# LENZINGER BERICHTE

Vorträge, gehalten auf der 16. Internationalen Chemiefasertagung vom 20. bis 22. September 1977 in Dornbirn, sowie die im Anschluß daran geführten Diskussionen (Teil II)

	Seite
Dynamische Untersuchungen zum Verhalten von Polymerfäden beim Reckprozeß Prof. Dr. Rolf Barthel und Dr. Roland Beyreuther, Dresden	5
Marktgerechte Stoffertigung  Dr. Ing. Gerhard Bröckel, Winterthur	14
Faserstoffe aus Phenolformaldehydharzen	
Prof. Dr. A. S. Tschegolja, Dr. M. S. Meshirov, Dr. R. K. Idiatulov, Kalinin, UdSSR	22
Herstellung und Eigenschaften von aromatischen Polyamiden Prof. Dr. Ing. T. Skwarski, Lodz	28
Struktur, Modifizierungsmöglichkeiten und Eigenschaften segmentierter Polyurethanelastomerfilamentgarne	
Dr. Harald Oertel, Bayer AG, Leverkusen	38
Entwicklung bei carrierfrei färbbaren Polyesterfasern Dr. DiplChem. Heiner Zimmermann, Hoechst AG, Frankfurt	53
Ionenaustauschende Fasern auf Cellulosebasis	
Prof. Dr. Ing. K. Dimov, Dr. M. Semkova, Dr. D. Dimitrov, Dr. Ek. Terlemesjan, Sofia	60
Die Regranulierung von Chemiefaserabfällen  Hans Samans, Condux-Werk, Hanau	66
Neue Erkenntnisse der Friktions- und Simultanstrecktexturierung von Polyesterfilamentgarnen DiplIng. Klaus Fischer, RWTH Aachen	72
Untersuchung der Friktionsfalschdrahttexturierung von Polyamid- und Polyestergarnen Prof. Dr. V. A. Usenko, Moskau	82
Mischverfahren in der Stapelfaserspinnerei	
DiplIng. Walter Wanner, Winterthur	86
Der Einfluß von Fasereigenschaften — insbesondere bei PES-Fasern — auf die Verspinnbarkeit auf Offen-End-Rotorspinnmaschinen	
DiplTechn. Vaclav Rohlena, Usti nad Orlici, CSSR	97
Färben und Veredeln am laufenden Faden	
Karl Bous, Wuppertal	108
Rhodiastat — leitfähige Fasern mit antistatischer Wirkung  Dr. Michel Ducarre, Lyon	116
Physikalisch-chemische Grundlagen der Fibrillierung Prof. Dr. Werner Berger und Doz. Dr. Hans-Werner Kammer, Dresden	125
Foliefaserstoffe aus Polymermischungen — neue Erkenntnisse ihrer Herstellung und Verarbeitung Dr. Hans Dawczynski, Dr. Wolf Sattler, Dr. Christoph Michels, Dr. Harmut Franz, DiplIng. Kurt Markel, Rudolfstadt-Schwarza, DDR	132
Faserbeanspruchung und ableitbare Forderungen an die Fasereigenschaften beim Nähen, Vernadeln und Tuften	
Josef Zocher, Aachen	141

Die Verwendung von Polypropylen in Textilien  D. F. Anderson, London	149
Der Einsatz speziell ausgerüsteter Polypropylentextilien für Arbeitsschutzbekleidung DiplIng. Emil Pelinka, Trebova, CSSR	154
Ein plausibler Mechanismus für das Entstehen von Falten in Ablage-Färbeaggregaten  Dr. Wilhelm Rüttiger, BASF, Ludwigshafen	160
Das Waschen bei niedrigen Waschtemperaturen  Dr. Gert Becker, Mannheim	173
Spannungsrißkorrosion an Polyamid- und Polyesterfilamentgarnen  Dr. Ing. Reinhardt W. Müller und Prof. Dr. G. Valk, Krefeld	181
Anwendung der Infrarotstrahlung zur Ermittlung der Temperatur textiler Faserstoffe Prof. DrIng. Dr. Ing. e. h. Walther Wegener Dr. Ing. Liberto Coll-Tortosa, RWTH, Aachen	190
Medizinische Aspekte des Brennverhaltens von Bekleidungstextilien	
Dr. Waltraut von Kothen, P. D. Bernd Domres Prof. Dr. Leo Koslowski, Universitätsklinik Tübingen	197
Inserentenverzeichnis	203

## Dynamische Untersuchungen zum Verhalten 1. Einleitung von Polymerfäden beim Reckprozeß

Prof. Dr. sc. techn. Rolf Barthel und Dr. sc. techn. Roland Beyreuther Institut für Technologie der Fasern Dresden der AdW der DDR

Der Vortrag behandelt theoretische und experimentelle Untersuchungen und deren Ergebnisse zum Problem der Beanspruchung von laufenden Polymerfäden bei ihrer Herstellung und Verarbeitung.

Ausgehend von allgemeinen Fragestellungen dynamischer Untersuchungen des Deformationsverhaltens laufender Fäden, werden die dynamischen Meßmethoden zur experimentellen Bestimmung der Zeitfunktionen von Prozeßbzw. Produktvariablen, die Aufschluß über das Deformationsverhalten laufender Fäden geben können, einer kritischen Wertung unterzogen. Hieraus wird die Schlußfolgerung abgeleitet, daß es zur Ursachenforschung von Ungleichmäßigkeiten und Störungen beim gesteuerten Deformations(Reck)prozeß von Polymerfäden nicht genügt, nur die Zeitfunktionen von Fadenzugkraft und Fadenfeinheit für sich allein zu analysieren. Es wird gezeigt, daß bei der Beurteilung des Prozessverhaltens ein qualitativer Fortschritt durch die Anwendung von Kombinationsmessungen und -auswertungen erreicht werden kann. Als Kombinationsmessung wird hierbei die meßtechnische Verknüpfung der Zeitfunktionen der Fadenzugkraft und der Fadenfeinheit zur Zeitfunktion der Fadenspannung (Quotient aus Zugkraft und Feinheit) bezeichnet, als Kombinationsauswertung die Verdichtung der Zeitfunktionen von Fadenzugkraft, Fadenfeinheit und Fadenspannung zu ihren verschiedenen möglichen Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen oder Auto- bzw. Kreuzleistungsspektrumsfunktio-

Im letzten Teil des Vortrages werden die vorgeschlagenen Methoden an Hand experimenteller Untersuchungen im Reckprozeß von Polyamidseiden demonstriert.

This lecture deals with theoretical and experimental investigations and their results on the problem of strain of moving polymer filaments during their production and processing.

Starting with general questions of dynamic investigations of the behaviour of deformation of moving filaments the dynamical measurement methods for experimental designation of time functions of variables of the process or of the product (which can give informations on the behaviour of deformation of moving filaments) are tested critically. It can be concluded, that it is not sufficient for the research of irregularities and disturbances in the controlled process of deformation (drawing) of polymer filaments to analyse the time functions of filament tension force and of filament count only. It is pointed out, that with the judgement of the behaviour of the process a qualitative advance is attainable by means of combined measurements and combined analysis. The connection between the time functions of filament tension force and of filament count to the time function of filament tension (quotient of tension force and count) are designated as combined measurement. The compression of the time functions of filament tension force, of filament count and of filament tension to their different possible auto- or crosscorrelation functions or auto- or cross-power-spectrum functions are designated as combined analysis.

In the last part of the lecture the proposed methods are demonstrated by experimental investigations on the process of drawing of polyamid-filaments.

Der Reckprozeß von Polymerfäden gilt bekanntlich als der Teilprozeß der Syntheseseidenproduktion, bei dem den Fäden die ihren Gebrauchswert bestimmenden Eigenschaften unter Einwirkung einer gesteuerten, kontinuierlichen Deformation vermittelt werden. Er ist damit ein Sonderfall des bei allen Fadenherstellungsund -verarbeitungsverfahren notwendigen Fadentransportvorganges, der allerdings in den meisten Fällen den Faden nur im elastischen Anfangsbereich der Kraft-Dehnungs-Kennlinie beansprucht. Beim Reckprozeß wird dieser Anfangsbereich zum Zwecke der Orientierung der Makromoleküle durch Auslösung plastischer Deformations- und Fadenverfeinerungsvorgänge bewußt überschritten.

Der Deformationsprozeß des Fadens im Reckfeld muß bei den üblichen Reckgeschwindigkeiten sowohl bezüglich der Änderung der Fadengeometrie als auch bezüglich der Änderung des übermolekularen Aufbaus der Fadensubstanz als Vorgang mit ausgeprägter Dynamik betrachtet werden. Er ist systemtechnisch dadurch charakterisiert, daß sich im Mikro- und Millisekundenbereich die wesentlichen, die Fadeneigenschaften charakterisierenden Produktvariablen, wie z. B. Feinheit und Elastizität, örtlich und zeitlich nichtlinear von einem definierten Prozeßeingangs- zu einem gewünschten Prozeßausgangszustand ändern.

Gemäß einer allgemeingültigen Regel der theoretischen und experimentellen Prozeßanalyse gilt nur der Prozeß als tatsächlich beherrscht, von dem ein ausgefeiltes, den Prozeßablauf mit genügender Genauigkeit beschreibendes dynamisches Modell vorliegt. Ein solches Modell, das in der Regel die zur Beschreibung des Prozesses relevanten Prozeßführungs- und Produktvariablen in Form mathematischer Differentialgleichungen miteinander verknüpft, ist bislang vom Reckprozeß nicht bekannt, wäre aber besonders im Hinblick auf die gegenwärtig sich abzeichnenden Linien der Integration des Reckprozesses in den Spinnoder in den Texturierprozeß besonders wünschenswert. Die größte Schwierigkeit liegt hierbei in der sauberen Erfassung der zeitlichen und örtlichen Varianzen von Fadeneigenschaften entlang des Deformationsvorganges bzw. während der kurzen Deformationsdauer. Diese führen bereits bei der Formulierung des Gleichungssystems, mehr noch aber bei anzustrebenden praktikablen Lösungen auf bislang nicht beherrschte Probleme. Eine Lösung ist hierbei nicht allein durch theoretisch orientierte Arbeiten zu erzielen, sondern es ist zur Gewinnung modellsignifikanter dynamischer Fadenkennwerte unumgänglich, auch experimentelle dynamische Prozeßuntersuchungen in die gesamte Aufgabenstellung einzubeziehen.

Im folgenden sollen derartige dynamische Untersuchungen vorwiegend unter methodischem Aspekt behandelt werden.

## 2. Methoden zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens des Reckprozesses

## 2. 1. Prinzipielles

Das Bemühen um die Erlangung von Aussagen über das Verhalten von laufenden Fäden in textilen Prozessen reicht eigentlich schon in die Zeiten vor der industriellen Massenfertigung von Syntheseseiden zurück. Es interessierte in der Regel die Abhängigkeit

	Meß- Verfahren	Auswerte- Verfahren
Zugkraft / Dehnung	z B. Eltas Fre-Ha Stein Honigmann F-Meter Eltens u.a.	Diagramm, in spez Fällen Reibungskoeff.
Feinheit	z B Gleifometer Zellweger - Uster Textronograf (Stein) YET FY 22 (TMI Budapest)	z B. Sommersche Ung Variationshoeft, Uster-Spektrogn Längen variation (Wegener, Anlage "Aachen")
Allgemein		Autokorrelation L Leistungsspektr (Z B Giesekus)

Abb. 1: Übersicht von Meß- und Auswerteverfahren am laufenden Faden (vereinfacht)

der Reaktionskraft eines Fadens von der aufgebrachten Dehnung über seiner Länge, und zwar hauptsächlich die Schwankungen dieses Verhältnisses, welche von Ungleichmäßigkeiten des Fadens bezüglich seiner Dicke oder seiner Substanzdehnbarkeit herrühren konnten. Erinnert sei z. B. an Fadenzugkraftmessungen, mit denen unter prüftechnischem Aspekt in definierten Dehnfeldern (Meßapparaturen von Frenzel und Hahn, später auch von Stein u. anderen) Aussagen über Fadenreaktionskräfte und damit auch auf mögliche Einflüsse vorangegangener Prozeßstufen erlangt wurden (Abb. 1).

Es handelte sich hierbei um Prüfungen, d. h. Ermittlung von Fadeneigenschaften nach deren Herstellung und abseits von der Herstellungsmaschine. Es waren zwar gewisse Zuordnungen von Eigenschafts-(vor allem Dehnkraft-)schwankungen zu Prozeßeinflüssen möglich, aber nur, wenn diese bezüglich ihrer Amplitude besonders deutlich hervortraten (z. B. schlagende Zylinder, Ringbankspiele).

Zum anderen wurden aber auch Zugkraftuntersuchungen direkt in Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen zur Aufklärung von Prozeß- und Maschineneinflüssen auf den Faden, z. B. von Ringbankbewegungen oder Läuferumdrehungen, durchgeführt. Die Einflüsse gerade dieser Maschinenelemente spielten auch viel später beim Reckprozeß von Syntheseseiden in zahlreichen Untersuchungen (z. B. Wegener, Stein u. andere) eine Rolle.

Der Informationsgewinn bezog sich, abgesehen von der Mittelwertbestimmung der registrierten Meßsignale, im wesentlichen auf summarische Auswertungen der Amplituden als Maß für Unregelmäßigkeiten im weitesten Sinne sowie auf eine gezielte mögliche Suche nach periodischen Schwankungen und deren Zuordnung zur Frequenz der verursachenden Maschinenele-

In der Regel war damit das Problem verbunden, aus den statistisch erscheinenden Zeitfunktionen des Zugkraftmeßsignals mögliche periodische Anteile auch sicher herauszufinden. Dieses Problem wurde in apparativ auf die textiltechnischen Belange zugeschnittener Form relativ früh bei der Gleichmäßigkeitsprüfung (Uster-Spektrograf) gelöst.

Bemerkenswert ist, daß bei all diesen Untersuchungen immer nur die Fadenzugkraft ermittelt wurde und nicht, wie oft fälschlicherweise ausgedrückt, die Fadenspannung. Prinzipiell läßt eine Information über die Änderung der Fadenzugkraft jedoch die Frage offen, ob diese die Folge einer Änderung der aufgebrachten Dehnung oder einer Änderung der momentanen Dehnbarkeit des Fadens ist, welche wiederum sowohl vom Querschnitt als auch vom Elastizitätsmodul des Fadens abhängt, wie aus der für den textilen Faden zugeschnittenen allgemeinen Bestimmungsgleichung für die Fadenspannung 5 hervorgeht:

$$\tau = \mathbf{E} \cdot \mathbf{\epsilon} - \mathbf{F}/\mathbf{T}_{\mathfrak{t}} \tag{1}$$
 Es bedeuten:  $\tau$  Fadenspannung

Fadenspannung

Fadendehnung

Elastizitätsmodul

Fadenzugkraft

T, Fadenfeinheit

Es ist weiterhin festzustellen, daß die Gleichmäßigkeitsprüfung allein, unter der man meist stillschweigend die Prüfung auf äußere, also Feinheitsungleichmäßigkeit, verstand, bislang in weit geringerem Maße als die Fadenzugkraftmessung zur Prozeßanalyse im Sinne einer direkten Kopplung zwischen Signal und möglichen Prozeßeinflüssen herangezogen wurde.

Völlig fehlte aber die nach der oben angeführten Grundgleichung physikalisch erforderliche gemeinsame Verarbeitung bzw. Verdichtung der Signale aus Zugkraft- und Feinheitsmessungen, also eine kombinierte Messung von Größen, aus der allein nur die Lösung der angedeuteten Fragestellungen des Material- bzw. Feinheitseinflusses auf die aus Zugkraftmessungen resultierenden Informationen erwartet werden kann.

Wir legten den dynamischen Untersuchungen an laufenden Fäden derartige kombinierte Messungen und darüber hinaus auch eine kombinierte Verarbeitung der Meßsignale zugrunde, welche letztlich zu weitergehenden Aussagen über das Wechselspiel Fadeneigenschaften und Prozeßverhalten verhilft, als sie bislang möglich waren. Hierauf soll nun speziell eingegangen werden.

## 2. 2. Kombinationsmessungen

Mit dynamischen Untersuchungen in Fadenherstellungs- und -verarbeitungsprozessen wird im Vergleich zu statischen Untersuchungen im wesentlichen auf eine Erweiterung des Aussageumfanges abgezielt, indem außer der Mittelwert- und summarischen Streuungsbetrachtung eine systematische, tiefergehende Analyse der Schwankungen der Zeitfunktionen wesentlicher Fadenvariabler und ihrer Kopplungen untereinander durchgeführt wird.

Auf folgende Fragestellungen wird abgezielt:

- 1. Werden dem Faden im Dehn- oder Deformationsprozeß schwankende Formänderungen (Querschnittsschwankungen) aufgeprägt; welches Ausmaß lag am Prozeßeingang vor?
- 2. Werden dem Faden im Dehn- oder Deformationsprozeß schwankende Änderungen der Substanzeigenschaften (Elastizitätsmodul, querschnittsbezogene Zugkraft, plastischer Deformationsanteil) aufgeprägt?
- 3. Welche Beziehungen bestehen zwischen Formänderungen und Reaktionsspannungen, um z. B. festzustellen, ob und welche
- 4. Prozeßeinflüsse für diese Schwankungen ursächlich wirksam sind?
- 5. Welche Fadeneigenschaften sind für ein anzustrebendes dynamisches Modell des Prozesses relevant und wie können sie sinnvoll aus dynamischen Prozeßanalysen bestimmt bzw. abgeleitet werden?

Betrachtet man das Schema des Reckprozesses (Abb. 2), so kann man rein formal 8 Prozeßführungs- und Produktvariable als zur Charakterisierung des Prozeßablaufes wesentliche Variable angeben:

- die Fadenfeinheit am Prozeßein- und -ausgang  $T_{to}$  und  $T_{t1}\,,$
- die Elastizitätsmoduli des Fadens am Prozeßeinund -ausgang  $E_o$  und  $E_1$  (die selbst summarische Kenngrößen anderer Grundgrößen, wie z. B. Orientierung und Kristallinität, sind),
- die Einlauf- und Auslaufgeschwindigkeiten der Reckwalzenpaare  $\mathbf{v}_{\scriptscriptstyle 0}$  und  $\mathbf{v}_{\scriptscriptstyle 1}$ ,
- die Reckfadenzugkraft F sowie
- die Reckfadenspannung σ; hinzu kommen als in der Regel konstante geometrische Größen
- die Reckfeldweite I und bei einem Heißreckprozeß
- die Galettentemperaturen und
- die Fadentemperaturen.

Billigt man jeder dieser 8 Prozeßführungs- und Produktvariablen, wie dies im realen Prozeß ja tatsächlich der Fall ist, ein gewisses Schwankungsmaß um den Mittelwert zu (in Abbildung 2 ist dies durch die Aufteilung der einzelnen Variablen in ihren stationären, quer überstrichenen Mittelwert und die mit  $\land$  versehe-

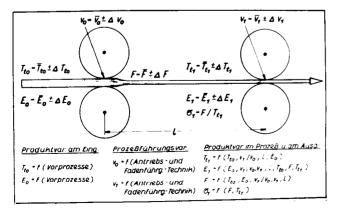


Abb. 2: Wesentliche Prozeßführungs- und Produktvariable und ihre Abhängigkeiten beim Reckprozeß

ne Schwankungsgröße angedeutet), und betrachtet man die theoretisch sowie experimentell begründbaren qualitativen Abhängigkeiten der einzelnen Größen untereinander (die möglichen Abhängigkeiten sind unter der Schemazeichnung angegeben), so ergibt sich für die primär im Prozeß bestimmbaren Produktvariablen Fadenzugkraft F und Fadenfeinheit  $T_{11}$  eine beachtliche Komplexität von möglichen Schwankungsursachen.

Störur ProzeBe		Störung am Prozeßausgang		
(Störung Reckfe	slänge< eldlänge)			
Feinheit ∆ T <sub>to</sub> / T̄ <sub>to</sub>	E-Modul $\Delta E_o / \overline{E}_o$	Zugkraft ∆ F/F	Feinheit   <u>A</u> T <sub>t+</sub> / T <sub>t+</sub> /	$E$ -Modul $\Delta E_1/\overline{E}_1/$
0	+	+	<b>†</b>	<b> </b>
0	_	-	•	. ♦
+	0	+	<b>†</b>	•
-	0	<b>-</b>	<b>†</b>	•
+	+	+		•
	-	_	<b>†</b>	<b>\psi</b>
+	_	+, -,0	1/1	<b>↑</b> , ↓
-	· 	+,-,0	4.4	1.1

🕈 Zunahme der Ungleichmäßigkeit

 ↓ Abnahme der Ungleichmaßigkeit

Abb. 3: Tendenzen der Störungsübertragung beim Reckprozeß

Die Analysesituation wird noch dadurch verschärft, daß die auf F und  $T_{t1}$  ursächlich einwirkenden Größen untereinander (zeitlich stabil oder instabil) in verschiedener Weise mit mehr oder weniger großer Phasenverschiebung korreliert sein können und daß bei Einbeziehung der sekundär bestimmbaren Produktvariablen Fadenspannung o aus F und T, die Schwankungen zusätzlich noch einer Quotientenbildung unterworfen werden. Eine Schlußfolgerung hieraus soll in Abbildung 3 gezogen werden. Hier sind Tendenzen der Störungsübertragung, wie sie aus theoretischen Überlegungen und experimentellen Untersuchungen abgeleitet wurden, für verschiedene Kombinationen möglicher Prozeßeingangsstörungen dargestellt. Als Eingangsstörungen werden hierbei Feinheits- und Elastizitätsmodulschwankungen des einlaufenden Fadens (erstere als Ausdruck äußerer, letztere als Ausdruck innerer Ungleichmäßigkeiten) und ihre verschieden möglichen Kombinationen angenommen. Hingegen bewirken Ausgangsstörungen Schwankungen der Reckfadenzugkraft sowie Erhöhung oder Erniedrigung der Feinheits- und der Elastizitätsmodulschwankungen des das Reckfeld verlassenden Fadens.

Als bemerkenswertes Ergebnis kann der Abbildung 3

entnommen werden, daß Zugkraftschwankungen des Fadens im Reckfeld a priori und für sich allein betrachtet in keinem Fall darüber eine eindeutige Aussage zulassen, welche Ursachenkonstellation am Eingang vorlag. Während für die Fälle, in denen nur eine Eingangsgröße oder beide Eingangsgrößen in gleicher Richtung schwanken, wenigstens die Richtung der Zugkraftänderung vorherbestimmbar ist, ist für die Fälle, in denen Feinheits- und E-Modulschwankungen des Eingangsfadens gegensinnig verlaufen, das Schwankungsausmaß der einen Eingangsgröße im Vergleich zum Schwankungsausmaß der anderen Eingangsgröße ausschlaggebend dafür, welche Richtung die Ausgangsstörung einschlägt. Im Sonderfall ist auch das Ausbleiben jeglicher Reaktion am Ausgang möglich, nämlich dann, wenn die gegensinnig aufgeprägten inneren und äußeren Ungleichmäßigkeiten des einlaufenden Fadens im Reckfeld gerade aufgehoben

Aus den bisherigen Darlegungen und den Abbildungen 2 und 3 können bereits an dieser Stelle drei wesentliche Schlußfolgerungen für die Festlegung möglicher Meß- und Auswertestrategien zur Aufklärung der genannten grundsätzlichen Fragestellungen abgeleitet werden:

- Es existiert im Reckprozeß in verschiedener Hinsicht keine lineare Übertragung zwischen Prozeßeinflüssen und Fadeneigenschaften. (Dies beruht im wesentlichen auf dem generell nichtlinearen Deformationsverhalten der Fäden und seiner starken Zeitabhängigkeit bezüglich des reversiblen und des irreversiblen Dehnungsanteils.)
- 2. Um eine ausreichende, physikalisch korrekte Erfassung der Zusammenhänge zwischen Prozeßeinflüssen und der Reaktion des Fadens zu sichern, müssen prinzipiell sowohl die Reckfadenzugkraft als auch die Feinheit des gereckten Fadens zugleich bekannt sein und deshalb auch simultan gemessen werden.
- 3. Für die wünschenswerte Trennung der geometrischen und stofflichen Einflüsse auf die Fadenreaktion (äußere und innere Ungleichmäßigkeit) ist die Bildung des Quotienten aus Reckfadenzugkraft und Fadenfeinheit, die eigentliche Reckfadenspannung, eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Voraussetzung. Es muß sich eine weitergehende Analyse der Zeitfunktionen der Zugkraft, Feinheit und Spannung anschließen, welche von uns als sogenannte Kombinationsauswertung bezeichnet wird.

## 2.3. Kombinationsauswertung

Für die Kombinationsauswertung bestehen verschiedene Möglichkeiten, die von der Signal- und Systemtheorie übernommen werden können. Es sind zwar auch im Interesse einer vertieften Analyse der Ergebnisse aus Fadenzugkraft- oder Feinheitsmessungen im textilen Bereich Methoden zur Aussage- und Informationsverdichtung entwickelt worden. Erinnert sei an summarische Ungleichmäßigkeitsangaben, wie die Sommersche Ungleichmäßigkeit, der Variationskoeffizient oder an komplexere, aufgefächertere Informationsverdichtungsalgorithmen, wie die Längenvariationskurve, die Leistungsspektrums- und die Autokorrelationsfunktion. Hierbei könnte man die Methoden, die nur zu einem summarischen Wert führen, als statisch insofern bezeichnen, als der dem ursprünglichen Meß-

wert innewohnende Zeitbezug eliminiert wird. Damit sind dynamische Zusammenhänge zwischen Prozeßund Produktverhalten praktisch nicht darstellbar. In Funktionen ausgedrückte Ergebnisse ermöglichen dies und bieten darüber hinaus den Vorteil, daß statistische und periodische Schwankungen getrennt ermittelt werden können. In dieser Beziehung stellten die von Giesekus bereits vor ca. 20 Jahren publizierten Gedanken einer signaltechnischen Verarbeitung primärer Meßinformationen über die Autokorrelations- und Spektrumsfunktionen zur optimalen Verdichtung und Auswertung einer Meßgröße für die textile Meß- und Prüftechnik Neuland dar.

Unser Anliegen war es nunmehr, 2 oder mehr Meßgrößen signaltechnisch miteinander zu verarbeiten.

Prinzipiell eignet sich hierfür die Kreuzkorrelationsfunktion, und im speziellen Falle wurden die Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen den primär ermittelten Zeitfunktionen der Reckfadenzugkraft  $F\left(t\right)$  und der Fadenfeinheit  $T_{t}\left(t\right)$  sowie der rechentechnisch sekundär über eine kontinuierliche Quotientenbildung bestimmten Zeitfunktion der Reckfadenspannung  $\sigma(t)=F\left(t\right)/T_{t}\!\left(t\right)$  gebildet.

Die entsprechenden Definitionsgleichungen zeigt Abbildung 4. Diese lassen erkennen, daß die entsprechenden Funktionen praktisch nur mit Hilfe mindestens teilautomatisierter Auswerteverfahren bestimmt werden können. Das Prinzip der Funktionsbildung besteht darin, daß die beiden auf Kopplung zu untersuchenden Zeitfunktionen von ihren Mittelwerten F,  $T_{\rm t}$ ,  $\tau$  befreit und die verbleibenden Schwankungen auf ihre statistische Verwandtschaft untersucht werden, und zwar nicht nur, wie aus der einfachen Korrelations- und Regressionsrechnung bekannt, an zeitlich der

## KKF der Zugkraft und Feinheit:

$$\mathcal{H}_{FT_{t}}(\tau) \cdot \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} [F(t) - \overline{F}] [\overline{T}_{t}(t + \tau) - \overline{T}_{t}] dt$$
(2)

## KKF der Zugkraft und Spannung:

$$K_{FG}(\tau) \cdot \lim_{t \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \left[ F(t) - \bar{F} \right] \left[ \mathcal{O}(t + \tau) - \bar{\mathcal{O}} \right] dt \tag{3}$$

## KKF der Feinheit und Spannung:

$$K_{T_{t}G}(\tau) - \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \left[ T_{t}(t) - \overline{T}_{t} \right] \left[ G(t + \tau) - \overline{G} \right] dt}{(4)}$$

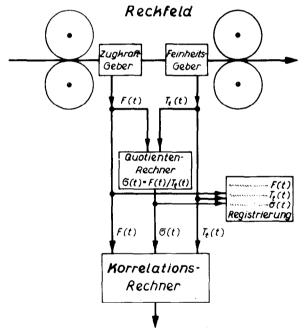
$$\underline{Es \ bedeuten:} \quad KMF \qquad \begin{array}{c} Abh \ddot{u} rzung \ fur \ Kreuz-horrelations funktion \\ t & laufende \ Zeit \\ \tau & zeit \ verschiebung \\ K_{FT_{t}}(\tau) & Kreuz horrelations - Koeffizienten \ fur \ \tau \end{array}$$

Abb. 4: Definitionsgleichungen der Kreuzkorrelationsfunktionen von F(t),  $T_t(t)$  und  $\mathfrak{I}(t)$ 

gleichen Stelle, sondern schrittweise mit wachsendem Verschiebungsparameter  $\tau$  an zeitlich mehr oder weniger zueinander unterschiedlichen Stellen der beiden Zeitfunktionsverläufe. Für  $\tau=0$  geht das Korrelätionsintegral in die Bildungsvorschrift für den bekannten einfachen Korrelationskoeffizienten über.

In vereinfachter Weise zeigt Abbildung 5 den notwendigen Signalfluß, für dessen konkrete gerätetechnische Realisierung eine Reihe von Varianten möglich sind, die jedoch nicht Gegenstand der weiteren Ausführungen sein sollen. Es sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß die einzusetzenden Meßgeber für die Aufnahme des Zugkraft- und des Feinheitssignals im Vergleich zu den zu erwartenden Schwankungsfrequenzen der Fadeneigenschaften eine genügend hohe Grenzfrequenz besitzen müssen, um auch hochfrequente Schwankungsanteile, die im besonderen Maße bei hohen Fadenlaufgeschwindigkeiten auftreten, unverfälscht abzubilden.

Im folgenden soll an zwei praktischen Meßbeispielen die Methode und ihre Aussagemöglichkeiten demonstriert werden.



**Ergebnis:** Auto-und Kreuz-Korrelationsfunktionen der Zeitfunktionen F(t),  $T_t(t)$  u.G(t)

Abb. 5: Signandia and enter Komban Considessing mit Korrelationsauswertung

## 3. Auswertebeispiele

Das erste Beispiel betrifft die Analyse des Reckprozesses von Fäden, denen durch eine entsprechende Vorbehandlung periodische äußere und innere Ungleichmäßigkeiten aufgeprägt wurden, und zwar in zwei verschiedenen Varianten:

a) Durch das gezielte Aufbringen periodischer Fehlverzüge wurden in der Spinnseide Feinheitsschwankungen erzeugt, die an den gleichen Stellen durch entsprechende E-Modulschwankungen begleitet waren.  b) Durch gezieltes periodisches Erwärmen längs der Spinnseide wurden E-Modulschwankungen allein (ohne gleichzeitige Beeinflussung der Fadenfeinheit) erzeugt.

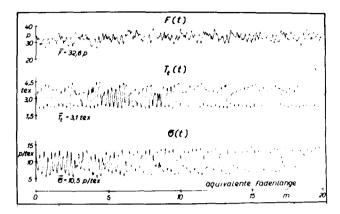


Abb. 6: Zeitfunktionen von F(t),  $T_1(t)$  und  $\tau(t)$  für einen Modellfaden mit Feinheits- und E-Modulstörungen

Nach diesen Vorbehandlungen wurden die Fäden einem normalen Reckprozeß unterworfen, mit dem eine der Abbildung 5 entsprechende gerätetechnisch realisierte Meßanordnung zur Durchführung der beschriebenen Kombinationsmessungen und -auswertungen gekoppelt war. Die Abbildung 6 zeigt für die erste Variante (simulierte Feinheits- und E-Modulschwankungen gleichzeitig) die registrierten Zeitfunktionen von Fadenzugkraft F, Fadenfeinheit Tt und Fadenspannung  $\sigma$ .

In allen drei Meßaufzeichnungen sind die aufgeprägten periodischen Schwankungen deutlich sichtbar, und eine Frequenzanalyse zur Trennung statistischer und periodischer Schwankungsanteile und zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz wäre in einem solchen Fall stark überhöhter reiner Schwingungsanteile natürlich auch bereits visuell ohne weiteres möglich. Die aus den drei Zeitfunktionen berechneten Kreuzkorrelationsfunktionen (Abb. 7) bestätigen auch optisch vor allem

- die in diesem Modellfall natürlich von vornherein bekannte strenge Korrelation zwischen Feinheitsund E-Modulstörungen des Fadens, die am Prozeßeingang vorlag,
- 2. die aufgeprägte Schwankungsfrequenz in noch reinerer Form, als sie in den Zeitfunktionen bereits zum Ausdruck kam (dies ist eine Eigenschaft und ein Vorteil zugleich von Korrelations- und Spektralauswerteverfahren ganz allgemein) und
- 3. die Tatsache, daß der Reckprozeß in diesem Fall weder bezüglich der äußeren noch der inneren Schwankungen der Fadeneigenschaften vergleichmäßigend gewirkt hat, sondern im den Prozeß verlassenden gereckten Faden die vorher eingeprägten Ungleichmäßigkeiten noch deutlich vorhanden sind.

Abbildung 8 zeigt die registrierten Zeitfunktionen der zweiten Modellvariante, also für den Faden, dem vor dem Reckprozeß nur E-Modulschwankungen allein aufgeprägt wurden.

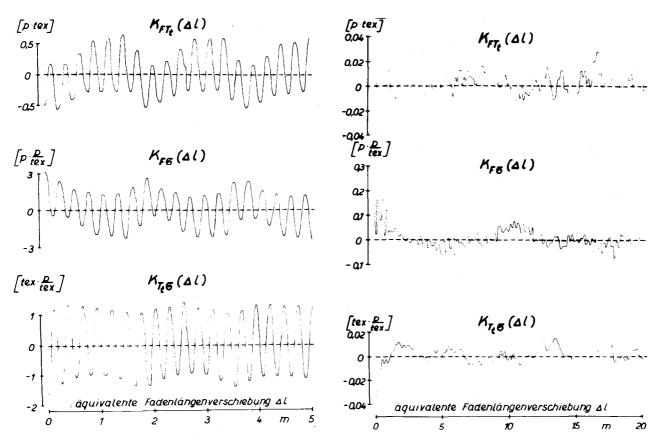


Abb. 7: Kreuzkorrelationsfunktionen der Zeitfunktionen nach Abbildung 6

Abb. 9: Kreuzkorrelationsfunktionen der Zeitfunktionen nach Abbildung 8

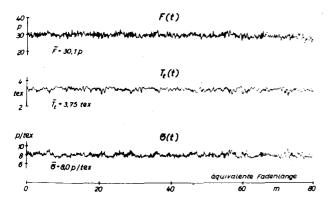


Abb. 8: Zeitfunktionen von F(t), T<sub>t</sub>(t) und 5 (t) für einen Modellfaden mit E-Modulstörungen

In diesem Falle ist aus den Meßaufzeichnungen allein schon nicht mehr ohne weiteres ersichtlich, ob und in welcher Weise die E-Modulschwankungen des Eingangsfadens die Eigenschaften des gereckten Fadens beeinflussen. Es sei noch zusätzlich angegeben, daß die simulierten Schwankungen sich im gereckten Faden über einer Fadenlänge von ca. 3 m periodisch wiederholen müßten. Die hier sichtbaren Schwankungsintervalle sind aber viel kleiner und haben auch nicht streng periodischen, sondern eher statistischen Charakter. Daß diese Aussage berechtigt ist, zeigen nun die drei Kreuzkorrelationsfunktionen dieser Zeitfunktionen (Abb. 9).

