senkrechttest),
DIN 53907 (Horizontal-Test),
DIN 54331 (Bogentest),
DIN 54332 (Kleinbrenner-Test für Fußbodenbeläge),
DIN 54333 (Horizontal-Test, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit),
DIN 54334 (Zündzeit),
DIN 54335 (45°, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit),
DIN 54336 (Senkrechttest, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit),
DIN 54336 (Senkrechttest, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit),
DIN 66081 (Brennklassen, Bodenbeläge),
DIN 66082 (Brennklassen, Vorhangstoffe),
DIN 66083 (Brennklassen, Arbeits- und Schutzkleidung)

(83) LOI-Wert ASTM D 2863 - 76

4.7 Versuch Flammfestausrüstung

Versuch: Flammfestausrüstung auf Baumwollgewebe

1. Nicht waschbeständige Flammfestausrüstung

150 g/l Akaustan A (Diammonphosphat) 1 - 2 g/l Nekal BX

Gewebe bei Zimmertemperatur foulardieren und bei 50° C trocknen,

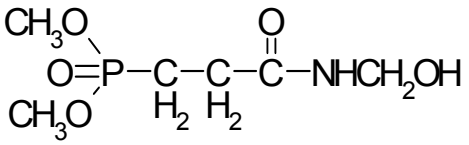
2. Halbpermanente Flammfestausrüstung

Chlorierte Paraffine mit Antimontrioxid

Gewebe mit Aflamman NO-W imprägnieren und auf dem Spannrahmen bei 80 - 100° C trocknen.

3. Waschbeständige Flammfestausrüstung

Ausrüstung mit Pyrovatex CP



Baumwollgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 180 g wird mit folgender Lösung auf dem Foulard imprägniert:

400 g/l Pyrovatex CP	80 g	Insgesamt 200 ml Flotte herstellen
80 g/l Lyofix CHN (Methylol - Melamin)	16 g	
15 g/l Turpex N PF (Weichmacher)	3 g	
15 g/l Ultravon IN (Netzmittel)	0,3 g	
30 g/l Phosphorsäure (Katalysator), 85 %ig	6 g	

Abquetscheffekt ca. 80 %. 3 Min. bei 120° C trocknen und 3 Min. bei 160°C fixieren. 10 Min. bei 60°C waschen mit 2 g/l Soda (Na_2CO_3); Trocknen bei 100°C. Brenntest nach DIN 53 906 und **LOI-Wert bestimmen.**

5 Knitterarme Ausrüstung von Cellulosegeweben

Gewebe aus Cellulosefasern neigen im trockenen Zustand beim Gebrauch und im nassen Zustand beim Waschen und Schleudern zur Ausbildung von Knitterfalten, die durch Bügeln entfernt werden müssen. Dies ist ein großer Nachteil gegenüber den Synthesefasern, die vorwiegend pflegeleicht sind. Um die Baumwolle gegenüber den Synthesefasern konkurrenzfähig zu erhalten, wurden zahlreiche Verfahren zur knitterarmen Ausrüstung entwickelt.

5.1 Mechanismus der Knitterneigung

Die Ursache für die Knitterneigung der Baumwolle ist in ihrem chemischen und ihrem übermolekularen Aufbau zu suchen. Beim Abbiegen oder Abknicken einer Baumwollfaser entsteht primär an der Außenseite des Bogens eine Zugspannung, an der Innenseite treten Druckkräfte auf. Die Baumwollfaser gibt diesen Kräften nach, indem die äußeren Strukturelemente aneinander abgleiten und die Strukturelemente im Innenbogen ineinander geschoben bzw. gestaucht werden. Die Baumwolle setzt der deformierenden Kraft keinen Widerstand mehr entgegen, und bei Entlastung bleibt die Faser in der deformierten Form erhalten.

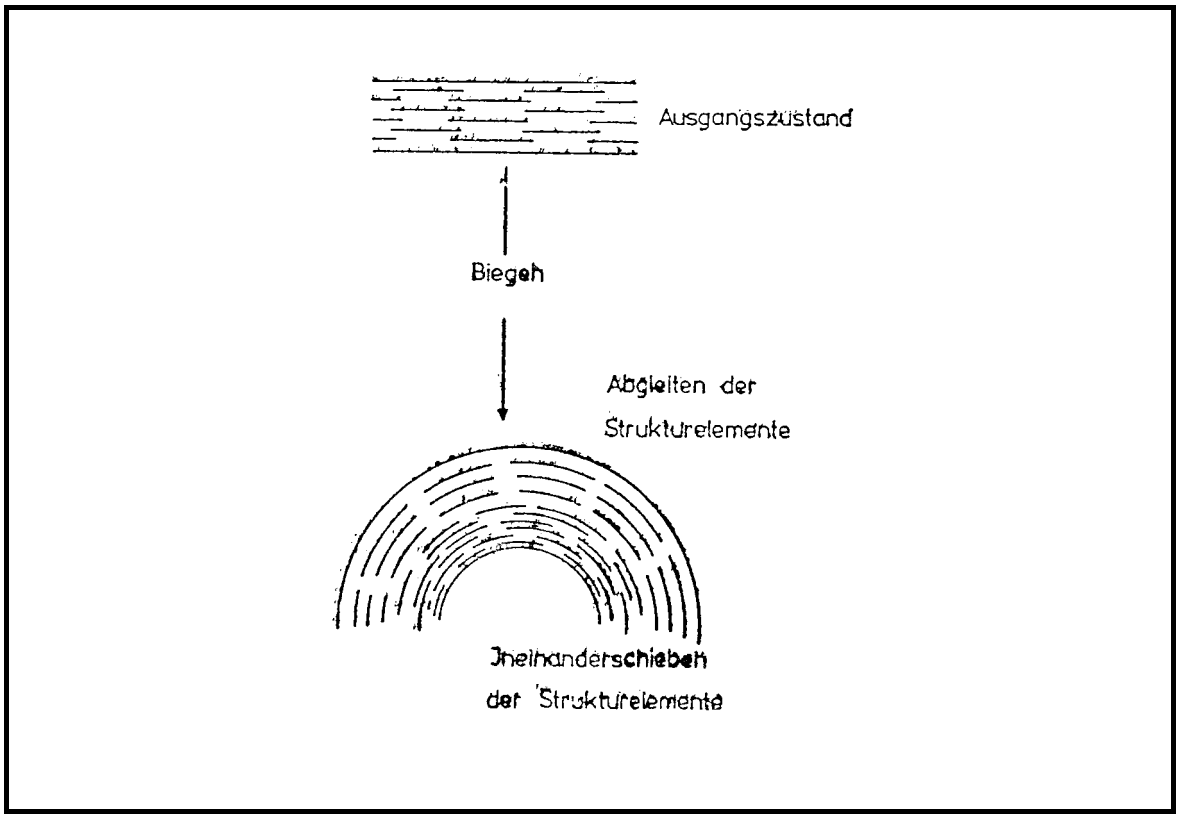


Abbildung 34: Verschiebung der Faserstrukturelemente beim Anwinkeln nichtausgerüsteter Fasern

Eine Verminderung der Knitterneigung kann auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden:

1. Die zugänglichen Bereiche der Faser, die Hohlräume und die amorphen Bereiche, werden mit einem elastischen Kunstharz ausgefüllt. Auf diese Weise werden die amorphen Bereiche versteift. Es tritt auch eine gewisse Verklebung zwischen amorphen und kristallinen Bereichen ein und ein Abgleiten der Strukturelemente beim Biegen wird verhindert. Die elastisch gewordene Faser kehrt bei Entlastung in ihre Ausgangslage zurück.

2. Durch eine Vernetzung der Faserelemente (Fibrillen, Kristallite, Cellulosemoleküle) kann ebenfalls eine Formstabilisierung erreicht werden. Wenn die Cellulosemoleküle durch Querbrücken miteinander verbunden sind, ist ein Abgleiten und Verschieben der

Struktureinheiten beim Biegen oder Knicken der Faser nicht mehr möglich.