Auf den ersten Blick fällt, abgesehen vom gegenüber der Variante 1 anderen Ordinaten- und Abszissenmaßstab, auf, daß Perioden, die der Störungsaufprägung am Prozeßeingang entsprechen, sich nur leicht in der Kreuzkorrelationsfunktion von Feinheit und Spannung ausprägen.

Ohne auf nähere Einzelheiten der Auswertung einzugehen, lassen sich in diesem Fall folgende Schlußfolgerungen ableiten:

- Der Reckprozeß hat bezüglich der vor dem Prozeß eingeprägten inneren Ungleichmäßigkeit vergleichmäßigend gewirkt, d. h., der gereckte Faden zeigt im wesentlichen die vorher vorhandenen E-Modulschwankungen nicht mehr.
- Die inneren Ungleichmäßigkeiten haben sich im Reckprozeß teilweise in äußere Ungleichmäßigkeiten, d. h. in Feinheitsschwankungen umgesetzt und,
- aufgrund der in diesem Falle insgesamt vergleichmäßigenden Wirkungen des Reckprozesses dominieren die ohnehin stets vorhandenen statistischen Anteile der äußeren und inneren Fadenungleichmäßigkeit.

Ein zweites Beispiel soll demonstrieren, daß die Methode auch auf reale technische Situationen anwendbar ist, bei denen in der Regel die Schwankungsausmaße geringer sind als im eben simulierten Fall. Dem Beispiel liegt die Fragestellung zugrunde, ob sich mit zunehmender Reckgeschwindigkeit innere und äußere Ungleichmäßigkeiten vergrößern oder verkleinern müßten und ob die entsprechenden Tendenzen bei kleineren oder bei größeren Reckfeldlängen stärker ausgeprägt sind. Die unmittelbare Beantwortung dieser Fragestellung wäre generell auch aus einer Vielzahl von durchzuführenden Experimenten mit ent-

sprechend variierten Parametern, welche Änderungen der Maschinengeometrie einschließen, zu beantworten.

Ein solches Ergebnis bezieht sich dann jedoch nur auf den konkreten Einzelfall und läßt nicht Verallgemeinerungen zu, welche generell auf das Problem des mehr oder weniger straffen oder auch nicht vorhandenen Zusammenhanges zwischen Veränderungen der inneren und solchen der äußeren Ungleichmäßigkeit zurückgehen. Hierzu ist nur eine komplex angelegte Methode wie die vorstehend beschriebene geeignet.

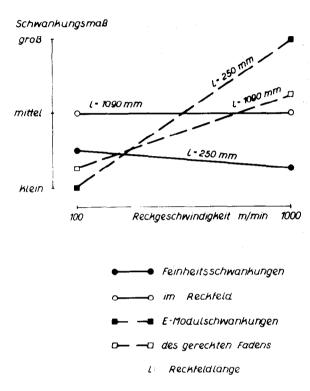


Abb. 10: Reckprozeßschwankungen realer Fäden; Tendenzen

Die Abbildung 10, die aus einer derartigen Untersuchung erstellt wurde, läßt folgendes erkennen:

- Äußere Ungleichmäßigkeiten werden durch den Reckprozeß vergrößert. Dabei ist die Vergrößerung der Ungleichmäßigkeit kaum geschwindigkeitsabhängig. Mit größerer Reckfeldlänge steigt die Ungleichmäßigkeit.
- Die innere Ungleichmäßigkeit vergrößert sich durch den Reckprozeß gleichfalls, und zwar im Gegensatz zur äußeren mit zunehmender Reckgeschwindigkeit stärker. Die Abhängigkeit von der Reckfeldlänge ist nur gering.
- 3. Die darin zum Ausdruck kommende Unabhängigkeit der Veränderung der äußeren Ungleichmäßigkeit von der der inneren Ungleichmäßigkeit ist, was aus der Abbildung nicht unmittelbar hervorgeht, sondern aus dem Ergebnis von Rechenoperationen entnommen werden kann, systematisch begründet.

Die erste Feststellung läßt sich physikalisch anschaulich damit erklären, daß nur ein Reckfeld mit der Länge 0 die am Eingang vorliegende Feinheitsungleichmäßigkeit unverfälscht zu übertragen in der Lage wäre. Bei endlichen Reckfeldlängen können sich

schwankende Verzugswiderstände, also innere Ungleichmäßigkeiten, in äußere Ungleichmäßigkeiten umsetzen, wobei jeweils die Beziehung zwischen der Dauer bzw. Länge vom Mittelwert abweichender Eigenschaften zur Reckfeldlänge zu beachten ist.

Die zweite Feststellung ist nicht so einfach zu begründen wie die erste, da hier deformationsmechanische Beziehungen, die auf rheologische Probleme führen, eine Rolle spielen.

Zur dritten Feststellung ist zu bemerken, daß die Unabhängigkeit der Änderung der äußeren Ungleichmäßigkeit von der der inneren im vorliegenden Fall auf dem Wege der vorgestellten Methode zwar nachgewiesen wurde, indem beide nicht miteinander korreliert sind, daß aber diese Aussage nicht generell auf alle Deformationsprozesse von Polymerfäden ausgedehnt werden kann. Sie würde bedeuten, daß Aussagen über innere Ungleichmäßigkeiten aus Kraftmessungen allein gewonnen werden können. d. h. also, daß Aussagen über stoffliche Inhomogenitäten längs des Fadens nicht durch vorgelagerte Fehlverzüge verfälscht würden.

Inwieweit diese Feststellungen auch auf das Recken innerhalb eines Schnellspinnprozesse zutreffen, muß noch untersucht werden.

Für den hier untersuchten Fall ergibt sich eine weitere Schlußfolgerung:

Das diskutierte Resultat läßt erkennen, daß zur meßtechnischen Analyse im Hinblick auf Vorliegen und Fortpflanzung von inneren Ungleichmäßigkeiten hier die Anwendung der Fadenzugkraftmessung allein genügt hätte. Diese Möglichkeit müßte jedoch und muß auch für anders gelagerte Fälle in Anbetracht der Vielfalt möglicher Konstellationen von Prozeßeingangsstörungen (vergl. Abb. 3) jeweils untersucht werden. Für das erste Beispiel, welches sich durch die modellierte Fadenvorgeschichte von der realen des zweiten Beispieles unterschied, wäre diese Vereinfachung nicht zulässig gewesen.

Deshalb ist es notwendig, bei einer Prozeßanalyse zunächst einmal die gesamte geschilderte Meßtechnik anzuwenden, um auf die vorgestellte Weise möglicherweise Vereinfachungen beim routinemäßigen Einsatz ableiten zu können. Dies ist auch von Interesse im Zusammenhang mit der Einbeziehung der Meßtechnik in Produktionsprozesse.

Mit Hilfe der vorgestellten Methode kann der notwendige Minimalaufwand für die jeweils geforderten Informationen ermittelt werden.

Den Mitarbeitern unserer Abteilung, insbesondere Frau Kirchner, danken wir für ihre Mitwirkung bei der Durchführung und Auswertung der Versuche.

## Literatur:

389-395 (1976)

R. Beyreuther: Dynamische Modellierung des Transportvorganges laufender Fäden. Teil 1: Entwicklung der Modellvorstellung; Faserforsch. Textiltech., Z. Polymerforsch. 27(5), 253-260 (1976);
 Teil 2: Quantitative Auswertung der Modellgleichungen; Faserforsch. Textiltech., Z. Polymerforsch. 27(8),

- G. Brack: Dynamische Modelle verfahrenstechnischer Prozesse. Reihe Automatisierungstechnik, Band 115, Berlin, Verlag Technik 1971
- 3) W. Frenzel: Die Untersuchung der Garne auf Dehnung, Elastizität, Festigkeit und Gleichmäßigkeit mit dem Garnprüfer. Frenzel-Hahn DRP Nr. 535.023; Mschr. Text. Ind. 46, 325 u. 354 (1931)
- W. Frenzel: Die Pr

  üfung am laufenden Faden mit der Universal-Garnpr

  üfmaschine. System Frenzel-Hahn DRP; Mschr. Text. Ind. 48(3), 60 (1933)
- W. Frenzel: Der Einfluß von Spinnspannungen auf die Eigenschaften des Garns; Spinner Weber 52(20); 1 (1934)
- 7) W. Bobeth: Untersuchungen über die Elastizitätsprüfung am laufenden Faden; Allg. Text. Z. 1, 232 und 265 (1943)
- 8) W. Bobeth: Vergleichende Elastizitätsuntersuchungen am Fadenstück und am laufenden Faden; Allg. Text. T. 2, 34 (1944)
- 9) H. Stein: Dehnungsprüfungen am laufenden Faden:

Teil I: Text. Prax. 2(9), 257 (1947)
Teil II: Text. Prax. 3, 165 u. 200 (1948)
Teil III u. IV: Text. Prax. 4, 487 u. 550 (1949)

- 10) H. Mintrop: Vorrichtung zu Elastizitätsmessungen am laufenden Faden; Melliand Textilber. 30(1), 6-7 (1949)
- 11) H. Görlach: Vergleichende Dehnungsmessungen zwischen den Garnprüfmaschinen. Frenzel-Hahn II und Barmag-Gleichmäßigkeitsprüfer Minerva; Faserforsch. Textiltech. 4(11), 476-481 (1953)
- 12) H. Stein: Dehnkraftprüfungen am laufenden Faden; Chemiefasern 16(3), 194-205 (1966)
- 13) H. Stein: Dehnkraft- und Reißkraftprüfungen am laufenden Faden; Text. Ind. **73**(2), 71-73 (1971)
- 14) D. Rotschild: Kontinuierliche Kraft-Dehnungsmessungen; Melliand Textilber. 50(1), 7-8 (1969)
- 15) E. Schweizer: Das Messen von Fadenspannungsspitzen; Chemiefasern **15**(9), 700-701 (1965)
- 16) H. Stein und H. van der Weyden: Meßtechnische Untersuchungen über die vom Aufwindeprozeß beim Streckzwirnverfahren herrührenden Veränderungen der Kraft-Dehnungseigenschaften und der Oberflächenbeschaffenheit von vollsynthetischen Fadenmaterialien. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1881. Westdeutscher Verlag Köln und Opladen.
- 17) W. Wegener: Aufbau der Streckcops synthetischer Garne und die beim Spulen mit hohen Garnabzugsgeschwindigkeiten entstehenden Fadenzugkräfte. Dtsch. Textiltech. 16(4), 220-229 (1966)
- 18) W. Wegener und P. Artzt: Der Einfluß des Verstreckverhältnisses auf die Schwankungen der Fadeneigenschaften und der Ablauffadenzugkraft; Melliand Textilber. 50(1), 9-11 (1969); 50(2), 145-148 (1969); 50(3). 261-264 (1969)
- 19) W. Wegener und G. Schubert: Die beim Abzug von Streckcops entstehende Ablauffadenzugkraft und ihre Veränderung durch Fadenbremsen; Z. ges. Text. Ind. 70(5), 305-313 u. 70(6), 368-376 (1968)
- 20) H. Langer: Der Uster-Spektograph ein interessantes Zusatzgerät zur kapazitiven Gleichmäßigkeitsprüfung von Bändern, Vorgarnen und Garnen; Dtsch. Textiltech. 11(1), 13-17 (1961)
- 21) DL-P 92141

Verfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung der Ungleichmäßigkeit von Textilfäden entspricht:

DT-OS 2.105.362 GB-P 1.348.185 CH-P 538.694 FR-P 2.109.554 BE-P 765.421 HU-P 165.030 SU-P 388.429

22) H. Giesekus: Die statistische Analyse der Garn- und Fadenungleichmäßigkeit. I. Grundlagen und praktische Durchführung; Faserforsch. Textiltech. **10**(6), 275–282 (1959); **10**(7) 338–345 (1959);

II. Ideales Garn, reales Garn, Fäden; Faserforsch. Textiltech. **10**(8), 358-368 (1959); **10**(9), 420-429 (1959)

### Diskussion

Albrecht: Vielen Dank für das ausgezeichnete und klare Referat, das uns in der Gliederung sehr beeindruckte.

Herlinger: Ihre äußeren Ungleichmäßigkeiten sind eigentlich aus den Druckschwankungen vor der Düse ablesbar. Wie schnell ist nun diese Methode, um rückwirkend über eine Drucksteuerung das Gesamtsystem bei der Primärerspinnung von Fäden steuern zu können?

Beyreuther: Die Frage ist sehr berechtigt, denn ich habe ja in einem Nebensatz angedeutet, daß diese Methode auch im Produktionsprozeß einsetzbar sein kann. Die Untersuchungen, die wir durchgeführt haben, sind so organisiert gewesen, daß die Meßwerte im realen Produktionsprozeß ermittelt wurden, daß dann aber die Zeitfunktionen an Ort und Stelle im Prozeß einer Analog-Magnetband-Speicherung zugeführt wurden und die eigentliche Auswertung, d. h. die Quotientenbildung und die Korrelationsfunktionsberechnung, abseits vom Prozeß, d. h. im Labor, durchgeführt wurden.

Bezüglich der notwendig einzusetzenden Meßgeber gibt es zur Zeit keine Schwierigkeiten, was die verfügbaren Grenzfrequenzen betrifft. Es ist durchaus möglich, Fadenzugkraftgeber, auch Feinheitsgeber — dort ist die Situation unkritischer — mit ungefähren Grenzfrequenzen von 400 bis 1000 Hz zu bekommen und einzusetzen. Das genügt vollständig, um Schwankungen, z. B. Druckschwankungen vor der Spinndüse, aus den Fadeneigenschaften des ersponnenen Fadens nachzuweisen bzw. aufzuzeichnen. Anders sieht die Auswertung aus, wenn man gezwungen ist, auf verfügbare Gerätetechniken zurückzugreifen. Es gibt auch käufliche Korrelatoren, allerdings leider nur solche, die Zeitverschiebungen in der Regel von max. einigen wenigen Sekunden zulassen. Dort ist es im Moment noch besser, durch eine zeitgedehnte Abfrage der Meßsignale eine Frequenzumsetzung durchzuführen.

Man kann aber auch diese Meßtechnik mit einem speziell für diesen Fall konstruierten Gerätepark, den haben wir zur Zeit nicht verfügbar, direkt im Prozeß einsetzen; d. h. aber, daß die Auswertung dann in der Regel mit Digitaltechnik betrieben werden muß und ein entsprechend großer Meßwertspeicher im Auswertegerät verfügbar sein müßte, um die notwendige Anzahl einzelner Meßinformationen zweikanalig unterzubringen.

Zur Bestimmung einer Korrelationsfunktion sind mindesten 1200, besser aber 2000 einzelne diskrete Meßwerte der Funktion notwendig. Eine andere Randbedingung ist die, daß die höchsten vorkommenden Frequenzen mindestens fünfmal abgetastet werden müssen.

Prinzipiell ist es also möglich, diese Technik an Ort und Stelle bis zur Auswertung und Steuerung durchzuführen. Sie ist aber dann nur in gerätetechnisch angepaßter Form zu verwirklichen, und das haben wir bisher nicht getan.

Riggert: In der Praxis wird der Streckpunkt allgemein lokalisiert, und zwar durch einen Zugkraftgradienten im Streckfeld oder bei heißverstreckten Fasern auch durch einen Temperaturgradienten. Meines Wissens hat die Länge des Gradientenfeldes einen erheblichen Einfluß auf die Weitergabe von Titerschwankungen. Haben Sie ähnliche Probleme untersucht?

Beyreuther: In dem Zeitverschiebungsfaktor z, der in den Korrelationsfunktionen auftaucht und letztlich durch den Maßstab der Abszisse der Korrelationsfunktion bestimmt ist, ist natürlich am Nullpunkt, d. h. an den Stellen, wo z o ist, also auf der linken Diagrammseite, die Laufzeit des Fadenmaterials vom Reckpunkt bis zum Feinheitsgeber bei der Auswertung berücksichtigt worden. Diese Frage spielt auch eine Rolle bei der Quotientenbildung, wo ich aus den beiden Primärinformationssignalen, also Zeitfunktionen, eine dritte, nämlich die Spannung, gewinne.

Auch dort muß die Transport- oder Totzeit berücksichtigt werden, so daß also tatsächlich als Spannungswert die Kraft im Reckpunkt mit der Feinheit im Reckpunkt entstanden ist. Dies ist durch eine entsprechende Totzeitberücksichtigung bei dem Verschiebungsparameter zwieder bei unserer Auswertung berücksichtigt worden.

Riggert: Ich wollte ja nur auf die Frage eingehen: Wenn man an einer Galette verstreckt, dann stellt sich ein Spannungsgradientenfeld ein, das vom Durchsatz der Galette abhängt. Haben Sie diesen Einfluß auf die Weitergabe der Titerschwankungen im Streckprozeß untersucht?

Beyreuther: Dieser Einfluß ist bisher von uns noch nicht untersucht worden.

Albrecht: Kann man also Ihrem Referat entnehmen, daß äußere Spinnereisünden beim Recken ausgeglichen werden können?

Beyreuther: Nicht in jedem Fall. Gerade das 2. Beispiel, das die Methode am Produktionsfaden demonstrierte, brachte zum Ausdruck, daß Feinheitsungleichmäßigkeiten, je nach dem wie die Reckparameter gewählt sind (langes oder kurzes Reckfeld, auch die Geschwindigkeit spielt eine

Rolle), sich nicht im entscheidenden Maße vergrößern. Prinzipiell stimmt die Aussage, daß der Reckprozeß nur unter Sonderbedingungen — und diese Sonderbedingungen (Abb. 3) liegen in der Praxis kaum vor — äußere oder innere Ungleichmäßigkeiten, die der Faden am Prozeßbeginn mitbekommt, ausgleicht. Dieser Ausgleich ist nur möglich über einen Mechanismus, bei dem äußere Ungleichmäßigkeiten mit inneren genau korreliert sind, und zwar in der Weise, daß sie im Reckprozeß sich gegenseitig wieder aufheben. Prinzipiell stimmt es, daß der Reckprozeß die Schwankungen, die vorher vorhanden sind, erhöht; bestenfalls liegen die gleichen Schwankungsunterschiede wieder vor, sie werden aber kaum vermindert.

Albrecht: Gibt es einen Einfluß der Viskosität?

Beyreuther: Sie meinen den Mittelwert der Viskosität?

Albrecht: Ja.

Beyreuther: Solche Untersuchungen haben wir nicht durchgeführt. Dazu wäre es notwendig, Fäden mit unterschiedlichen Viskositäten — also unterschiedliche Spinnereiprodukte — der Meß- und Auswertungsmethodik zuzuführen, und das haben wir bisher noch nicht getan.



## **WASSERSTOFFPEROX I D**

IN ALLEN
HANDELSÜBLICHEN
KONZENTRATIONEN

UND FÜR ALLE ANWENDUNGSGEBIETE

ANWENDUNGSTECHNISCHE BERATUNG

ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE GESELLSCHAFT M. B. H.

> WIEN 15., MARIAHILFER GÜRTEL NR. 39 POSTANSCHRIFT: A-1151 WIEN, FACH 55

 $H_2 O_2$ 

## Marktgerechte Stoffertigung

Dr.-Ing. Gerhard Bröckel. Winterthur

Die veränderte Wirtschaftslage zwingt auch die Textilindustrie, sich vermehrt vom reinen Wachstumsdenken zum Chancendenken hinzuwenden und die Suche nach neuen marktgerechten Produkten zu intensivieren.

Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einerseits den rasch wechselnden Marktwünschen, andererseits aber auch den Adaptionsmöglichkeiten der meist gegebenen Produktionsbasis entsprechen müssen.

Der Markt übt eine strenge Kontrolle auf die Textilien aus, und nur den Marktbedürfnissen adäquate Stoffe vermögen die Marktfilter zu passieren.

Er wird versucht, diese Filter zu charakterisieren und — aus der Sicht des Textilmaschinenbauers — Einflußmöglichkeiten zur Erreichung des marktgerechten Produktes darzustellen und zu quantifizieren.

The present surplus capacity in the textile sector, which is primarily attributable to the recession, strengthens the need to move away from growth-to chance-psychology and to look for market-oriented products.

Although the latter are subject to the quickly changing market requirements, they must also conform with the adaption possibilities of the existing production plant. Since the market exercises stringent external controls on the textile product and only allows those fabrics to pass through the market filter which comply adequately with the respective requirements, an attempt is made to characterize these filters and — from the standpoint of the textile machinery manufacturer — to qualify and quantify the possibilities of influence.

Demonstriert uns die Natur nicht fortwährend in allen Bereichen für uns realisierbar werdende neue technische oder technologische Möglichkeiten? Lassen sich hieraus nicht vielleicht auch weitere Anregungen für den Textilsektor entnehmen?

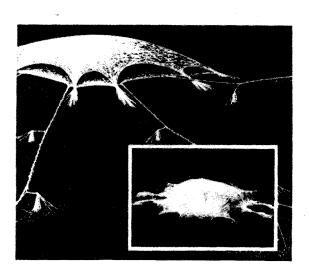


Abb. 1: Analogien zur Natur

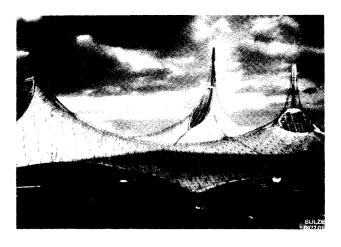


Abb. 2: Pavillon der BRD bei der Weltausstellung 1967 in Montreal

Betrachten wir als Beispiel das *Schutzdach* einer am Boden lebenden Spinne', das einer individuellen, optimalen (textilen) Seilnetzkonstruktion sehr ähnelt (Abb. 1).

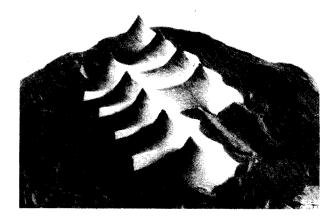
Unter diesem Aspekt erscheinen uns bereits realisierte Traghallen in Seilnetzkonstruktion (Abb. 2) weitaus weniger revolutionär.

Auch die kühnen Visionen einer hieran angelehnten zukünftigen Besiedlung recht unwirtlicher Gegenden (Abb. 3) stellen folglich eine anspruchsvolle Herausforderung an die textile Forschung dar.

Derartige als Beispiele angeführte und später noch konkretisierte Entwicklungen sind an zwei Voraussetzungen gebunden:

- die Innovationskraft des Textilunternehmens und
- die hierfür technisch und ökonomisch geeigneten Textilmaschinen.

Aus letzterem Grunde ist es verständlich, daß auch vom Textilmaschinenbauer versucht wird, Überlegungen und Studien zur derzeitigen und zukünftigen marktgerechten Stoffertigung durchzuführen.



App. 5. Modell einer Besiedlung unwirtlicher Landstriche

## 1. Die Bedeutung des dreifachen Marktfilters

Ein Textilbetrieb kann im derzeitigen Markt seine Erzeugnisse nur unter einem besonders harten Konkurrenzdruck absetzen. Die Schwergewichte haben sich verlagert. Erfolgreich sein bedingt vor allem:

- -- rasches Erkennen und Nutzen von Marktchancen.
- flexible und rationelle Herstellung von Textilien, die voll den Anforderungen des Marktes entsprechen.

Diese finden nur dann im Markt einen Absatz, wenn sie, wie in Abbildung 4 dargestellt, drei wesentliche Marktfilter zu passieren vermögen:

- Mode im weitesten Sinne.
- Preis einschließlich aller oft bedeutsamen Nebenleistungen und
- Qualität, d. h. sie muß Gebrauchs- und Repräsentationswert haben sowie möglichst fehlerfrei sein.

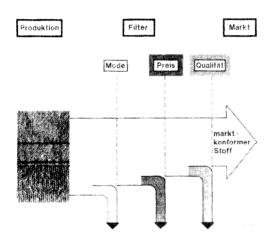
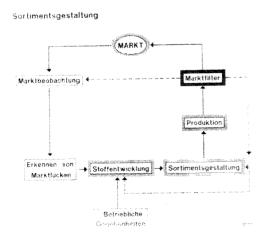


Abb. 4: Die drei Marktfilter

Bei der Suche nach einem möglichst ertragreichen Weg mit marktkonformen Stoffen diese drei Filter zu passieren, sind bestimmte Vorabklärungen erforderlich:

- Welche Marktbedürfnisse können befriedigt werden, d. h., für welche neuen funktionellen Lösungen besteht ein Interesse oder läßt sich ein solches erreichen?
  - Erlauben die betrieblichen Gegebenheiten (Abb. 5) auch ökonomisch eine derartige Fertigung?



Abo, a. Sortimentsgestaltung

## 2. Die Mode als erster Marktfilter

Von allen textilspezifischen Verbraucherfaktoren ist die fortwährende Entwicklung der Mode wohl am schwierigsten zu beurteilen. Nicht nur. daß sie sich rasch und oft extrem ändert und, falls sie einem bestimmten Trend folgt, kaum beeinflußbar ist, muß sie darüber hinaus in Stoff und Design zusätzlich einer Vielzahl von Zielgruppen entsprechen.

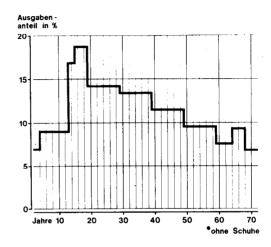


Abb. 6: Bekleidungsverbrauch\* nach Altersgruppen

Der Ausgabenanteil für Bekleidung ist, wie Abbildung 6 zeigt, nach Altersgruppen stark unterschiedlich. Besonders bei den Sechzehn- bis Neunzehnjährigen kommt den Ausgaben für Textilien eine hohe Bedeutung zu. Innerhalb der Altersgruppen erfolgt darüber hinaus eine nochmalige Aufteilung nach Bekleidungsstilen (Abb. 7).

Vor der Sortimentsgestaltung empfiehlt es sich daher, eine quantitative Strukturierung des Marktes vorzunehmen mit dem Ziel, eine Markttransparenz zu erhalten und die Absatzinstrumente (Verkaufskonditionen, Werbung, Beratung) auf die Wünsche und Bedürfnisse der ausgewählten Gruppe gezielt auszurichten

Die größte Sicherheit, den wechselhaften Markt- und Modewünschen rasch entsprechen zu können, ist unse-

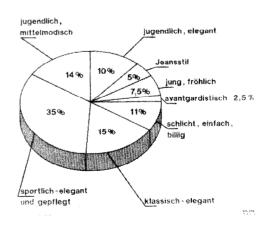
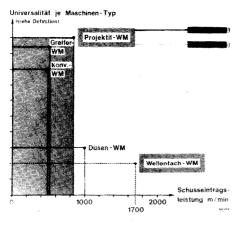


Abb. . Auterlung der Damenoberbekleidung nact bekleidungsstilen (Umsatzmäßige Anteile BRD 19



· .... rsalītāt und Leistung

res Erachtens durch den Einsatz universeller Hochleistungsmaschiner gegeben.

Wird die Universalität definiert als die Möglichkeit der Änderung:

- des Garneinsatzes.
- der Gewebedichte.
- der Bindung,
- der Breite und
- der Schußfolge.

se wird in Abbildung 8 sichtbar, daß zwischen den verschiedenen Schußeintragungssystemen in dieser Hinsicht wesentliche Unterschiede bestehen.

Auch die Universalität von Rundstrickmaschinen ist durch neues textiltechnisches Know-how heute größer. als oft noch angenommen wird. (Elektronische) Jacquardeinrichtungen dienen nicht nur dazu, farbige Bildeffekte zu erzielen, sondern bieten ebenso die Möglichkeit, neue, marktgerechte und attraktive Stoftstrukturen und -bindungen zu erreichen.

Zwar bestehen für die Stricktechnologie teilungsmäßig

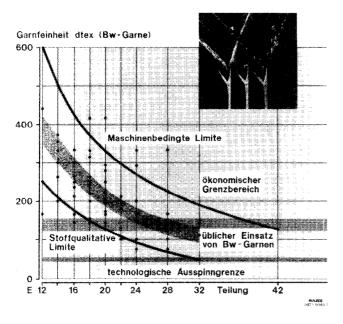


Abb. 9: strickmaschinen

maschinenbedingte und stoffqualitative (Abb. 9), doch ist dieser Garnfeinbeiten- und Materialbereich weitaus größer als der pro Teilung weithin übliche Einsatz von Garnen.

## 3. Der Preis als zweiter Marktfilter

Welche Einflußfaktoren können wesentlich zu einer Kostensenkung beitragen?

Neben den innerbetrieblichen Einflußfaktoren sind in diesem Zusammenhang auch die exogenen Größen, wenn auch nur in einem beschränkten Maße beeinflußbar, zu überprüfen.

Leistungs- und Geldströme sind gegenläufig und von entsprechenden auswertbaren Informationen begleitet (Abb. 10).

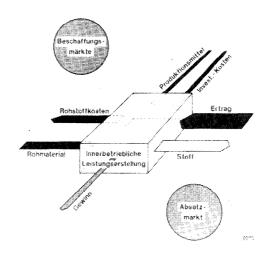
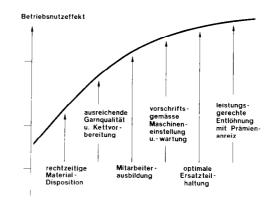


Abb. 10: Die Textilunternehmung als System

Es erscheint deshalb wichtig zu wissen, welche kostenmäßigen Vorteile durch verschiedene innerbetriebliche Verbesserungen erreichbar sind, um so Prioritäten restlegen zu können.

Anhand von Wirtschaftlichkeitsrechnungen wollen wir nachfolgend an einem Beispiel die Auswirkungen verschiedener Maßnahmen auf die Webkosten darzustellen versuchen.

Basis der Berechnungen ist ein Baumwollköper 28 17 Fd/cm aus Nm 34/10 (30/100 tex) mit 1.40 m Rohpreite und 256 g/lfm.



Verbreiterung des Garneinsatzes bei Großrund- Abb. 11: Maßnahmen zur Verbesserung des Betriebsnutzeffektes

Hierbei wollen wir von dem Erfahrungswert ausgehen, daß sich kostenbeeinflussende Faktoren in der Regel im Jahr um rund 5 % reduzieren lassen.

## Variante A: Nutzeffektsteigerung

Dei Nutzeffekt kann bekanntlich durch eine Vielzahl von Maßnahmen asymptotisch gesteigert werden. Aktuelle Erkenntnisse aus Anlagen zur Verbesserung des Betriebsnutzeffektes sind summarisch in Abbildung 11 wiedergegeben.

## Gelingt hierdurch z. B. eine

- Senkung der Kett- und Schußfadenbrüche um jene genannten 5 % sowie zusätzlich eine
- Verringerung der Kett- bzw. Artikelwechselzeit im Mittel von 3 auf 2,5 Stunden,

sc würde der Betriebsnutzeffekt (Soll) um ca. 1  $^{0}$  gesteigert (Abb. 12).

Es resultiert hieraus eine Webkostenreduktion in der Größenordnung von  $1^{|\theta|_{0}}$ .

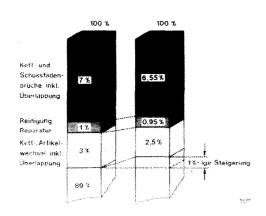


Abb. 12: Steigerung des Betriebsnutzeffektes

Durch diese (einprozentige) Ausstoßerhöhung ergeben sich darüber hinaus auch Kostenvorteile hinsichtlich einer günstigeren Verteilung der Overheadkosten und damit verminderte Herstellungskosten. Diese oft wesentlichen Auswirkungen sind jedoch von Betrieb zu Betrieb zu unterschiedlich, als daß sie im anschließenden Vergleich berücksichtigt werden könnten.

## Variante B: Verbesserte Garnnutzung

Welche kostenmäßigen Vorteile brächte im Vergleich zur vorangehend skizzierten Nutzeffektsteigerung eine Verringerung des Materialverlustes um 5 %?

Nehmen wir an, im Betrieb sei der Garnverlust 2 ° ° · Bei einer Verbesserung der Garnnutzung um 5 ° · · würde der Garnverlust folglich auf 1,9 ° / ° reduziert. (Anm.: Beim Einsatz von Projektilwebmaschinen lassen sich noch weitaus höhere Einsparungen erreichen). Die Grafik zeigt (Abb. 13), daß die hiermit verbundene Einsparung, bezogen auf die Webkosten, ca. 0,63 ° · · beträgt.

Darüber hinaus bestehen aber noch weitere Möglichkeiten einer verbesserten Garnnutzung, wie zum Beispiel das strikte Einhalten der vereinbarten Schußdichte. Würde im vorhergenannten Beispiel der Baumwollköper nur um 1 %, d. h. um 0,17 Faden/cm zu

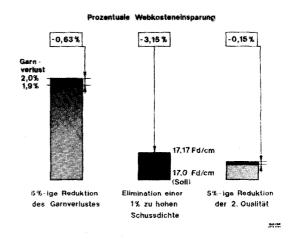


Abb. 13: Verbesserte Garnnutzung

dicht gewoben, so entspräche dies einer Erhöhung der Webkosten um  $3.15\ ^{\rm 0}$  a.

Eine  $5^{0}$  oige Reduktion der 2. Qualität (von  $2^{0}$  o auf  $1,9^{0}$  o), z. B. durch sorgfältigere Maschineneinstellung, brächte eine Kostenreduktion vergleichbar einer Webkostenminderung von  $0,15^{0}$ /o.

## Variante C: Senkung des Zubehörverbrauchs

Eine weitere Möglichkeit zur Kosteneinsparung ergäbe sich aus einer Verminderung des Zubehörverbrauchs. Gelingt es. durch eine sorgfältige Pflege den Ver-

Gelingt es, durch eine sorgfältige Pflege den Verbrauch an Litzen, Lamellen und Webblättern um die angestrebten 5 % zu reduzieren, so entspricht dies einer Webkostensenkung von ca. 0,1 % ».

## Zusammenfassung und Gewichtung

Die vorher skizzierten Werte können und sollen nur als Richtwerte verstanden werden und damit nur als ein Hinweis für die Größenordnung möglicher Einsparungen durch investitionsarme innerbetriebliche Rationalisierungsmaßnahmen gelten.

Fassen wir all die vorher erwähnten und sicher die Wirtschaftlichkeit des Betriebes verbessernden Möglichkeiten und Maßnahmen zusammen (Abb. 14), so ergibt sich eine Reduktion der Webkosten um ca. 5 ° 0, eine Größe, welche die Ertragslage der Unternehmung entsprechend positiv beeinflussen kann.

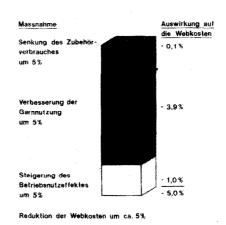


Abb. 14: Innerbetriebliche, investitionsarme Rationalisierung

## Rationalisierung durch neue Maschinen

Stellt man die Kostensenkung durch investitionsarme Rationalisierungen jenen durch den Einsatz neuer, moderner Maschinen erzielbaren Werten gegenüber, so gelangt man eindeutig zur Erkenntnis, daß durch entsprechende Investitionen eine vergleichsweise weit gewichtigere Verbesserung der Kostensituation erzielt werden kann (Abb. 15).

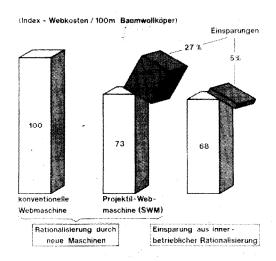


Abb. 15: Rationalisierung im Bereich Weberei

## 4. Die Qualität als dritter Marktfilter

Erinnern wir uns des dritten Marktfilters, der qualitativen Anforderungen.

Marktgerechte Qualität scheint zu bedeuten, daß einerseits

- veränderten Konsumentenwünschen mit einer funktionell sinnvollen, ökonomischen Qualität entsprochen wird, andererseits
- in bestimmten Sektoren die maximale (und auch imagefördernde) Qualität weiterhin verlangt wird.

Vorteilhaft ist es, wenn sich durch technologische Änderungen (Abb. 16), auch mit ungleichmäßigeren oder verschiedenen Ausgangsmaterialien, auf einfachem Weg Verbesserungen der (Gewebe-)Qualität erreichen lassen.

Die Sicherung der Qualität setzt außer den maschinentechnischen Gegebenheiten und der Personalschulung auch ein innerbetriebliches Kontrollsystem voraus.

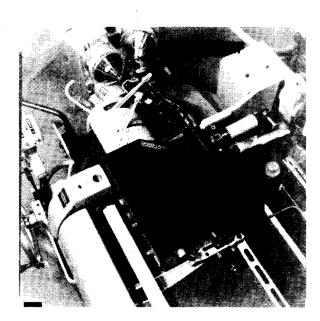
Wegen der sukzessiven Wertsteigerung im Verlauf der Herstellung des textilen Produktes sollten durch dieses Kontrollsystem (Abb. 17) Fehler frühzeitig erkannt und die Ursachen rasch und systematisch beseitigt werden.

		Verarbeit	ungs - Stufe		
		Zettlerel /			
Gara - Eingang	Spelerei	Schärerei	Schlichterel	Woberel	Stell - Kentrell
- Carngleich -	- Spationga -	- Aulsteckung	-Schlichte ·	-Blattbroite	- Gowobobreite
mässigkoit	wicht	Treases	mittat	- Bobbroits	· Gawabolánea
(UX,CVX)	- elektree.	versch.	- Schlichtean! -		an a namental
Garatestia -	Corpreinte.	Partion)	iras	- Schussdichte	·Anzabi u. Art
keit (Rkm)	(Schuitte/ha)	· Fadonzahi		-Blottstich	der Febler
		İ	- Schelbon		
- Garndrohang	-Fauchtigkeit	- Bapport	distanz	- Schaffelnzug	
- Garnfelnkeit	-Knoton/kg	- Scholbon -	- Kochtompora -	-Kett-u. Schuss-	
(Nm, No, tex)	- Spulonaef -	distanz	ter	spanning	
Feblar -	machung	- Fados -	-Trockwer- u.	- Antärbeprobe	
klassierung	(Sprong -	shoused	Schlichtehad-	(nach dom An-	
(Classimat)	fädeni	(Dämmung)	temperatur	wohen bei	
- Garnfouch -		- Fados - Brácho	-Katl -	Mischangen }	
tinkeit (%)			Spanagagea	-Schoosrangert	'
		l	(Verzeg)	!	
				-Dindung	
	. 1		-Nost - Fouch - ligkeit	-Schussvorlage	
Gesami -	- Eosamt -	- Gesomt-	-Gesamt-	- Bosamt -	- Bosamt -
gewicht	gewicht	gewicht	gewicht .	gewicht	gewicht
UV-Test	· UV · Test	- WY - Test		- UV - Test	- HV - Test

Abb. 17: Kontrollpunkte zur Qualitätssicherung in der Weberei

Erfordern aber veränderte Ansprüche und Märkte nicht auch eine noch weitergehende Anpassung derartiger qualitativer Überlegungen?

In der Abbildung 18 ist im oberen Teil der Querschnitt durch einen Nerz-Pelzstrickstoff, im unteren Teil



App. 16: Sulzer-Webmaschine Typ MW mit Mischwechsler

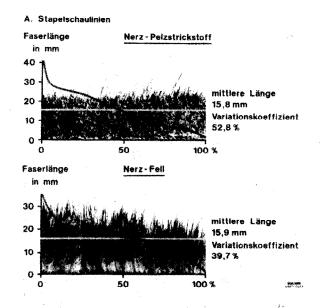


Abb. 18: Vergleich des Floraufbaus

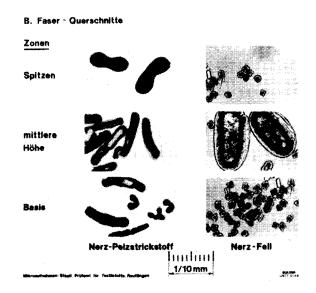


Abb. 19: Vergleich des Floraufbaus

durch ein Nerzfell wiedergegeben. Die qualitativ erreichten Fortschritte sind beeindruckend, und es wird ersichtlich, daß es bei Pelzstrickstoffen maschinen- und fasertechnisch gelungen ist, recht ähnliche Stapelschaulinien (nach der Faseranzahlhäufigkeit) zu erreichen.

Ist aber hiermit der Wunsch nach einer marktgerechten Qualität schon voll erfüllt?

Vergegenwärtigt man sich, daß die Käufer von Pelzstoften zwar

- recht unterschiedliche Auffassungen über die Art der gewünschten Dessinierung haben, hingegen
- fast übereinstimmend einen möglichst naturgetreuen Floraufbau bevorzugen<sup>3</sup>

se sehen wir bei einem Einbezug auch der Analyse der Faserquerschnitte durchaus noch theoretische Ansatzmöglichkeiten einer qualitativen Verbesserung (Abb. 19).

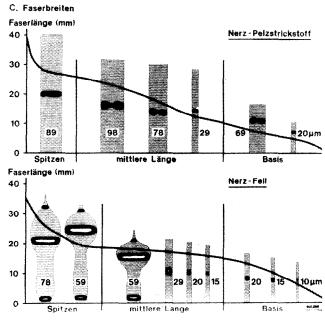


Abb. 20. Vergieich des Fioraufbaus

Einc graphische Wiedergabe und Gegenüberstellung der Faserquerschnitte in den einzelnen Längenzonen zeigt charakterisierende *Lanzen-Spitzen* im Naturpelz (Abb. 20).

Man muß sich fragen, ob sich durch anders konzipierte Schrumpfverfahren für Chemiefasern nicht auch in Annäherung eine derartige Faserform für diese finden ließe

Derartige Entwicklungen erscheinen auch kommerziell interessant, lag doch z. B. der Detailhandelsumsatz 1976 von Naturpelzen für die Oberbekleidung allein in der BRD bei 2,6 Mrd. DM.

## 5. Durchdringung der Marktfilter mittels Innovationen

Wir berühren mit den vorstehenden Überlegungen den Sektor der marktgerechten Innovation, mit der wohl am vorteilhaftesten die Marktfilter zu durchdringen sind.

Kennen wir wirklich schon alle an die Gewebe gestellten Anforderungen, und liegen nicht auch hier Aufgaben für eine hochentwickelte Textilindustrie?

Denken wir z.B. an die Wünsche einer Volltränkung des Fadens, um Lufteinschlüsse bei Beschichtungen zu vermeiden (Abb. 21) und so die Lebensdauer dieser wertvollen Stoffe wesentlich zu verlängern.



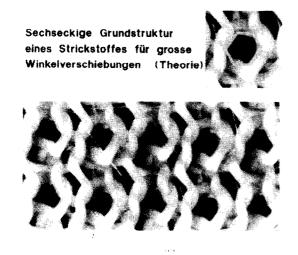
Abb. 21: Schnitt durch ein beschichtetes Gewebe

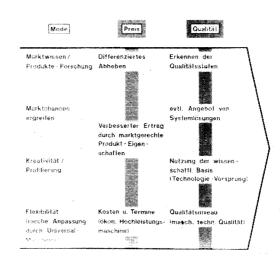
Oder prüfen wir die Realisierungsmöglichkeiten eines von Experten wie Professor Otto geäußerten Vorschlages, für Stellen mit großen Winkelverschiebungen bei Membrankonstruktionen formstabile, beschichtete Maschenwaren mit einer sechseckigen Grundstruktur zu entwickeln und zu fertigen (Abb. 22).

Ein Beharren auf dem heute erreichten hohen Niveau erscheint hingegen — wie wohl in allen Branchen — nicht zu genügen. Vielleicht erfordert die Suche nach Marktlücken noch vermehrt die Behandlung von Systemlösungen in Kooperation.

Wozu dienen diese an einem 42 m hohen Mast hängenden 3300 m² PVC-beschichteten Polyestergewebe (Abb. 23)?

Sie finden Verwendung als bewegliche Membranüberdachung (eines Schwimmbades) und können als





Aob. 25: Marktfilter

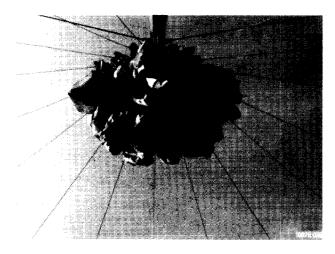


Abb. 23: Dachhaut des Allwetterbades in Regensburg aus einem transluzenten, beidseitig PVC-beschichteten Gewebe aus hochfesten Polyestergarnen

zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, d. h. zu den uns von der Natur gezeigten und sicherlich noch nicht voll genutzten Anregungen.

Fassen wir die vorher erwähnten Überlegungen zusammen, so verdienen anscheinend besonders die in Abbildung 25 genannten Einflußfaktoren Beachtung. um optimal die Marktfilter passieren zu können.

Kreativität bzw. die Realisierung eines Technologievorsprunges erfordern natürlich einen erhöhten
tinanziellen Aufwand. Erhebungen zeigen aber, daß
von 50 erfolgreichen neuen Produkten 44 durch bessere Eigenschaften, verbunden mit einem höheren
Preis, gekennzeichnet waren. Wir kommen damit zurück auf die Vorteile qualitativ hochstehender und
universell einsetzbarer Hochleistungstextilmaschinen.
Die Absatzaussichten für marktgerechte Stoffe, seien
es Gewebe oder Maschenwaren (Abb. 26), sind positiv
zu beurteilen; sie berechtigen, zukünftige Aufgaben
mit Optimismus anzugehen.

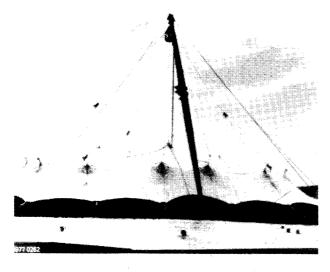


Abb. 24: Allwetterbad in Regensburg mit beweglicher Membranüberdachung aus einem transluzenten, beidseitig PVC-beschichteten Gewebe aus hochfesten Polyestergarnen

Beispiel für eine derartige Systemlösung dienen (Abb. 24). Gleichzeitig bringen sie uns wieder zurück

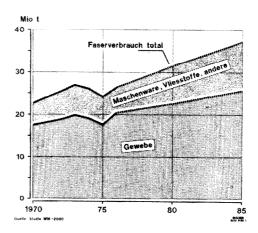


Abb. 26: Textilfaserverbrauch weltweit (ohne Hartfaser)

## Literatur:

- 1) Kullmann, Köln
- 2) Frei Otto; Universität Stuttgart, JL 15. Vorauflage
- 3) G. Meier: "Pelzstoffe in der Gunst des Konsumenten"
- H. Davidson: "Why most new consumer brands fail"; Harvard, Bus. Rev. April 1976

Auch dort muß die Transport- oder Totzeit berücksichtigt werden, so daß also tatsächlich als Spannungswert die Kraft im Reckpunkt mit der Feinheit im Reckpunkt entstanden ist. Dies ist durch eine entsprechende Totzeitberücksichtigung bei dem Verschiebungsparameter z wieder bei unserer Auswertung berücksichtigt worden.

Riggert: Ich wollte ja nur auf die Frage eingehen: Wenn man an einer Galette verstreckt, dann stellt sich ein Spannungsgradientenfeld ein, das vom Durchsatz der Galette abhängt. Haben Sie diesen Einfluß auf die Weitergabe der Titerschwankungen im Streckprozeß untersucht?

Beyreuther: Dieser Einfluß ist bisher von uns noch nicht untersucht worden.

Albrecht: Kann man also Ihrem Referat entnehmen, daß äußere Spinnereisünden beim Recken ausgeglichen werden können?

Beyreuther: Nicht in jedem Fall. Gerade das 2. Beispiel, das die Methode am Produktionsfaden demonstrierte, brachte zum Ausdruck, daß Feinheitsungleichmäßigkeiten, je nach dem wie die Reckparameter gewählt sind (langes oder kurzes Reckfeld, auch die Geschwindigkeit spielt eine

Rolle), sich nicht im entscheidenden Maße vergrößern. Prinzipiell stimmt die Aussage, daß der Reckprozeß nur unter Sonderbedingungen — und diese Sonderbedingungen (Abb. 3) liegen in der Praxis kaum vor — äußere oder innere Ungleichmäßigkeiten, die der Faden am Prozeßbeginn mitbekommt, ausgleicht. Dieser Ausgleich ist nur möglich über einen Mechanismus, bei dem äußere Ungleichmäßigkeiten mit inneren genau korreliert sind, und zwar in der Weise, daß sie im Reckprozeß sich gegenseitig wieder aufheben. Prinzipiell stimmt es, daß der Reckprozeß die Schwankungen, die vorher vorhanden sind, erhöht; bestenfalls liegen die gleichen Schwankungsunterschiede wieder vor, sie werden aber kaum vermindert.

Albrecht: Gibt es einen Einfluß der Viskosität?

Beyreuther: Sie meinen den Mittelwert der Viskosität?

Albrecht: Ja.

**Beyreuther:** Solche Untersuchungen haben wir nicht durchgeführt. Dazu wäre es notwendig, Fäden mit unterschiedlichen Viskositäten — also unterschiedliche Spinnereiprodukte — der Meß- und Auswertungsmethodik zuzuführen, und das haben wir bisher noch nicht getan.



## **WASSERSTOFFPEROXID**

IN ALLEN
HANDELSÜBLICHEN
KONZENTRATIONEN

UND FÜR ALLE ANWENDUNGSGEBIETE

ANWENDUNGSTECHNISCHE BERATUNG

ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE GESELLSCHAFT M. B. H.

> WIEN 15., MARIAHILFER GÜRTEL NR. 39 POSTANSCHRIFT: A.1151 WIEN, FACH 55

H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>

## Faserstoffe aus Phenolformaldehydharzen

Prof. Dr. A. S. Tschegolja, Dr. M. S. Meshírov, Dr. R. K. Idiatulov, Kalinin, UdSSR

Bekanntlich werden Phenolformaldehydharze (PFH) schon seit langem in beträchtlichem Maße in der Kunststoffindustrie verwendet. Vor etwa sieben Jahren noch betrachtete man diese Harze kaum als Faserrohstoffe, da man sie zu den nichtfaserbildenden Polymeren zählte.

Die Herstellung von Fasern aus PFH ist erstmals der Firma Carborundum Ende der sechziger Jahre gelungen<sup>1</sup>. Heute werden Fasern auf der Basis von Phenolformaldehydharzen (PFF) in mehreren Ländern, darunter auch in der UdSSR, entwickelt. Besonders in der Patentliteratur wurden in letzter Zeit sehr viele verschiedene Methoden zur Herstellung solcher Fasern veröffentlicht <sup>2-6</sup>.

Das große Interesse, das man der Herstellung von PFF entgegenbringt, beruht vor allem auf ihrer hohen Flammfestigkeit sowie ihren guten Wärmeschutzeigenschaften und ihrer Resistenz gegenüber aggressiven Medien.<sup>7</sup>

Aus der Patentliteratur, aber auch aus unseren eigenen Untersuchungen geht hervor, daß die PFF heute vornehmlich nach einem Zweistufenverfahren hergestellt werden. In der ersten Stufe wird eine Schmelze des PFH mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 4000 zu Fasern versponnen. Die erhaltenen Fasern sind außerordentlich spröde und haben nur geringe Festigkeit. Um die erforderlichen Fasereigenschaften zu erzielen und den Fasern die gewünschte Festigkeit zu verleihen, unterwirft man sie der chemischen Vernetzung, wobei zwischen Phenolgliedern Methylenbrücken gebildet werden. Die Fasern erhalten dabei eine dreidimensionale Struktur und werden unschmelzbar und unlöslich.

Für die Faserherstellung kommen grundsätzlich zwei Typen von PF-Oligomeren in Betracht: Novolak- bzw. Resoltypen. Obwohl die Vernetzung der aus Resolharzen erhaltenen Fasern leichter vor sich geht und keine Vernetzungsmittel erfordert, ist der Einsatz dieser Harze schwierig, weil sie im geschmolzenen Zustand dazu neigen, bereits vor dem Austritt aus der Spinndüse zu vernetzen. Dadurch kann es zur Bildung von Klümpchen und Gelteilchen in der Spinnmasse kommen, die den konstanten Ablauf des Spinnprozesses beeinträchtigen.

Vom verfahrenstechnischen Standpunkt erscheint die Faserherstellung aus Novolakharzen am zweckmäßigsten, da Novolake, auch wenn sie längere Zeit im geschmolzenen Zustand verweilen, keine Änderungen erfahren.

In der zweiten Verfahrensstufe werden die aus Novolak erhaltenen Fasern in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels und eines Katalysators vernetzt. Üblicherweise werden die Fasern dazu in einer wäßrigen Lösung erhitzt, die Formaldehyd und den Katalysator enthält. Der Vernetzungsprozeß ist vom techno-

logischen Standpunkt aus gesehen ziemlich kompliziert, und es bedarf gesonderter Untersuchungen, um Möglichkeiten zu seiner Beschleunigung zu finden. Bei der Vernetzung müssen zwei gegenläufige Erscheinungen besonders beachtet werden:

- Einerseits werden die Fasern bei hohen Temperaturen weich und neigen zum Verkleben;
- andererseits nehmen die Härte und die Festigkeit der Fasern gleichzeitig mit fortschreitender Vernetzung zu.

Da das Ergebnis der Vernetzung vom Dominieren eines der beiden Prozesse abhängt, muß die Aufheizgeschwindigkeit sehr genau eingehalten werden.

Tabelle 1: Einfluß verschiedener Katalysatortypen auf die Faserverklebungen im Vernetzungsprozeß

Katalysator	Verklebung
NaOH	+
кон	- -
NH₄OH	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+
СНзСООН	- <del> </del> -
HCI	_

+ keine Verklebungen; - Fasern verkleben sich

Die Vernetzung kann durch Katalysatoren beschleunigt werden, deren Wahl von sehr großer Bedeutung ist. Die Umsetzung der Oligomeren mit Formaldehyd wird sowohl von alkalischen als auch von sauren Verbindungen beschleunigt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen jedoch, daß der Verwendung von Säuren, insbesondere von Salzsäure, der Vorzug zu geben ist. Salzsäure ist nämlich die einzige Säure, bei deren Verwendung die Fasern nicht verkleben (Tab. 1). Ihre Konzentration hat wesentlichen Einfluß auf die Bildung von Querverbindungen und somit auf die Eigenschaften des Fertigprodukts.

Wendet man sich den technologischen Fragen zu, so muß man hervorheben, daß die Neigung der Fasern zum Verkleben eines der schwierigsten Probleme während der Vernetzung ist. Um diese Neigung ab-

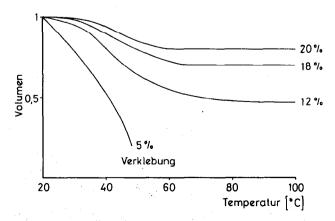


Abb. 1: Veränderung des Faservolumens in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration des Vernetzungsbades

schätzen zu können, haben wir eine spezielle Methode ausgearbeitet, um qualitative Vergleiche der Verklebungsneigung unter verschiedenen Versuchsbedingungen anstellen zu können.

Die relative Verklebungsneigung ist in der Abbildung 1 auf der Ordinate aufgetragen. Man sieht, daß beim Erhitzen die Neigung der Faser zum Verkleben mit steigender Salzsäurekonzentration kleiner wird.

Wahrscheinlich unterdrückt die Salzsäure das Quellen des Novolakharzes in der Lösung. Ein normaler Verlauf der Vernetzung, d. h. kein Auftreten von Faserverklebungen, ist nur dann möglich, wenn die Salzsäurekonzentration mindestens 10 bis 12 % beträgt. Auch mit zunehmender Formaldehydkonzentration (Abb. 2) steigt die Vernetzungsgeschwindigkeit, die Fasern werden fester, sodaß ihre Neigung zum Verkleben geringer wird. Am stärksten erweichen die Fasern im Temperaturbereich zwischen 40 und 60 °C, weshalb das Erhitzen der Fasern in diesem Temperaturbereich mit minimaler Geschwindigkeit erfolgen soll.

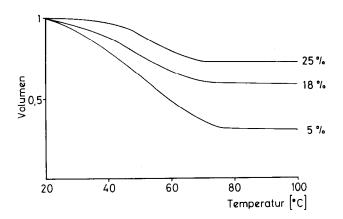


Abb. 2: Veränderung des Faservolumens in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration des Vernetzungsbades

Sehr wesentlich ist der Einfluß, den die Vernetzungsdauer auf die Fasereigenschaften ausübt. In der Abbildung 3 sind die Faserquerschnitte in Abhängigkeit von der Vernetzungsdauer dargestellt. Querschnittsuntersuchungen zeigen, daß die Fasern nicht gleichmäßig über den ganzen Querschnitt vernetzt werden, sondern daß zunächst eine dünne Mantelschicht aus vernetztem Polymeren auf der Faseroberfläche entsteht, deren Dicke im Verlauf der Vernetzung immer größer wird. Genaue Untersuchungen der Mantelbildung (Abb. 4) haben gezeigt, daß während des Aufheizens auf die Vernetzungstemperatur die Dickenzu-

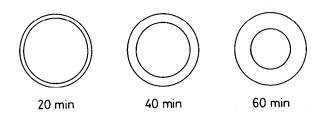


Abb. 3: Faserquerschnitte verschieden lang vernetzter Fasern

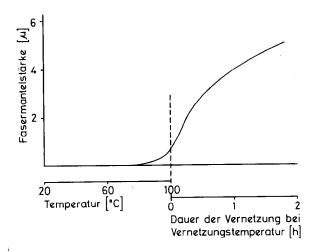


Abb. 4: Veränderung der Fasermantelstärke beim Vernetzen

nahme der Mantelschicht nur gering ist und erst nach dem Erreichen einer Temperatur von 90 bis 100 °C richtig einsetzt. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß es sich hier um einen Diffusionsprozeß handelt und daß die Vernetzungsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Vernetzungsbadkomponenten (Formaldehyd und Katalysator) in das Faserinnere diffundieren.

Um das Verhalten der einzelnen Komponenten zu klären, bedienten wir uns radioaktiver Indikatoren. Dem Vernetzungsbad wurden bestimmte Mengen an Formaldehyd und Salzsäure zugesetzt, die mit radioaktiven Isotopen des Kohlenstoffs bzw. Chlors markiert worden waren. Die Versuche ergaben, daß Salzsäure wesentlich langsamer als Formaldehyd in die Faser diffundiert (Abb. 5). Es ist daher anzunehmen,

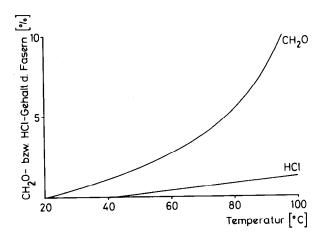


Abb. 5: Abhängigkeit des CH<sub>2</sub>O- und HCl-Gehaltes der Fasern von der Behandlungstemperatur

daß vor allem die Diffusionsgeschwindigkeit der Salzsäure die Vernetzungsgeschwindigkeit begrenzt. Außerdem hat die Salzsäurekonzentration einen starken Einfluß auf den Verlauf der Diffusion des Formaldehyds in die Fasern (Abb. 6).

Der Formaldehyd diffundiert umso langsamer in die Faser ein, je höher die Salzsäurekonzentration ist. Diese unterdrückt anscheinend die Quellung der Fa-

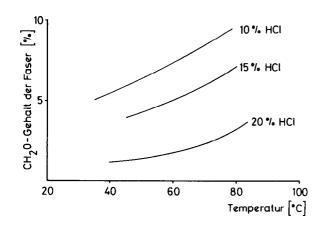


Abb. 6: Abhängigkeit des Formaldehydgehaltes der Fasern von der HCl-Konzentration des Vernetzungsbades und der Behandlungstemperatur

sern (was auch mit den Angaben der Abbildung 1 übereinstimmt) und behindert auf diese Weise die Diffusion der Vernetzungsbadkomponenten in das Faserinnere. Formaldehyd hingegen ruft die Quellung der Fasern hervor. Je höher seine Konzentration ist, umso schneller diffundiert er in die Faser ein (Abb. 7).

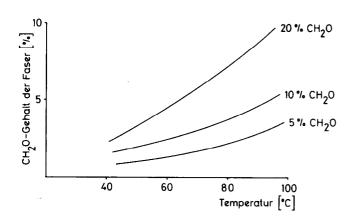


Abb. 7: Abhängigkeit des CH<sub>2</sub>O-Gehaltes der Fasern von der Formaldehydkonzentration des Vernetzungsbades und der Behandlungstemperatur

Entsprechend der Mantelbildung werden auch die Fasereigenschaften verändert (Abb. 8). In der ersten Periode, in der die Vernetzungsgrenze bis an die Faserachse vordringt, nehmen die Faserfestigkeit und die Faserdehnung zu. Die Quellbarkeit der Fasern in DMF nimmt entsprechend ab. Im weiteren Verlauf der Vernetzung bleiben die Fasereigenschaften praktisch unverändert. Je größer der Faserdurchmesser ist, desto länger dauert die Vernetzung und das Erreichen konstanter Fasereigenschaften.

Die heterogene Vernetzung der Fasern zieht somit unweigerlich eine lange Prozeßdauer nach sich. Man kann aus dem bereits Gesagten folgern, daß man die Vernetzung wesentlich beschleunigen könnte, würde man die Katalysatoren und die Vernetzungsmittel bereits der Schmelze vor dem Verspinnen zusetzen. Dies wäre eine aussichtsreiche Möglichkeit. Man darf jedoch dabei nicht außer acht lassen, daß hierbei eine Reihe sowohl technologischer als auch apparativer Probleme zu lösen wären, die mit dem wahrschein-

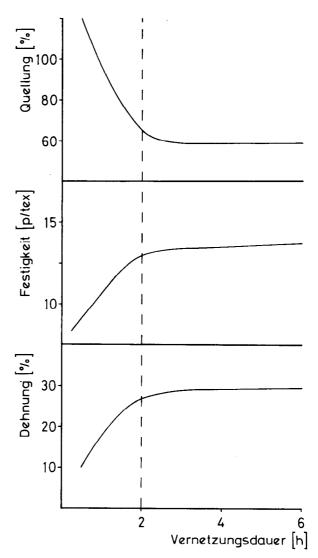


Abb. 8: Veränderung der Fasereigenschaften beim Vernetzen

lichen Einsetzen der Vernetzung bereits in der Spinnmasse vor ihrem Austritt aus der Spinndüse in Zusammenhang stehen.

Zu erwähnen wäre auch noch ein anderer Weg, auf dem man die Faservernetzung unter heterogenen Bedingungen beschleunigen kann, nämlich durch Vergrößern der spezifischen Faseroberfläche. Die Abbildung 9 zeigt die Faserfestigkeitszunahme beim Vernetzen von Fasern mit unterschiedlichem Querschnitt. Beide Fasertypen hatten hier gleichen Titer. Der Querschnitt der einen Faser war rund, der der anderen, die aus einer dreistrahligen Spinndüse ersponnen worden war, dreieckig. Die Vernetzung der Faser mit dreieckigem Querschnitt (der mit der größeren Oberfläche) verlief schneller, weil hier die Diffusionsgeschwindigkeit höher war. Durch Verwenden von Fasern mit noch größerer Oberfläche, z. B. mit bandoder strahlenförmigem Querschnitt, könnte man die Vernetzungsdauer offensichtlich noch mehr herabset-

Diese Methode könnte man auch zur Herstellung von Fasern höheren Titers heranziehen. Durch die Vernetzungsdauer werden der Feinheit der herzustellenden Fasern Grenzen gesetzt. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß wegen der nicht gleichzeitig über

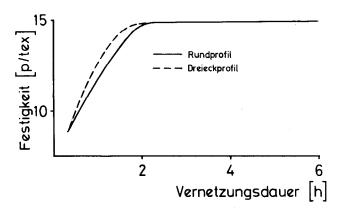


Abb. 9: Veränderung der Festigkeit von Fasern unterschiedlicher Profile in Abhängigkeit von der Vernetzungsdauer

den gesamten Faserquerschnitt erfolgenden Strukturausbildung die Fasereigenschaften mit zunehmendem Faserdurchmesser schlechter werden (Tab. 2). Deshalb liegt auch der Titer der handelsüblichen Fasern nicht über 0,3 tex. Geht man aber von Profilfasern mit relativ großer Oberfläche aus, kann man die Vernetzungsdauer verkürzen und so Fasern höheren Titers herstellen.

Auch die textil-physikalischen Eigenschaften der fertigen Fasern werden neben der Vernetzungsdauer von der Salzsäure- und Formaldehydkonzentration des Vernetzungsbades in bestimmtem Maße beeinflußt (Tab. 3). So nimmt beispielsweise die Faserdehnung im mittleren Konzentrationsbereich der Vernetzungsbadkomponenten zu. Die Konzentrationen der Vernetzungsbadkomponenten werden aber im großen und ganzen nicht vorwiegend durch die textil-physikali-

Tabelle 2: Abhängigkeit der Fasereigenschaften von ihrer Feinheit

Lineare Dichte in tex	1,7	0,6	0,45	0,33	0,23	0,11
Festigkeit in P/tex	9	11	12	13,5	15	14,5
Reißdehnung in %	3,3	4,2	11	24	32	49

Tabelle 3: Eigenschaften von Fasern, die bei unterschiedlichen HCL- und CH<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Lösung vernetzt wurden

	tion in %	Festigkeit P/tex	Reißdehnung in %
CH <sub>2</sub> O	HCL	F/lex	
18	10	13	18
18	15	14	23
18	18	14	28
18	<b>2</b> 5	13	22
5	18	13	20
10	18	12	24
15	18	13	27
18	18	12	25
25	18	12	18

schen Eigenschaften der Fasern, sondern vielmehr durch die Bedingungen bestimmt, die das Verkleben der Fasern verhindern.

Sehr wesentlich ist der Einfluß, den die Nachbehandlung auf die Fasereigenschaften ausübt. So verschlechtern sich die Fasereigenschaften deutlich, wenn die Fasern einer thermischen Behandlung in Luftatmospäre unterworfen werden, was auf eine intensive Oxidation der Fasern durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist (Tab. 4). Beim Erhitzen der Fasern in inerter Atmosphäre (Stickstoff) dagegen nimmt ihre Dehnung stark zu. Wahrscheinlich finden bei der thermischen Behandlung Relaxationsprozesse statt, die die dreidimensionale Netzstruktur des Polymeren und damit ihre Deformationsfähigkeit verändern. Durch diese Wärmebehandlung in inerter Atmosphäre wird der PFF ein für ihre Verarbeitung erforderlicher Eigenschaftskomplex verliehen. (Alle angeführten textilphysikalischen Kennwerte gelten für thermisch behandelte Fasern.)

Tabelle 4: Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Fasereigenschaften

Parameter	Ausgangsfaser	Nach der V behandlun in der Luft	g
Festigkeit P/tex	14	8	16
Reißdehnung in %	6	3	29

Die Festigkeit der unter optimalen Bedingungen hergestellten PFF beträgt somit 13 bis 18 p/tex, ihre Dehnung 20 bis 30 % und die Restschlingenfestigkeit 70 bis 90 %. Wenn auch diese Kennwerte, besonders die Festigkeit, im Vergleich zu anderen Faserarten nicht sehr hoch sind, so sind sie doch erstaunlich, da es sich hier um Faserstrukturen handelt, die keinerlei Orientierung aufweisen. Es ist weder durch Röntgenstrukturanalyse noch durch die Bestimmung der Doppelbrechung oder des IR-Dichroismus möglich, die geringsten Spuren einer Orientierung nachzuweisen (Abb. 10).

Es ist daher anzunehmen, daß die Eigenschaften dieser Fasern wesentlich verbessert werden könnten, wenn es gelänge, die Fasern zu orientieren.

Dieses Problem ist auch als lösbar anzusehen, da einzelne Ergebnisse in dieser Richtung unternommener Versuche auf eine Möglichkeit hinweisen.

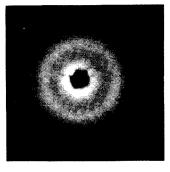


Abb. 10: Röntgenbild einer vernetzten Faser

Die hohe Flammfestigkeit der auf der Basis von PFH erhaltenen Fasern ist durch die bei der Vernetzung entstehende dreidimensionale Struktur bedingt. Mit fortschreitender Vernetzung nimmt die Brennbarkeit der Fasern ab. Der LOI-Wert der vernetzten Fasern beträgt etwa 32 bis 34.

Erzeugnisse aus PFF widerstehen kurzfristiger Einwirkung offener Flamme von über 1000 °C. Sie werden dabei unter Bildung hoher Kohlenstoffmengen carbonisiert. Obwohl ihre Festigkeit abnimmt, werden sie nicht zerstört und behalten ihre Form und Wärmeschutzeigenschaften bei.

Die bei der Einwirkung offener Flammen aus den Fasern freigesetzten Gase (im wesentlichen sind es  $CO_2$  und  $H_2O$ ) sind nur geringfügig toxisch, sodaß die Erzeugnisse aus solchen Fasern in geschlossenen Räumen, vor allem im Flugzeug- und Schiffsbau, und auch in öffentlichen Gebäuden verwendet werden können.

## Die Herstellung von Ionenaustauscherfasern auf der Basis von Phenolformaldehydharzen

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für die chemische Modifizierung der Fasern aus PFH. Im folgenden wollen wir die Herstellung von Ionenaustauschfasern betrachten.

Bekanntlich lassen sich Phenol und seine Derivate leicht sulfieren und bilden dabei zum Kationenaustausch befähigte Verbindungen. Diese Umsetzung kann sehr leicht an Fasern aus PFH vorgenommen werden, wobei als Sulfierungsmittel Schwefelsäure, Oleum oder gasförmiges SO<sub>3</sub> verwendet werden. Die Tabelle 5 zeigt die Kationenaustauscheigenschaften sulfierter PFF. Die Austauschkapazität ihrer Sulfogruppen beträgt 1,7 mval/g. Schwach saure Ionenaustauscherfasern kann man durch Nitrieren von PFF er-

halten. Dabei ist die an den Phenolring gebundene Nitrogruppe selbst nicht zum Ionenaustausch befähigt. Offenbar wird durch die Anwesenheit der Nitrogruppe die Aktivität der phenolischen OH-Gruppe erhöht, wodurch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms größer wird, was wiederum den schwach sauren Charakter der Austauscherfasern bedingt. Bemerkenswert ist, daß Analoges auch beim Sulfieren beobachtet werden kann: Sulfierte Fasern weisen neben den auf die Sulfogruppen zurückzuführenden Eigenschaften eines stark sauren Austauschers auch schwach saure Eigenschaften auf, die eine Folge der Aktivierung der OH-Gruppen sind.

Beide Kationenaustauscher (sowohl die mit Sulfo- als auch die mit Nitrogruppen) besitzen außerdem noch die Eigenschaften eines Redoxaustauschers. Die Elektronenaustauschkapazität solcher Fasern beträgt 3 bis 4 mval/g. Die Redoxeigenschaften sind dadurch zu erklären, daß beim Nitrieren und ebenso beim Sulfieren die Fasern teilweise oxidiert werden, wobei ein Teil der Phenolglieder in die Chinoidform übergeht, und reversibel aus der Chinoidform in die Hydrochinonform übergehen kann.

Eine andere Austauscherfaser kann durch die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe erhalten werden, wodurch die Faser schwach basischen Charakter bekommt.

Die auf der Basis von PFH hergestellten Ionenaustauscherfasern sind gut in neutralen und sauren Medien und weniger gut in alkalischen einsetzbar.