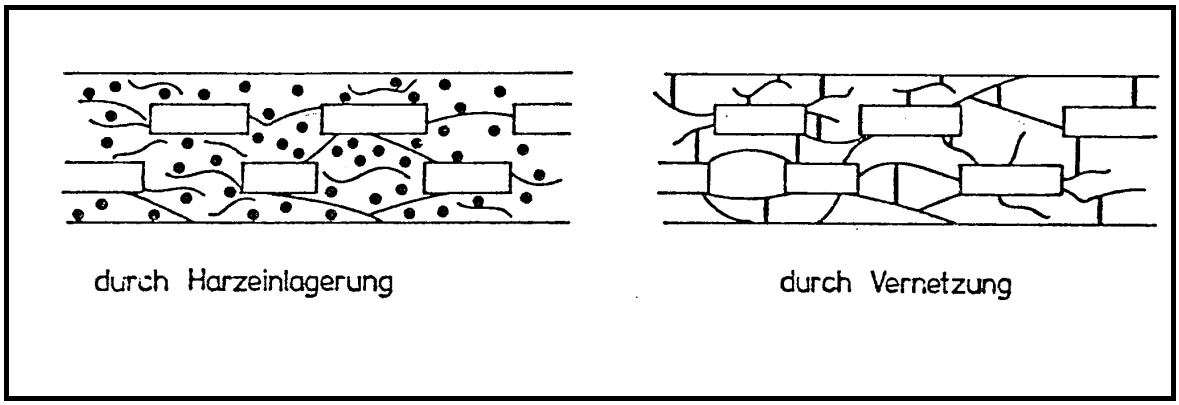


Abbildung 35: Knitterfreiausrüstung

5.2 Chemische Konstitution der Hochveredlungsmittel

5.2.1 Harzbildner

Es handelt sich hierbei vorwiegend um Methylolverbindungen des Harnstoffs und des Melamins. Diese Verbindungen reagieren vorwiegend mit sich selbst unter Bildung von vemetzten Harzen, die mechanisch in die Cellulosefaser eingelagert werden.

Die freien Methylolverbindungen sind in wässerigen Lösungen vor allem im sauren Medium wenig stabil und neigen zu Kondensation. Deshalb werden häufig die Methylolgruppen mit Methanol verethert. Bei den veretherten Produkten ist die Badstabilität wesentlich besser.

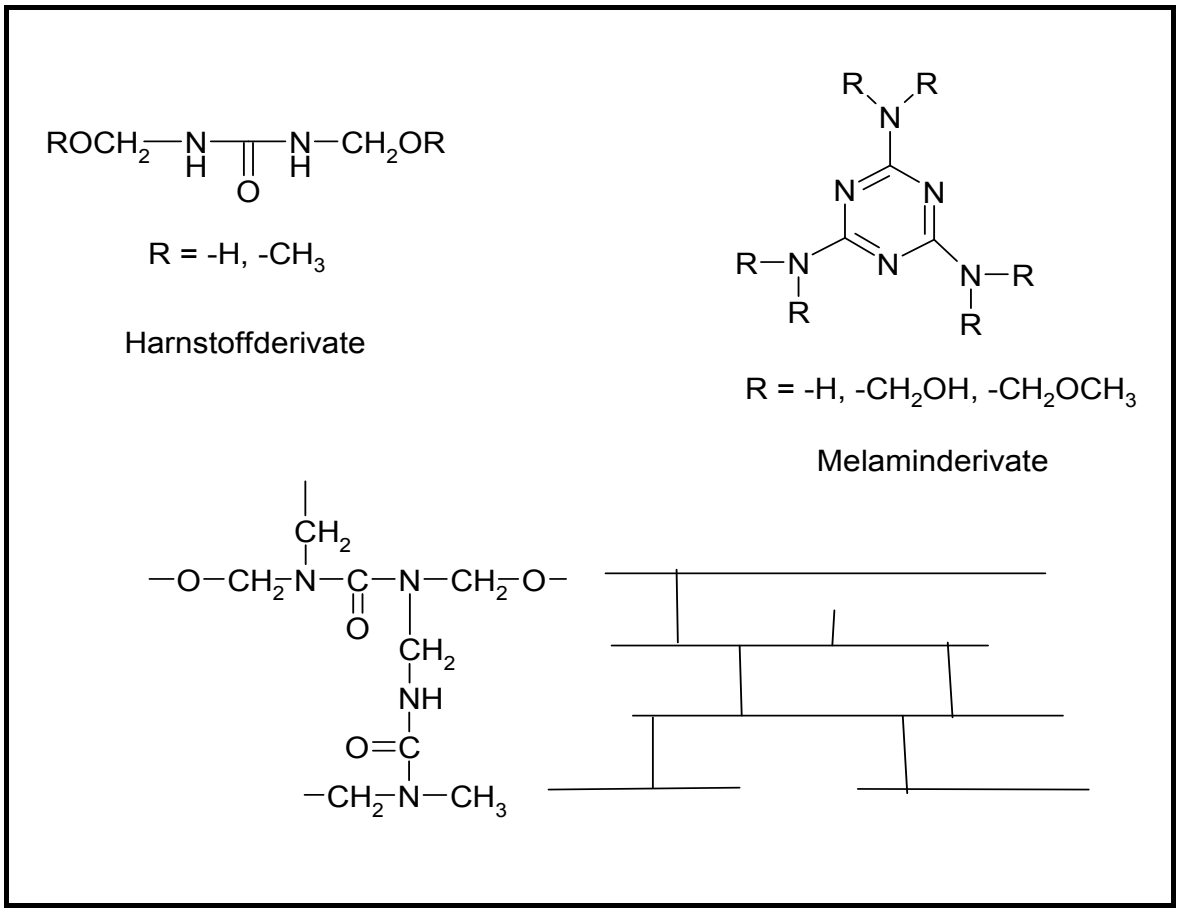
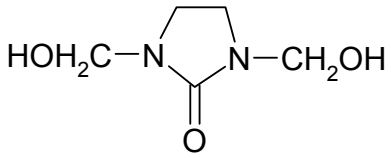


Abbildung 36: Produkte für die Harzausrüstung

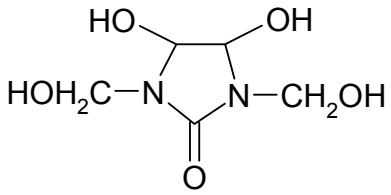
Bei den Melaminen unterscheidet man je nach dem Methylolierungsgrad Tri- bis-Hexamethylolmelamine. Je höher der Methylolierungsgrad ist, umso weniger ausgeprägt ist die Selbstkondensation und umso vorrangiger die Cellulosevernetzung. Die Waschbeständigkeit und die Chlorbeständigkeit der Melaminharze ist wesentlich besser als die der Harnstoffharze.

5.2.2 Reaktantvernetzer

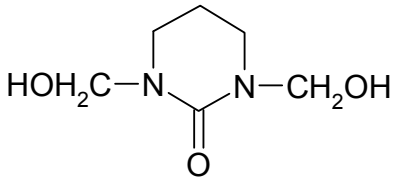
Es gibt eine ganze Reihe von N-Methylolen, die nicht zur Selbstkondensation neigen, sondern bevorzugt mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren und somit zu einer Vernetzung führen. Konstitutionsmäßig handelt es sich hierbei in erster Linie um cyclische Harnstoffderivate, jedoch werden auch methylolierte Carbamate als Vernetzungsmittel eingesetzt. Mit den Reaktantverbindungen erhält man kochwaschbeständige Ausrüstungseffekte. Im folgenden sind einige technisch wichtige Vernetzungsmittel für Cellulose aufgeführt:



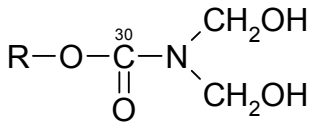
Dimethylolethylenharnstoff



Dimethyloldihydroxi-
ethylenharnstoff
(Fixapret CPN)