Der Tabelle 5 ist ferner zu entnehmen, daß die chemische Behandlung in allen Fällen zum Abfall der Faserfestigkeit und somit auch zur Verschlechterung der textilen Verarbeitbarkeit der Faser führt. Deshalb scheint es bei der Herstellung von Ionenaustauschermaterialien angeraten zu sein, die chemische Behandlung nicht an Fasern, sondern an Fertigerzeugnissen vorzunehmen. Am zweckmäßigsten werden die Fasern

Tabelle 5: Eigenschaften von Ionenaustauschfasern

		Austauschb	arkeit Val./g			
Modifizierungs- typ	stark saure Gruppen	schwach saure Gruppen	schwach alkalische Gruppen	Redox- ver- halten	Festig- keit	Dehnung
-OH -CH <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> H	1,7	3,1	0	3,2	6	22
- OH - CH <sub>2</sub> -	0	3,8	0	4,6	4	13
- OH - CH <sub>2</sub> -	0	_	3,4			<u> </u>
	1					

in Form von Vliesen eingesetzt, da diese bei geringstem aero- und hydrodynamischen Widerstand den besten Kontakt mit dem Arbeitsmedium gewährleisten.

Die angeführten Beispiele erschöpfen natürlich bei weitem nicht die Möglichkeiten der chemischen Modifizierung der PFF, die angesichts der Reaktionsfreudigkeit der Phenolgruppen sehr zahlreich sind.

Man darf auch die Möglichkeiten der chemischen Modifizierung von PFF nicht außer acht lassen, die sich aus der Verwendung verschiedener Ausgangsphenole mit unterschiedlichen Substituenten und aus der Anwendung verschiedener Vernetzungsmittel und Katalysatorsysteme ergeben.

Es ist zu erwarten, daß die PFF, die einen ganzen Komplex verschiedenartiger und interessanter Eigenschaften besitzen, wegen der Billigkeit und der Zugänglichkeit der Ausgangsrohstoffe und ihrer dadurch zu erwartenden Preisgünstigkeit eine weite Anwendung in verschiedenen Industriezweigen finden werden.

## Literatur:

- 1) US Pat. 3.650.102
- 2) US Pat. 3.651.199
- 3) US Pat. 3.972.959
- 4) Jpn. Pat. 48-17392
- 5) Jpn. Pat. 50-34126
- 6) Brit. Pat. 1.434.224
- 7) J. Economy, L. C. Hohrer, F. J. Frechette; J. Fire Flammability 3, 114—129 (1972)

#### Diskussion

Dawczynski: Festigkeiten von 13—18 p/tex sind sehr niedrige Werte. Als ein Einsatzgebiet, wegen der Schwerentflammbarkeit dieser Fasern, nannten Sie den Flugzeugbau, doch gerade hier sind Festigkeiten sehr wesentlich, vor allem Scheuerfestigkeiten. Wie wollen Sie diese Problem lösen? Auf welche Weise lassen sich diese Fasern färben? In welchem Maßstab wurden bisher diese Fasern hergestellt?

Fetisov: Die Festigkeiten sind nicht sehr gut, vor allem ist die Scheuerfestigkeit gering. Das aber sind die zwei Negativa dieser Fasern. Wir haben daher bisher auch solche Einsatzgebiete ausgewählt, wo hohe Festigkeiten nicht entscheidend sind, z. B. Wärmeisolatoren in der Form von Vliesstoffen.

Wir haben hier eine ganz neue Faser entwickelt, und die 1. Etappe der Laboruntersuchungen ist bereits abgeschlossen. Die derzeitigen Bemühungen haben zum Ziel, die physikalischen Kennwerte der Fasern zu verbessern. Bedeutende Erfolge konnten wir hier einstweilen noch nicht erzielen, wir werden sie aber publizieren, wenn die Eigenschaften verbessert wurden.

Die Fasern wurden auch schon gefärbt, und zwar spinngefärbt. Gute Anfärbbarkeiten konnten wir nicht erzielen, daher sind wir auch bemüht, die Fasern auf solchen Gebieten einzusetzen, wo eine gute Anfärbbarkeit nicht verlangt wird.

Makschin: Sie zeigten in einer Tabelle die Abhängigkeit der textilen Eigenschaften — Reißfestigkeit und Dehnung — vom Titer der Faser. Der Sprung, der dort aufscheint, könnte doch von einer Kern-Mantel-Struktur verursacht werden. Ist eine solche Kern-Mantel-Struktur Querschnittbildern tatsächlich zu entnehmen, oder liegt hier eine homogene Faser vor?

Fetisov: Wenn eine frischgesponnene Faser der Vernetzung unterworfen wird, so bildet sich anfänglich ein Mantel, der sich aber nach innen ausdehnt, bis die Faser schließlich homogen ist, wenn sie vollständig vernetzt ist. Bricht man die Vernetzung früher ab, so bleibt eine Kern-Mantel-Struktur erhalten.

**Makschin:** Treten bei der Nachbehandlung durch Erhitzen auf 150 °C nicht auch Zersetzungserscheinungen auf?

Fetisov: Die Abbauprozesse sind hier nicht wesentlich.

Berger: Ich glaube, daß nach der chemischen Natur dieser vernetzten Polyformaldehyde es kaum möglich sein wird, nachträglich eine Orientierung aufzubringen. Das Produkt müßte ja sonst anlösbar, quellbar bzw. innerlich erweichbar sein.

Fetisov: Zweifelsohne kann man eine vollständig vernetzte Faser nicht mehr orientieren. Sind aber die Fasern noch nicht vollständig vernetzt, so wird sicher eine Orientierung möglich sein. Einstweilen kann ich dazu noch keine konkreten Angaben machen, doch lassen unsere bisherigen Ergebnisse vermuten, daß eine Möglichkeit dazu durchaus besteht.

van Krimpten: Warum haben Sie Phenolformaldehyd gewählt und nicht Ureumformaldehyd oder Melaminformaldehyd? Gibt es dafür einen bestimmten Grund?

**Fetisov:** Besondere Überlegungen gingen dieser Wahl nicht voraus, es war eine Variante aus einer Vielzahl von Möglichkeiten.

## schen Polyamiden

Prof. Dr. Ing. T. Skwarski, Technische Universität, Lodz

Die Synthese, die Struktur und die Eigenschaften aromatischer Polyamide sowie die Herstellung von Fasern daraus wird besprochen und die physikalischen und fasertechnologischen Eigenschaften im Detail betrachtet. Auf die hohe Reißfestigkeit, die ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit und Schwerentslammbarkeit solcher Fasern wie Nomex, Fenilon, Sulfon-T, Kevlar, Conex und andere wird eingegangen. Bedingt durch das interessante Eigenschaftsbild, werden die Anwendungsmöglichkeiten dieser Fasern diskutiert. Auch andere Einsatzmöglichkeiten von aromatischen Polyamiden, z.B. die Herstellung von synthetischen Papieren, Folien, Filmen, werden erörtert.

Eigene Untersuchungen auf dem Gebiet von aromatischen Polyamiden haben zur Ausarbeitung einer Synthesemethode geführt, wonach eine kontinuierliche Polykondensation von Säurechloriden der aromatischen Dicarbonsäure mit den aromatischen Diaminen im Emulsionssystem Wasser - organisches Lösungsmittel - durchgeführt wird. Die Vorteile dieser Methode werden diskutiert. Einige Erfahrungen beim Spinnen der Fasern aus aromatischen Polyamiden im Labormaßstab werden ebenfalls beschrieben.

The synthesis, structure and properties of aromatic polyamides as well as fibre manufacturing are discussed and the physico-mechanical and processing properties are described. Attention will be focused at the high tenacity, excellent thermal-stability and flame-resistance of such fibres as Nomex, Fenilon, Sulfon-T, Kevlar, Conex and others. Based on these properties, possible applications of fibres will be discussed including also nontextile uses as paper, films and others.

The autor's research work on aromatic polyamides resulted in a new method of synthesis. The method consists of a continuous polycondensation of aromatic dicarboxylic acid chloride and aromatic diamine in a water-organic solvent system. Advantages of the method as well as some experience in the spinning of aromatic polyamide fibres on a laboratory scale will be discussed.

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren sind immer wieder Versuche gemacht worden, um neue hitzebeständige und schwerentflammbare synthetische Fasern auf den Markt zu bringen.

Durch große Hitzebeständigkeit zeichnen sich Polymere aus, deren Ketten aus aromatischen oder heterocyklischen Ringen aufgebaut sind. Von allen diesen Polymeren haben bis jetzt aromatische Polyamide die größte praktische Bedeutung zur Herstellung von Fasern gefunden. Aber auch zur Entwicklung neuer Hochleistungsfasern haben sich aromatische Polyamide erfolgreich durchgesetzt.

Nach der von der U.S. Federal Trade Commission übernommenen Nomenklatur werden die aus aromatischen Polyamiden erhaltenen Fasern, in denen

Herstellung und Eigenschaften von aromati- wenigstens 85 % aller Amidbindungen an zwei aromatische Ringe direkt gebunden sind, Aramide genannt. Dieser Begriff betrifft jedoch nicht nur die Fasern, sondern auch die Polyamide selbst, und er wird in diesem Sinne in dem nachstehenden Text gebraucht. Es sind bisher in der Literatur über hundert verschiedene Aramide beschrieben worden¹, und den Verfahren zu ihrer Herstellung sowie den Methoden ihrer Verarbeitung zu Fasern und anderen Erzeugnissen hat man viele Hunderte von Patentbeschreibungen gewidmet.

> Bisher wurde noch keine Klassifikation von Aramiden ausgearbeitet. Die Aufstellung einer solchen Klassifikation ist eine schwere Aufgabe, weil sie sich auf verschiedene Kriterien stützen muß.

> Die chemische Zusammensetzung und Konstitution von Aramiden allein ist unzureichend, da ihre physikalisch-mechanischen Eigenschaften nicht nur von ihrer chemischen Konstitution, sondern vor allem von ihrer physikalischen Struktur, die aus der Stereochemie der Baugruppen hervorgeht, abhängen. Wenn Aramide betrachtet werden, soll man also auch die Isomerie der Bindungen zwischen den aromatischen Ringen in Betracht ziehen<sup>2</sup>. Da hier technologische Probleme im Vordergrund stehen sollen, will ich nur einige einfache Beispiele angeben, die den Einfluß der Struktur von Aramiden auf manche ihrer Eigenschaften aufzeigen. Eine praktische Bedeutung besitzen vor allem die Aramide mit Meta- und Para-Bindungen.

## 2. Struktur und Eigenschaften von Aramiden

## 2.1 Die einfachen Aramide

Die einfachsten Aramide sind Poly-m-benzamid und Poly-p-benzamid, die man entsprechend aus m- oder p-Aminobenzoesäure herstellen kann. Zu den einfachen Aramiden gehören auch Polymere, die durch entsprechende Kombination von m-Phenylendiamin mit Iso- oder Terephthalsäure erhalten werden.

Aramide sind durch hohe Glas- und Schmelztemperaturen charakterisiert, wobei die Schmelztemperatur gewöhnlich höher als die Zersetzungstemperatur liegt. Die hohe thermische Beständigkeit von Aramiden ist die Folge der hohen Glastemperatur der amorphen Polymerbereiche und der hohen Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche<sup>3</sup>

Das charakteristische Merkmal von Aramiden ist das gegenüber aliphatischen Polyamiden höhere Verhältnis von Glas- zu Schmelztemperatur in der Kelvinskala ausgedrückt (Tab. 1). Dieses Verhältnis liegt für Aramide im Bereich von 0,75 - 0,90 und für aliphatische Polyamide im Bereich von 0,6 — 0,7. Wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, hängen die thermische Beständigkeit von Aramiden und ihre mechanischen Eigenschaften deutlich von der Isomerie der Bindungen ab. Die Schmelztemperatur von Polyp-benzamid (560 °C) ist höher als diejenige von Polym-benzamid (425 °C). Von den vier isomeren Aramiden, die aus Tere- oder Isophthalsäure und aus moder p-Phenylendiamin erhalten werden, weist Polyp-phenylenterephthalamid die größte thermische Beständigkeit auf. Seine Glastemperatur beträgt 520 °C und seine Schmelztemperatur 600 °C, die entsprechenden Temperaturen für Poly-m-phenylenisophthal-

Tabelle 1: Glas- und Schmelztemperaturen (° K) verschiedener Aramide

Aramide	Ts	Tg	Tg Ts	Struktu
Poly-m-benzamid	698	548	0,78	М
Poly-p-benzamid	833	733	0,87	Р.,,
Poly-m-phenylenisophthalamid	703	543	0,77	M-M
Poly-m-phenylenterephthalamid	743	563	0,76	M-P
Poly-p-phenylenisophthalamid	743	573	0,77	P-M
Poly-p-phenylenterephthalamid	873	793	0,90	P-P

amid betragen 270 °C und 430 °C. Auch die anderen Eigenschaften der Aramide wie Reißfestigkeit, Elastizität und Steifheit sind mit ihrer chemischen Konstitution und mit der Stereochemie der Baugruppen verbunden.

Aramide mit Bindungen überwiegend in Para-Stellungen, sind durch große mechanische Festigkeit und große thermische Beständigkeit ausgezeichnet, sie sind jedoch steif und wenig elastisch. Ein größerer Anteil in der Kette von Meta-Amidbindungen verursacht eine Elastizitätssteigerung der Fasern und gleichzeitig eine unwesentliche Herabsetzung ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer thermischen Beständigkeit.

Die Eigenschaften der Aramide beeinflussen außer der Meta- und der Para-Isomerie der Amidbindungen auch die Lage dieser Bindungen in der Kette. Dies kann man z. B. beim Vergleichen von Poly-m-benzamid mit Poly-m-phenylenisophthalamid sehen. Beide Aramide haben dieselbe chemische Zusammensetzung, und alle ihre Amidbindungen befinden sich in Meta-Stellung. Im ersten Aramid treten alle Bindungen zwischen den aromatischen Ringen in der Sequenz --CONH--, in dem zweiten dagegen abwechselnd in den Sequenzen -NHCO- und -CONHauf (Abb. 1). Die verschiedenen Lagen der Amidbindung führen zum Entstehen von Aramiden, die sich durch verschiedene Richtungen der Dipolmomente der Amidbindungen dem aromatischen Ring gegenüber voneinander unterscheiden. Die sich daraus ergebenden Unterschiede der Eigenschaften sind nicht so groß wie im Falle von isomeren Aramiden. Polym-benzamid weist jedoch z. B. eine größere Oxidierungsbeständigkeit als Poly-m-phenylenisophthalamid auf. Die weiteren Veränderungen der Eigenschaften einfacher Aramide mögen aus der Einführung verschiedener Substituenten in die Arylgruppe hervorgehen. Die Einführung von Substituenten in die Arylgruppe verursacht gewöhnlich eine Stei-

des Poly-m-phenylenisophthalamids (II)

gerung der Schmelztemperatur, größere Seitengruppen setzen jedoch das Kristallisiervermögen des Polymeren herab, demzufolge die aus solchen Aramiden hergestellten Fasern ein beschränktes Reckverhältnis und eine geringe Reißfestigkeit besitzen 5-7. Die N-Substituierung in der Amidgruppe verursacht dagegen eine Herabsetzung der Schmelztemperatur.

Mit den in Tabelle 1 vorgestellten Aramiden sind jedoch noch nicht alle Möglichkeiten berücksichtigt worden, weil dort nur Homopolymere angeführt worden sind. Wenn wir uns nur auf Aramide beschränken wollen, die aus den genannten Diaminen und Dicarbonsäuren hergestellt worden sind, so können wovon man sich leicht überzeugen kann — außer den vier genannten Homopolymeren noch fünf Typen von Aramidcopolymeren erhalten werden, und jeder von diesen Polymertypen kann sich von den anderen durch den quantitativen Anteil einzelner Bestandteile und somit durch den Anteil von sich in Meta- und Parastellungen befindenden Amidbindungen unterscheiden. Solche Copolymere werden eine statistische Konstitution besitzen, und ihre Eigenschaften werden von ihrer Zusammensetzung abhängig sein.

Außer den statistischen Copolymeren sind auch Aramidcopolymere mit regelmäßiger Kettenstruktur be-

$$^{\mathrm{O_2N}}$$
 COHN NHCO NO2

Abb. 1: Strukturvergleich des Poly-m-benzamids (I) und Abb. 2: Synthese des Copolymeren mit regelmäßiger Kettenstruktur

kannt. Mit der Synthese solcher Copolymerer hat sich P reston beschäftigt $^{\kappa,\,9}$ .

In Abbildung 2 ist beispielsweise das Verfahren zur Herstellung eines der Copolymeren mit regelmäßiger Kettenstruktur sowie seine Konstitution angegeben worden. Die Copolymeren mit regelmäßiger Kettenstruktur besitzen eine höhere thermische Beständigkeit als Copolymere analoger chemischer Zusammensetzung mit derselben Anzahl von Meta- und Para-Bindungen, aber von unregelmäßiger Kettenstruktur. Das in der Abbildung 2 dargestellte Copolymere M3P besitzt sehr gute faserbildende Eigenschaften und dient wahrscheinlich zur Herstellung von Fasern der unter dem Namen Durette bekannten Erzeugnisse der Firma Monsanto.

## 2. 2 Aramide mit Gelenkbindungen

Die Elastizität von Aramiden kann durch die Einführung von Gelenkbindungen in Form von einzelnen Atomen oder Atomgruppen in die Polymerkette vergrößert werden. Diese Atome oder Atomgruppen können sowohl in dem Amino- wie auch in dem Säurefragment des Aramids eingebaut sein. Wir gelangen auf solche Weise zu einer neuen Gruppe von Aramiden, deren Struktur schematisch in Abbildung 3 gezeigt wird. Diese Abbildung enthält auch die zwei wichtigsten in der Sowjetunion bearbeiteten Aramide, d. h. Sulfon I und Sulfon T.

Besonders viele Untersuchungen dieser Aramidgruppe sind in der Sowjetunion durchgeführt worden. Dabei wurde gefunden, daß die Einführung von Gelenkbindungen in das Diamin größere Veränderungen der Eigenschaften als die Einführung solcher Bindungen in die Säurekomponente verursacht. Die in die Aramidkette eingeführten Heteroatome und Atomgruppen verursachen eine verstärkte Beweglichkeit der Segmente und eine Verminderung der intermolekularen Wechselwirkungen, was außer der Elastizitäts-

## Synthese

X = (-),  $CH_2$ , O, S,  $SO_2$ ,  $CF_2$  und andere

$$\begin{bmatrix} -\text{HN-} \\ \text{SO}_2 \\ \text{NHCO-} \end{bmatrix}_n \text{ Sulfon T}$$

Abb. 3: Gelenkbindungen enthaltende Aramide

steigerung auch die Vergrößerung der Löslichkeit von Aramiden und die Herabsetzung ihrer Schmelztemperatur zur Folge hat. Es kann jedoch gleichzeitig auch eine Herabsetzung der thermischen Beständigkeit der Aramide erfolgen <sup>11-16</sup>. Es soll dennoch die Tatsache beachtet werden, daß die Ergebnisse der Untersuchungen thermischer Beständigkeit sowohl von der angewandten Untersuchungsmethode als auch von den Bedingungen dieser Untersuchung, d. h. davon, ob die thermische Zersetzung im Vakuum, in einer Inertgasoder in Sauerstoffatmosphäre vor sich geht, abhängig sind.

Polyterephthalamide und Polyisophthalamide mit Gelenkbindungen im Diamin können nach sinkender thermischer Beständigkeit (Abb. 4) geordnet werden.

## 1. Polyterephtalamide

1. Aufgrund der thermogravimetrischen Analyse a) in der Stickstoffatmosphäre

$$(-)>-s->-so_2->-o->-co->-cH_2-$$

b) in der Sauerstoffatmosphäre

$$-SO_2->0>CO>S>CH_2$$

2. Aufgrund der Zersetzungsgeschwindigkeit in Vakuum

## II. Polyisophtalamide

1. Aufgrund der Zersetzungsgeschwindigkeit in Vakuum

$$(-)>0>CH2>s>CO>SO2$$

Abb. 4. Hitzebeständigkeit der Aramide mit Geienkbindungen im Diamin

Aus dieser Anordnung ist ersichtlich, daß die höchste thermische Beständigkeit die aus einem kein Heteroatom enthaltenden Diamin — d. h. aus Benzidin — erhaltenen Aramide besitzen. Die höchste thermische Beständigkeit in Sauerstoffatmosphäre besitzen die aus 4,4'-Diaminodiphenylensulfon erhaltenen Aramide; daher auch das große Interesse für Sulfon I und Sulfon T.

Von allen genannten Aramiden haben bisher nur die einfachsten, vor allem das Poly-m-phenylenisophthalamid und das Poly-p-phenylenterephthalamid, praktische Anwendung im Produktionsmaßstab gefunden.

## 3. Die Synthese von Aramiden und die Herstellung von Fasern

## 3.1 Die Synthese aromatischer Polyamide

Da aromatische Polyamide hohe Schmelztemperaturen und aromatische Diamine aromatischen Dicarbonsäuren gegenüber eine geringe Reaktivität aufweisen, kommt bei der Synthese aromatischer Polyamide die Methode der Schmelzpolykondensation nicht in Frage. Es muß also ein Umweg über die Polykondensation von aromatischen Dicarbonsäurechloriden mit aromatischen Diaminen gemacht werden.

Diese Reaktion kann auf drei verschiedene Weisen geführt werden <sup>11</sup>, <sup>17-19</sup>:

- als Lösungspolykondensation,
- als Grenzflächenpolykondensation,
- als Emulsionspolykondensation.

Als Lösungsmittel werden in der Lösungspolykondensation stark polare Flüssigkeiten, wie Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon u. a. verwendet. Es werden der Lösung gewöhnlich Lithiumchlorid oder andere Salze hinzugefügt, deren Anwesenheit die Löslichkeit des entstehenden Polyamids vergrößert und den Verlauf der Polykondensation günstig beeinflußt. Diese Reaktion verläuft stark exotherm, die reagierende Lösung muß also intensiv gekühlt und gerührt werden. Ein wesentliches Problem bildet die Notwendigkeit, das Reaktionsnebenprodukt, d. h. den entstehenden Chlorwasserstoff, neutralisieren zu müssen. Den größten Vorteil der Lösungspolykondensation stellt dagegen die Tatsache dar, daß die erhaltene Lösung direkt zum Spinnen von Fasern gebraucht werden kann.

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden eine wäßrige Diaminlösung und eine Säurechloridlösung in einem organischen Lösungsmittel verwendet. Nachdem diese beiden Lösungen miteinander gemischt wurden, erfolgt an der Grenze zwischen Wasser und der organischen Phase die Polykondensationsreaktion.

Während der Emulsionspolykondensation, die als eine Modifikation der Grenzflächenpolykondensation betrachtet werden kann, findet die Reaktion in einer organischen Emulsionsphase statt. Bedingungen für einen solchen Reaktionsverlauf stellen die entsprechenden Verteilungskoeffizienten des Diamins und des Chlorwasserstoffakzeptors zwischen der organischen und der wäßrigen Phase dar. Ein solcher Koeffizient soll für das Diamin nämlich größer als eins, für den Chlorwasserstoffakzeptor, wofür meistens Natriumkarbonat verwendet wird, dagegen bedeutend kleiner als eins sein. Wenn diese Bedingungen erfüllt werden, wird die Reaktion der Polyamidsynthese in der organischen und die Neutralisierung von Chlorwasserstoff in der wäßrigen Phase der Emulsion verlaufen. Infolge einer solchen Trennung der Hauptzone der Synthesereaktion von der Neutralisierungszone treten die ungünstigen Nebenreaktionen des besprochenen Prozesses schwächer auf.

## 3. 2 Die Herstellung von Fasern

Die zuerst von Du Pont durchgeführten Untersuchungen aromatischer Polyamide haben zur Herstellung von Fasern geführt, die anfänglich als HT-1-Fasern und schließlich seit 1967 als Nomex-Fasern bezeichnet worden sind. In den sechziger Jahren sind auch Informationen über die Herstellung von Fasern aus Poly-m-phenylenisophthalamid und aus anderen aromatischen Polyamiden in der UdSSR erschienen. Die aus Poly-m-phenylenisophthalamid erzeugten Fasern sind als Fenilon-Fasern bekannt 19, 20. Im Jahre 1974 hat die japanische Firma Teijin Ltd. mit der von Poly-m-phenylenisophthalamid-Herstellung fasern, unter dem Namen Conex bekannt, begonnen 21. Auch in Europa ist die Produktion von Aramidfasern 1976 angelaufen. Zu dieser Zeit hat die Firma Enka Glanzstoff in Holland die Versuchsproduktion von Arenka-Fasern 22 aufgenommen. Du Pont produziert inzwischen eine neue Gruppe von Aramidfasern, Kevlar-Fasern genannt 23.

In der Fachliteratur sind keine genauen Informationen über die Herstellungstechnologie für Poly-m-phenylenisophthalamid und für andere Aramide sowie über ihre Verarbeitung zu Fasern vorhanden. Auf Grund zahlreicher Patente, von denen ich nur einige anführen will und auf Grund von Literaturerwähnungen 24-27 kann vermutet werden, daß die Herstellung von Polym-phenylenisophthalamid industriell nach der Lösungspolykondensationsmethode erfolgt und mit direktem Spinnen von Fasern verbunden ist. Dieser Prozeß kann auf folgende Weise verlaufen:

Das m-Phenylendiamid wird in Dimethylacetamid aufgelöst und die unter 0 °C abgekühlte Lösung wird in einen Reaktor gebracht, dem gleichzeitig Isophthaloylchlorid zugeführt wird. Aus diesem Reaktor wird die Lösung in einen gekühlten Mischapparat übergeführt, wo man Calciumhydroxid zwecks Neutralisierung von Chlorwasserstoff hinzufügt. Danach wird die Lösung in einen Vakuumbehälter gepumpt, wo ihre Entgasung erfolgt. Die erhaltene Lösung mit einer Konzentration von zirka 17 °/0 wird auf die Temperatur von zirka 150 °C erwärmt, filtriert und versponnen. Das Spinnen findet nach dem Trockenspinnverfahren in Stickstoffatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 200 m/min statt.

Die Herstellung von Fasern aus Poly-p-phenylenterephthalamid ist seiner spezifischen Eigenschaften wegen schwerer als die Erzeugung von Poly-m-phenylenisophthalamidfasern. Die Eigenschaften der aus dem ersten der zwei oben genannten Polyamide hergestellten Fasern übertreffen die entsprechenden Eigenschaften, besonders die physikalisch-mechanischen der Fasern des Nomex-Typs.

Die im industriellen Maßstab geführte Synthese von Poly-p-phenylenterephthalamid findet auch nach der Lösungspolykondensationsmethode statt. Als Lösungsmittel werden in diesem Falle Hexamethylphosphoramid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylpiperidon u. a. oder ihre Mischungen angewandt 28. Es ist auch zweckmäßig, der Lösung Lithiumoder Calciumchlorid hinzuzufügen, dessen Anwesenheit eine Vergrößerung des Molekülgewichts des Produktes bewirkt. Das Molekülgewicht des erhaltenen Poly-p-phenylenterephthalamids hängt von der Art des angewandten Lösungsmittels und des Salzes ab 29,30. Der Polykondensationsprozeß soll bei einer Temperatur unter 20°C geführt werden, weil bei einer höheren Temperatur Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel und dem Säurechlorid stattfinden. Das Poly-p-phenylenterephthalamid hat die Fähigkeit, mit manchen Lösungsmitteln anisotrope Lösungen zu bilden, die sich wie flüssige Kristalle verhalten; die Makromoleküle sind einachsig orientiert. Es hängt von dem Molekülgewicht des Aramids, der Lösungsmittelzusammensetzung und von der Temperatur ab, ob die erhaltene Lösung iso- oder anisotropen Charakter aufweist 31. Der anisotrope Charakter der Lösung besitzt eine sehr große Bedeutung für den Spinnprozeß. Dieser Prozeß soll bei einer Temperatur geführt werden, die niedriger ist als diejenige, bei der die anisotrope Lösung in eine isotrope übergeht. Das Spinnen kann direkt aus der Lösung erfolgen, in welcher die Synthese stattgefunden hatte, oder das Polymere kann aus der Lösung ausgefällt und in einem entsprechenden Lösungsmittel wiederum aufgelöst werden. Man kann auch nach dem Trocken- oder dem Naß- oder

Tabelle 2: Die wichtigsten Eigenschaften von Fasern

Eigenschaften		Nomex	Fenilon	Sulfon T
Spezifisches Gewicht	g/cm³	1,38	1,37 — 1,38	1,45 — 1,46
Titer	tex	15	16,6; 29	28,4
Reißfestigkeit	g tex	49,5	45	35 40
Reißdehnung	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>	17	15 — 20	16 – 18
Schlingenfestigkeit	g 'tex	46,5	42,5	26 - 30
Modul	kg/mm²	930	900 — 1200	600
Reißfestigkeit bei 250 0	g 'tex	27	<b>→</b>	<b>-</b>
Reißfestigkeit bei 300 C verbleibende Reißfest jkeit nach der Erwärmung	g tex	_	18	17,5 — 20
(100 St.) bei 300 °C	0, 0	60	55	80

eventuell nach einem kombinierten Trocken-Naß-Spinnverfahren arbeiten  $^{32,\ 33}$ .

Die Festigkeit der Fasern hängt vom Molekülgewicht des Polymeren und von der Konzentration der Spinnlösung ab. Je höher das Molekülgewicht und je größer die Lösungskonzentration ist, desto größer ist die Faserfestigkeit. Aus diesem Grunde scheint konzentrierte Schwefelsäure in diesem Falle das beste Lösungsmittel zu sein, weil man bei ihrer Anwendung die konzentriertesten Lösungen herstellen kann.

Einen sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften der Fasern übt die thermische Behandlung derselben aus. Die thermische Behandlung von Poly-p-phenylenterephthalamidfasern verursacht eine Erhöhung der Reißfestigkeit, der Reißdehnung und besonders des Moduls. Die infolge einer thermischen Behandlung stattfindende Modulsteigerung, tritt besonders dann auf, wenn Fasern aus hochkonzentrierten Lösungen ersponnen werden.

## 4. Eigenschaften und Verwendung von Aramiden

Die Vielfältigkeit aromatischer Polyamide, die in ihrer verschiedenartigen chemischen Konstitution und ungleichartigen physikalischen Struktur begründet ist, läßt sie vielseitig anwenden. Den ersten und wichtigsten Platz nimmt die Herstellung von Fasern ein. Diese Fasern können in zwei Gruppen eingeteilt werden: die erste Gruppe umfaßt hitzebeständige und schwerbrennbare Fasern und die zweite Gruppe außer den obengenannten Eigenschaften noch hohe Festigkeit und einen hohen Modul.

Zur ersten der besprochenen Gruppen gehören die aus Poly-m-phenylenisophthalamid und anderen Aramiden hergestellten Fasern: Nomex, Conex, Fenilon, Sulfon I und Sulfon T. In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der Nomex-, Fenilon- und Sulfon T-Fasern gezeigt worden.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß alle drei Faserarten sehr ähnliche Eigenschaften besitzen. Sie sind nicht nur gegen Hitze sondern auch gegen ionisierende Strahlung beständig und schwerentflammbar, wobei sie erlöschen, sobald sie aus der Flamme gezogen werden. Ihr kritischer Sauerstoffindex beträgt 0,28. Die besprochenen Fasern haben für Schutzbekleidung, für Hüttenwerk-, Gießerei- und Erdölraffineriearbeiter, für Feuerwehrleute und für Personal der Flug-

und Panzerstreitkräfte sowie in der Produktion technischer Stoffe, wie z. B. Filter für heiße Gase u. a., Anwendung gefunden.

Zu den Aramidhochleistungsfasern gehören vor allem die von der Firma Du Pont erzeugten Kevlar-Fasern. Man vermutet, daß Kevlar-Fasern (Fiber B) anfänglich aus Poly-p-benzamid hergestellt wurden, gegenwärtig jedoch aus Poly-p-phenylenterephthalamid erzeugt werden.

Kevlar-Fasern werden in verschiedenen Typen produziert, und zwar:

- Cordgarn,
- Kevlar 49 zum Verstärken von Kunststoffen,
- Kevlar 29 für die Herstellung von Förder- und Antriebsbändern sowie für Seile und andere technische Zwecke.

Die wichtigste Anwendung von Kevlar-Fasern ist jedoch die Herstellung von Cordgarn für Autoreifen.

Ihrer Festigkeit und ihrer Elastizität wegen übertreffen Kevlar-Cordfasern alle anderen aus organischen Polymeren hergestellten Fasern und konkurrieren mit Stahlcorden. Die Ursache dafür, sind ihr hoher Modul, ihre Formfestigkeit, ihre gute Adhäsion gegenüber Gummi und ihr geringes spezifisches Gewicht. Ihre Reißfestigkeit auf Gewichtseinheiten umgerechnet, ist etwa fünfmal größer als die von Stahlfasern. Kevlar weist eine höhere Hitzebeständigkeit und eine geringere Entflammbarkeit als Nomex auf; sein kritischer Sauerstoffindex beträgt 0,40.

Seit 1972 werden wissenschaftlichen Literaturangaben zufolge auch in der Sowjetunion Aramidhochleistungsfasern <sup>34</sup>, Terlon und Twerlon hergestellt. Ihre chemische Zusammensetzung ist nicht bekannt. Terlon-Fasern sollen aus einem Homopolymeren bestehen und aus Polymerlösungen in konzentrierter Schwefelsäure gesponnen werden. Twerlon-Fasern dagegen werden aus einem Copolymeren, das in einem organischen Lösungsmittel der Amidgruppe <sup>35</sup> gelöst wird, hergestellt. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Eigenschaften von Kevlar-, Terlon- und Twerlon-Fasern dargestellt, wonach Twerlon-Fasern Eigenschaften besitzen, die denjenigen von Kevlar-Fasern entsprechen.

Zu den Hochleistungsfasern gehören auch die von der Firma Enka-Glanzstoff produzierten Arenka-Fasern. Die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten

Tabelle 3: Die wichtigsten Eigenschaften von Fasern

Eigenschaften		Kevlar	Kevlar 29	Kevlar 49	Terlon	Twerlon
Reißfestigkeit	g/tex	240	240	372	80 — 100	219
Reißdehnung	0/0	4	3 - 4	2,8	1 — 1,5	4,4
Schlingenfestigkeit	g/tex	106	96		13 — 16	88
Modul	kg/mm²	4650	6400	12800	8500	8130

dieser Fasern lassen vermuten, daß sie ähnlich wie Kevlar-Fasern aus aromatischem Para-Para-Polyamid hergestellt werden.

Außer zur Erzeugung von Fasern finden aromatische Polyamide auch andere Anwendungen. Es soll hier vor allem die Herstellung von Papier, Folien und Geweben für Elektroisolierzwecke genannt werden. Außerdem soll auch die Erzeugung von Membranen, von Lumenfasern zum Entsalzen von Wasser sowie die Herstellung von Adsorbiermitteln erwähnt werden.

## 5. Eigene Untersuchungen

## 5.1 Synthese von Aramiden

Die Synthese der aromatischen Polyamide wurde durch Emulsionspolykondensation durchgeführt. Auf diese Weise konnte das Poly-m-phenylenisophthalamid und auch andere Aramide mit einer reduzierten Viskosität gleich 2 oder in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen mit einer wesentlich größeren Viskosität erhalten werden 36,37.

Anschließend wurde die Reaktion von Isophthaloylchlorid mit verschiedenen aromatischen Diaminen untersucht und dabei festgestellt, daß der Reaktionsverlauf und das Molekülgewicht des gewonnenen Aramids von der Alkalität des angewandten Diamins und von der Löslichkeit des entstehenden Polymeren in der organischen Emulsionsphase abhängig ist 38. Die Reaktion zwischen Isophthaloylchlorid und m-Phenylendiamin oder anderen aromatischen Diaminen in diesem System verläuft mit sehr großer Geschwindigkeit. Aus diesem Grund wurde die Emulsionspolykondensation nach der kontinuierlichen Methode ausgearbeitet, wodurch große Polymermengen in der Zeiteinheit bei geringem Arbeitsvolumen des Reaktors erhalten werden sollten. Die ersten Experimente begannen mit einem Reaktor für kontinuierliche Polykondensation mit einem Arbeitsvolumen von 20 cm³, wobei die Durchflußgeschwindigkeit der Reaktionsmischung ca. 160 cm³/min betrug; daraus ergibt sich die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor von 7-8 Sekunden. Es hat sich gezeigt, daß die Art und Weise der Reaktorbeschickung von sehr wesentlicher Bedeutung ist. Die vier Varianten der Beschickung sind in Abbildung 5 dargestellt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen ist zu schließen, daß bei dem ersten und dem zweiten Verfahren kein Polymeres mit einer reduzierten Viskosität (ca. 2) erhalten werden kann. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor ist wahrscheinlich für die Diffusion des Diamins in die organische Phase,

was die prinzipielle Bedingung der Emulsionspolykondensation ist, zu kurz.

Positive Ergebnisse haben dagegen die dritte und die vierte Methode ergeben <sup>39</sup>. Eine solche Verfahrensweise hat den Vorzug, daß Cyclohexanon-m-phenylendiaminlösungen gegen Oxidation beständiger als wäßrige Lösungen sind, sie erlauben außerdem im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Diamine zur Synthese von Polymeren einzusetzen. Bei unseren Untersuchungen haben wir daher immer eine Diamincyclohexanonlösung verwendet.

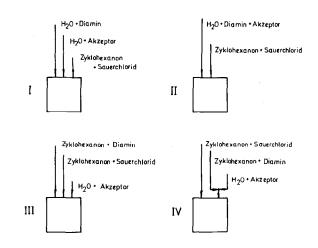


Abb. 5: Varianten der Zuführung von Reagentien zum Reaktor

Auch ist es wesentlich, auf welchem Weg die Reaktanten in den Reaktor eingeführt werden und auf welchem Weg die Reaktionsmischung nach der Reaktion den Reaktor verläßt. Als beste Lösung hat sich die Einführung der Reaktanten von unten und die Abführung der Reaktionsprodukte nach oben erwiesen. Das Reaktionsprodukt liegt in Form einer dicken Emulsion vor, aus der das Polymere durch Wasser ausgefällt wird.

Aufgrund der Erfahrungen, die wir bei den periodischen Polykondensationsprozessen gewonnen hatten, wurde bei der kontinuierlichen Polykondensation die Monomerkonzentration gleich 0,33 Mol/Liter, die Akzeptorkonzentration (Natriumcarbonat) doppelt so hoch, d. h. 0,66 Mol/Liter, angesetzt; die Durchflußgeschwindigkeit der Akzeptorlösung war dabei gleich der summarischen Durchflußgeschwindigkeit der Monomerlösungen.

Wir haben zuerst den Einfluß der Rührintensität und

der Durchflußgeschwindigkeit der Mischung durch den Reaktor auf die reduzierte Viskosität des erhaltenen Polymeren untersucht. Die Rührintensität wurde in Anzahl der Rührerumdrehungen pro Minute gemessen. Dies ist zwar eine Vereinfachung, war aber für unsere Zwecke — wir gebrauchten immer denselben Reaktor und einen Rührer gleicher Form — ausreichend.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß für den verwendeten Reaktor mit einem Arbeitsvolumen von 20 cm³ die optimale Rührgeschwindigkeit 2500 Umdrehungen pro Minute betrug (Abb. 6).

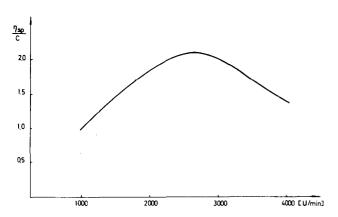


Abb. 6: Red. Viskosität in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit

Der Einfluß der summarischen Durchflußgeschwindigkeit der Reaktionsmischung durch diesen Reaktor auf die reduzierte Viskosität von Poly-m-phenylenisophthalamid ist in Abbildung 7 dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß bei einer Durchflußgeschwindigkeit zwischen 80 und 200 cm³/min das Polymere praktisch immer eine reduzierte Viskosität von 2 aufwies. Wir haben anschließend den Einfluß der Temperatur untersucht. In den Grenzen zwischen 15 und 25°C übt die Temperatur der Reaktionsmischung auf die Viskosität keinen wesentlichen Einfluß aus (Abb. 8). Dieser Einfluß ist dem während der periodischen Polykondensation beobachteten unähnlich.

Danach wurde der Einfluß der molaren Verhältnisse

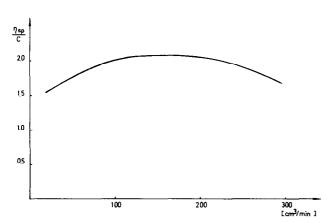


Abb. 7: Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit auf die red. Viskosität

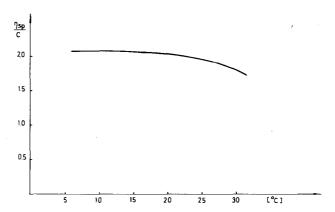


Abb: 8: Einfluß der Temperatur auf die red. Viskosität

der Monomeren geprüft. Die Konzentration der in den Reaktor eingeführten m-Phenylendiamin- oder Isophthaloylchloridlösungen wurde geändert, wodurch ein bestimmter Überschuß eines der Monomeren erhalten wurde, der in molaren Prozenten ausgedrückt wurde. Aus der Abbildung 9 ist es ersichtlich, daß man den höchsten Viskositätswert bei genau gleichmolarem Verhältnis erhält. Einen sehr wichtigen Faktor bildet in dem Emulsionspolykondensationsprozeß die Konzentration des Chlorwasserstoffakzeptors. Wir haben als Akzeptor immer Natriumcarbonat eingesetzt. Die Monomerkonzentration gleich 0,33 Mol/Liter einhaltend, wurde die Akzeptorkonzentration in den Grenzen zwischen 0,165 bis 0,66 Mol/Liter variiert.

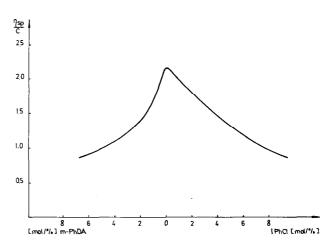


Abb. 9: Red. Viskosität in Abhängigkeit vom Monomerenüberschuß

Die Abbildung 10 zeigt, daß eine weitere Erhöhung der Akzeptorkonzentration über 0,33 Mol/Liter hinaus keine sichtbaren Viskositätsveränderungen verursacht. Es ist also kein Akzeptorüberschuß im Verhältnis zur Menge des ausgeschiedenen Chlorwasserstoffs nötig.

Die Polymerausbeute, bezogen auf die Volumseinheit des Reaktors, hängt nicht nur von der Durchflußgeschwindigkeit der Reaktionsmischung durch den Reaktor, sondern auch von der Konzentration der Monomerlösungen ab. Der Einfluß der Konzentration der Monomeren wurde im Bereich von 0,15 bis 0,60 Mol/

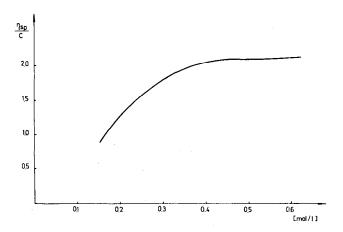


Abb. 10: Red. Viskosität in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration

Liter untersucht (Abb. 11). Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, kann bis zu Konzentrationen von 0,6 Mol/Liter Poly-m-phenylenisophthalamid mit einer reduzierten Viskosität gleich 2 erhalten werden. Nach der kontinuierlichen Methode wurden in einer Stunde aus einem Reaktor mit einem Arbeitsvolumen von 20 cm³ ca. 400 g Polymeres gewonnen. Ähnliche Ergebnisse resultierten, wenn statt m-Phenylendiamin eine Mischung mit p-Phenylendiamin oder anderen Diaminen, wie z. B. 4,4′-Diaminodiphenylenoxid beziehungsweise 4,4′-Diaminodiphenylensulfon, benutzt wurde. Die kontinuierliche Emulsionspolykondensationsmethode soll sich höchstwahrscheinlich zur Herstellung von Aramiden von verschiedener chemischer Zusammensetzung eignen.

In der Folge wurden die Experimente in einem doppelt so großen Reaktor wiederholt. Aus einem Reaktor mit einem Arbeitsvolumen von 40 cm³ konnten wir ca. 800 g Polymeres in einer Stunde erhalten. Vorzüge des kontinuierlichen Emulsionspolykondensationsverfahrens — im Vergleich mit dem Lösungspolykondensationsverfahren — sind die große Ausbeute, bezogen auf das Arbeitsvolumen des Reaktors, und ein einfacheres Rühren, weil in diesem Falle keine dickflüssige Lösung entsteht, und damit eine konstante Temperatur in der Reaktionsmasse leichter einzuhalten ist. Andererseits werden jedoch infolge der hohen Prozeßgeschwindigkeit große Wärmemengen

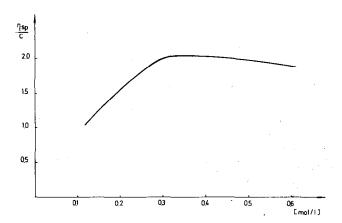


Abb. 11: Einfluß der Monomerenkonzentration auf die red. Viskosität

pro Zeiteinheit frei, so daß es unbedingt nötig ist, den Reaktor mit Kühlwasser von einer Temperatur unter Null intensiv zu kühlen. Wir haben auch festgestellt, daß das nach unserer Methode erhaltene Polymere mehr niedrigermolekulare Fraktionen als das nach der periodischen oder nach der Lösungsmethode gewonnene enthält. Die Anzahl der niedrigen Fraktionen hängt dabei von der Art des eingesetzten Diamins ab<sup>40</sup>.

Während des Verlaufs der kontinuierlichen Emulsionspolykondensation haben wir auch das Absetzen von Polymerem auf den Reaktorwänden und auf dem Rührwerk beobachtet, was den Syntheseverlauf ungünstig beeinflußt. Diese Methode verlangt also weitere Verbesserungen. Bei ihrer Anwendung konnten jedoch schnell größere Aramidmengen, die für das Spinnen von Fasern nötig sind, erhalten werden.

## 5. 2 Die Herstellung von Fasern

Die Fasern wurden nach dem Naßspinnverfahren auf einer Laborspinnmaschine hergestellt. Poly-m-phenylenisophthalamid wurde in Dimethylformamid unter Zusatz von 5 % Lithiumchlorid gelöst. Das Lithiumchlorid erleichtert das Auflösen des Polymeren und verbessert die Stabilität der Spinnlösung. Je nach dem Molekülgewicht des Polymeren wurden Spinnlösungen mit einer Konzentration von 20-22 % bereitet. Die Spinnlösung wurde durch Filterkerzen aus säurebeständigem Stahl gefiltert.

Die Fasern wurden in ein wäßriges Koagulationsbad mit einem Dimethylformamidgehalt von 40 - 60 % und mit einer Temperatur von 15 - 45 °C gesponnen. Das Bad befand sich in ständigem Umlauf und wurde filtriert, das Lithiumchlorid wurde mit Ionenaustauschern entfernt. Die Spinndüsen hatten 25 - 100 Löcher mit einem Durchmesser von 0,07 - 0,10 mm. Nach dem Verlassen des Koagulationsbades wurden die Fasern in einem Plastifikationsbad bis auf 200 % verstreckt und anschließend in Wasser gewaschen und auf eine Aufnahmespule gewickelt. Die Gespinste hat man zusätzlich zur Beseitigung von Dimethylformamid- und Lithiumchloridresten intensiv gewaschen.

Nach der Trocknung der Fasern hat man sie einer Heißverstreckung von  $50-200\,^{0}/_{0}$  bei einer Temperatur von  $290\,^{0}$ C und danach einer Stabilisierung bei einer Temperatur von  $350\,^{0}$ C unterworfen. Die Stabilisierung wurde unter Spannung bei einer Dehnung von  $1\,^{0}/_{0}$  durchgeführt.

Der Einfluß einer Reihe von Parametern wie

- die Temperatur und die Konzentration des Koagulationsbades,
- der Spinndüsenverzug,
- die Verstreckung im Plastifikationsbad und
- die Heißverstreckung

auf die Gestaltung der Makrostruktur und der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Fasern wurde untersucht. Außerdem haben wir die Faserdichte nach der Flotationsmethode, die Faserporosität mit Hilfe des Quecksilberporosimeters und die Iodsorption sowie die Reißfestigkeit, die Reißdehnung und die Heißwasserschrumpfung gemessen.

Dieser Komplex von Untersuchungsergebnissen er-

laubte es, die optimalen Spinnbedingungen festzustellen. Die unter optimalen Bedingungen aus Polym-phenylenisophthalamid hergestellten Fasern können durch eine Festigkeit von 35 g/tex, eine Dehnung von ca. 10 % und eine Heißwasserschrumpfung von 2 % charakterisiert werden.

Die durchgeführten Untersuchungen haben erwiesen, daß nach der Emulsionspolykondensationsmethode in einem kontinuierlichen Verfahren das Poly-m-phenylenisophthalamid und andere Aramide mit guten faserbildenden Eigenschaften erhalten werden können.

Ich möchte meinen Vortrag nicht schließen, ohne meinen Mitarbeitern aus dem Institut für Kunstfasern, die an der eben besprochenen Entwicklungsarbeit beteiligt waren, bei dieser Gelegenheit meinen herzlichen Dank auszudrücken.

## Literatur:

- E. E. Braunsteiner, H. F. Mark; Makrom. Rev. Nr. 9, 83 (1974)
- H. Herlinger: "Struktur und Eigenschaften neuerer Faserentwicklungen"; II. Nation. Konferenz: "Chemische Fasern — Herstellung und Verarbeitung"; Varna, Bulgarien, Okt. 1976
- 3. H. Herlinger u. a.; Appl. Polym. Symp. 21, 215 (1973)
- 4. A. S. Semonova u. a.; Chim. Volokna Nr. 5, 2 (1969)
- 5. US. Pat. 3.197.443
- 6. US. Pat. 3.197.444
- 7. E. P. Krasnov u. a.; Chim. Volokna Nr. 3, 12 (1972)
- 8. I. Preston, F. Dobinson; J. Polym. Sci. B-2, 1171 (1964)
- 9. I. Preston; J. Polym. Sci. A-1, 523 (1968)
- I. Preston, R. W. Smith, C. J. Stehman; J. Polym. Sci. C-19, 7 (1967)
- V. M. Savinov, L. B. Sokolov; Chim. Volokna Nr. 4, 22 (1965)
- I. E. Kardasch, A. Andriaschnikov; Vysokomol. Soedin. A-11, 1966 (1969)
- K. K. Mozgova, V. V. Korschak; Plastmassy 10, 14 (1968)
- 14. E. P. Krasnov, L. B. Sokolov; Vysokomol. Soedin. 8, 380 (1966)
- V. K. Bieliakov, A. A. Kosobuckaja; Vysokomol. Soedin. A-12, 610 (1970)
- G. I. Kudriavcev, L. F. Balakliejeva; Vysokomol. Soedin. A-12, 2205 (1970)
- 17. H. Herlinger u. a.; Appl. Polym. Symp. 21, 251 (1973)
- H. F. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata; J. Polym. Sci. 61, 49 (1962)
- L. B. Sokolov, T. V. Kudim; Dokl. Akad. Nauk. SSR 158, 1139 (1964)
- 20. Inf. VNIIV.; Chim. Volokna Nr. 6, 72 (1968)
- 21. Tekeshi Ono; Jpn. Text. News Nr. 234, 71 (1975)
- 22. Anonym; Chemiefasern Text. Ind. Nr. 6, 499 (1975)
- 23. I. W. Rothulzen; Chemiefasern Text. Ind. Nr. 2, 17 (1974)
- 24. US. Pat. 3.063.966; 3.068.188; 3.360.598

- 25. Brit. Pat. 871.885
- 26. Franz. Pat. 1.526.745
- 27. L. B. Sokolov; Plastmassy 9, 21 (1967)
- 28. US. Pat. 3.671.512
- A. A. Fedorov u. a.; Vysokomol. Soedin. A-12, 2185 (1970)
- 30. A. A. Fedorov u. a.; Vysokomol. Soedin. **B-12**, 205 (1970)
- 31. US. Pat. 1.283.064
- 32. US. Pat. 3.767.756; 3.642.706
- 33. Brit. Pat. 1.106.190
- 34. Anonym; Chim. Volokna Nr. 6, 20 (1972)
- 35. A. T. Serkov u. a.; 2. Internationale Chemiefaser-tagung Kalinin, Mai 1977, Preprints, Sektion IV, S. 26
- 36. T. Skwarski: "Die Fasern aus aromatischen Polyamiden"; II. Nationale Konferenz "Chemische Fasern Herstellung und Verarbeitung", Varna, Bulgarien. Okt 1976
- 37. T. Skwarski, I. Ratajczyk; Polymery 20, 317 (1975)
- 38. J. Ratajczyk; Dissertation, Techn. Univ. Lodz 1976
- 39. Poln. Pat. 92.807
- 40. K. Grzebieniak; Dissertation, Techn. Univ., Lodz 1977

### Diskussion

Wampetich: Poly-p-phenylenterephthalamidfasern sollen auch trocken gesponnen werden können. Die mir bekannten Lösungsmittel solcher Polymerer sind aber Orthophosphorsäure, konzentrierte Schwefelsäure bzw. Oleum, die mir für einen Trockenspinnprozeß ja nicht gerade geeignet erscheinen. Könnten Sie das etwas erläutern?

**Skwarski:** Wir haben unsere Amide auch nur naß gesponnen. Im Trockenspinnverfahren habe ich keine eigenen Erfahrungen.

Dawczynski: Können Sie Werte über die Hohlraumstruktur Ihrer Faser angeben, die Sie nach der Quecksilberporosimetrie untersucht haben? Die gefundenen Festigkeiten von 35 g/tex liegen ja nicht besonders hoch. Wie sehen die färberischen Eigenschaften dieser Fasern aus?

**Skwarski:** Die Anfärbbarkeit dieser Fasern wurde von uns nicht untersucht. Zusammenhänge zwischen der Makrostruktur, ermittelt über Porositäts-, Dichte- und Jodsorptionsmessungen einerseits und den Festigkeiten andererseits, konnten wir in einigen Bereichen finden.

**Dimov:** Ihre Methode zeigt verschiedene Vorteile, doch hätte mich interessiert, ob sich im Reaktor nicht Natriumchlorid ansammelt und die weitere Umsetzung stört?

Skwarski: Wir arbeiten in einem System von organischen Lösungsmitteln und Wasser. Die wäßrige Lösung von Natriumchlorid wird gemeinsam mit dem Reaktionsprodukt aus dem Reaktor abgeführt. Das Polymere wird dann gefällt und sehr sorgfältig von allen Salzen durch Waschen gereinigt.

Oertel: Hat die Sulfon T-Faser, verglichen mit Nomex, eine höhere Hydrolysenbeständigkeit, die ja bei Nomex kaum ausreichend ist? Ist aber auch die Lichtbeständigkeit solcher sulfongruppenhaltiger aromatischer Polymerer ausreichend?

**Skwarski:** Ich habe selbst Sulfon T-Fasern nie untersucht, sondern meine Angaben nur aus der sowjetischen Literatur entnommen, nach der die Temperaturbeständigkeit höher als bei Nomex-Fasern sein soll.

## Eigenschaften segmentierter Polyurethanelastomerfilamentgarne

Dr. Harald Oertel, BAYER AG, Leverkusen (Herrn Prof. Dr. Otto Bayer zum 75. Geburtstag gewidmet)

Lineare, segmentierte Poly(harnstoff)urethanelastomere werden nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren durch kettenverlängernde Umsetzung von NCO-Präpolymeren (aus langkettigen Makrodiolen und Diisocyanaten) mit aliph. Diaminen, Hydrazin oder Dihydrazid-Verbindungen in hochpolaren Lösungsmitteln hergestellt. Die Verspinnung zu PU-Elastomerfilamentgarnen (Elasthanen) nach Trocken- oder Naßspinnprozessen wird im Vergleich zum Reaktionsspinnprozeß beschrieben.

Die grundsätzliche Beziehung zwischen der Struktur der Hart- und Weichsegmente und den Elastomereigenschaften wird besonders im Hinblick auf thermische und hydrothermische Eigenschaften anhand der Heat Distortion Temperatur, Heißwasserlängung und des Thermofixierverhaltens besprochen. Die Beziehung zu einigen anwendungstechnischen Aspekten, wie Ausrüsten, Thermofixieren und thermischem Verformen, werden hergestellt.

Linear, segmented poly(urea)urethane-elastomers are synthesized according to the diisocyanate-polyaddition-process by chain-extending reaction of NCO-prepolymers (from long-chain macrodiols and diisocyanates) with aliphatic diamines, hydrazine or dihydrazide-compounds in highly polar solvents. The spinning of such solutions to PU-filament-yarns ("Elasthane"-or spandex-yarns) by dryor wet-spinning techniques are described and compared with the reaction spinning process.

The correlation between the structure of the hard- and soft-segments and the properties of the filaments is discussed, especially for the thermal and hydrothermal properties, in respect to the heat-distortion temperature, hot water-elongation and the thermosetting process. The correlation of some aspects of application, such as finishing. thermosetting and moulding processes are discussed.

## 1. Einführung

Unberührt vom Siegeszug der Synthesefasern, blieben hochelastische Fasern jahrzehntelang ausschließlich die Domäne von mit Schwefel vulkanisierten Kautschukfäden. Erst durch die Erkenntnis, daß sich hochelastische Fäden auf Basis linearer Blockcopolymerer nach rationellen, für Chemiefasern üblichen Spinntechniken herstellen lassen, wurde im vergangenen Jahrzehnt eine spektakuläre Entwicklung neuer synthetischer Elastomerfäden in Gang gesetzt. Erfolgreich waren dabei die Entwicklungen der Elastomerfäden auf Polyurethanbasis (Spandex- oder Elasthanfilamentgarne), die inzwischen nicht nur einen Teil der Kautschukfäden aus ihrem traditionellen Anwendungsgebiet verdrängten, sondern auch eine erhebliche Ausweitung des Einsatzes hochelastischer Fäden in neue Anwendungsgebiete und neue Technologien ermöglichten.

Obwohl die produzierte Tonnage an PU-Elastomer-

Struktur, Modifizierungsmöglichkeiten und fäden (PU = Polyurethan) --- gemessen am Produktionsvolumen der Synthesefaserindustrie - bescheiden erscheinen mag, so ist die technische Bedeutung von PU-Elastomerfäden doch erheblich größer, da sie in zum Teil sehr geringen Mengenanteilen zur "Elastifizierung" von Textilien dienen.

## 2. Hochelastische Eigenschaften in linearen Blockcopolymeren

Seit langem war beobachtet worden, daß auch in rein linearen, chemisch unvernetzten Polymeren elastische Eigenschaften auftreten, wenn man in hochschmelzende kristalline Polymere (z. B. Polyamide oder Polyester) längere, nichtkristalline, weiche Molekülsegmente einbaut. Beispiele sind Blockpolyamide oder Polyterephthalsäureester mit langkettigen Polytetramethylenäthersegmenten.

Nach Polykondensationsverfahren konnten wegen störender Umamidierungs- bzw. Umesterungsmechanismen und auch mangelnder Elastizität keine Elastomerfäden mit ausreichenden Eigenschaften entwickelt

## 3. Segmentierte Polyurethanelastomere nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren

Zur gezielten Synthese von segmentierten Elastomeren mit definierter Struktur aus abwechselnd harten und weichen Segmenten hat sich das von O. BAYER und Mitarbeiter in Leverkusen ab 1937 entwickelte Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, das in diesem Jahr sein 40jähriges Jubiläum feiern kann, als besonders geeignet erwiesen¹. Seine ungewöhnliche Abwandlungsfähigkeit in bezug auf Ausgangsmaterialien und Verfahrensschritte hat zu einer Vielzahl von Produkten von hoher wirtschaftlicher Bedeutung ge-

Aus einem der ersten Polyurethane entstand eine Faser mit polyamidähnlichen Eigenschaften. Es folgten segmentierte, jedoch zusätzlich mit Diisocyanat vernetzte Elastomere, ferner Lacke und Schaumstoffe sowie thermoplastisch verformbare Elastomere. Seit etwa 1964 wurden von der BAYER AG lineare, segmentierte Elastomere aus hochpolaren Lösungsmitteln zu Elastomerfilamentgarnen versponnen, die unter dem Namen Dorlastan bedeutsame Anwendung fanden und seither in ihren Typen mehrfach abgewandelt und ergänzt wurden.

Ziel des Beitrages soll sein, über die Grundlagen zur Synthese von PU-Elastomerfäden und die verschiedenen Spinnverfahren sowie über die spezifische Elastomerstruktur zu berichten, um das daraus resultierende Eigenschaftsbild der Elastomerfäden verständlich zu machen. Dabei soll vorzugsweise das thermische und hydrothermische Verhalten und die Thermofixierarbeit der Fäden besprochen werden, da dies für die praktische Verarbeitung und Ausrüstung der Fäden bzw. der daraus hergestellten Gewirke bedeutsam ist.

## 3. 1. Chemische Grundlagen

Grundprinzip des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens ist die Addition von Verbindungen mit zwei Hreaktiven Gruppen, z. B. von Dialkoholen oder Diaminen, an die NCO-Gruppen der Diisocyanate unter

Bildung der *Polyurethane* oder *Polyharnstoffe* (Abb. 1).

Diisocyanat-Polyadditionsverfahren (Otto Bayer et al., ab 1937)

Abb. 1: Reaktionsschema

Entsprechend wurde durch Polyaddition von Butandiol-1,4 und Hexan-1,6-diisocyanat ein lineares, thermoplastisches, kristallines Polyurethan erhalten, das als *Dorlon*'-Borste wegen seiner hohen Biegesteifigkeit Verwendung fand. (Polyharnstoffe sind unter anderem unlöslich und unschmelzbar.)

## 3. 2. Segmentierte Struktur

Wird das kurzkettige Butandiol bei der Polyaddition teilweise durch langkettige, niedrigschmelzende Dihydroxyverbindungen mit Molekulargewichten um 2000 ersetzt, so entsteht durch die Einführung dieser weichen, langkettigen Diolsegmente in das kristalline Polyurethangerüst ein Elastomeres mit einer elastischen Dehnbarkeit von mehreren Hundert Prozent.

Die langkettigen, amorphen Segmente lassen sich bei Anlegen einer Spannung an das Elastomere entknäueln, wobei die harten, kristallinen Urethansegmente als *Fixpunkte* ein Abgleiten der Molekülketten verhindern und somit bei Aufhebung der Spannung eine elastische Rückkehr der gedehnten Weichsegmente unter Rückknäuelung erlauben (Abb. 2).

Wie sich aus dem Schema der Abbildung 2 ableiten läßt, sind die Art, die Größe und die Anordnung geeig-

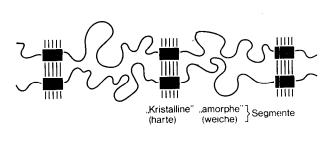


Abb. 2: Segmentierter Kettenaufbau (schematisch)

neter Hart- bzw. Weichsegmente entscheidend für die Elastomerfadeneigenschaften und bestimmen zum Teil auch die Art des Herstellungs- und/oder Spinnverfahrens. Die langkettigen Dihydroxyverbindungen beeinflussen dabei als bewegliche Weichsegmente die Dehnbarkeit und die Elastizität, während die aus Diisocyanaten und Diol- oder Diaminkettenverlängerern entstehenden Hartsegmente über ihre Wasserstoffbrückenbindungen als Fixpunkte den thermischen und hydrothermischen Zusammenhalt der Elastomerfäden bedingen.

## 3. 3. Ausgangsmaterialien

## 3. 3. 1. Längerkettige Dihydroxyverbindungen (Makrodiole)

Als Weichsegmente werden Makrodiole mit Molekulargewichten von etwa 650 bis 4500 (vorzugsweise 1500 bis 2000) und mit Schmelzpunkten möglichst unterhalb 50 °C eingebaut. Beispiele sind Dihydroxypolyester, die durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit einem geringen Überschuß an Diolen zugänglich sind, z. B. Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol (Abb. 3).

Polyester: z. B. Adipinsäure-äthylenglykol-polyester

Polyäther: z. B. Poly-tetramethylenäther-diol HO+(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O+<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH Molekulargewicht 1000-2000

Diisocyanate:  $CH_3$  N=C=O N=C=O Toluol-2,4-diisocyanat (TDI)

Diphenylmethan -4,4-diisocyanat (MDI)

Abb. 3: Ausgangsmaterial für PU-Elastomere

Vorzugsweise werden zur Verminderung der Kristallisationseignung des Weichsegments (Verhinderung der Dehnungskristallisation) Adipinsäuremischpolyester, z. B. aus Diolmischungen, wie Äthylenglykol/1,2-Propylenglykol, Äthylenglykol/1,4-Butandiol oder Hexandiol-1,6/2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, verwendet. Die Hydrolysenfestigkeit der Polyester bzw. Polyesterurethane nimmt mit steigender Zahl der C-Atome im Diol und zunehmender Alkylverzweigung in Nachbarschaft zur OH-Gruppe zu<sup>2</sup>. Auch durch Polyaddition von Caprolacton an Diäthylenglykol zugängliche Polycaprolactonester werden als Makrodiole eingesetzt.

Dihydroxypolyäther, insbesondere das Polytetramethylenoxiddiol, das durch Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt wird, finden breite Anwendung. Die entsprechenden Polyätherurethanelastomeren sind weitgehend hydrolysenstabil, jedoch sehr empfindlich gegen Licht- und Oxidationsabbau und müssen durch Stabilisatoren geschützt werden.

# 3. 3. 2. Diisocyanate

Zur Elastomerfädensynthese findet das Diphenylmethan-4,4-diisocyanat (MDI) nahezu ausschließliche Verwendung, da es den Aufbau genügend hochschmelzender Elastomerer mit guten Elastomereigenschaften ermöglicht. Das weniger symmetrische 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) wird für nur einen Elastomerfadentyp verwendet, der zusätzlich eine intensive chemische Vernetzung aufweist (Tab. 2), bzw. zur chemischen Modifizierung von Weichsegmenten eingesetzt. Weitere Di- oder Polyisocyanate, z. B. 1,6-Hexandiisocyanat, werden nur für Modifizierungen in geringen Mengen gebraucht.

### 3. 3. Kettenverlängerungsmittel

Dialkohole, z. B. Butandiol-1,4, liefern nur relativ niedrigschmelzende Polyurethane und werden für hochwertige Elastomerfasern nicht mehr benutzt. Ausnahme ist die nach dem Schmelzspinnprozeß hergestellte Polyamid/PU-Elastomer-Bifilarfaser Monvelle<sup>13</sup> (Produktionseinstellung Ende 1977).

Zur Modifizierung des Elastomeraufbaus werden Diole jedoch in kleineren Mengen im NCO-Präpolymeren mitverwendet, wenn sie weitere Strukturelemente, z. B. tert. Aminogruppen, wie in N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-methylamin oder N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)piperazin, aufweisen und dadurch den Einbau farbstoffaffiner Zentren ermöglichen <sup>4</sup>.

Diaminoverbindungen  $H_2N---NH_2$ , d. h. difunktionelle Kettenverlängerungsmittel mit reaktionsfähigen  $H_2N$ -Endgruppen, haben sich als besonders geeignete Kettenverlängerungsmittel erwiesen, z. B. diprimäre Diamine, vorzugsweise aliphatischer<sup>5</sup>, cycloaliphatischer oder araliphatischer Struktur, aber auch Hydrazin(hydrat)<sup>7</sup>, Dihydrazide der Kohlensäure bzw. von organischen Dicarbonsäuren<sup>8</sup> oder andere funktionelle Hydrazidderivate, z. B. Semicarbazidderivate<sup>9</sup>.

Technische Bedeutung haben für hochwertige Elastomerfäden nur wenige Kettenverlängerer (Abb. 4) erlangt, z. B. Äthylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, m-Xylylendiamin, Hydrazin sowie weitere Hydrazidderivate wie Carbodihydrazid,  $\omega$ -Amino-hydrazide oder Semicarbazidhydrazide.

Die hieraus entstehenden Poly(harnstoff)urethane besitzen wesentlich höhere Hartsegmentschmelzpunkte als diolverlängerte Polyurethane; sie sind deshalb aber auch nicht mehr nach Schmelzspinnverfahren zu verarbeiten, da die Harnstoffgruppen bei den zum Aufschmelzen erforderlichen hohen Temperaturen nicht mehr stabil sind. Für solche Elastomerfäden des Poly(harnstoff)urethantyps mußten daher neue Ver-

diprimäre Diamine H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (Aethyiendiamin)

 $\begin{array}{c} {\rm H_2N-CH-CH_2-NH_2} \ ({\rm Propylendiamin}) \\ {\rm CH_3} \end{array}$ 

 $H_2N$  (1.3-Diaminocyclohexan)  $NH_2$ 

Hydrazin H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>

Hydrazid-Derivate H<sub>2</sub>N-NH-CO-NH-NH<sub>2</sub> (Carbodihydrazid)

 $H_2N-(CH_2)_x+CO-NH-NH_2$ ( $\omega$ -Amino-säure-hydrazide)

 $\label{eq:h2N-NH-CO-(CH2)_x-NH-CO-NH-NH2} \textbf{(Semicarbazid-hydrazide)}$ 

Abb. 4: NH<sub>2</sub>- funktionelle Kettenverlängerungsmittel für Elasthane

fahren zur Synthese und Verspinnung entwickelt werden. Hierfür wurde die Beobachtung bedeutsam, daß sich lineare Polyurethansysteme in hochpolaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF), reversibel lösen oder sich auch direkt in diesen Lösungsmitteln synthetisieren lassen <sup>10</sup>.

# 4. Synthese verspinnbarer Poly(harnstoff)urethanelastomerer

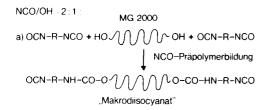
Der Aufbau der Poly(harnstoff)urethanelastomeren erfolgt wegen der erheblichen Reaktivitätsunterschiede der Reaktanten in einer zweistufigen Reaktion, wobei zunächst

- a) ein NCO-Präpolymer hergestellt wird (langsame Reaktion), das man
- b) in der Kettenverlängerungsreaktion (schnelle Reaktion) mit den  $\mathrm{NH_2}$ -funktionellen Kettenverlängerern umsetzt.

### 4. 1. NCO-Präpolymer-Bildung (Makrodiisocyanate)

Die längerkettigen Dihydroxyverbindungen (Makrodiole) werden zunächst mit überschüssigen molaren Mengen an Diisocyanaten zu einem endständige NCO-Gruppen aufweisenden NCO-Präpolymeren (auch Makrodiisocyanat oder NCO-Voraddukt bezeichnet) umgesetzt (Abb. 5). Aus 1 Mol Makrodiol und 2 Molen Diisocyanat entsteht so ein Makrodiisocyanat entsprechend der Formel a in Abbildung 5.