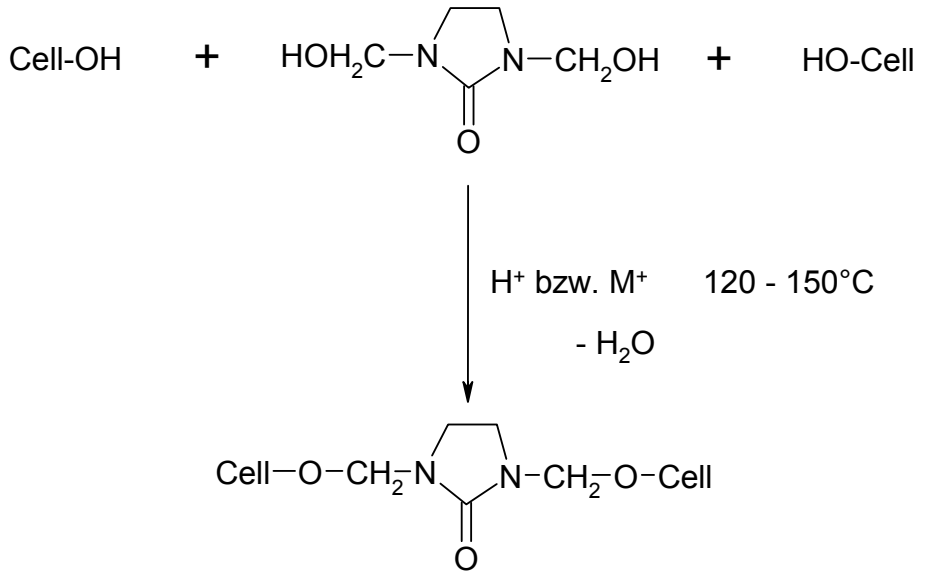
Dimethylolpropylenharnstoff



Dimethylolcarbamate

5.2.2.1 Reaktionsmechanismus der Umsetzung mit Cellulose / Katalysatorwirkung

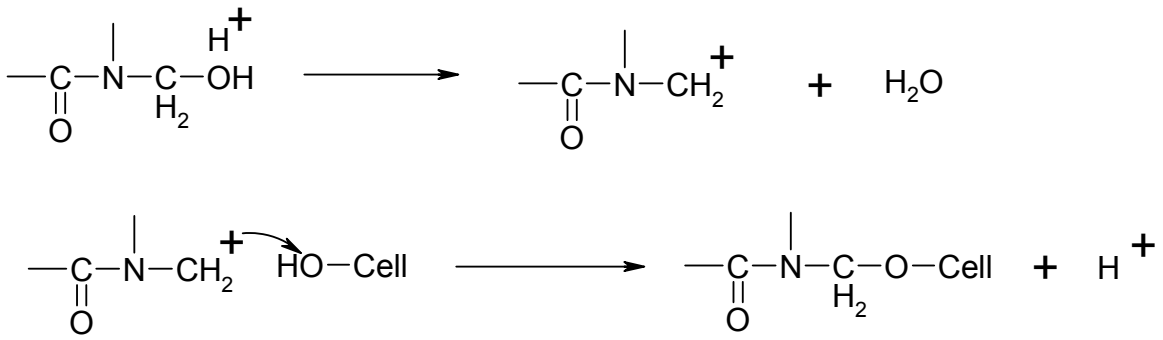
Bei der Umsetzung der Methylolverbindungen mit den OH-Gruppen der Cellulose handelt es sich um eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion:



Als Katalysatoren werden sowohl Brönstedsäuren als auch Lewis-Säuren eingesetzt, insbesondere Ammoniumsalze und Metallsalze:

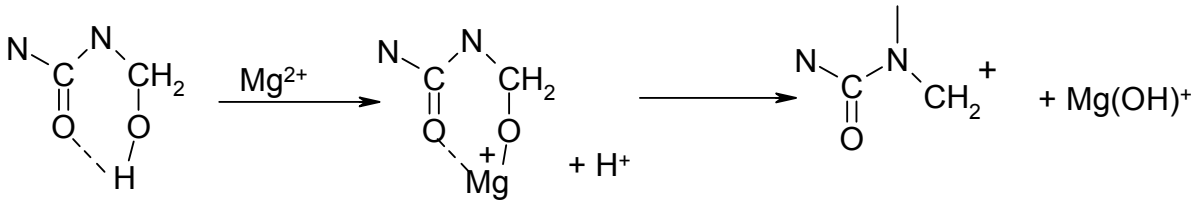
Die Ammoniumsalze bilden bei höherer Temperatur Protonen, die als Katalysator wirken. Das Proton lagert sich an das Sauerstoffatom der Methylolgruppe an und führt zur Ausbildung eines Carbeniumkations, das sich an die OH-Gruppe der Cellulose anlagert:

Protonenkatalyse:



Der katalytisch wirksame Bestandteil bei den Metallsalzkatalysatoren ist das Metall-Kation, das sich wie eine Lewis-Säure verhält. Den Mechanismus der Metallsalzkatalysatoren kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Metallsalzkatalyse:

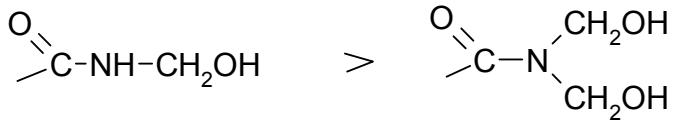


Es findet eine Chelatbildung statt zwischen dem Magnesiumion und der Methylolverbindung, die bei höherer Temperatur unter Ausbildung eines Carbenium-kations zerfällt. Das Metall verdrängt H^+ aus dem Harnstoffderivat.

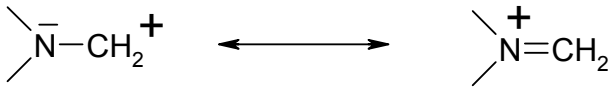
5.2.2.2 Reaktionsfähigkeit der N-Methylole

Die Methylolverbindungen können eine recht unterschiedliche Reaktionsfähigkeit aufweisen, die durch die chemische Konstitution bedingt ist. Vernetzer, die an jedem Stickstoffatom nur eine Methylol- oder Alkoximethylgruppe aufweisen, sind reaktionsfähiger als Verbindungen, die an einem Stickstoffatom zwei Methylol- oder zwei Alkoximethylgruppen haben.

Reaktivität



Von Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit ist die Elektronendichte am Stickstoffatom. Abnehmende Elektronendichte am N-Atom führt zu einer verminderten Reaktionsfähigkeit. Je geringer die Elektronendichte am Stickstoff, umso schlechter kann eine Mesomeriestabilisierung bei der Kondensationsreaktion eintreten.



Aus diesem Grunde nimmt die Reaktionsfähigkeit vom Dimethylolethylenharnstoff über den Dimethylolpropylenharnstoff zum Dihydroxidimethylolethylenharnstoff ab. Dies geht auch aus den Kondensationskennlinien der Methylolverbindungen hervor. Je geringer die Reaktionsfähigkeit, umso höher die Kondensationstemperatur. Sie kann von 120 - 160° C variieren.

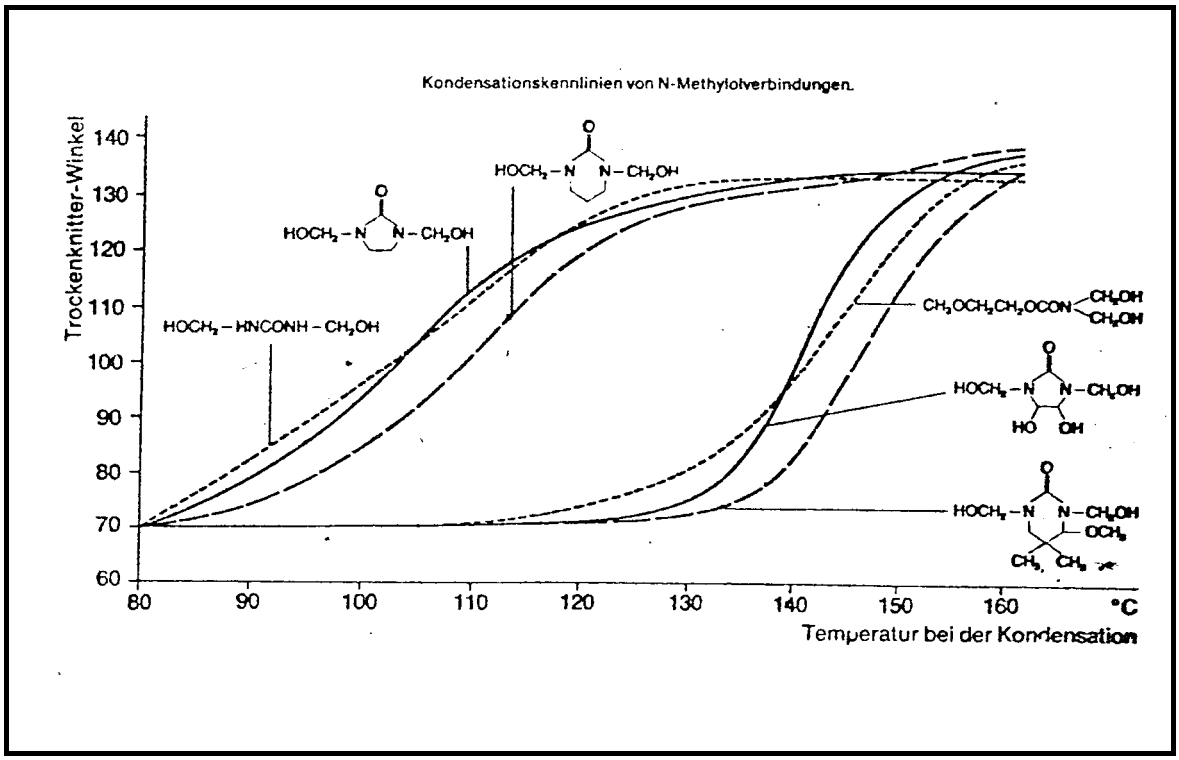


Abbildung 37: Kondensationskennlinien von N-Methylolverbindungen.

5.3 Verfahrenstechnik in der Hochveredlung

Die Knitterfreiausrüstung der Cellulosetextllien kann unter verschiedenen Bedingungen bzw. nach verschiedenen Verfahrenstechniken vorgenommen werden. Je nach den Verfahrensbedingungen erzielt man recht unterschiedliche Veredlungseffekte und auch eine recht unterschiedliche Beeinflussung der technologischen Eigenschaften. Ein großer Nachteil der Hochveredlung ist, dass sie mit beträchtlichen Reißfestigkeits- und Scheuerverlusten verbunden ist. Im Hinblick auf die Verfahrenstechnik unterscheidet man zwischen einer Trockenvernetzung, Feuchtvernetzung und Nassvernetzung.