Verwendet man weniger als zwei Mole Diisocyanat pro Makrodiol, z. B. ein Verhältnis OH: NCO = 1:1,5 (= 2:3), tritt zusätzlich eine Urethanverknüpfung zweier Makrodiole bei der NCO-Präpolymerbildung ein (Struktur b). Eine solche Vorverlängerungsreaktion kann auch in getrennten Stufen oder mit einem anderen Diisocyanat wie Toluylendiisocyanat vorgenommen werden und ergibt weniger kristallisationsfähige Makrodiole. Mit mehr als 2 Mole Diisocyanat bleibt neben dem Makrodiisocyanat freies niedermolekulares Diisocyanat vorhanden. Aus reaktionskinetischen Gründen ist immer (auch im Fall a) mit einer gleichzeitigen Vorverlängerungsreaktion wie auch freiem Diisocyanat im NCO-Präpolymeren zu rechnen. Je nach OH/NCO-Molverhältnis und Makro-



NCO/OH -3:2:

(MG 2000) (MG 2000)
b) OCN-R-NCO+HO MMOH+OCN-R-NCO+OH MMOH+OCN-R-NCO
OCN-R-NH-CO-OMMO-CO-NH-R-NH-CO-OMMO-CO-NH-R-NCO
"Vorverlängertes" Makrodiisocyanat

Kurzsymbol für Makrodiisocyanat : OCN-//// NCO

Abb. 5: NCO-Präpolymerbildung (Makrodiisocyanate)

diolmolekulargewicht kann man die Kettenlänge des Makrodiisocyanates in weiten Bereichen ändern. Da diese Länge etwa dem Weichsegment im PU-Elastomeren entspricht, beeinflußt sie insbesondere die elastische Dehnbarkeit, die Modulwerte und Tieftemperatureigenschaften.

Die NCO-Präpolymerbildung kann in der Schmelze, in inerten Lösungsmitteln, wie Toluol, oder direkt in gegenüber NCO-Gruppen nicht ganz inerten "hochpolaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMA), erfolgen, wofür auch kontinuierliche Verfahren vorgeschlagen wurden <sup>12</sup>.

Die Makrodiisocyanate sind zähklebrige, halbfeste Massen bzw. niedrigviskose Lösungen.

# 4. 2. Kettenverlängerungsreaktion in hochpolaren Lösungsmitteln

Durch kettenverlängernde Umsetzung der NCO-Gruppen des Makrodiisocyanates mit etwa äquivalenten Mengen an difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln mit -NH<sub>2</sub>-Endgruppen vollzieht sich unter Bildung der Harnstoffhartsegmente der entscheidende Übergang zum Elastomeren (Abb. 6).

Wegen der sehr hohen Reaktivität der aliphatischen Diamine bzw. wegen der hohen Schmelzpunkte der Hydrazidkettenverlängerungsmittel nimmt man die

"Poly-harnstoffurethan-Elastomer" (lineares, segmentiertes PU-Elastomer)

Abb. 6: Kettenverlängerungsreaktion zum Poly(harnstoffurethanelastomeren

Elastomersynthese in hochpolaren Lösungsmitteln (DMF oder DMA) vor und erhält direkt verspinnbare Elastomerlösungen.

Die aliphatischen Diamine reagieren außerordentlich schnell mit den NCO-Gruppen der Makrodiisocyanate und werden daher unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (Kühlung, intensivste Durchmischung) vorzugsweise in kontinuierlich geführten Reaktionen oder auch in Form von Suspensionen ihrer CO<sub>2</sub>-Salze <sup>13</sup> umgesetzt, um mögliche Nebenreaktionen (z. B. Biuretbildung) zu vermeiden, da diese zur Ausbildung inhomogener, verzweigter Polymeranteile führen.

Hydrazid- und Semicarbazidderivate zeigen eine gemäßigte Reaktivität und lassen sich glatt zu homogenen Elastomerlösungen umsetzen.

### 4. 3. Modifizierungsreaktionen

In vielen Fällen werden neben dem Kettenverlängerer (zumeist Äthylendiamin) wenige Molprozente an Cokettenverlängerungsmitteln. z. B. 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diamino-cyclohexan, Piperazin oder auch Wasser, mitverwendet, wobei die eingebrachte Störung des Hartsegmentaufbaues auch eine bessere Elastomerlöslichkeit bewirkt.

Die höchsten Elastomermolekulargewichte werden bei äquivalentem NCO NH<sub>2</sub>-Umsetzungsverhältnis zwischen NCO-Präpolymerem und Kettenverlängerer erhalten. Überschüssige bzw. unterschüssige Kettenverlängerungsmittel ergeben im allgemeinen geringere Lösungsviskositäten und ermöglichen die Umsetzung der NH<sub>2</sub>- bzw. NCO-Endgruppen mit z. B. Di- oder Triisocyanaten <sup>14</sup> bzw. monofunktionellen Abbrechern, wie Butylamin. Auch Gemische von di- mit monobzw. trifunktionellen Verbindungen (z. B. Hydrazin Diäthylamin) können zur Molekulargewichtsregelung eingesetzt werden <sup>15</sup>.

Zur Verbesserung der Anfärbbarkeit bzw. Stabilisierung können tert. Aminogruppen entfaltende Coverlängerer, z. B. Bis-(3-aminopropyl)-methylamin oder N.N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, bzw. Kettenabbrecher, z. B. 3-Dimethylaminopropylamin oder as. Dimethylydrazin, mitverwendet werden.

# 5. Spinnverfahren zur Herstellung von PU-Elastomerfilamentgarnen (Elasthanfilamentgarne)

# 5. 1. Trockenspinnprozeß

Die hochviskosen Elastomerlösungen von 50—150 Pa. s., stellen 20-25° eige Lösungen in DMF oder DMA dar und werden - entsprechend dem Trockenspinnprozeß von Polyacrylnitrillösungen — durch Mehrlochdüsen in ca. 4-8 Meter lange beheizte Spinnschächte gesponnen (Abb. 7). Zusätzlich eingeführte Heißluft bewirkt eine schnelle Verdampfung der Lösungsmittel, doch muß man zur vollständigen Lösungsmittelentfernung aus den Fäden bei den hohen Spinngeschwindigkeiten von etwa 200 bis 600 m/min die Titer der Einzelkapillaren auf etwa 4—20 dtex begrenzen. Den gewünschten Gesamttiter der Filamentgarne von etwa 20 bis 2560 dtex erreicht man durch Zusammenfassung entsprechend vieler Einzelkapillaren, wobei durch Aufbringen eines Falschdralls die Einzelkapillaren im Schacht zu einem Quasi-Monofilfilamentgarn verklebt werden. Obschon die einzel-

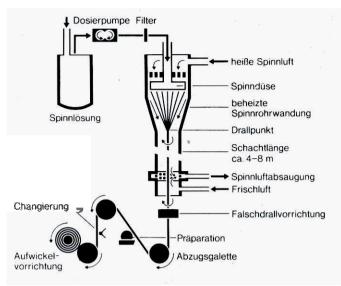


Abb. 7: Trockenspinnverfahren fur Elasthanfilamentgarne

nen Kapillaren praktisch untrennbar miteinander verschmolzen sind, lassen sie sich im Querschnittbild noch gut erkennen. Die Einzelkapillaren sind im Querschnitt — je nach Substrat und Spinnbedingungen — rund oder hundeknochenartig, die Fadenoberflächen sind weitgehend glatt und gleichmäßig (Abb. 8 und 9). Die Fadeneigenschaften werden nicht nur durch die Polymerzusammensetzung, sondern auch durch die Spinnbedingungen und Abzugsgeschwindigkeiten beeinflußt. z. B. sinkt die Bruchdehnung der Fäden mit steigender Orientierung. Weitere Eigenschaftsmodifizierungen können durch thermische Nachbehandlung der Faden 16 erzielt werden.

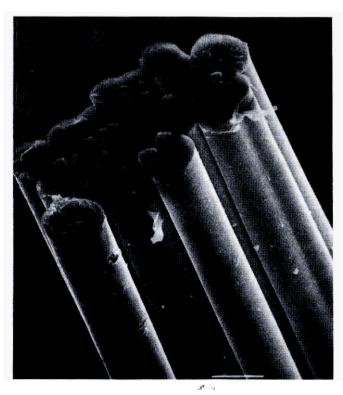


Abb.8: Dorlastan - V 400; 160 dtex (12 Einzelkapillaren; Vergrößerung 210-fa&)

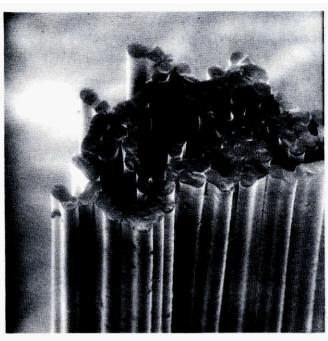


Abb. 9. Dorlastan - X 200; 480 diex (Vergrößerung 100-fach)

Nach dem Trockenspinnprozeß werden zur Zeit die weitaus größten Mengen (80 %) an Elasthanfilamentgarnen (z. B. Lycra, Dorlastan) erzeugt (Tab. 1).

Nach dem Trockenspinnverfahren wurden auch Bifilarfilamentgarne (z. B. Acryl/Elasthan) hergestellt, doch wurden sie — ebenso wie Elasthanspinnfasern — keine Handelsprodukte. Mangels näherer Information sind in den Täbellen keine Angahen über Produktionen in den sozialistischen Ländern enthalten.

Tabelle 1: Trockenspinnverfahren

Name		Hersteller	Zusammensetzung (Ausgangskomponenten)
a) Trockenspinnverfal	iren		
Dorlastan			
Type X 200, X 220	).	Bayer AG	Polyester/MDI/ Semicarband-Denvat
Type V 400		Bayer AG	Polyester/MDI/Diamin
Lycra			
Type 124 (123) Type 126 (121) (12 Type 128	7) (133)	Du Porit Du Pont Du Pont	Polyäther/MDI/Hydrázin Polyäther/MDI/Diamin Polyester/MDI/Diamin
Amhi-Spandex		Asahi Kasei	Polycaprolactonester/
		4	MDI/Diamin Polyather/MDI/Diamin
Espa	Japan <	Toyobo Co.	Polyäther/MDI/Diamin
Neolon		Teijin	Polyäther/MDI/ Aminohydrazid-Derivat
Opelon		Toyo Products L(Toray + Du Pont)	Polyäther/MDI/Hydrazin Polyäther/MDI/Diamin

# 5.2. Naßspinnverfahren

Spinnt man die PU-Elastomerlösungen in wäßrige Fällbäder, so tritt unter Entzug des Lösungsmittels die Koagulation zum elastischen Faden ein, wobei auch hier eine Verklebung der Einzelkapillaren ange-

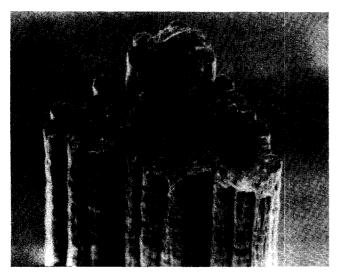


Abb. 10: Numa - 4221; 460 dtex (Vergrößerung 230-fach)

strebt wird. Die Fäden werden mit der für Naßspinnen üblichen Geschwindigkeit zwischen etwa 3 bis 30 m min abgezogen und gegebenenfalls mit Heißwasser oder Heißluft nachbehandelt.

Naßgesponnene Fäden zeigen unregelmäßige Kapillarquerschnitte und relativ zerfurchte Oberflächen aus dem Koagulationsprozeß (Abb. 10 und 11).

Nach dem Naßspinnverfahren werden die Elasthanfäden Numa, Fujibo und Lynel produziert (Tab. 2).

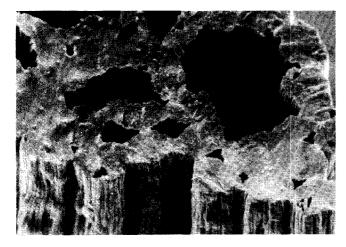


Abb. 11: Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 10 (600 fach)

## 5. 3. Reaktivspinnverfahren (Chemisch-Spinnprozeß)

Im Unterschied zum Trocken- oder Naßverspinnen von Elastomerlösungen nimmt man beim Reaktivspinnverfahren die Polymerbildung erst im Moment des Ausspinnens gleichzeitig mit der Fadenbildung vor. Man nutzt hier die außerordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit aliphatischer Diamine in der Umsetzung mit den aromatischen NCO-Gruppen zur Faden- und Polymerbildung aus <sup>17</sup>.

Extrudiert man ein flüssiges NCO-Präpolymeres, das

Tabelle 2: Naß- und reaktivgesponnene Fasern

Name	Hersteller	Zusammensetzung (Ausgangskomponenten)		
b) Naßspinnverfahren				
Numa	Ameliotex, USA	Polyester/Polyather/ MDI/Diamin		
Fujibo-Spandex*)	Fuji Spinning, Japan	Polyester/Polyäther/ MDI/Diamin		
Lynel**)	Fillatice, Italien	Polycaprolactonester/ MDI/Diamin		
c) Chemisch-Spinnverfahren				
Glospan	Globe-Mfg. Co., USA	Polyester/TDI/Diamin		
Enkaswing ***)	AKZO-Konzern, Spanien	Polyester/TDI/Diamin		
Spancelle	Courtaulds, GB	Polyester/MDI/Diamin		

<sup>\*)</sup>Lizenz Ameliotex

MDI = Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

TDI = Toluylendiisocyanat

hier aber durch Einbau trifunktioneller Alkohole wie Glycerin oder Trimethylolpropan eine verzweigte Struktur aufweist, durch Düsen in Bäder von aliphatischen Diaminen, so bildet sich unter sofortiger NCO/NH2-Reaktion an der Fadenoberfläche eine hinreichend tragfähige Haut von Poly(harnstoff)urethanen, welche das Abziehen in Fadenform ermöglicht. Zum Aushärten der NCO-Gruppen im Fadeninneren läßt man den Faden längere Zeit (evtl. unter Druck) in Wasser stehen bzw. führt die Reaktion in Toluollösungen von Di- oder Triaminen zu Ende. Die entstandenen Fäden sind in DMF völlig unlöslich, da sich

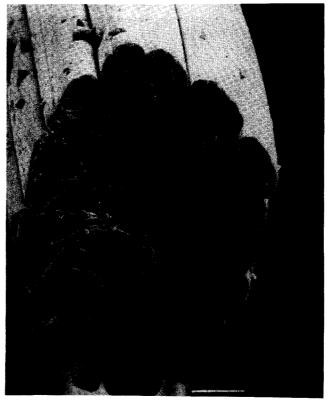


Abb. 12: Spancelle; 354 dtex (Vergrößerung 210-tacti-

<sup>\*\*)</sup>früher "Unel" Union-Carbide-USA

<sup>\*\*\*)</sup>Lizenz Globe Mfg. Co.

aus dem verzweigten Prapolymeren eine kovalent vernetzte Faserstruktur gehildet hat.

Nach diesen Verfahren werden weniger als 10 % der Elasthanfäden (Glospan, Enkaswing und Spancelle) produziert (Tab. 2). Je nach Verfahren sind die Fadenquerschnitte unterschiedlich und die Einzelkapillaren viel gröber (Ahb. 12 und 13).

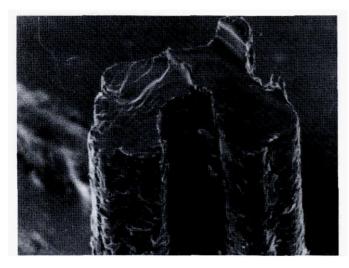


Abb. 13: Glospan XS - 3; 470 dtex (Vergrößerung 115-fach)

# Physikalische Vernetzungsstruktur der segmentierten PU-Elastornerfilarnentgarne

Die typischen elastischen und thermischen Eigenschaften der linearen, segmentierten Poly(harnstoff)urethanelastomeren heruhen auf ihrer Segmentstruktur aus abwechselnd langeren niedrigschmelzenden
Weichsegmenten und kurzen hochschmelzenden Hartsegmenten mit starken -NH...O=C-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Harnstoff- und Urethangruppen henachharter Polymerketten. Die elastischen
Eigenschaften sind umso ausgepragter, je besser die
Hart- und Weichsegmente geordnet (entmischt) sind
und sich entsprechend Domanen von kristallahnlichen
Hartsegmenten in der Matrixschmelze der Weichsegmente ausgebildet haben <sup>18</sup>, <sup>19</sup>.

Die einzelnen Polymerketten durchlaufen dahei langs ihrer Kette gegebenenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Domanen, wobei sich die einzelnen Segmente vorzugsweise in den entsprechenden Segmentdomänen wiederfinden. Bei mechanischer oder thermischer Belastung werden langs der Polymerketten die entsprechenden Hart- oder Weichsegmentdomanen heansprucht. Somit ist es fur das Verstandnis dieser Vorgange notwendig, den chemischen und physikalischen Aufbau der Segmente bzw. Domanen kennenzulernen.

## 6.1. Einfluß der Hartsegmente

Die Hartsegmente hahen im Elastomeren sowohl dehnungsbegrenzende Vernetzungsfunktion als auch entscheidenden Einflul? auf das thermische Verhalten bzw. den Schmelzbereich. Um den fur einen praktischen Einsatz der Elasthanfilamentgarne notwendigen hohen Schmelzbereich von etwa 250 °C zu erreichen,

müssen ausgewahlt hochschmelzende Hartsegmente (Mengenanteil im Elastomeren 20—30  $^{\rm 0}$   $_{\rm 0}$ ) mit den Weichsegmenten (Mengenanteil 70—80  $^{\rm 0}$   $_{\rm 0}$ ) kombiniert werden.

### 6. 1. 1. Primäre und sekundare Diamine

Diprimare Diamine wie Athylendiamin ergehen segmentierte PU-Elastomere mit besonders gunstigen Eigenschaften (vgl. Handelsprodukte auf dieser Basis). Setzt man dagegen disekundare Diamine wie N,N'-Dimethylathylendiamin ein. so werden im Elastomeren Elastizitat und Erweichungsverhalten drastisch vermindert, da durch die N-Methylsubstitution im Diamin keine Wasserstoffhruckenhindungen im Harnstoffhartsegment mehr moglich sind. Solche Polyurethane hahen nur noch geringe Festigkeit und Spannkraft, aher hohe bleibende Dehnungen und sehr niedrige Erweichungsbereiche.

Selhst mit primär/sekundären Diaminen, z. B. N-Methylathylendiamin, werden die Elastomereigenschaften auf ein technisch ungeeignetes Niveau herabgesetzt 20.

Man erkennt hieraus, dal? die H-Brückenbindungen in Harnstoffen eine wichtige Rolle spielen und dal? isolierte H-Bruckenhindungen nicht mehr ausreichend vernetzend wirken. Erst dort, wo in einem Hartsegment eine ausreichende Zahl an Wasserstoffbrückenhindungen gleichzeitig gekoppelt und sterisch gunstig wirksam werden kann, vermag sie die Funktion von Netzstellen zu uhernehmen.

## Oszillieren von Elastomereigenschaften in homologen Reihen

Setzt man zur Kettenverlangerung von NCO-Präpolymeren die homologe Reihe der a, ω-Alkylendiamine H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -NH<sub>2</sub> ein, so heobachtet man in den Elastomeren ein Oszillieren vieler elastischer Eigenschaften, wie der Dehnung, der Festigkeit und der Spannkrafte". Der Unterschied zwischen gerad- und ungeradzahligen Methylengruppen ist besonders auffallig hei der Messung der Heat Distortion **Tempe**rature (HDT) von Elastomerfäden <sup>23</sup> (Abh. 14). Bei der

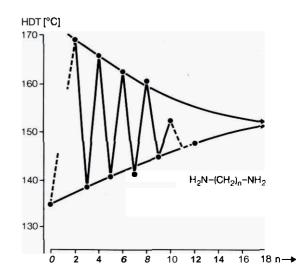


Abb. 14: Heat Distortion Temperature (HDT), gegen Zahl der  $CH_2$ -Gruppen im Diamin

HDT beobachtet man das Längungsverhalten von unter geringer Vorlast stehenden Elastomerfäden bei Steigerung der Temperatur.

Wie in Abbildung 15 schematisch dargestellt, tritt bei einer bestimmten Temperatur eine schnelle Längung der Fäden ein, wenn der Zusammenhalt der Hartsegmente so geschwächt wurde, daß er von der Vorspannung überwunden werden kann.

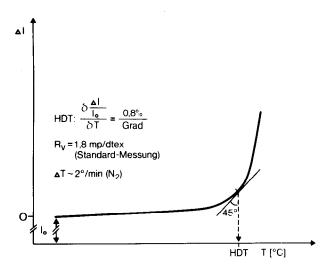


Abb. 15: Heat Distortion Temperature (HDT); MeBschema

Das Oszillieren der Eigenschaften in den Poly(harnstoff)urethanelastomeren kann nur auf einer unterschiedlich sterischen Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen in den Hartsegmenten beruhen, da die Konzentration an Urethan- und Harnstoffgruppen innerhalb der homologen Serie praktisch gleich und konstant ist. Anhand von Röntgenweitwinkelbefunden wird von Bonart<sup>23</sup> dieses Oszillieren dadurch gedeutet, daß bei den geradzahligen Diaminen maximal 8-fache H-Brückenbindungen, bei den ungeradzahligen Diaminen aber nur 6-fache H-Brückenbindungen zwischen Harnstoff- und Urethangruppen im Hartsegment ausgebildet werden können (Abb. 16).

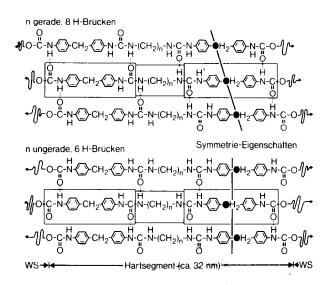


Abb. 16: HS-Symmetrie-Eigenschaften; Ausbildung von H-Brücken bei gerad- und ungeradzahlingen Diaminen

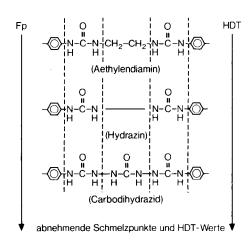


Abb. 17: Harnstoffsegmente -- Erweichungsverhalten

Ein ähnliches Oszillieren wird auch in anderen homologen Serien von Kettenverlängerern, z. B. bei  $a, \omega$ -Alkylendicarbonsäurehydraziden  $^{24}$ , beobachtet.

Die sterisch günstige Anordnung von H-Brückenbindungen ist wichtiger als das Vorhandensein vieler NH-CO-Wechselwirkungsmöglichkeiten. So sind z. B. bei gleicher Hartsegmentkonzentration die thermischen und hydrothermischen Eigenschaften in den Segmenten des Äthylendiamins günstiger als in denen des Hydrazins, obwohl beide jeweils zwei Harnstoffsegmente enthalten (Abb. 17). Die Erweiterung des Hartsegments um eine Harnstoffgruppe (Carbodihydrazid als Kettenverlängerungsmittel) senkt sogar die Erweichungspunkte und die hydrothermische Stabilität.

## 6. 1. 3. Konzentration der Hartsegmente

Steigert man im Elastomeren den Gehalt an einem bestimmten Hartsegment, so nimmt der Erweichungsund Schmelzbereich, die Heat Distortion Temperature (HDT), der Spannungswert bei Dehnung, aber auch die bleibende Dehnung zu, während die Dehnbarkeit zurückgeht<sup>24</sup>.

In der Abbildung 18 wird für die Standard-HDT-Wer-

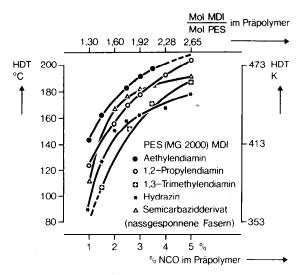


Abb. 18: Heat Distortion Temperature (HDT), abhängig von Menge und Art der Hartsegmente

te die Abhängigkeit von der Hartsegmentkonzentration (NCO-Endgruppengehalt im Präpolymeren) für verschiedene Kettenverlängerer wiedergegeben. Die Charakteristik der Diaminkurven folgt dabei den bereits geschilderten Abhängigkeiten, die Hydrazidderivate zeigen aber eine typische Abweichung.

Für jeden Kettenverlängerer besteht ein Optimum der chemischen Zusammensetzung im Hinblick auf die Summe der Elastomerfilamenteigenschaften, doch stellt dies jeweils einen Kompromiß dar. In der Zwischenzeit wurden für unterschiedliche Anforderungsprofile unterschiedliche Typen von Elasthanen entwickelt, die sich entsprechend im chemischen Aufbau unterscheiden.

### 6. 2. Einfluß der Weichsegmente

Die Weichsegmente im Elastomeren bedingen die elastische Dehnbarkeit durch Entknäueln ihrer Molekülketten bei Einwirkung von Dehnungskräften. Damit sie ihre freie Beweglichkeit auch bei tiefen Temperaturen möglichst erhalten, setzt man vorzugsweise Makrodiole mit niedriger Glastemperatur (— 35 bis — 60°C) und möglichst niedrigem Schmelzpunkt ein. Besitzen die Weichsegmente eine Neigung zur Dehnungskristallisation, so zeigt sich je nach Ausdehnungsgrad eine hohe bleibende Dehnung, die erst oberhalb der Schmelzpunkte der dehnungskristallisierten Bereiche wieder aufschmilzt.

Mittels der Dehnungskalorimetrie läßt sich die bei Dehnungsteilschritten auftretende Dehnungskristallisationswärme leicht nachweisen<sup>25</sup> (Abb. 19). Während Elastomere aus dem leicht kristallisierenden 1,6-Hexandiolhomopolyester bereits bei Raumtemperatur stark dehnungskristallisieren, zeigen Elastomerfäden aus dem Hexandiolcopolyester keine Dehnungskristallisation (z. B. Dorlastan).

Die geringe Dehnungskristallisationsneigung der Polytetramethylenätherelastomeren macht sich bei Raumtemperatur in den Hysteresiskurven der Elastomeren durch größeren Hysteresisverlust — aber auch bei Temperaturabsenkung durch starke Zunahme der bleibenden Dehnung — infolge Dehnungskristallisation bemerkbar.

Untersucht man z. B. die Verhältnisse bei Dehnung (2x auf 300 %) von Poly ätherurethanen in Wasser

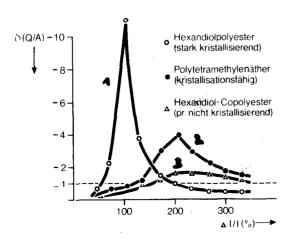


Abb. 19: Dehnungskristallisation, abhängig von chemischer Weichsegmentstruktur

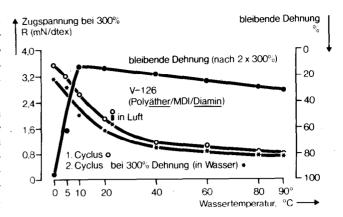


Abb. 20: Zugspannung R bei 300% Dehnung und bleibende Dehnung; abhängig von der Wassertemperatur

zwischen 0 und 90°C (Abb. 20), so stellt man ab + 5°C eine sehr starke Zunahme der bleibenden Dehnung fest.

Entsprechende Untersuchungen an Poly est erurethanen, vor allem auf Copolyesterbasis, zeigen noch keine Dehnungskristallisation bei 0°C und sehr geringe bleibende Dehnungen (Abb. 21).

Die Zugspannung wächst in beiden Elastomeren jedoch bereits unterhalb  $+40\,^{\circ}\mathrm{C}$  (bes.  $+20\,^{\circ}\mathrm{C}$ ) deutlich an — im Fall des Polyesters sogar noch etwas stärker —, da hier bereits die allgemeine Beweglichkeitseinschränkung der Weichsegmente wegen der näherliegenden Glastemperatur (bei Polyesterelastomeren etwa —  $35\,^{\circ}$  bis —  $40\,^{\circ}$  und bei Polyätherelastomeren etwa —  $60\,^{\circ}\mathrm{C}$ ) spürbar wird.

Bei hohen Wassertemperaturen nimmt die bleibende Dehnung zu, die Zugspannung weiter ab, da hier eine gewisse hydrothermische Beeinflussung der Hartsegmentwechselwirkungen wirksam wird.

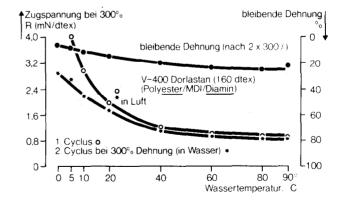


Abb. 21: Zugspannung R bei 300 un Dehnung und bleibende Dehnung; abhängig von der Wassertemperatur

# 7. Thermische und hydrothermische Eigenschaften

# 7.1. Temperaturbeeinflussung der Hartsegmentwechselwirkungen

Da die Vernetzungswirkung der Hartsegmentbereiche auf der Wechselwirkung von  $-NH \dots O = C$ -Nebenva-

lenzbindungen beruht, muß man grundsätzlich bei Temperaturerhöhung mit einer zunehmenden Schwächung der Nebenvalenzbindungskräfte rechnen. Werden daher Elasthanfilamentgarne Temperatureinwirkungen unter Spannung ausgesetzt, so können in ihrem Zusammenhalt geschwächte Hartsegmente zum Ausgleich vorliegender besonderer Spannungsspitzen abgleiten und sich in spannungsmäßig und sterisch günstigerer Form neu formieren. Je höher dabei die Temperaturen und Spannungen gewählt werden, umso stärker wird dieser thermische Umordnungsprozeß ablaufen. Da Wassermoleküle sich mit den -NH- und CO-Gruppen in gewissem Maß ebenfalls zu assoziieren vermögen, sind hydrothermische Behandlungen der Elastomerfäden (Heißwasser oder Dampf) erheblich intensiver als rein thermische Einflüsse.

Die thermische und hydrothermische Beeinflußbarkeit der Elasthanfilamentgarne, d. h. die *Thermofixierbarkeit*, ist für die Ausrüstung und Formgebung elasthanhaltiger Textilien von erheblicher praktischer Bedeutung und ermöglichte eine Reihe neuer Verfahren, doch sind die limitierenden Bedingungen (Spannung, Temperatur und Einwirkungszeiten) jeweils zu beachten.

# 7. 2. Hydrothermische Eigenschaften (Heißwasserlängung)

Untersucht man das Verhalten von Elasthanen bei Einwirkung von Spannungen in heißem Wasser (Heißwasserlängung — HWL), so kann man Abhängigkeiten sowohl vom Hartsegment als auch von der Vorspannkraft erkennen.

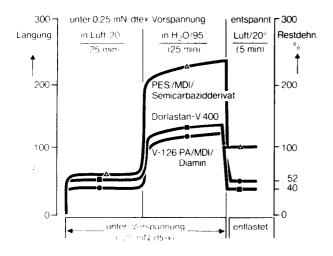


Abb. 22: Heißwasserlängung (HWL) und Restdehnung; verschiedene Hart- und Weichsegmente

Hält man Elasthanfäden unter einer Vorspannung von z. B. 0,25 mN/dtex (Abb. 22) zunächst 25 Minuten in Luft, dann 25 Minuten in 95°C Wasser, so längen sich die Fäden in Heißwasser deutlich, und nach der Entlastung bleibt eine merkliche Restdehnung. Die Hartsegmente des Hydrazidtyps sind dabei empfindlicher als die auf Diaminbasis.

Vergleicht man (Abb. 23) dagegen einen Elasthanfaden (Dorlastan-V 400) unter verschiedenen Vorspan-

nungen, so tritt mit steigender Vorspannung eine zunehmende Fadenlängung im Heißwasser bzw. eine teilweise Längenfixierung (Restdehnung — bezogen auf den ursprünglichen Zustand) auf.

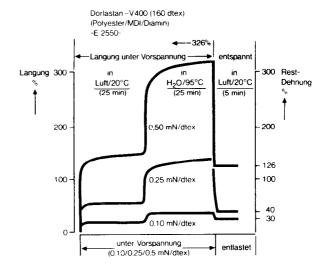


Abb. 23: Heißwasserlängung (HWL) und Restdehnung unter verschiedener Vorspannung

Dieses Längungsverhalten beruht auf einer Umfixierung der Hartsegmente und wird auch bei zusätzlich kovalent vernetzten Elasthanfäden (nach dem Reaktivspinnverfahren) in etwa gleichem Ausmaß beobachtet

Es ist daher verständlich, daß bei allen Heiß- und Naßbehandlungen von elasthanhaltigen Waren (etwa beim Färben in Jiggern) die Behandlung unter kontrollierter, möglichst geringer Spannung oder Dehnung erfolgen soll, wie dies auch in allen anwendungstechnischen Ausrüstungs- und Färberezepturen empfohlen wird.

# 7. 3. Thermische Eigenschaften (Thermofixierbarkeit)

# 7.3.1. Heat Distortion Temperature bei unterschiedlicher Belastung

Das thermische Verhalten von Fäden unter Spannung kann durch die Heat Distortion Temperature (HDT), bei der eine schnelle Längung der Fäden unter der gewählten Vorlast eintritt, charakterisiert werden.

Wie der Abbildung 24 zu entnehmen ist, tritt das Abgleiten bei umso früheren Temperaturen ein, je höher die gewählte Vorlast ist. Da die HDT-Werte sowohl von der Vorlast als auch von den sonstigen Meßbedingungen, wie Heizgeschwindigkeit, Auftragungsverhältnisse etc., abhängen und die Hartsegmentumlagerungen kontinuierlich erfolgen, lassen sich mit der Differentialthermoanalyse (DTA) bei diesen HDT-Temperaturen keine Schmelzpeaks oder ähnliches feststellen.

Interessante Einblicke in die Hartsegmentorientierungen und H-Brückenwechselwirkungen, abhängig von Temperaturen und Spannungen, wurden durch Untersuchungen der freien bzw. assoziierten -NH- und CO-Banden von Harnstoffen und Urethanen verschiedenartiger Hartsegmente mittels IR-spektroskopischer

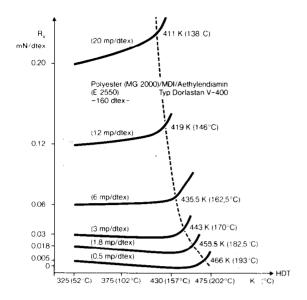


Abb. 24: Heat Distortion Temperature (HDT)-Kurven; Abhängigkeit von der Vorspannkraft (R<sub>V</sub>)

Methoden (vor allem dichroitischer IR-Messungen) möglich 26, sie können hier jedoch nicht im einzelnen diskutiert werden.

# 7. 3. 2. Thermofixierung unter Orientierungssteigerung bzw. Orientierungsverlust

Die elastischen Eigenschaften von Elasthanen können durch Thermofixierung verdehnter Fäden erheblich verändert werden, wobei die Intensität der Thermofixierungsbehandlung völlig unterschiedliche Ergebnisse ergeben kann (Abb. 25).

Wird z. B. ein Elasthanfaden in einem 1 Meter langen Heizrohr unter einer Verdehnung von 100 % und einer Verweilzeit von etwa 22 Sekunden bei den jeweils angegebenen Temperaturen thermofixiert und die thermofixierten Fäden spannungslos aufgewickelt und auf ihre jeweiligen neuen Fadeneigenschaften geprüft, so stellt man bis zu Temperaturen von etwa 155°C eine zunehmende Thermofixierung der auf-

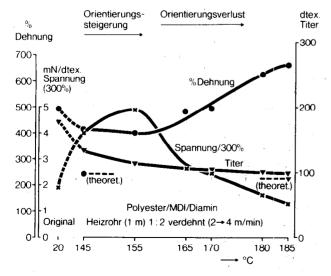


Abb. 25: Änderung elastischer Fadeneigenschaften (Heißluftthermofixierung unter 1:2 Verdehnung)

gebrachten Dehnung (Orientierung) fest. Es entsteht aus dem Ausgangsfilament ein erheblich strammerer Elasthanfaden mit geringerer Dehnung und höherem Modul.

Erhöht man die Behandlungstemperatur erheblich weiter, so tritt ein anderes Phänomen ein: Bei den hohen Temperaturen erweichen die Hartsegmente so stark, daß die aufgebrachte Orientierung (Dehnung) nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Aus den Hartsegmentdomänen schmilzt eine Vielzahl besonders belasteter Hartsegmente unter Orientierungsverlust ab und ergibt eine in den Hartsegmenten wenig orientierte Struktur mit einer hohen Bruchdehnung und einem flachen Modul, wie er etwa auch für unorientierte Elastomerfilme, die aus einer DMF-Lösung eingetrocknet wurden, bekannt ist.

Das Phänomen der *Orientierungssteigerung* bei der Thermofixierung wird für die Elastomerfadenherstellung vielfach beschrieben <sup>27</sup>; aber auch das Phänomen der Thermofixierung unter *Orientierungsverlust* ist altbekannt und wird z. B. für die Erhöhung der Verziehbarkeit von Elasthanfäden für Umspinnungsgarne <sup>28</sup> benutzt bzw. für die Verstreckung von naßgesponnenen Elasthanfilamentgarnen zu feinen Titern beansprucht <sup>29</sup>. Für Wirkwaren mit Elasthanen sind die Heißluftfixierungen ein normaler Ausrüstungsschritt, wobei die Rohwaren auf die gewünschte Länge und Breite im Spannrahmen eingestellt und etwa 25 — 30 Sekunden bei ca. 180—190 °C thermofixiert werden <sup>30</sup>.

Über die Ausrüstung von elasthanhaltigen Waren ist hier in Dornbirn ausführlich gesprochen worden, so daß ich hier auf die anwendungstechnischen Belange nicht weiter eingehen möchte<sup>31</sup>.

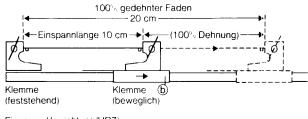
# 8. Verhalten von Elasthanfilamentgarnen beim "thermischen Verformen"

### 8. 1. Moulding-Verfahren

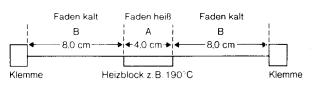
Wegen erheblicher wirtschaftlicher Vorteile wird in der Textilindustrie seit langem versucht, teure Näharbeit zur Herstellung geformter Teile durch thermische Verformung der Gewebe oder Gewirke nach Art eines Prägeverfahrens zu ersetzen. Besonderes Interesse besteht dabei in der Miederindustrie für die Fabrikation von nahtlosen BH-Cups durch thermisches Verformen von Polyamid-Elasthangewirken, da durch die Anwesenheit des Elasthanfadens im Gewirke die Verformung sehr erleichtert wird<sup>32</sup>. Die Verformung wird zumeist bei Temperaturen von etwa 180—210°C (vorzugsweise 190—200°C) bei Verformungszeiten von etwa einer Minute und Verdehnungen von linear etwa 50-125 % vorgenommen. Die angewandten Bedingungen sollten dabei eine hinreichende Plastifizierung und Umfixierung des Polyamids erlauben (etwa 190°C für Polyamid-6, etwas höher für Polyamid-6,6). Werden Temperatur- und Dehnungslimite überschritten, so können Elastomerfadenabrisse bei der Verformung eintreten.

# 8. 2. Heißreißzeit von Elasthanen (HRZ)

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens von Elasthanen im Polyamidgewirke wurde nach Testen an Fäden gesucht, welche die Vorgänge beim thermischen Verformen simulieren sollten. Als einfachstes



Einspann-Vorrichtung/HRZ)



Fadenverteilung bei 100% Dehnung

Abb. 26: Meßschema - Heißreißzeit (HRZ)

Modell gilt: Ineinandergelegte Schlingen aus Polyamid- und Elasthanfäden werden über einen Heizblock gehalten, wobei dem Elasthanfaden bestimmte Dehnungen aufgebracht werden. Wählt man dabei Dehnung oder Temperatur zu hoch, so reißt der Elastomerfaden ab.

Gleichartiges Verhalten findet man, wenn man in einfachster Meßform einen Elasthanfaden unter bestimmten Dehnungen auf den Heizblock mit der Prüftemperatur aufbringt. Je nach Dehnung und Temperatur reißt gegebenenfalls der Faden nach einiger Zeit ab; die dabei gemessene Zeit in Sekunden wird als  $Hei\beta rei\beta zeit$  (HRZ) definiert <sup>33</sup>.

Das Meßschema und die Meßapparatur sind in den Abbildungen 26 und 27 skizziert.

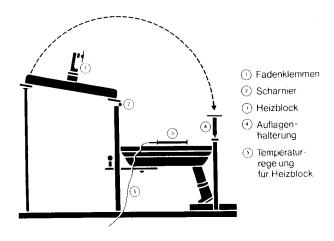


Abb. 27: Heißreißzeit (Meßapparatur) — Seitenansicht

Mißt man die HRZ auf diese Weise bei konstanter Dehnung (z. B. 100 %), abhängig von der Heizblocktemperatur (Abb. 28), so erkennt man erhebliche Unterschiede in der HRZ für verschiedene Elasthane. Die HRZ-Werte für Elasthane auf Hydrazinbasis sind relativ niedrig, entsprechend der Erfahrung, daß sie nur begrenzt bei niedrigen Temperaturen und mittleren Verdehnungen verformbar sind, während die aminverlängerten Typen, insbesondere Dorlastan-V 400,

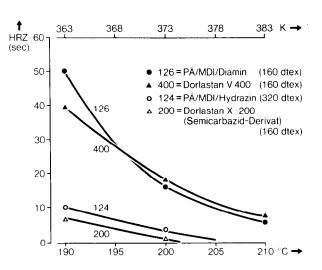


Abb. 28: Heißreißzeit (HRZ) bei 100 " "Dehnung, abhängig von der Verformungstemperatur

erheblich höhere Heißreißzeiten und eine gute Verformungsbeständigkeit besitzen.

Untersucht man das Verhalten der Elasthane bei konstanter Verformungstemperatur (z. B. 190°C) und variiert die Dehnung, so ergeben sich ähnliche Abhängigkeiten (Abb. 29).

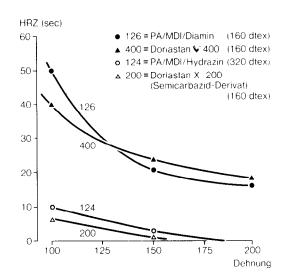


Abb. 29: Heißreißzeit (HRZ) bei 190 °C, abhängig von der Fadendehnung

# 9. Eigenschaften von Dorlastan-Elastomerfilamentgarnen

Dorlastan wird nach dem Trockenspinnprozeß in Form  ${\rm TiO_2}$ -pigmentierter Filamentgarne im Titerbereich von 45 — 1920 dtex produziert. Die Type X 200 bzw. X 220 für Überkopfabzug findet breite Verwendung im ganzen Titerbereich, insbesondere im Strumpf- und Miederwarenbereich (mittlere Titer). Die neuere Type V 400 wird insbesondere im Feintiterbereich in solchen Anwendungsgebieten eingesetzt, wo besondere Anforderungen an thermische oder hydrothermische Ausrüstungsbedingungen gestellt werden bzw. wo Moulding-Verfahren zur Anwendung kommen.

Dorlastanfilamentgarne besitzen mit ca. 0,6 — 1,0 cN/dtex eine hohe Reißfestigkeit; die Bruchdehnungen betragen, abhängig vom Fadentiter, etwa 400—600 ° 0, woraus sich Festigkeiten (bezogen auf den effektiven Titer beim Bruch) von etwa 4,5 — 6,5 cN/dtex ergeben, die mit der Festigkeit verstreckter Synthesefasern vergleichbar sind.

Dorlastan zeigt ein günstiges Hysteresisverhalten bei schmaler Hysteresiskurve und geringer bleibender Dehnung nach Entlastung (Abb. 30).

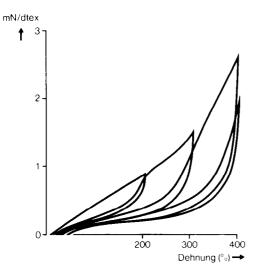


Abb. 30: Hysteresisverhalten bei ansteigenden Dehnungscyclen

Die Thermofixierbarkeit von Dorlastan ist eine bei Gummifäden unbekannte Eigenschaft, die vor allem für die Formgebung von elastischen Artikeln zur Einstellung gewünschter Dehnungen (z. B. durch Spannrahmenfixierung) oder für das Moulding-Verfahren sehr wichtig ist.

Dorlastan ist gut oxidationsbeständig gegen Heißluft und gegen Kautschukgifte praktisch unempfindlich. Wenngleich alle Elasthane eine deutlich geringere Licht- und Verfärbungsbeständigkeit als andere Synthesefasern aufweisen, so ist Dorlastan als Polyesterurethanderivat relativ unempfindlich gegen Abbau unter Lichteinfluß und gut beständig gegen kosmetische Öle, Schweiß und Lösungsmittel. Da für den Aufbau von Dorlastan ein relativ hydrophober Polyestertyp verwendet wird, ist es auch gegen hydrolytische Einflüsse weitgehend beständig. Längere Einwirkung stark alkalischer Agentien führt jedoch zu einem partiellen Abbau. Notwendige Behandlungen mit Alkali, z. B. Mercerisierung oder Reaktivfärbungen, sollten deshalb unter möglichst schonenden Bedingungen (möglichst kurzzeitig und bei niedriger Temperatur) erfolgen. Dorlastan ist vorzugsweise mit Säurefarbstoffen färbbar, da es relativ hohe Mengen an basischen Zentren eingebaut hat; doch eignen sich auch andere Farbstoffklassen2.

### 10. Verwendung von Elasthanfilamentgarnen

Elasthanfilamentgarne werden ausschließlich in Kombination mit *Hartfasern* zur Textilherstellung verwendet. Dabei kann Dorlastan sowohl in

- nackter (blanker) Form (BF),
- einfach oder doppelt umwundener Form (Umwindungsgarn: UF),
- einfach oder doppelt gezwirnter Form (als Kombizwirne: ZF) bzw.
- als Kernspinngarn (KF) nach dem Kernspinnverfahren zum Einsatz kommen (Tab. 3).

Da Dorlastan hohe Festigkeit, hohen Modul, gute Abrieb- und Scheuerbeständigkeit, gute Alterungsbeständigkeit, weiße Grundfarbe und Anfärbbarkeit bzw. Bedruckbarkeit aufweist, hat seine Anwendung in blanker Form größte Bedeutung.

Heute überwiegt mengenmäßig noch die Fertigung von Elasthangarnen für die Herstellung von Raschelund Spitzentüllen für Miederstoffe (Elasthantiter 160 dtex). In Zukunft ist mit einer Verlagerung auf die Anwendung feinerer Elasthangarne (mit Titern

Tabelle 3: Gewichtsanteile und verwendete Titer von Dorlastan in hochelastischen Textilien

Warenart	Anwendungsbereich	Dorlastan-Anteil (Gew. %)	vorzugsweise verwendete Titer (dtex)	Verwendung als *)
Kettenwirkware	Miederwaren	ca. 10-40	ca. 160-800	BF
	(Rascheltüll)	<b>Ф 20</b>		
	Badebekleidung	10-32	45—160	BF
Rundstrickware	Vollelastische Wäsche	5- 6	80-240	
	Badebekleidung	6-12	80-320	
	Unterwäschebund	8-12	160-320	BF, UF, ZF (KF)
	Strumpfsektor	3-20	45-160	
Webware	Skihosenstoffe   Sportartikel	3–10	45-160	UF, ZF, KF
Bänder (Flecht-, Klöppel- u. a. Techniken)	Bänder aller Arten	ca. 10-50	960—1920	BF, UF, ZF

<sup>\*)</sup> BF = blankes Filamentgarn, UF = Umwindungsfaden, ZF = Zwirnfaden, KF = Kernumspinnungsfaden

von etwa 45-160 dtex) zur Herstellung schwach formender Gewebe und Gewirke für modische Zwecke zu rechnen, z. B. für elastische Gewirke für Freizeitkleidung, Badebekleidung, leichte Miederwaren, elastische Wäsche oder für den Strumpf- und Strumpfhosensektor.

## Ausblick

Wenn auch inzwischen ein gewisser Abschluß der grundsätzlichen Entwicklung von Elasthanfilamentgarnen erreicht worden ist, so lassen sich auch für die Zukunft interessante Weiterentwicklungen sehen. Dies mag die allgemeine Verbesserung bestimmter Eigenschaften, wie erhöhte Stabilität gegen Vergilbung und 34) C. S. Schollenberger, F. D. Stewart; Adv. Urethane Sci. Abbau, erhöhte Stabilität bei thermischen und hydrothermischen Ausrüstungsprozessen, oder auch andere Elastizitätseigenschaften, wie Modul oder Dehnung, betreffen. Das Arsenal der Möglichkeiten ist sicher noch nicht voll ausgeschöpft und wird durch aufgeschlossene, gemeinsame Bemühung seitens der Hersteller und Verarbeiter einer weitergehenden Nutzung zugeführt werden können.

#### Literatur:

- 1) DRP 728.981 (12. 11. 1937); O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, H. Schildt
- 2) H. Oertel; Ullmans Encyklopädie, 4. Aufl., Band 11, S. 312—320 (1976)
- 3) Monsanto, DOS 1.955.887 (1966) und A. H. Bruner, N. W. Boe, P. Byrne; J. Elastomers Plast. 5, 201-222 (1973)
- 4) BAYER AG, DAS 1.495.830 (1964)
- 5) DuPont, US 2.929.804 (1955) und DAS 1.183.196 (US-Prior. 1958)
- 6) DuPont, DAS 1.494.714 (US-Prior. 1963)
- 7) DuPont, DAS 1.161.007 (US-Prior. 1955)
- 8) BAYER AG, DBP 1.123.467 (1960)
- 9) BAYER AG, DOS 1.770.591 (1968); DOS 1.902.931 (1969); DOS 1.918.504 (1969)
- 10) BAYER AG, DBP 888.766 (1951)
- 11) H. Ulrich; J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 11, 93-133 (1976)
- 12) Ameliotex Inc., DOS 1.595.251 (US-Prior. 1965)
- 13) BAYER AG, DBP 1.223.154 (1963)
- 14) BAYER AG, DBP 1.157.386 (1962)
- 15) DuPont US 3.557.044 (1964)
- 16) BAYER AG, DOS 1.660.293; DOS 1.660.294 (1965)
- 17) US-Rubber, DAS 1.214.356 (US-Prior, 1957)
- 18) R. Bonart; J. Macromol. Sci./Phys. B 2 (1) 115-138 (1968)
- 19) R. Bonart; Angew. Macromol. Chem. 58/59, 259-297 (1977)
- 20) H. Oertel; Chem. Z. 98, 344-353 (1974)
- 21) A. Bleijenberg, D. Heikens et al; Brit. Polymer J. 4, 125-132 (1972)
- 22) H. Rinke; Unveröffentlichte Versuche
- 23) R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Müller; J. Macromol. Sci., Phys. B 9 (3), 447—461 (1974)
- 24) H. Rinke; Chimia 16, 93—105 (1962); 22, 164—175 (1968)

- 25) R. Bonart, L. Morbitzer; Kolloid-Z. und Z. Polymere **241**, 909—915 (1972)
- 26) H. Ishihara, I. Kimura, K. Saito, H. Ono; J. Macromol. Sci./Phys. B 10 (4), 591—618 (1974)
- 27) vgl. Lit. \* und Lit. 18
- 28) BAYER AG, DBP 1.510.638 (1965)
- 29) Ameliotex Inc., DOS 2.210.375 (US-Prior. 1971)
- 30) F. Thater, F. Pijahn, M. Klein; Melliand Textilber. 51, 1466-1475 (1970)
- 31) H. Röhrig; Lenzinger Ber. 24, 26-50 (1967); G. Pamm, M. Couper; Lenzinger Ber. 34, 72—82 (1972)
- 32) P. J. Kennedy; Text. Manuf. 62-63, Mai (1974)
- 33) BAYER AG, DOS 2.542.500 (1975);
  - P. Salomon; Unveröffentl. Messungen
- Technol. Vol. 2, 71-108 (1973)
  - H. J. Fabris; Adv. Urethane Sci. Technol. Vol. 4, 89-111 (1976)

#### Diskussion

**Kurt:** Ihre Ausführungen bezogen sich ausschließlich auf den Einsatz und die Verwendung von Filamentgarnen. Glauben Sie, daß es möglich ist, daß einmal auch Stapelfasern mit gleichen Eigenschaften zur Verfügung stehen werden?

Oertel: Selbst wenn Stapelfasern nach dem Naßspinnprozeß hergestellt werden, so fehlen doch die geeigneten Verarbeitungsprozesse. Auf einer Karde würden solche Fasern auseinander gezogen werden, die Mischung würde sich entmischen, und es gäbe zahlreiche Probleme. Scherzhaft haben wir gesagt, die Verarbeitungsmaschinen da-für müßten auf dem Nordpol stehen und wir müßten unterhalb der Einfriertemperatur arbeiten. In unseren Breiten ist es äußerst schwierig, diese Fasern für die Verarbeitung unelastisch zu erhalten. Man hat auch versucht, durch die Herstellung bifilarer Fäden aus Polyacrylnitril und Elastomerfasern, eine Art Fixierung — in diesem Fall durch das PAN — herbeizuführen. Ich glaube aber, daß die Aussichten für die Verarbeitung von Stapelfasergarnen wegen dieser Schwierigkeiten sehr gering sind.

Woestenenk: Es gibt ja auch thermoplastische Polyurethane, die auf dem Kunststoffsektor eingesetzt werden. Wie beurteilen Sie die Möglichkeit, daraus nach Schmelzspinnprozeß Elastomerfäden herzustellen?

Oertel: Solche Versuche wurden in unserem Hause, noch bevor wir mit dieser Dorlastan-Entwicklung begannen, bereits durchgeführt. Im allgemeinen liegen aber die Erweichungstemperaturen der mit Diol verlängerten Polyurethane gegenüber den Harnstoffurethanen viel tiefer, wodurch sie den Anforderungen, die an Elasthangarne gestellt werden, nicht entsprechen. Um die Erweichungsbereiche zu erhöhen, müßte man die Hartsegmentmenge vergrößern, wodurch aber die Elastizität wieder erheblich beeinflußt wird. Es gibt ein japanisches Verfahren zur Herstellung solcher schmelzgesponnener Elastomerfäden, die durch diese Eigenschaften charakterisiert sind, doch wären diese Fäden für viele der hier zitierten Zwecke nicht einsetzbar.

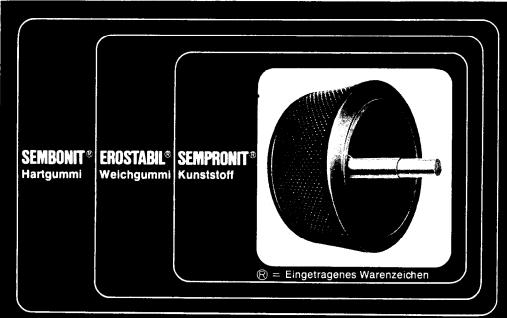
Albrecht: Ich habe mit großem Interesse gehört, daß Sie Filamenten mit niedrigen Titern eine große Chance einräumen. Meinen Sie damit diese verklebten Gebilde, die dann eigentlich doch wieder einen etwas gröberen Titer aufweisen?

Oertel: Ich meinte damit den Gesamttiter. Wir sind ja bei der Produktion von Elasthanfäden von mittleren Titern ausgegangen, um Kunstkautschukfäden und Gummifäden zu ersetzen, und der Großteil unserer Produkte geht auch in diesen bereits vorhandenen Markt. Die weiteren Entwicklungen zielen auf Elasthangarne für leichte elastische Gewebe ab oder beispielsweise für den Einsatz in elastischer Unterwäsche, wo die Rückstellkraft erhöht werden soll.

**Albrecht:** Wird dabei unter Umständen nicht die Beständigkeit etwas leiden, denn man hat ja auch schon mit gröberen Titern einige Probleme?

Oertel: Eine der negativen Eigenschaften der Polyurethane gegenüber anderen Polymeren ist ihre mangelnde Lichtbeständigkeit. Professor Klöpffer hat auch in einer Tabelle Polyurethan mit zwei Minuszeichen gekennzeichnet. Bei den bisherigen Anwendungen ist dies aber nicht zur

Diskussion gestanden, weil die Elasthangarne immer mehr oder weniger stark mit Polyamiden umwunden oder abgedeckt waren und so verarbeitet wurden. Neuere Entwicklungen aber, die unter Umständen zu offeneren Geweben mit erhöhtem Elasthananteil führen, werden die Erfordernisse nur schwer erfüllen. Es gibt aber sicher Möglichkeiten, eine erhöhte Stabilität bei diesen Elastomerfäden zu erzielen, allerdings werden wir aber wohl nie eine Beständigkeit, wie sie bei Polyester oder Polyamid vorausgesetzt werden kann, erreichen.



Korrosionsschutz – Erosionsschutz

# SCHUTZAUSKLEIDUNGEN

für Behälter, Wasseraufbereitungsapparate, Filtertrommeln, Gewürzautoklaven, Scheuertrommeln, Rohrleitungen, Ventile, Pumpen, Siebtrommeln.

# STATIONÄRE GUMMIERUNGEN

für die chemische Industrie wie z.B. Bleich- und Stapeltürme, Vorratsbehälter etc.

# SEMPERIT

Aktiengesellschaft

1041 Wien, Wiedner Hauptstraße 63 Werk: 4021 Linz, Eduard-Sueß-Str. 19

# esterfasern

Dr. Dipl. Chem. Heiner Z i m m e r m a n n, Hoechst AG, Frankfurt

Die bei Kochtemperatur carrierfrei färbbaren Polyesterfasern haben in letzter Zeit aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten und Umweltschutzgründen an Bedeutung gewonnen.

Nach einem allgemeinen Überblick über die Methoden zur Herstellung solcher Fasern wird im besonderen auf zwei heute schon technisch realisierte Methoden der Modifikation eingegangen. In einem Fall erhält man Fasern. die von ihrem physikalischen Erscheinungsbild und ihren färberischen Eigenschaften für den Teppichsektor prädestiniert sind, während im anderen Falle Fasern erhalten werden, die hervorragende Eigenschaften für den Einsatz im Bekleidungssektor zeigen.

Auf die physikalischen und technologischen Eigenschaften der Fasern und auf ihr Verhalten in den verschiedenen Verarbeitungsstufen sowie auf die Entwicklung pillarmer carrierfrei färbbarer Fasern wird näher eingegangen. Mögliche Einsatzgebiete werden diskutiert.

During the last years polyester fibres dyeable without carrier found a growing interest in the textile industry. On the one hand this is to be based on the expected possibilities of simplification of the dyeing process and on the other hand these fibres seemed extremely useful on account of environmental protection. After a short survey on the general possibilities of producing these fibres, two technical methods verified already will be described in more detail.

One of these fibres made of PBT is especially interesting for the carpet area because of the textile and dyeing properties. A second type of fibre is obtained by modification of the PES, that shows excellent behaviour during use in the apparel sector. The possibilities of a low pilling fibre, the physical and technological characteristics of the fibres and their performance during different processing-steps are discussed.

### 1. Einleitung

Carrierfrei färbbare Polyesterfasern haben in den vergangenen Jahren ihre ersten Markttests absolviert. Dabei wurden Ergebnisse erhalten, die die im Labor gefundenen Daten größtenteils bestätigten; es gab aber auch Fälle, wo positive oder negative Abweichungen gefunden wurden. Letztere initiieren natürlich, ebenso wie technologische Fortschritte und Trendveränderungen, neue Entwicklungsarbeiten. Auf einige dieser Entwicklungen wird im Rahmen dieser Arbeit aus anwendungstechnischer Sicht eingegangen, wobei nach einem Überblick über die hauptsächlichen Möglichkeiten zur Herstellung carrierfrei färbbarer Polyesterfasern zuerst über Arbeiten im Teppichsektor und anschließend im Bekleidungssektor berichtet wird.

# 2. Allgemeines

Die theoretischen Grundlagen des Färbens von Polyesterfasern bei Kochtemperatur ohne Carrier sind

Entwicklung bei carrierfrei färbbaren Poly- schon in verschiedenen Arbeiten intensiv abgehandelt worden 1-3.

> In der ersten Abbildung sollen daher nur nochmals die einzelnen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Fasern aufgezeigt werden, ohne näher darauf einzu-

Dicarbonsäuren	Oxycarbonsäuren	Diole
HOOC-{CH <sub>2</sub> },-COOH n = 3 4 6 7 8 10	но (сн₂), - соон	но (СН <sub>3</sub> ), ОН n = 3,4,5
ноос <del>- Д- соон</del> ноос <del>- Д- соо</del> н	Сн; но-сн;-с-соон сн;	Сн, носн; — сн, он носн, - С - сн, он сн, но(сн, ), о (сн, ), он
HOOC COOH	но-(	H(OCH2-CH2), O CH3 CH3-CH2O),
ноос -СН₂ ⟨ СН₂ -СООН	но≀сн•7о ⟨ Соон	HO (CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - D), H
11000 СО СОСОН	n = 2,3	A - 10 150
ноос ⟨(сн.), 50,-(сн.), ⟨соон		Monofunktionelle Polyalkylenoxide  RO (CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> - O) <sub>p</sub> H
		ñ ~ 10 150

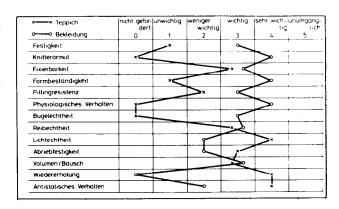
Abb. 1: PÄT-Copolyester mit verbessertem Ziehvermögen für Dispersionsfarbstoffe

Die generelle Idee dabei ist eine Auflockerung der Faserstrukturen, wobei aber bei der endgültigen Modifizierungswahl darauf geachtet werden muß, daß die textiltechnologischen Eigenschaften der Fasern nicht negativ beeinflußt werden.

Eine Verbesserung der Färbbarkeit kann vor allem durch den Einbau von aliphatischen Dicarbonsäuren, Hydroxicarbonsäuren oder längerkettigen Diolen erreicht werden, wobei für die verbesserte Färbbarkeit hauptsächlich die dadurch erzielte Herabsetzung der Glasübergangstemperatur verantwortlich ist.

Es zeigte sich bei den Entwicklungsarbeiten, daß die unterschiedlichen Einsatzgebieten geforderten Eigenschaftsprofile nicht mit einer Faserart erfüllt werden können. In Abbildung 2 sind solche Profile für den Bekleidungs- und den Teppichsektor einander gegenübergestellt, die die obige Aussage bestätigen.

So sind zum Beispiel hohes Volumen bei niedrigem Gewicht sowie gute Wiedererholung, Scheuerfestigkeit und Lichtechtheit für den Teppichsektor sehr wichtig, während andererseits im Bekleidungssektor



Eigenschaftsprofile für den Teppich- und Beklei-Abb. 2: dungssektor

die Formbeständigkeit, die Knitterarmut und vor allem das physiologische Verhalten eine wichtige Rolle spielen. Da für beide Einsatzgebiete die carrierfreie Färbbarkeit sowohl aus wirtschaftlichen Überlegungen als auch speziell in letzter Zeit aus Umweltschutzgründen immer interessanter wurde, mußten für das Vorgehen am Markt zwei Polyesterfasern ausgewählt werden, die bei den anwendungstechnischen Prüfungen die günstigsten Leistungsprofile für diese beiden Sektoren bei carrierfreier Färbbarkeit zeigten. In Abbildung 3 sind die schematischen Strukturformeln der beiden Fasertypen der von Polyäthylenterephthalat gegenübergestellt.

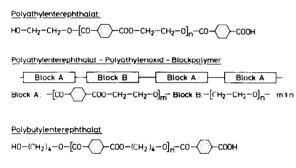


Abb. 3: Untersuchte Polyesterfasertypen

Dabei zeigten sich Polybutylenterephthalatfasern (PBT-Fasern) für den Teppichsektor besonders geeignet, während Cokondensate mit einem geringen Anteil Polyglykol gute Eigenschaften für den Bekleidungssektor zeigen. Einen gewissen Hinweis auf die Verwendbarkeit der Fasern für diese Einsatzgebiete geben schon einige Prüfdaten, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

So ist die niedrigere Dichte der PBT-Fasern wichtig zur Erzielung einer möglichst hohen Flächendeckung mit geringen Fasereinsatzgewichten, was für den Teppichsektor gefordert wird. Hier stört auch der niedrigere Schmelzpunkt der PBT-Fasern nicht, der bei gewissen Ausrüstungsgängen mit hohen Temperaturen, wie sie bei Bekleidungstextilien allgemein üblich sind, schon zu Problemen führen kann. Bei der mit Polyglykol modifizierten Faser gibt es beim Schmelzpunkt dagegen keine Unterschiede zur Nor-

Tabelle 1: Eigenschaften carrierfrei färbbarer Fasern

	!	PET	PES/ PEG	PBT
Dichte	g/cm³	1,38	1,38	1,32
Schmelzpunkt	0 C	256	256	224
$T_{g}$	₀ C	~ 80	~ 70	30-40
Wasseraufnah <b>me</b>	0/0	0,4	0,8	0,4
Thermoschrumpf (200 °C)	º/o	~ 7	~ 9	~ 7
Festigkeit: Feintiter Teppichtiter	cN/ tex	45-55 35-55	40	34
Dehnung	º/o	35-55	40-60	45-55

maltype. Da die Kristallisationskinetik dieser Faser ebenfalls einer unmodifizierten Faser entspricht, gibt es im Gegensatz zur PBT-Type auch keine Schwierigkeiten bei der Fixierbarkeit und Knitterbeständigkeit der daraus hergestellten Artikel. Die erniedrigte Glasübergangstemperatur zeigt bei beiden Typen die carrierfreie Färbbarkeit an. Über genauere Faseruntersuchungen, vor allem aus färberischer Sicht, haben wir schon eingehend berichtet. Beide Fasertypen sind inzwischen einige Zeit am Markt, sodaß sich erste Schlußfolgerungen aus den gesammelten Erfahrungen ableiten lassen. Dies soll anhand einiger Problemlösungen sowie neuer Entwicklungen geschehen.

# 3. Polybutylenterephthalatfasern (PBT-Fasern)

Zuerst zu den PBT-Fasern und ihren Einsatzmöglichkeiten im Teppichsektor<sup>4</sup>.

Im Gegensatz zu den USA, wo Polyesterfasern infolge einer völlig anderen Marktstruktur einen relativ hohen Anteil am Teppichsektor haben, liegt dieser in Europa nur bei etwa 4 Prozent. Dieser Marktanteil konnte mit normalen Polyestertypen gegenüber dem in vielen Eigenschaften überlegenen Marktführer Polyamid kaum erhöht werden. PBT-Fasern mit verringertem spezifischen Gewicht, carrierfreier Färbbarkeit sowie verbesserter Fixierbarkeit ergeben dagegen Teppiche mit gutem Griff und elegantem Aussehen. die ohne weiteres gegen Polyamidqualitäten konkurrieren können. Einige wesentliche Eigenschaftsmerkmale dieser Fasern sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Auf ihnen wurde auch die Marktkonzeption zur Einführung dieser Fasern aufgebaut. Darüber wurde von W. Köhler<sup>5</sup> auf der letzten Intercarpet in Baden ausführlich berichtet. Es zeigte sich, daß elegante Teppiche mit hoher Qualität ein echtes Argument gegen Polyamidstandardwaren darstellen. Aber nicht nur im Tuftingsektor, auch bei Webteppichen bringen PBT-Fasern neue Möglichkeiten. Als Beispiel seien hier Lahoreteppiche und Imitate chinesischer Seidenteppiche angeführt, die bereits am Markt sind und deren eleganter Lüster außer mit Seide nur mit PBT-Fasern erzielt werden kann.

Tabelle 2: Gebrauchseigenschaften verschiedener Fasern

	TREVIEW 810	TREVIRA 820	PERLON
Garnbausch	. 2	3 - 4	2
Griff	2	3	4
Polerholung	2	3 - 4	2
Abriebfestigkeit	1 - 2	2	1
Fixierbeständigkeit	:	1	4
Brennverhalten	7	2	2
Antistatisches Verhalten (nicht ausgerüstet)	2 - 3	2 - 3	4
Anschmutzung	kein	genereller Unters	chied ———
Verwendungsbereich	Objekthereich Wohnbereich	Wohnbereich	Objektbereich

Der Lüster wird dabei neben der Fasermattierung hauptsächlich durch zwei faserspezifische Größen beeinflußt: den Faserquerschnitt und die Kräuselung. Der zur Zeit bei modischen Tuftingteppichen gefragte Glitzereffekt, kann durch unmattierte Fasern mit

trilobalem Querschnitt erzielt werden, wobei, der schmale Grat zwischen nicht erwiinschtem synthetischen Glanz und gesuchtem eleganten, seidigen Luster durch die Flankeneinbuchtung des trilobalen Querschnitts sowie durch die Kräuselung bestimmt ist. Dabei nimmt der Glanz mit stärkerer Einbuchtung und zunehmender Krauselung ab.

Ein weiteres wichtiges Qualitatsmerkmal bei Teppichen ist das Volumen und der Bausch der Garne. Hier sind die PBT-Fasern durch ihre geringe Dichte, den trilobalen Querschnitt und die hohe Kräuselbeständigkeit den Normalpolyesterfasern deutlich uberlegen, wie Abbildung 4 zeigt.

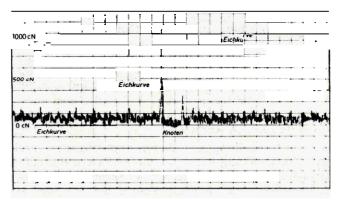


Abb. 4: Garnvolumen bei TREVIRA 813 und 820

Neben diesen textiltechnischen Vorteilen ergeben sich auch interessante Moglichkeiten sowohl von der färberischen als auch von der wirtschaftlichen Seite. Zeitund Kostenersparnisse wurden vor allem bei der Haspelkufenfarbung bei Kochtemperatur gefunden. daneben wird es durch den Einsatz der PBT-Fasern uberhaupt erst moglich, Polyesterteppiche mit Dispersionsfarbstoffen und mit Sattdampf bei Temperaturen um 100 °C in 6-8 Minuten auf Kontinueanlagen zu färben, auf denen ublicherweise nur Polyamidwaren gefarbt werden konnen. Bei der Herstellung unigefirbter Teppiche konnte dabei - wie auch schon von Polyamidteppichen bekannt — manchmal eine unperiodische Streifigkeit beobachtet werden. Genauere Untersuchungen der Streifen zeigten, daß diese nicht durch Farbtiefenunterschiede hervorgerufen wurden, sondern rein optische Effekte darstellten.

Die Art der Streifenbildung deutete darauf hin, daß das Garn an diesen Stellen wahrend des Beschichtungsvorganges starker schrumpfte als in der Umgebung, was wiederum auf eine stärkere Verdehnung des Garns wahrend einer Verarbeitungsstufe schließen ließ. Beim Abtuften gezielt verdehnter Garne zeigte es sich, daß bei Belastungen ab etwa 1000 cN der Effekt reproduziert werden konnte. Solche Spannungen konnen zum Beispiel an der Spulmaschine durch Knoten hervorgerufen werden, wie in Abbildung 5 dargestellt ist.

Die Kurve zeigt dabei die übliche Schwankungsbreite der Fadenspannyng um 100 cN, wobei die durch einen Knoten hervorgerufene Spannungsspitze, die hier über 1000 cN liegt. deutlich zu sehen ist. Die zweite auftretende Spitze stellt eine Nachschwingung dar, die durch denselben Knoten hervorgerufen wird.