Bei der ***Trockenvernetzung*** wird das Gewebe mit einer Lösung von Vernetzungsmittel und Katalysator imprägniert, bei ca. 100° C zwischengetrocknet und dann bei Temperaturen von 120 -150° C fixiert. Die Faser wird im entquollenen Zustand vernetzt. Man erhält gute Nass- und Trockenknitterwinkel, jedoch relativ hohe Reiß- und Scheuerverluste.

Bei der ***Feuchtvernetzung*** wird das Gewebe nach dem Imprägnieren auf eine Restfeuchtigkeit von ca. 10 % gebracht und dann bei Temperaturen bis 40° C behandelt. Bei diesem Verfahren wird die Faser in teilgequollenem Zustand vemetzt. Man erhält dabei gute Nassknittereigenschaften, jedoch schlechtere Trockenknittereigenschaften als bei der Trockenvernetzung. Reißfestigkeits- und Scheuerverluste sind geringer als bei der Trockenvernetzung.

Bei der ***Nassvernetzung*** wird das Gewebe nach dem Aufbringen des Vernetzungsmittels und des Katalysators bei einer Gewebefeuchtigkeit von 50 - 80 % aufgerollt und im nassen Zustand bis zu 20 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt. Der pH-Wert auf dem Gewebe ist viel niedriger als bei der Trocken- und Feuchtvernetzung und liegt bei 0 - 0,5. Als Katalysator wird meistens HCl verwendet. Die Nassvernetzung ergibt nur gute Nassknitterwinkel und kaum verbesserte Trockenknitterwinkel. Die Reißfestigkeitsverluste und die Scheuerverluste sind auf ein Minimum reduziert. (Tischdecke)

Am häufigsten in der Praxis angewendet wird die Trockenvernetzung, die auch als klassische Hochveredlung bezeichnet wird. Nass- und Feuchtvernetzung werden nur dort angewendet, wo die Verschlechterung der technologischen Eigenschaften nicht in Kauf genommen werden kann und auf gute Trockenknitterwinkel verzichtet werden kann (z.B. Tischtücher). Die guten Nassknittereigenschaften führen dann zu einem knitterfreien Trocknen nach dem Waschen, so dass sich ein Bügeln erübrigt.

In der folgenden Abbildung 38 sind die Verfahrensbedingungen, die Veredlungseffekte und die Beeinflussung der technologischen Eigenschaften bei der Trocken-, Feucht- und Nassveredlung dargestellt.

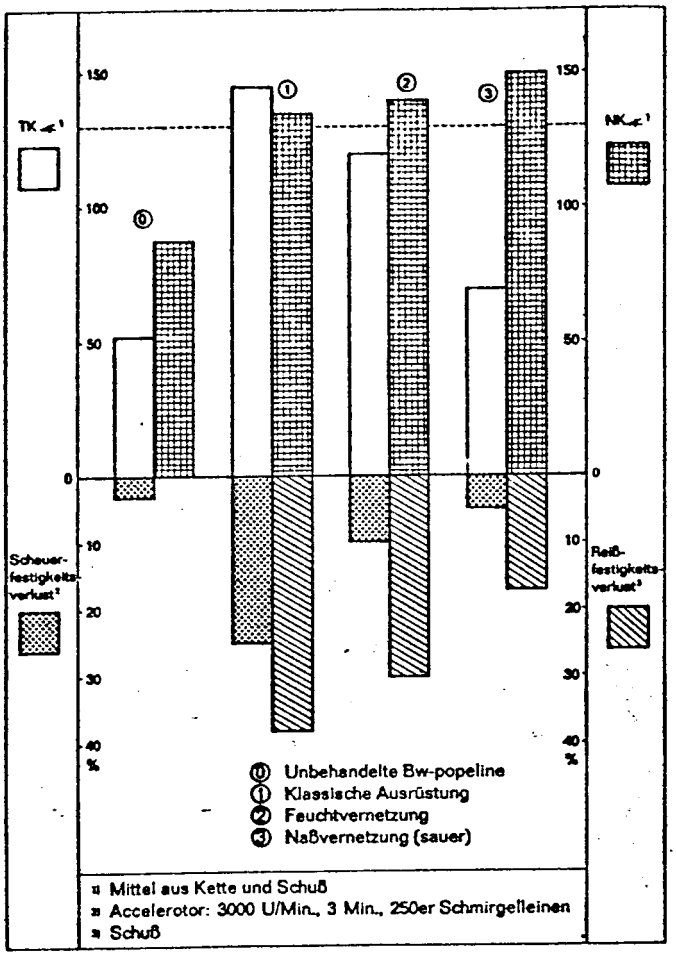


Abbildung 38: Relation von Knittererholung zu Festigkeitsverlust verschiedener Hochveredelungsverfahren

Bei der Hochveredlung werden meistens noch zusätzliche Additive mitverwendet, welche die Scheuerfestigkeit, die Einreißfestigkeit und den Griff der Ware verbessern sollen. Bei diesen Additiven handelt es sich vorwiegend um Polymerdispersionen bzw. Lösungen auf der Basis von Polyolefinen, Polyacrylaten und Polyamiden.

5.4 Ursachen der Reißfestigkeitsverluste

Bei der Trockenvernetzung tritt ein starker Verlust an Reißfestigkeit ein, der auf die Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. Der Reißvorgang bei der normalen Faser spielt sich folgendermaßen ab:

Bei Belastung in Längsrichtung werden die in den amorphen Bereichen wirr durcheinander liegenden Faserelemente und Cellulosemoleküle gestrafft, wobei eine Verschiebung der Faserelemente gegeneinander und eine Orientierung stattfindet. Durch diese Straffung wird erreicht, dass die Zuglast gemeinsam von allen Faserelementen getragen wird.

Verhindert man die Verschiebung der Faserelemente gegeneinander und damit ihre Orientierung in der Zugrichtung durch eine Vernetzung der ursprünglich wirren Faserelemente, so konzentriert sich die Zuglast nur auf einen Teil der Faserelemente, nämlich auf die, welche unter der Zugkraft gespannt werden (). Die Folge ist eine verminderte Reißfestigkeit.

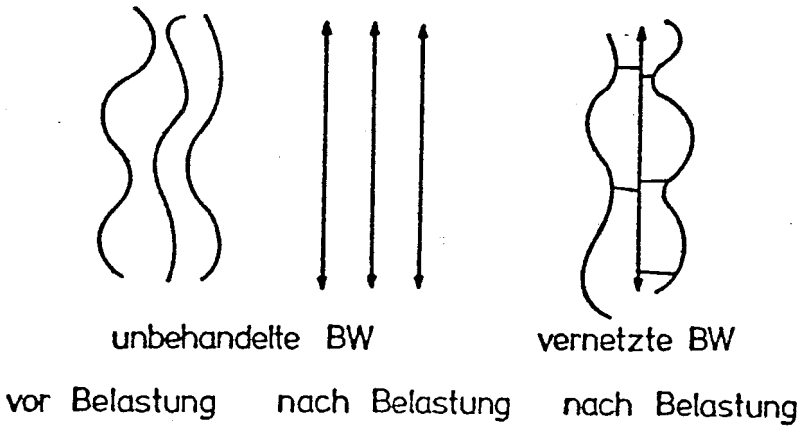


Abbildung 39: Gleichmäßige und ungleichmäßige Lastverteilung bei unbehandelter und vernetzter Baumwolle

Die verminderte Ordnungsfähigkeit der amorphen Faserbereiche in der vernetzten Faser hat noch eine weitere Konsequenz für die technologischen Eigenschaften: Die Ausrichtung aller Faserbereiche in Zugrichtung führt zu einer Dehnung der Faser, die im Falle einer Vernetzung deutlich vermindert ist. Dies erklärt die Abnahme der Dehnbarkeit bei knitterfrei ausgerüsteten Geweben.

5.5 Kraft - Dehnungsverhalten knitterfrei ausgerüsteter Baumwoll-Fasern

Die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften eines Textilmaterials geben Aufschluss über ihr mechanisch technologisches Verhalten. Die Prüfung erfolgt häufig durch einen einfachen Zugversuch, wobei die Längenänderung der Probe bei Einwirkung einer ansteigenden Zugkraft bis zum Reißvorgang gemessen wird.

Zugkraft = F [N, cN]

Gebräuchlich ist auch die feinheitsbezogene Zugkraft F_t, d.h. der Quotient aus Zugkraft F und der Ausgangsfeinheit T_v der Probe vor dem Zugversuch.

Feinheitsbezogene Zugkraft:

$$F_t = \frac{F}{T_v} \left[\frac{cN}{dtex} \right]$$

T = Titer (Feinheit, t = im Texsystem)

Die feinheitsbezogene Zugkraft F_t ist ein für den Vergleich von Proben gleicher Dichte und verschiedener Feinheit geeigneter Kennwert.

Trägt man die Zugkraft F oder die feinheitsbezogene Zugkraft F_t gegen die Längen-änderung ΔL der Probe auf, erhält man eine **Zugkraft-Längenänderungskurve.**

Anstelle der Zugkraft ist auch die Zugspannung gebräuchlich. Die Zugspannung σ ist der Quotient aus Zugkraft und Querschnittsfläche A_v der Probe vor dem Zugversuch.

$$\text{Zugspannung } \sigma = \frac{F}{A_v}$$

Der Ausgangsquerschnitt A_v der Messprobe lässt sich bei Fasern und Garnen aus der Ausgangsfeinheit T_v und der Dichte ρ der Messprobe ermitteln.

$$A_v = \frac{T_v}{\rho} \qquad \sigma = \frac{F \bullet \rho}{T_v}$$

Die Längenänderung der Probe wird auch in Form der Dehnung ε angegeben. Sie ist das Verhältnis der Längenänderung zur Ausgangslänge der Messprobe in Prozent.

$$\text{Dehnung } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_v} \bullet 100\%$$

L_v = Länge der Probe von dem Zugversuch

Wenn es sich bei dem zu prüfenden Textil um ein elastisches Material handelt, das beim Zugversuch dem Hooke´schen Gesetz folgt, gilt die Beziehung:

Zugspannung $\sigma = E \bullet \varepsilon$

Die Zugspannung ist der Dehnung direkt proportional. Diese Beziehung gilt für viele Fasern in der Anfangsphase des Zugversuches (Hooke´scher Bereich). Der Proportionalitätsfaktor E ist der Elastizitätsmodul.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

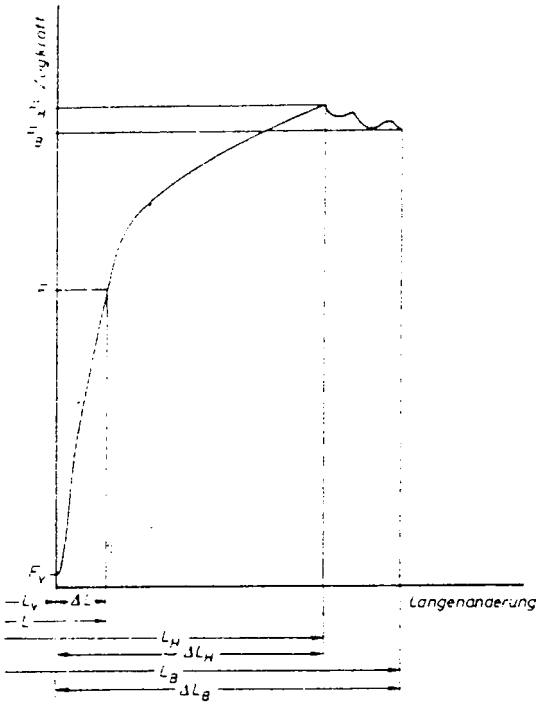
Zur Charakterisierung der Fasern wird häufig der Anfangsmodul E_i angegeben. Es handelt sich hierbei um den Elastizitätsmodul, der bei Beginn des Zugversuchs gemessen wird. Der Anfangsmodul ist die Steigung der Tangente (tan α_0) im Ursprung der Kurve.

Anfangsmodul E_i = tan α_0

Beim Zugversuch sind verschiedene Darstellungsmethoden gebräuchlich. Wenn die feinheitsbezogene Zugkraft F_t über der zugehörigen Dehnung aufgetragen wird, erhält man die feinheitsbezogene Zugkraft - Dehnungs - Kurve.
Wenn die Zugspannung gegen die Dehnung aufgetragen wird, erhält man die ***Zugspannungs - Dehnungs- Kurve.***
Zur Charakterisierung der Faser- oder Garnfeinheit wurde die Bezeichnung Titer (T) eingeführt. Bei Fasern ist der Querschnitt nicht über die ganze Länge gleich.
Nach dem Texsystem dient als Einheit:

1 tex = 1g / 1000 m bzw. 1dtex (decitex) = 1g / 10.000m

d.h. ein Faden von 1000 m Länge und einem Gewicht von 1g besitzt die Feinheit 1 tex. Wenn ein Faden von 10.000m Länge 1g wiegt, hat er eine Feinheit von 1 dtex. Mikrofasern besitzen Feinheiten in der Größenordnung von 0,03 - 0,05 tex, d.h. ein Faden von 1000 m Länge wiegt 30 - 50 mg.
Bei der Aufnahme von Kraft-Dehnungsdiagrammen wird die Probe auf einer Zugprüfmaschine an den Enden in Klemmbacken eingespannt und bei zunehmender Kraft der Abstand der Klemmbacken vergrößert bis die Probe reißt. Kraft und Dehnung bis zum Reißvorgang werden mit einem Programm ausgewertet.



Zugkraft-Längenänderungs-Kurve

F_V = Vorspannkraft
F = Zugkraft
F_H = Höchstzugkraft
F_B = Bruchkraft
L_V = Ausgangslänge
L = Länge bei der Zugkraft F
ΔL = Längenänderung bei der Zugkraft F
L_H = Länge bei der Höchstkraft F_H
L_B = Länge bei der Bruchkraft F_B
ΔL_B = Längenänderung bei der Bruchkraft F_B

Abbildung 40: Zugkraft-Längenänderungskurve

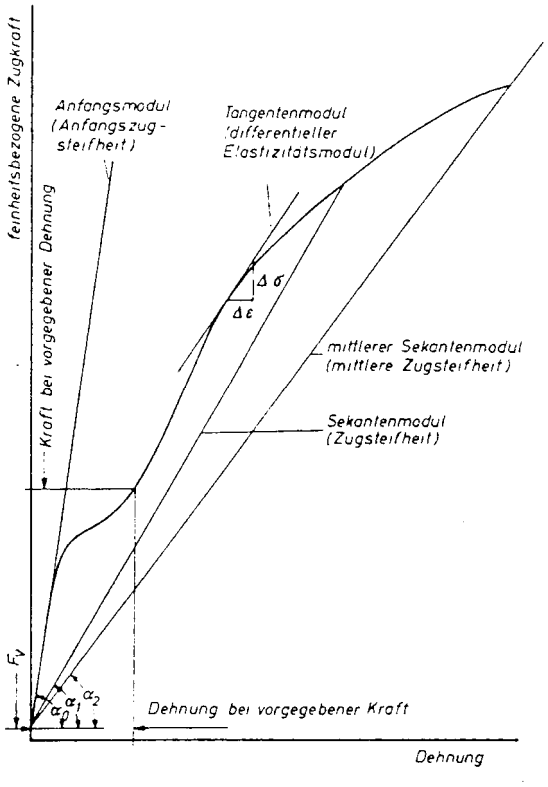


Abbildung 41: Verschiedene Definitionen des Elastizitätsmoduls

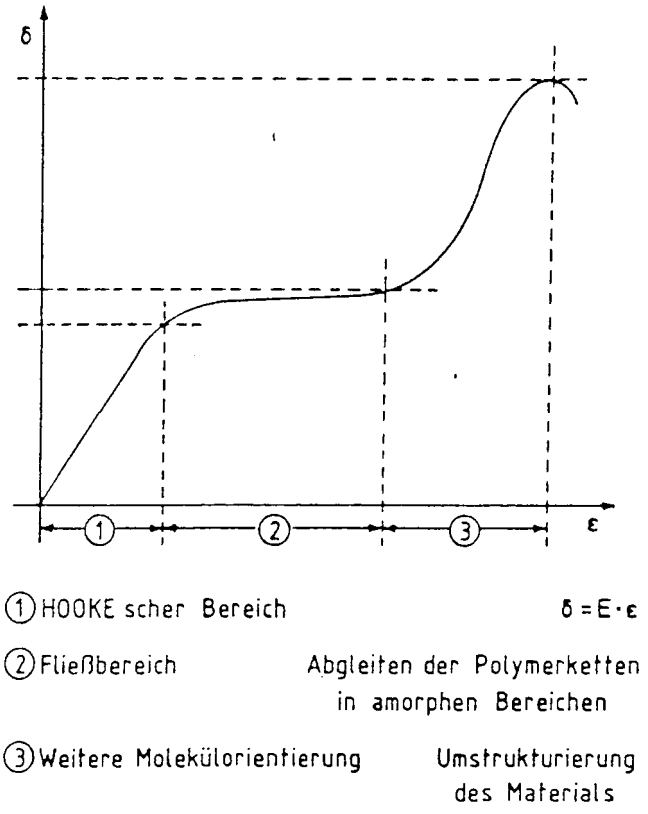


Abbildung 42: Bereiche im Spannungs-Dehnungsdiagramm

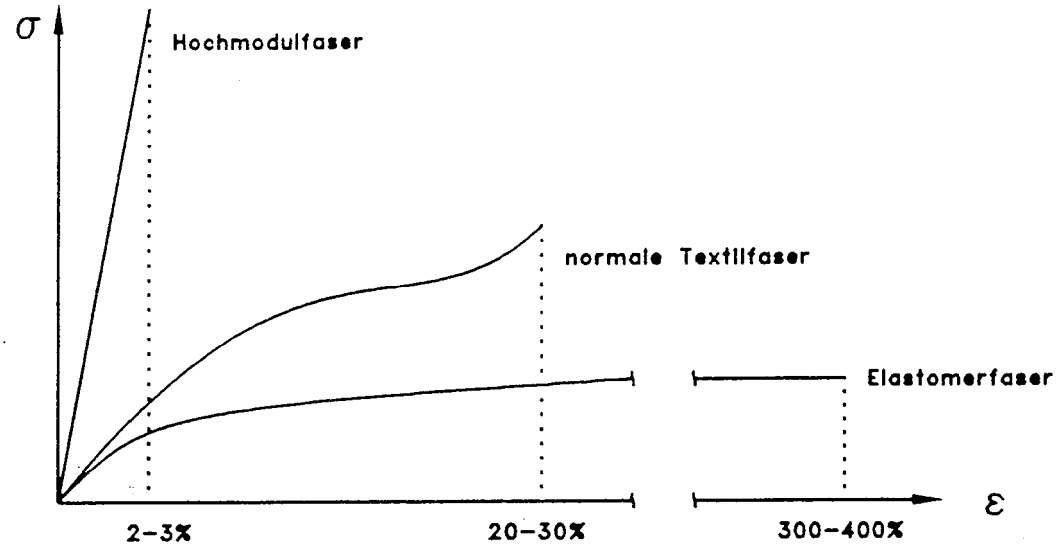


Abbildung 43: Kraft-Dehnungsdigramme verschiedener Fasern

Kraft-Dehnungsdiagramme verschiedener Fasern können einen recht unterschiedlichen Verlauf aufweisen. aus dem Kurvenverlauf können Rückschlüsse auf das mechanisch-technologsiche Verhalten der Fasern bzw. Textilien gezogen werden. Eine steil und fast linear ansteigende Kurve weist auf ein Material mit hoher Festigkeit bei geringer Dehnung hin. Derartige Kurven sind charakteristisch für Hochmodulfasern, wie z.B. Kevlar, Kohlenstofffasern oder Metallfasern. Sie sind für Bekleidungszwecke wenig geiegnet, da sie zu steif und spröde sind. Eine für Bekleidungszwecke geeignete Textilfaser zeigt zunächst einen fast linearen Anstieg (Hook´scher Bereich) mit anschl. Fließzzone und häufig kurz vor dem Reißvorgang nochmals einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Anstieg, der auf Umorientierung der Faserstruktur (Kristallisation, Spannung von Querbrücken) zurückgeführt werden kann. Die gummielastischen Elastomerfasern besitzen eine extrem hohe Dehnbarkeit bei geringem Kraftaufwand. Ihre Dehnfähigkeit beträgt mehrere hundert Prozent.

Der Reißvorgang besteht vorwiegend in einem Zerreißen von Polymerketten. Die dabei entstehenden Radikale konnten durch ESR-Messungen nachgewiesen werden.

Vergleicht man die Kraft-Dehnungsdiagramme von unbehandelten und knitterfrei ausgerüsteten Geweben, so lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Durch die Vernetzung der Cellulose wird die Faser spröder, verliert an Dehnfähigkeit und die Reißfestigkeit nimmt je nach Ausrüstungsverfahren um ca. 20-40 % ab. Die Kraft-Dehnungskurve verläuft steiler und erreicht nicht die Höhe der unbehandelten Baumwolle.

Vor der Messung müssen die Proben in einem klimatisierten Raum ausgelegt werden (20°C, 65% rel. Luftfeuchte), da die Messergebnisse von den vorliegenden Klimaverhältnissen abhängig sind. Die Messung selbst erfolgt auch bei Standardklima.

Folgende DIN-Vorschriften sind zu beachten:

DIN 53815 Begriffe für den einfachen Zugversuch

DIN 53816 Einfacher Zugversuch an einzelnen Fasern

DIN 53834 Teil 1 Einfacher Zugversuch an Garnen und Zwirnen in klimatisiertem Zustand

DIN 53857 Streifen-Zugversuch an textilen Flächengebilden

5.5.1 Bestimmung der Reißfestigkeit und Reißdehnung

Die Bestimmung der Zugfestigkeit und der Zugdehnung an Geweben erfolgt nach DIN 53857.

In Schuss- und Kettrichtung werden je 5 Proben mit den Abmessungen 35 x 5 cm fadengerade aus dem Gewebe ausgeschnitten und 48 Std. Im Klimaraum ausgelegt.
(20 ±2° C, 65 ±2 % rel. Luftfeuchtigkeit).

Nach dem Klimatisieren werden die Proben bei einer Einspannlänge von 20 cm in der Zugprüfmaschine so lange mit steigender Kraft belastet, bis das Gewebe reißt. Die Kraft-Dehnungskurve wird mit einem Programm ausgewertet.

Um das Verfahren abzukürzen, werden jeweils nur 3 Proben in Kettrichtung geprüft. Die Verweilzeit im Klimaraum kann auf 24 Std. vermindert werden.

5.5.2 Bestimmung des Nassknittererholungswinkels

In Schuss- und Kettrichtung werden je 5 Proben mit den Abmessungen 1 x 2 cm fadengerade aus dem Gewebe herausgeschnitten.

Die ausgeschnittenen Proben werden 10 Min. bei Zimmertemperatur in destilliertes Wasser eingelegt, welches 2 g/l Nekal B X (als Netzmittel) enthält. Dann werden die Proben aus dem Wasser genommen, durch Ausschütteln von Oberflächenwasser befreit, gefaltet, zwischen 2 Objektträger gelegt und mit 500 g belastet. Nach 3 Minuten werden das Gewicht und die obere Glasplatte vorsichtig entfernt. Dann wird die Glasplatte mit dem anhaftenden Gewebeprüfling so aufgestellt, dass der abstehende Schenkel des Prüfstreifens

horizontal in den Raum ragt. Nach 3 Min. Erholungsdauer wird mit einem Winkelmesser der Knittererholungswinkel gemessen.

5.5.3 Bestimmung des Trockenknittererholungswinkels

Die Bestimmung des Trockenknittererholungswinkels erfolgt nach DIN 53890.
In Schuss- und Kettrichtung werden je 10 Proben mit den Abmessungen 2 x 5 cm fadengerade aus dem Gewebe ausgeschnitten und 48 Stunden im Klimaraum ausgelegt (20 ± 2° C, 65 ± 2 % rel. Luftfeuchtigkeit). Das Knitterverhalten ändert sich mit der relativen Luftfeuchtigkeit.

Nach dem Klimatisieren wird bei jeder Probe ein 1 cm langes Stück umgefaltet und zwischen 2 Objektträger gelegt. Dann wird die Probe mit einem 1000 g-Gewicht so belastet, dass das Gewicht nur auf dem umgelegten Probenschenkel ruht.

Die Probe wird 30 Min. belastet. Dann werden das Gewicht und der Objektträger abgenommen und der größer werdende Winkel der gefalteten Probe mit einem Winkelmesser nach 5 und 30 Minuten auf beiden Seiten gemessen.

Um das Verfahren abzukürzen, kann die Verweilzeit im Klimaraum auf 24 Std. verkürzt werden. Bei der Knitterwinkelmessung werden nur 5 Proben in Kettrichtung geprüft. Die Winkelmessung erfolgt nur nach 30 Min.

Daten des unbehandelten Gewebes:	KBC 178 g/m²
Trockenknitterwinkel in Kettrichtung:	
Reißfestigkeit in Kettrichtung:	57,0 Kg
Reißdehnung in Kettrichtung:	5,0 %

5.6 Ursachen unterschiedlicher Veredlungseffekte bei Nass- und Trockenvernetzung

Bei einer Trockenvernetzung erhält man sowohl gute Trocken- als auch gute Nassknittereigenschaften, während bei einer Nassvernetzung nur gute Nassknittereigenschaften erhalten werden. Dies hängt mit einer unterschiedlichen Vernetzungsart in beiden Fällen zusammen. Bei der Trockenvernetzung wird die Cellulose im entquollenen Zustand vernetzt. Die Cellulosemoleküle in den amorphen Bereichen liegen viel dichter beieinander als in der gequollenen Faser. Deshalb erfolgt die Vernetzung im trockenen Zustand viel engmaschiger als in der gequollenen Faser, in der eine weitmaschige Vernetzung vorliegt.

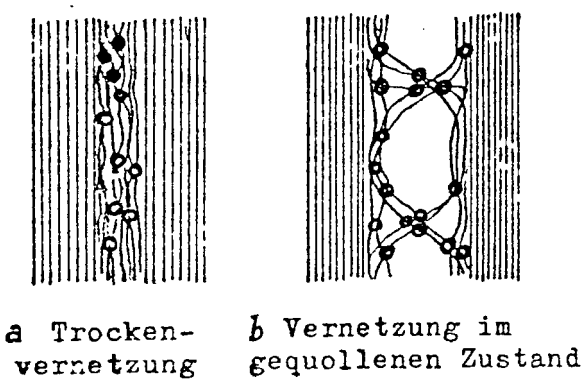


Abbildung 44: Trocken- und Nassvernetzung

Durch die engmaschige Vernetzung wird sowohl im trockenen Zustand als auch im nassen Zustand eine Verschiebung der Faserelemente verhindert. Bei der Nassvernetzung dagegen erschlaffen beim Trocknen der Faser die im gequollenen Zustand gespannten Querbrücken, so dass im trockenen Zustand eine Verschiebung der Faserelemente möglich ist. Im nassen Zustand werden die Querbrücken wieder gespannt, und eine Verschiebung der Faserelemente ist nicht mehr möglich. Deshalb erhält man bei der Nassvernetzung nur gute

Nassknittereigenschaften. Der Zustand, in dem die Vernetzung stattfindet, wird stabilisiert.

5.7 Konstitution der Vernetzungsmittel und Gebrauchseigenschaften

Die Hydrolysestabilität und damit die Waschbeständigkeit der Vernetzungseffekte ist umso besser, je reaktionsträger die Methylolverbindung gegenüber der Cellulose ist. Zu den reaktionsträgen Verbindungen gehört der Dihydroxydimethylolethylenharnstoff (Fixapret CPN). Er liefert Ausrüstungseffekte von ausgezeichneter Waschbeständigkeit. Dagegen ist die Vernetzung mit Dimethylolethylenharnstoff, der wesentlich reaktionsfähiger ist, merklich hydrolyseempfindlicher.
Auch die Beständigkeit gegen chlorhaltige Waschmittel ist von praktischer Bedeutung. Je höher die Elektronendichte am N-Atom der Methylolverbindung, umso leichter wird Chlor aufgenommen, das zu Faserschädigungen führt.

Die Lichtechtheit von Farbstoffen, insbesondere von Reaktiv- und substantiven Farbstoffen, wird durch die Methylolverbindungen häufig verschlechtert. Vor allem der Dimethylolethylenharnstoff vermindert die Lichtechtheit, während der Dihydroxydimethylol-ethylenharnstoff die Lichtechtheit praktisch nicht beeinflusst.

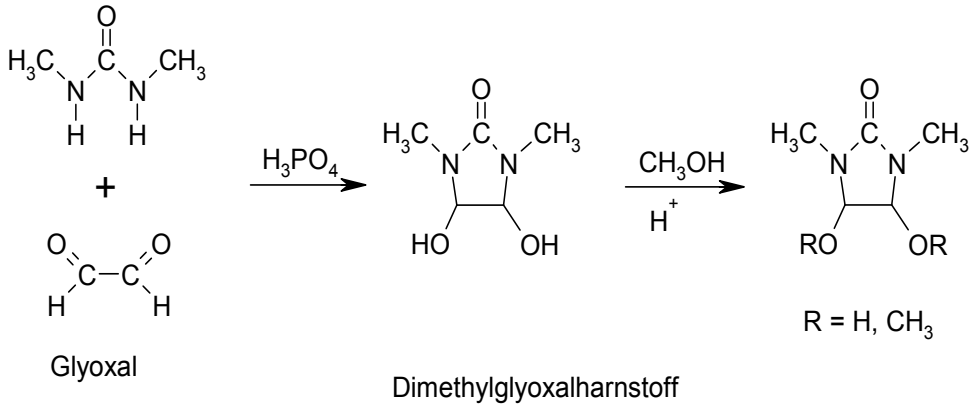
5.8 Formaldehydfreie bzw. formaldehydarme Ausrüstung

Die meisten Verbindungen, die für die Hochveredlung verwendet werden, sind Stickstoffmethylole, die in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit freiem Formaldehyd stehen. Auch bei der Ausrüstung selbst, beim Foulardieren, Trocknen und Kondensieren sowie beim Nachwaschen, kann freier Formaldehyd entstehen.

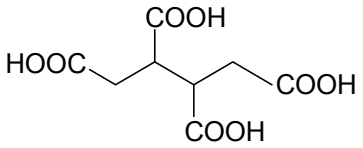
Versuche bei Ratten haben gezeigt, dass bei einem Formaldehydgehalt von 15 ppm in der Atemluft bei 40 % der Tiere nach 24 Monaten Nasenkrebs auftrat. Derart hohen Konzentrationen und langen Einwirkungszeiten ist der Mensch unter kontrollierten Arbeitsbedingungen nie ausgesetzt. Trotzdem bemüht sich die chemische und die Textilveredlungsindustrie, die Formaldehydentwicklung bei der Textilveredlung zu reduzieren.

In den meisten Industrieländern sind MAK-Werte für Formaldehyd in der Umgebungsluft gesetzlich vorgeschrieben. In Deutschland, der Schweiz, den Niederlanden und Schweden beträgt dieser Wert 1 ppm für die Verarbeitung formaldehydhaltiger Artikel. Für Wohn- und Aufenthaltsräume liegt der Wert bei 0,1 ppm. Für den zulässigen Formaldehydgehalt auf Textilien gibt es in Japan besondere Bestimmungen.

Eine Möglichkeit, das Formaldehydproblem in der Textilveredlung zu lösen, besteht darin, Produkte einzusetzen, die keinen Formaldehyd abspalten können. In dieser Richtung wurden schon zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Ein Produkt, das immer wieder Interesse und z.T. auch praktische Anwendung gefunden hat, ist der Dimethylglyoxalharnstoff. Die Verbindung ist deutlich reaktionsträger als die Methylolverbindungen. Nachteile dieser Ausrüstung sind der hohe Preis und die erforderlichen starken Katalysatoren.

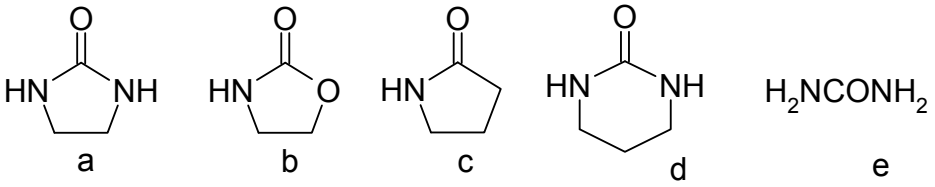


Weitere Verbindungen, die für eine formaldehydfreie Ausrüstung in Frage kommen, sind Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und vor allem Butantetracarbonsäure:



Summenformel:	$C_8H_{10}O_8$
weißer, pulverförmiger Feststoff Molekulargewicht:	234,2 g/mol
Festpunkt:	192° C
Löslichkeit in Wasser:	130 g/l
pH-Wert:	ca. 2

Als Katalysatoren für die Veresterung kommen in 1. Linie Alkalisalze phosphorhaltiger Säuren wie Hypophosphite, Phosphite und Phosphate in Betracht.



Formaldehyd-Acceptoren

Neben der formaldehydfreien Ausrüstung spielt die formaldehydarme Ausrüstung in der Praxis eine größere Rolle. Verschiedene

Methylolverbindungen neigen in unterschiedlichem Maße zur Freisetzung von Formaldehyd. So wird z.B. bei der Ausrüstung mit Dimethylolethylenharnstoff mehr Formaldehyd entwickelt als beim Dihydroxidimethylolethylenharnstoff.
Durch Anwendung von Formaldehydfängem lässt sich die Menge an freigesetztem Formaldehyd ebenfalls reduzieren. Fügt man den Ausrüstungsflotten geeignete formaldehydbindende Substanzen unter Reaktionsbedingungen zu, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Formaldehyd wesentlich größer sind als die Geschwindigkeitskonstanten für die Abspaltung von Formaldehyd aus der eingesetzten N-Methylol- oder N-Alkoximethylverbindung, so kann man eine Verminderung der Formaldehydabspaltung sowohl bei der Ausrüstung als auch bei der Lagerung der ausgerüsteten Gewebe erreichen. Die formaldehydbindenden Substanzen dürfen aus Gründen der Gleichgewichtseinstellung nur unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen den Ausrüstungsflotten zugesetzt werden. Besonders geeignete Formaldehyd-Akzeptoren sind cyclische Harnstoffe (a,d), cyclische Carbonsäureamide (c) und cyclische Carbamate (b) sowie Harnstoff (e).

(84) Lämmermann, D.
Neue Möglichkeiten der formaldehydfreien Vernetzung von cellulosischen Fasern,
Melliand Textilberichte 73 (1992), 274-279.

(85) Reinert, F.
Neue umweltfreundliche Entwicklungen in der Ausrüstung,
Textilveredlung 24 (1989), 223-228.

(86) Reinert, F.
Was bringt die Hochveredlung von Textilien dem Verbraucher?
Melliand Textilberichte 73 (1992), 353-358.

(87) Reinert, F.
Neuester Stand der Vemetzer für die Pflegeleichtausrüstung von cellulosehaltigen Textilien,
Textilveredlung 25 (1990), 322-327.

(88) Petersen, H., Petri, N.
Formaldehyd - Allgemeine Situation, Nachweismethoden, Einsatz in der Textilhoch-veredlung,
Melliand Textilberichte 66 (1985), 217-222, 285-295, 363-369.

(89) Hilden, I.
Wird Formaldehyd zu einem Problem in der Textilveredlung?
Internationales Textil-Bulletin, Veredlung 1/86, 7-22.

(90) Bille, H.
Formaldehyd in der Textilausrüstung - muss das sein?
Melliand Textilberichte 62 (1981), 811-817.

(91) Ellgehausen, D., Robinson, T.
Formaldehyd und seine Derivate - ein Beitrag zur Problematik der Toxikologie in der Hochveredlung von Textilien,
Textilveredlung 13 (1978). 25-32.

(92) Bille, H., Petersen. H.
Formaldehyd in der Textilausrüstung. Möglichkeiten einer formaldehydfreien oder formaldehydarmen Textilausrüstung,
Melliand Textilberichte 57 (1976), 155-165.

(93) H. Dolmetsch
Über die Ursache des Festigkeitsverlustes der Baumwolle während der Knitterfreiausrüstung,
Melliand Textilber. 45 (1964), 542 - 547

(94) W. Rüttiger, W. Rümens, A. Feinauer
Gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Knittererholung und Festigkeitsverlusten bei ausgerüsteter Baumwolle,
Melliand Textilber. 44 (1963), 296 - 301

(95) K. Bredereck, H. Dolmetsch
Zum Mechanismus der Knittererholung von knitterfest ausgerüsteter Baumwolle,
Melliand Textilchemie 1 (1965) ,3-11

(96) H. Dolmetsch, K. Bredereck
Die Beeinflussung der Knittererholungsfähigkeit der Baumwolle durch Reaktionen in den zugänglichen Bereichen zwischen den Elementarfibrillen,
Melliand Textilber. 48 (1967), 561 - 570, 699 - 707

(97) H. Dolmetsch u. H. Dolmetsch
Wachstums schichten, Kristallite und Vernetzungsmöglichkeitenin natürlichen Cellulosefasern,
Melliand Textilber. 48 (1967), 1449 - 1455

(98) BASF-Ratgeber für Textilausrüstung

(99) U. Meyer, K. Müller, H. Zollinger
Mechanismus der Katalyse der Baumwollvernetzung und die mit hochaktiven Kataly-satoren erzielbaren textilmechanischen Effekte,
Textilveredlung 10 (1975), 293 - 297

(100) P. Rys, H. Zollinger
Zur Interpretation der Säure- und Basenkatalyse bei N-Methylol-Reaktionen,
Textilveredlung 4 (1969), 895 - 904

(101) O. Annen, K.H. Rouette, P. Rys, H. Zollinger
Geschwindigkeitsbestimmende Schritte von Vernetzungsreaktionen,
Textilveredlung 7 (1972), 528 - 540

(102) G. Pusch, Chem. Fabrik Pfersee
Probleme der Katalyse und verfahrenstechnische Beherrschung der Ausrüstung von Baumwolle mit Kunstharzen,
Vortrag auf dem Textilwissenschaftlichen Forum Schloß Elmau,
16. - 21. Okt. 1977

(103) H. Petersen
Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Hydrolysenbeständigkeit der mit N-Methylolverbindungen ausgerüsteten Zellulosegewebe,
Textilveredlung 3 (1968), 397 - 416

(104) W. Rüttiger, W. Rumens, G.. Burkhardt, H. Petersen
Übersicht über die industriellen Verfahrenstechniken der Hochveredlung von Cellulose,
Melliand Textilberichte 52 (1971), 327 - 334 u. 53 (1972), 1278 - 1289

(105) R. Kleber
Metallsalzkatalysatoren in der Hochveredlung,
Melliand Textilberichte 54 (1973), 1102 - 1107

(106) W, Rüttiger, W. Rumens, A. Feinauer
Gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Knittererholungs- und Festigkeitsverlusten bei ausgerüsteter Baumwolle,
Melliand Textilberichte (1963), 296 - 301

(107) H. Bille
Die Hochveredlung als letzte Station rationeller Textilproduktion,
Textilveredlung 13 (1978), 465 - 473

(108) H. Bille
Additive in der Hochveredlung und ihre spezifische Wirkung,
Melliand Textilber. 54 (1973), 751 - 759

(109) H. Petersen
Wechselwirkung von Vernetzern und Katalysatoren in der Hoch veredlung,
Melliand Textilber. 54 (1973), 415 - 418, 529 - 532, 669-675

(110) H. Enders, G. Pusch
Kunstharze zur chlorbeständigen "wash and wear"-Ausrüstung,
Melliand Textilber. 40 (1959), 314, 429

(111) H. Petersen,
Reaction Mechanisms, Structure and Properties of Methylol Compounds in Crosslinking Cotton,
Text. Res. Journ. 38 (1968), 156 - 176

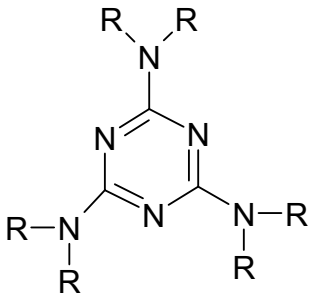
(112) K. H. Pfaff
Färberische Aspekte der Hochveredlung,
Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie 71 (1969), 616 - 623

(113) H. Echtermeyer et. al.
Textilveredlung, 5. Auflage
1990, VEB Fachbuchverlag Leipzig

5.9 Versuche „Knitterarme Ausrüstung“

Versuch 1: Harzausrüstung mit teilweise veretherten Methylolmelaminen

Kaurit M 70 ca. 70 % wirksame Substanz



R = $-CH_2OCH_3$, -H, $-CH_2OH$

Trockenvernetzung:

70 g	Kaurit M 70 in
224 g	Wasser lösen und
6 g	Kondensol Z ($ZnCl_2$) zugeben, gut durchmischen.
300 g	

Mit dieser Lösung 3 Baumwollgewebe 30 x 42 cm imprägnieren, auf 100 % abquetschen, 5 min bei 80° C trocknen und 5 min bei 150° C kondensieren.

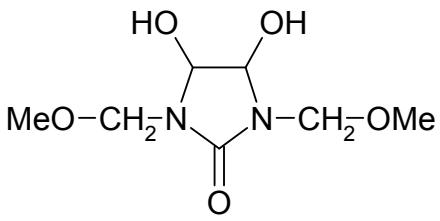
Bei den Gewebeproben soll die lange Seite Kettrichtung sein.

Von den ausgerüsteten Proben Trockenknitterwinkel bestimmen und Kraft-Dehnungsdiagramm aufnehmen. Vergleich mit nicht ausgerüstetem Gewebe. (vgl. 5.5.3)

Versuch 2: Verwendung von Baumwollpopeline

Vernetzen mit acetalisiertem 1,3 Dimethylol-4,5-dihydroxy-ethylenhamstoff.

Fixapret CL geringe Formaldehydentwicklung



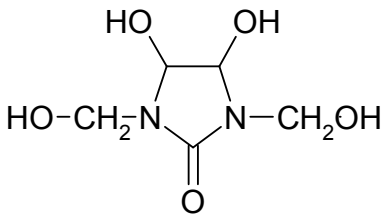
Flotte:	50 g/l	Fixapret CL
	10 g/l	$MgCl_2$, Katalysator
	15 g/l	Siligen SIE, modifiziertes Polysiloxan zur Griffverbesserung

Mit dieser Lösung 3 BW-Gewebe 30 x 42 cm foulardieren, auf ca. 100 % abquetschen, 5 min bei 80°C trocknen und 3 min bei 150°C fixieren.
Bei den Geweben soll die lange Seite Kettrichtung sein.

Von den ausgerüsteten Proben Trockenknitterwinkel bestimmen und Kraft-Dehnungsdiagramme aufnehmen. Vergleich mit nicht ausgerüstetem Gewebe. (vgl. 5.5.3)

Versuch 3: Vernetzen mit Dimethylol-4,5-dihydroxy-ethylenharnstoff

Fixapret CPN ca. 45 % wirksame Substanz



Nassvernetzung (Vernetzung erfolgt im gequollenen Zustand)**:**

80 g	Fixapret CPN mit
145 g	Wasser mischen und
2,5 g	HCl-Konz. zugeben, gut durchrühren.

Mit dieser Lösung 3 Baumwollgewebe 30 x 42 cm Imprägnieren, auf 100 % abquetschen, aufrollen, in Glasrohr verschließen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur verweilen lassen. Gewebe mit kaltem Wasser neutral spülen.
Bei den Gewebeproben soll die lange Seite Kettrichtung sein.

Von den ausgerüsteten Proben Trockenknitterwinkel bestimmen (Nassknitterwinkel sind gut) und Kraft-Dehnungsdiagramm aufnehmen. Vergleich mit nicht ausgerüstetem Gewebe.
(vgl. 5.5.2/ 5.5.3)