Abh. 5: Spannungsschwankungen an der Spulmaschine

Nachdem dieses Problem auf verfahrenstechnische Ursachen zurückgefuhrt werden konnte, konnten exakte Verarbeitungshinweise für alle Stufen des Herstellungsprozesses unter moglicher Vermeidung aller Spannungsspitzen ausgearbeitet werden. wodurch Schwierigkeiten wegen Streifenbildung auf Null reduziert worden sind

### 4. Mit Polyglykolmodifizierte Fasern

Einwandfreie Verarbeitbarkeit ist auch fur eine carrierfreie farbbare Polyestertype fur den Bekleidungssektor eine wichtige Voraussetzung. Erste Faseruntersuchungen zeigten, daß sich mit Polyglykol modifizierte Fasern Torsionsbeanspruchungen gegenuber deutlich anders verhalten als Normalpolyesterfasern. Bei einer Verdrillung mit vergleichbarer Tourenzahl ist die Kraftaufnahme nur etwa halb so hoch, wobei bei unseren Untersuchungen der Faserbruch bei Normalpolyester schon bei etwa 300 Touren/2 cm auftrat. bei PEG-modifizierten Fasern erst bei 550 Touren. Dies deutete darauf hin, daß sich die Fasern in der Spinnerei, wo Torsionskrafte neben den Reibungskraften mit zur Faserschadigung beitragen konnen. günstiger verhalten konnten als Normalpolyestertypen. Diese Überlegungen konnten sowohl in der Versuchsspinnerei als inzwischen auch durch einen Praxisversuch bestatigt werden. Der Einfluß des Praparationsmittels und damit des Reibungsverhaltens darf allerdings nicht ubersehen werden. In Abbildung 6 ist das Ergebnis eines Ausspinnversuchs eines Wollmischgarnes dargestellt.

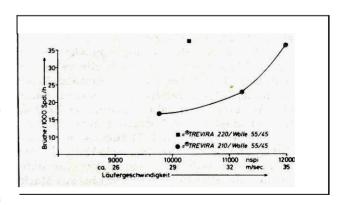


Abb. 6: Einfluß der Läufergeschwindigkeit auf die Fadenbruchzahl

Man sieht, daß in diesem Spinnversuch mit 12.000 Spindeltouren etwa die gleiche Fadenbruchhäufigkeit erhalten wurde wie bei Normalpolyester/Wolle bei 10.300 nspi. Mikroskopisch wurden an den Fasern dabei weder mechanische Schädigungen noch Schmelzstellen gefunden. Diese Ergebnisse sind indes sicherlich stark maschinenparkabhängig und sollen daher nur als Diskussionsbasis und Anregung für eigene Versuche gesehen werden.

Bei der Herstellung von Baumwollmischgarnen muß dem Kraftdehnungsverhalten dieser Fasern Rechnung getragen werden. Um die nötige Färbbarkeit zu gewährleisten, sind auch die Fasern bei 1,7 dtex als sogenannte "Low-modulus"-Typen konzipiert. Dies kann vor allem bei Garnen aus Polyester mit kardierter Baumwolle im Verhältnis 50/50 und bei feineren Nummern zu etwas niedrigeren Garnfestigkeiten führen als bei der Verwendung von Normalpolyester/ Baumwolltypen, wobei die Festigkeit aber üblicherweise nicht unter den Werten von reinen Baumwollgarnen liegen. In Tabelle 3 sind einige Erfahrungen aus Spinnversuchen von Mischungen mit Baumwolle zusammengestellt.

Tabelle 3: Garnprüfwerte bei TREVIRA 210, 1,7 dtex

				Misc	nung			
TREVIRA 210, 1,7/38 mm		100%		6	5 %	Ì	50%	
Sudan - B'w, gek		_		3 !	5 %			
Russen - B'w, kard.				_		5 0 %		
Sall - Garn Nm	70	8.5	100	5 0	8.5	20	28	70
Garnprutwerte					Ì			
ist - Garn Nm	6 9,0	87,0	9 7,7	5 1,0	8 5,5	1 9,9	2 8,2	6 8,5
Festigkeit cN/tex	2 2,2	21,5	2 0,1	1 6,8	1 4,9	1 4,7	1 4,3	1 2,9
Streuung V%	1 0,8	1 2,1	1 4,1	1 1,3	1 1,5	6,8	8,3	1 1,2
Dehnung %	1 6,8	1 6,1	1 4,6	1 3,6	1 1,2	1 4,7	1 2,2	9,1
®Uster 66 P U%	1 4,3	1 5,6	1 5,1	1 0,8	1 4,4	1 2,2	1 2,7	1 5,9
Spinngrenze bei	N	m 70/85	5	Nm	85		Nm 70	

Die Ausspinngrenze ist, wie die Garnwerte überhaupt, von der eingesetzten Baumwolle abhängig. Durch die höhere Garndehnung und das dadurch bedingte bessere Arbeitsvermögen der Garne wird die geringere Festigkeit in den nachfolgenden Verarbeitungsstufen aber wieder ausgeglichen, sodaß einwandfreie Verarbeitungseigenschaften gegeben sind.

Bei Betrachtung der Einsatzmöglichkeiten carrierfrei färbbarer Fasern im Bekleidungssektor zeigt es sich, daß sie den größten Vorteil sowohl aus wirtschaftlicher als auch aus technischer Sicht sicherlich nach wie vor noch bei der Herstellung von Geweben in Mischung mit Wolle bieten. Allerdings gibt es zur Zeit einen modischen Trend, der auch die Einsatzmöglichkeiten normalpillender, carrierfrei färbbarer Fasern beeinflußt. Aus diesem Grund hat sich in der BRD das Verhältnis von eingesetzten Normaltypen zu pillarmen Typen in diesem Sektor seit 1974 zugunsten der pillarmen Typen umgekehrt. Dies initiierte Entwicklungsarbeiten an einer pillarmen, carrierfrei färbbaren Polyesterfaser, die allerdings noch nicht bis zur Marktreife gediegen sind.

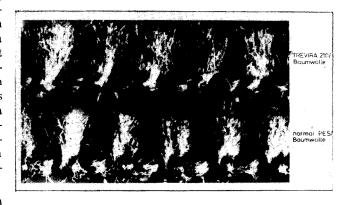
An dieser Stelle soll kurz auf ein anderes Verfahren eingegangen werden, das für Polyester/Wollmischun- Abb. 7: Querschnitt durch einen Polyester/Baumwollsamt

gen aus färbetechnischer Sicht als Alternative für den Einsatz carrierfrei färbbarer Fasern gesehen werden könnte. Durch das Färben von Polvester/Wollmischungen bei Temperaturen um 115-120°C unter Zusatz eines Wollschutzmittels auf Formaldehydbasis können natürlich auch Zeiteinsparungen in der Färberei erzielt werden, wobei allerdings aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten neben einer verstärkten Vergilbung auch eine gewisse Schädigung der Wolle in Kauf genommen werden muß, die durch den Einsatz carrierfrei färbbarer Polyesterfasern in jedem Falle vermieden werden könnte. Dies wurde auch in Arbeiten des Wollforschungsinstitutes Aachen festgestellt<sup>6</sup>.

In letzter Zeit ist auch bei Polyester/Baumwollmischartikeln das Interesse an carrierfrei färbbaren Fasern gestiegen, wobei die Fasern einerseits wegen ihrer Kreuzspulfärbbarkeit für garnfarbige Artikel geprüft, andererseits die Vorteile der carrierfreien Färbbarkeit für Versuche im Cord- und Veloursbereich ausgenutzt werden. Auf Entwicklungsarbeiten im letzteren Bereich soll etwas näher eingegangen werden.

Polyesterfasern werden allgemein im Cordbereich aus verschiedenen Gründen eingesetzt. Einerseits kann man, wie schon vorne angedeutet, durch das gegenüber reinen Baumwollgarnen bessere Arbeitsvermögen von Polyester/Baumwollgarnen den Nutzungsgrad der Weberei oftmals verbessern. Andererseits ist es nur durch eine Hochveredlung möglich, klassischen Baumwollcord schrumpffrei auszurüsten, wofür allerdings ein gewisser Festigkeitsabfall in Kauf genommen werden muß. Bei Polyestermischungen genügt hier ein Fixiervorgang, um die benötigte Schrumpfarmut zu garantieren. Daneben sollen Cordartikel als typische Freizeitkleidung heute als Wash-and-wear-Artikel behandelt werden können, wobei bei reinem Baumwollcord der Pol durch die Wäsche oftmals verpudelt, was bei Polyester/Baumwollmischungen im Pol nicht in dieser Form der Fall ist. Aus diesem Grunde gewinnen Polyester/Baumwollmischungen zunehmend an Bedeutung.

Gegenüber Normalpolyesterfasern zeigen carrierfrei färbbare Polyesterfasern gewisse Vorteile, die ihren Einsatz in diesem Sektor rechtfertigen. Dies sind einerseits die so schwer exakt definierbaren Eigenschaften Aussehen und Griff. Hier scheinen Baumwollmischungen mit carrierfrei färbbaren PES-Fasern wesentlich eher dem reinen Baumwollcord zu entsprechen als Normalpolyestermischungen, die vielleicht etwas synthetisch wirken. Dies läßt sich eventuell durch



den höheren Schrumpf der modifizierten Fasern erklären, wodurch die Oberfläche der Rippe nur von Baumwollfasern gebildet wird. Der Widerspruch zu der vorhin erwähnten Kreuzspulfärbefähigkeit dieser Type läßt sich über die geringere Schrumpfkraft lösen, da bei der Kreuzspulfärbung wesentlich höhere Reibungskräfte im Garnverband auftreten als bei den auf einer Seite offenen Florgarnen. Als zweiter Effekt kommt noch eine gewisse Verdichtung des Pols hinzu. Es wurde versucht, diesen Effekt in Abbildung 7 darzustellen.

Intensive Untersuchungen wurden auch über das färberische Verhalten von Baumwollmischungen mit carrierfrei färbbaren Polyesterfasern durchgeführt. Üblicherweise werden im Polgewebesektor für die Färbung der Baumwolle Schwefelfarbstoffe, Reaktivund Substantivfarbstoffe verwendet. Die hauptsächlich zur Anwendung kommenden Färbeverfahren sind einerseits Ausziehverfahren, wie Jigger- oder Sternfärbung, andererseits Kontinueverfahren, wie zum Beispiel Thermosolieren des Polyesteranteils und anschließendes Färben der Baumwolle nach dem Padsteam-Verfahren, wobei speziell Cord zu einem sehr großen Teil kontinuierlich gefärbt wird; Samt hingegen noch häufiger diskontinuierlich.

Bei den Ausziehverfahren kommen dabei deutlich alle Vorteile der carrierfrei färbbaren Fasern zum Tragen. Man kann ohne Carrierzusatz mit — je nach Farbe — etwas verringerten Farbstoffmengen färben, wobei auch Färbezeiteinsparungen gefunden werden. S. Müller und F. Osterloh³ haben die möglichen Färbezeitverkürzungen untersucht, wobei in der Tabelle 4 die Ergebnisse für Polyester/Baumwollmischungen wiedergegeben werden sollen.

Tabelle 4: Färbezeiten von TREVIRA 210/Baumwolle im Vergleich zu TREVIRA 120/Baumwolle

Farbe - aggr <b>eg</b> at	Material	Aufheiz - zeit	Farbezeit	Abkuhl - zeit	Nachbe - handlungs zeit	Gesamt - zeit	Zeiter – sparnis	Zeiter - sparnis
		min	min	min	m+n	min	min	. %
	Trevira 120/	80-1350		135~90°			İ	i
Kreuzspul-	Baum wolle	20	40	20	25	105	1	
Farbeappar	Trevira 210/	. 80-100°		100-900				
	Baum wolle	10	40	5	25	80	25	24
Jet-	Trevira 120/ Baumwolle	60 - 130° 35	50	130-60° 55	25	165		i ·
Farbeappar	Trevira 210/	i ! 60-1009		100-60°				
2)	Baumwolle	20	50	25	25	120	45	27

Man sieht, daß bei Ausziehverfahren Zeiteinsparungen über 20 % möglich sind. Beim Thermosolprozeß wurden noch höhere Färbezeitverkürzungen gefunden, die sich allerdings im Gesamtfärbeprozeß von Polyester/Baumwollware auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht so stark auswirken, da hier der zeitbestimmende Faktor die Baumwollfärbung ist.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis wurde bei der Färbung von Cordartikeln gefunden, bei denen nur in der Kette Polyester/Baumwollmischungen im Verhältnis 50/50 oder 65/35 eingesetzt wurden, im Schuß dagegen reine Baumwolle. Bei Einsatz von Normalpolyester muß dieser in den meisten Fällen in einem

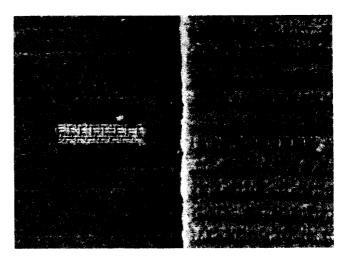


Abb. 8: Färbung von Polyester/Baumwollcord mit Schwefelfarbstoffen

Thermosolierprozeß vorgefärbt werden, um ein Durchgrinsen der Stege zwischen den Rippen bei alleiniger Färbung des Baumwollanteils zu vermeiden. Bei Mischungen mit carrierfrei färbbaren Fasern wurde hingegen gefunden, daß diese auch mit Schwefelfarbstoffen so stark antönen, daß praktisch kein Farbunterschied zwischen Rippe und Steg festzustellen ist (Abb. 8).

Diese Waren wurden auf einem Jigger gefärbt; ähnliche Versuche laufen zur Zeit noch mit Pad-steam-Verfahren. Das Antönen der carrierfrei färbbaren Polyesterfasern mit Schwefelfarbstoffen und anderen Farbstoffklassen läßt sich natürlich auch bei Flachgeweben vorteilhaft verwenden. Hier wurden ansprechende Konstruktionen mit einem gewissen Light-Deep-Effekt speziell für den Freizeitsektor entwickelt.

Wenn man also die Vorteile zusammenfaßt, die carrierfrei färbbare Polyesterfasern im Baumwollsektor bringen, kann man feststellen, daß neben baumwollähnlichem Griff und Aussehen, der daraus hergestellten Artikel, der Hauptvorteil dieser Fasern in ihrer gegenüber Normalpolyestertypen wesentlich universelleren färberischen Einsatzmöglichkeit begründet ist. Dabei sind bei verschiedenen Artikelkonstruktionen auch wirtschaftliche Vorteile möglich. Dies trifft besonders auf den Cordbereich zu, wo zum Beispiel mit nur einer Polyester/Baumwollkette in der Mischung 50/50 oder 65/35 unterschiedlichste Artikel wirtschaftlich hergestellt werden können. So kann man zum Beispiel auf dieser Kette reine Baumwollgarne abschießen und einbadig nur mit Schwefelfarbstoffen färben, man kann Polyester/Baumwollmischgarne abschießen, die in etwas kürzerer Zeit als Normalpolyestermischungen mit Thermosol/Pad-steam gefärbt werden können; die gleiche Ware kann in kleinen Metragen in modischen Farbtönen wirtschaftlich und flexibel ohne Carrier bei Kochtemperatur im Jigger gefärbt werden; schließlich lassen sich noch Flachgewebe bei alleiniger Färbung des Baumwollanteils mit einem gewissen Light-Deep-Effekt herstellen und noch vieles mehr.

Ein Problem, das den Einsatz der mit PEG modifizierten Polyesterfasern auf den Bekleidungssektor beschränkte, war die Lichtechtheit der Färbung, die teilweise im Rotbereich bei 5 lag. Hier konnte in der Zwi-

schenzeit einerseits ein preisgünstiger Rotfarbstoff gefunden werden, der eine bessere Lichtechtheit erbringt, andererseits kann auch durch eine optimale Auswahl der Modifizierungskomponente im Hinblick auf Anfärbbarkeit und Lichtechtheit von der Rohstoffseite her eine Verbesserung erzielt werden.

Neben dieser Verbesserung beim Färben von 100 %-Artikeln ist ein gewisser Ausgleich bei den Lichtechtheiten bei Mischgeweben natürlich auch durch die Woll- und Baumwollfarbstoffe gegeben, wie von Müller und Osterloh nachgewiesen werden konnte.

Diese Verbesserungen ließen auch Versuche mit PEG modifizierten Fasern für den Heimtextiliensektor interessant erscheinen. Dazu kommt noch, daß mit Dispersionsfarbstoffen mit Sattdampf bei 103°C bereits nach einer Dämpfzeit von 10-15 min praktisch dieselben Farbtiefen erhalten werden wie auf Normalpolyester mit Druckdampf bei 135 °C. Dadurch können zum Beispiel Möbelveloure aus diesen Fasern auf den heute für Acrylmöbelveloure üblichen Dämpfanlagen gefärbt werden, wobei man gegenüber diesen die bessere Stabilität der Polyesterfasern ausnutzen kann. Die verbesserte Möglichkeit des Thermodrucks könnte die Flexibilität bei der Artikelgestaltung wesentlich erhöhen, zumal sich auf mit Polyglykol modifizierten Polyesterfasern auch hohe Farbtiefen in gegenüber Normalpolyester deutlich reduzierten Druckzeiten erreichen lassen. Erste Versuche in dieser Richtung sind erfolgversprechend verlaufen.

# 5. Zukünftige Einsatzmöglichkeiten

Die in der Einführungsphase der carrierfrei färbbaren Polyesterfasern bisher gewonnenen Erfahrungen stellen eine gute Basis für die Abschätzung der zukünftigen Möglichkeiten dieser Faserklasse dar. Allgemein kann festgestellt werden, daß die Entwicklung neuer Typen nach der grundlegenden, vom Faserhersteller her zu treffenden Entscheidung über die Rohstoffvariante nur in sehr enger Zusammenarbeit mit allen Stufen der Textilkette erfolgen kann, zumal gerade jetzt äußere Einflüsse, wie z. B. die Gesetzgebung, in immer stärkerem Maße zur Entscheidungsfindung beitragen müssen. Hier sei vorerst auf das Abwasserabgabengesetz hingewiesen, das ab Jänner 1978 in der BRD in Kraft tritt. Außerdem erreicht auch die Änderung der TA-Luft ein entscheidendes Stadium, wie den letzten VDI-Nachrichten (16. 9. 1977) zu entnehmen war. Gerade die Entwicklung carrierfrei färbbarer Polyesterfasern zeigt aber auch, wie problematisch auch auf streng wissenschaftlicher Basis aufbauende Schätzungen über zukünftige Märkte sein können und wie wenig solche für Teilmärkte aufgestellte Schätzungen sich auf andere Gebiete übertragen lassen. So erlauben die von Garnett<sup>7</sup> schon vor 1975 nach der Delphi-Methode erarbeiteten Daten für den Einsatz carrierfrei färbbarer Fasern im Bekleidungssektor der USA für die europäische Textilindustrie nicht einmal eine grobe Abschätzung, da in Europa von gänzlich anderen Grundlagen ausgegangen werden muß, die von der Bevölkerungsdichte über traditionsmäßige Betriebsstrukturen bis zu völlig anderen Bekleidungsgewohnheiten reichen. Aus allen diesen Gründen erscheinen carrierfrei färbbare Polvesterfasern für die europäische Textilindustrie

viel interessanter als für den US-Markt. Dies läßt sich gut an dem Beispiel der carrierfrei färbbaren Teppichfasern zeigen. Trotz anfänglich noch durchzuführender Entwicklungsarbeiten, bei denen auch intensive Praxisversuche nötig waren, konnte der Marktanteil dieser Type an allen in Europa im Teppichsektor eingesetzten Polyesterfasern von Mustermengen im Jahre 1975 auf über 25 % zu Beginn des Jahres 1977 gesteigert werden. Die Zahl der auf der Heimtexmesse in Frankfurt vorgestellten Qualitäten stieg dabei von 15 (1976) auf 51 (1977) und liegt inzwischen schon bei über 70. Durch die Erschließung neuer Einsatzgebiete, wozu unter anderem der Teppichdruck genau geprüft wird und die Möglichkeit, vorhandene Einsatzgebiete aufgrund der Fasereigenschaften auszuweiten, kann dieser Faser sicherlich eine positive Zukunft vorausgesagt werden.

Die dem Markt später vorgestellten carrierfrei färbbaren Fasern für den Bekleidungssektor befinden sich zur Zeit noch in intensiver Marktprüfung. Dabei wurde bis jetzt gefunden, daß die Fasern nicht nur für den primär als Zielgruppe angesprochenen Wollmischbereich Vorteile bringen, sondern auch die Baumwolle verarbeitende Industrie aufgrund der textilen und färberischen Eigenschaften dieser Fasern Interesse zeigt. Als Einsatzgebiete sind hier zuerst der Florgewebesektor zu nennen, jedoch auch im Flachgewebebereich sind durchaus Artikelgruppen zu finden, für die mit Polyglykol modifizierte Fasern vorteilhaft einzusetzen sind. Beide Fasergruppen gestatten die Entwicklung neuer, qualitativ hochwertiger Textilien und bieten somit die Möglichkeit, sich durch Entwicklung von Spezialitäten von einem heute eher standardisierten und Billigqualitäten anbietendem Markt positiv abzusetzen.

### Literatur:

- 1) F. Jakob; Chemiefasern/Text. Ind. 5, 388 ff (1972)
- P. Braun, S. Müller, F. Osterloh, H. Zimmermann; Chemiefasern/Text. Ind. 25/77, 1022—1027 (1975) und 26/78, 550—556 (1976)
- S. Müller, F. Osterloh; Chemiefasern/Text. Ind. 4, 336— 339 (1977) und 5, 452—453 (1977)
- 4) H. Zimmermann, W. E. Welge; Dt. Färbekalender (im Druck)
- 5) W. Köhler; Vortrag Intercarpet 77, Baden
- H. Baumann, H. Müller, L. Möchel, P. Spiegelmacher;
   Melliand Textilber. Int. 58, 420—422 und 495—500 (1977)
- 7) W. F. Garnett; Text. Ind. 139/10, 26 ff (1975)

### Diskussion

Lebensaft: Nach diesem Vortrag muß man sich wirklich fragen, warum eigentlich die Entwicklung carrierfrei färbbarer Polyestermaterialien so spät eingesetzt hat. Nach den anstrengenden Entwicklungen von Carriern und Hochtemperaturfärbeapparaten ist man nun bei modifizierten Fasern angelangt, die auf einfachere Weise gefärbt werden können.

Ist neben der verringerten Lichtechtheit auch eine geringere Naßechtheit bei Ihren Fasern zu erwarten?

Zimmermann: Wir haben festgestellt, daß speziell bei den in unseren Versuchen geprüften Materialien aus Mischungen mit Baumwolle in Form von Cordartikeln die Reibechtheiten auch bei angetönten Artikeln mit Schwefelfarbstoffen im Bereich der Reibechtheiten von reiner Baumwollware liegen. Die Trockenechtheiten sind also sehr gut, die Naßechtheiten, wie Sie ganz richtig sagen, sind etwas schlechter, aber immer noch besser als bei Baumwolle und damit in einem tragbaren Rahmen.

Rüttiger: Ich bin über die Zahlen, die Sie über die Verkürzung der Färbezeiten bei Polyester/Baumwolle angeben, nicht sehr glücklich. Bei einer kritischen Betrachtung sieht man, daß der Hauptgewinn aus der Abkühlzeit gewonnen wird. Diese Abkühlzeiten sind aber unabhängig davon, ob man mit oder ohne Carrier färbt. Auf diese Art und Weise kann man 20 % Verkürzung in jedem Falle anbieten, das hat aber mit dem Carrier nichts zu tun. Ein Lohnveredler muß immer einen Sicherheitsfaktor von 20 % einhalten, denn selbst wenn er sich 20 % vom Optimum entfernt, so arbeitet er schon sehr riskant, weil mit Schwankungen in dieser Größenordnung immer zu rechnen ist, auch dann, wenn er vom Auftraggeber ganz genaue Vorschriften bekommt. Es wäre deshalb besser, die echten Vorzeile dieses Verfahrens herauszustellen und nicht schnelle und superschnelle Färbungen als Bezugspunkt hinzustellen, die so müde Farben ergeben.

Zimmermann: Man darf die in der Tabelle 4 in Spalte 1 für optimiertes und in Spalte 2 für übliches Verfahren angegebenen Werte nicht untereinander vergleichen, denn dieser Vergleich ist aus der Verfahrensweise nicht zulässig. Man sollte nur jeweils innerhalb einer Spalte die Fasern Baumwolle/Normalpolyester und Baumwolle/carrierfrei färbbare Polyester miteinander vergleichen. Unsere Färbeabteilung, die diese Färbeergebnisse ausgearbeitet hat, hat bewußt bei den Färbezeiten keine Verkürzungen angegeben, obwohl wir in vielen Fällen welche gefunden haben, da wir in dieser verallgemeinernden Tabelle vor allem die realistischen Fälle miteinbeziehen wollten.

Rüttiger: Wenn man eine egale Partie abliefern und dazu das Verfahren optimal steuern muß, d. h. ungefähr die kritische Färbegeschwindigkeit unabhängig von der Faser einhalten muß, so ist mir nicht ganz klar, worin hier der eigentliche Gewinn liegt. Egalisiert der Farbstoff auf der Faser schneller aus?

Zimmermann: In den Veröffentlichungen von Müller und Osterloh wurde schon genau beschrieben, wie es zu diesem Gewinn kommt. Er stammt von einer günstigeren Egalisierwirkung auf dieser Faser und ist in der Veröffentlichung auch genau theoretisch belegt.

Berger: Haben Sie neben den Untersuchungen mit der

carrierfrei färbbaren Faser auch Versuche mit kationisch und anionisch färbbaren Fasern durchgeführt, bzw. haben Sie funktionelle Gruppen in den Polyester eingeführt? Wie sehen Sie diese Entwicklungen?

Zimmermann: Basisch färbbare Polyesterfasern sind bereits am Markt und sind auch mit Dispersionsfarbstoffen tiefer anfärbbar. Wir haben diese Entwicklungsrichtung nicht weiter verfolgt, weil es nach unserer Marktuntersuchung den Anschein hatte, daß das Interesse dafür nicht so groß ist. Wir hoffen dagegen, daß unser Weg mit den Dispersionsfarbstoffen für carrierfrei färbbare Polyesterfasern viele Vorteile bringen könnte.

van Krimpten: In Tabelle 2 haben Sie dem Garnbausch Noten gegeben, und zwar 2, 3-4 und wieder 2. Ich kann mir kaum vorstellen, daß eine Faser mit einer Dichte von 1,14 gegenüber einer Faser mit einer Dichte von 1,38 die gleichen Noten erhält. Ist das vielleicht ein relativer Bausch und nicht einer, der auf dem Gewicht basiert?

Zimmermann: Der Garnbausch ist nicht nur von der geringen Dichte, die bei Treviera 81 mit 1,32 etwas geringer als normaler Polyester ist, sondern auch von der in der Faser verbliebenen Kräuselung und damit von der Kräuselbeständigkeit einer Faser abhängig.

van Krimpten: Diese entspricht doch nicht dem Unterschied mit einer Dichte von 1,14.

**Zimmermann:** Das ist richtig, aber in dem von uns lizenzierten Gewichtsbereich wird der Garnbausch durch die hohe Kräuselbeständigkeit geprägt.

**Woestenenk:** Haben Sie nur Stapelfasern verarbeitet oder Ihre Untersuchungen auch auf Filamentgarne ausgedehnt; und wenn nicht, warum nicht?

Zimmermann: Wir haben bei beiden Modifizierungen Versuche auch am Filamentgarn gemacht. Der Hauptgrund, warum wir keine weiteren Versuche bei Polybutylenterephthalat unternahmen bezüglich Filamentgarn war unter anderem der hohe Rohstoffpreis, der einen Einsatz für den Bekleidungssektor als prohibitiv erscheinen ließ. An Filamenten aus mit Polyäthylenglykol modifizierten Rohstoffen laufen Versuche. Hier ist spezielles Interesse bei den Baumwollverarbeitern für den Trikotagen- und Unterwäschesektor vorhanden.

**Steinlin:** Ist die bessere Farbstoffausnützung bei den carrierfreien Typen so wesentlich, daß sich auch die Abwasserbelastung verringert?

Zimmermann: Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist in Abhängigkeit vom Farbstoff ohne weiteres mit höheren Farbtiefen zu rechnen; bis zu 20 " . Aus dieser Sicht sind auch die von Ihnen angesprochenen Vorzüge zu erwarten. Spezielle Untersuchungen zu diesem Thema sind im Moment gerade im Gange und werden beim Ellmauer Kolloquium referiert werden. Das Abwasser wird aber sicher durch das carrierfreie Färben deutlich entlastet.

# Ionenaustauschende Fasern auf Cellulosebasis

Prof. Dr. Ing. K. Dimov, Dr. M. Semkova, Dr. D. Dimitrov, Dr. Ek. Terlemesjan; Institut für chemische Technologie. Sofia

Der Einstluß einiger Synthesebedingungen auf den Prozeßverlauf und auf den Charakter der beim Pfropfen mit Itakonsäure (IS) und Acrylamid (AA) auf Cellulose anfallenden Produkte wurde untersucht. Es wurde eine Methode zur Isolierung der Seitenketten der gepfropften Copolymeren (IS) entwickelt. Einige Eigenschaften der gewonnenen kation- sowie anionaustauschenden Fasern und der Ampholytfasern, die sie als Ionenaustauscher charakterisieren, wie auch ihr Regenerierungsverhalten wurden untersucht. Studiert wurde die ionenaustauschende Fähigkeit dieser Fasern gegenüber einigen Schwermetallionen, die in der Viskose und in den Abwässern bei der Produktion von Viskosefasern vorkommen. Gleichzeitig wurde die ionenaustauschende Fähigkeit gegenüber den beim Färben von Polyacrylnitrilfasern oft benutzten kationischen Farbstoffen untersucht.

The effect of some conditions on the grafting of itaconic acid (IA) and acrylamide (AA) on cellulose and on the nature of its products has been investigated. A method has been developed to isolate the side-chains of the grafted copolymer (IA). The main properties of the obtained cation-exchange, anion-exchange and ampholytic fibres, characterizing these as ion-exchange fibres, as well as their behaviour during regeneration, have been studied. The ion-exchange capacity of these fibres in relation to the cations of some heavy metals to be found in viscose fibre-production has been established.

The study also includes the ion-exchange capacity in relation to cationic dyes which are often used in the dyeing of polyacrylnitrile fibres.

### **Einleitung**

Das breite Einsatzgebiet von Ionenaustauschern in der Industrie führt zur Herstellung neuer Arten von ionenaustauschenden Materialien, einschließlich von ionenaustauschenden Fasern. Sie werden hauptsächlich durch polymeranaloge Reaktionen oder durch Pfropfen gewonnen, wobei die letzte Methode mit Rücksicht auf ihre industrielle Anwendung aussichtsreicher erscheint.

Bekannt ist die Gewinnung gepfropfter Copolymerer der Cellulose mit kationaustauschenden Eigenschaften, die Carboxylgruppen¹ sowie sulfosaure² und phosphorsaure³ ionogene Gruppen enthalten. Es sind auch Angaben über die Gewinnung von anionaustauschenden Cellulosederivaten⁴ und Ampholyten auf Cellulosebasis durch Pfropfen⁵ veröffentlicht worden.

Zweck vorliegender Untersuchung ist die Synthese von gepfropften Copolymeren der Cellulose mit Itakonsäure und mit einem Gemisch aus Itakonsäure und Acrylamid und die Beschreibung ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften.

### **Experimenteller Teil**

Synthetisiert wurde ein gepfropftes Copolymeres der Cellulose (GCC) mit Polyitakonsäure (PIS) und ein Mischcopolymeres, dessen Seitenketten aus Itakonsäure (IS) und Acrylamid (AA) bestehen. Die optimalen Bedingungen für die Durchführung der GCC-Synthese sind in unseren früheren Veröffentlichungen 6.7 beschrieben worden. Zur Klärung des Einflusses der Menge und Art der Initiatorzugabe (Ammoniumpersulfat) auf die Ausbeute an GCC mit PIS wurde die Elektronenparamagnetresonanz (EPR) benutzt. Die Versuche wurden am Spektrometer 3BS-X durchgeführt.

Bei den wäßrigen Ammoniumpersulfatlösungen konnten wir EPR-Spektren nicht beobachten, wahrscheinlich wegen der kurzzeitigen Lebensdauer und niedrigen stationären Konzentration des  ${\rm SO_4^{-2}}$  und  ${\rm OH^-}$ . Aus diesem Grunde wurden sämtliche Versuche in Gegenwart eines Radikalakzeptors, Diphenylamin (Ph<sub>2</sub>NH), durchgeführt. Bekanntlich entsteht hierbei eine Wechselwirkung mit den freien Radikalen, und es bilden sich verhältnismäßig stabile freie Radikale (Ph<sub>2</sub>N) $^8$ .

Um alle entstehenden freien Radikale erfassen zu können, ist es notwendig, daß die Diphenylaminkonzentration bedeutend höher als die des Initiators ist. Mit Rücksicht auf die niedrige Wasserlöslichkeit des Diphenylamins wurden die Spektren in Wasser-Alkohol-Lösungen (3 Teile Äthylalkohol und 7 Teile Wasser) aufgenommen.

Vor der Durchführung der Versuche wurde festgestellt, daß das Diphenylamin selbst bei Erhitzung auf 20—100°C keine freien Radikale bildet. Die Versuche wurden mit 6fachem Molüberschuß an Diphenylamin gegenüber dem Initiator vorgenommen.

Zur Isolierung der gepfropften PIS aus ihrem Copolymeren mit der Cellulose wurde eine einfache Methode entwickelt. Sie beruht auf der Oxidation der Cellulosekomponente mit Perjodsäure bis zur Dialdehydcellulose und der selektiven Fällung der PIS aus den alkalischen Lösungen der Dialdehydcellulose. Zur Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DPG) der isolierten PIS-Ketten wurde die osmometrische Methode durch Dampfdruckermittlung am Apparat der Firma Knauer benutzt. Die ionenaustauschenden Eigenschaften der gepfropften Copolymeren wurden nach den Fasern angepaßten Standardmethoden. untersucht. Die gepfropften Copolymeren der Cellulose wurden durch Bestimmung von Carboxylgruppen. und Stickstoff. charakterisiert.

### Versuchsergebnisse und Diskussion

 A) Synthesebedingungen und Charakterisierung der beim Pfropfen von IS auf Cellulose erhaltenen Produkte

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte des als optimal ermittelten Systems zum Pfropfen von IS auf Cellulose<sup>6</sup> wurde ermittelt, nämlich

- die Zusammensetzung des Copolymeren,
- der IS-Verbrauch zum Pfropfen und zur Homopolymerisation sowie auch
- die nicht zur Reaktion verbrauchte IS.

Bei einer IS-Konzentration von  $40\,^{\circ}/_{\circ}$  im Bade, einer Initiatorkonzentration von  $0.8\,^{\circ}/_{\circ}$ , einer Pfropftemperatur von  $80\,^{\circ}$ C und einer Reaktionszeit von  $80\,^{\circ}$ Minu-

ten wurde ein Copolymeres mit 10,9 ° 0 gepfropfter PIS gegenüber dem Gesamtgewicht des Copolymeren erhalten. Nach Beendigung des Pfropfprozesses verbleiben 65 ° 0 nicht reagierter IS im Bad. Sie wurde durch Bromieren ihrer Doppelbindung 13 ermittelt. Die Menge des entstandenen Homopolymeren, isoliert durch selektive Fällung mit Aceton aus der Reaktionsmischung, beträgt 34 ° 0. Der verhältnismäßig hohe Verbrauch an IS für die Homopolymerisation machte die Durchführung des Pfropfprozesses durch portionsweise Zugabe eines Initiators zum Bad über bestimmte Zeitintervalle nötig.

Das Verhalten des Initiators während der Propfung und dessen Einfluß auf die Copolymerisations- und Homopolymerisationsprozesse wurde mit Hilfe der EPR-Methode verfolgt. Als Cellulosematerial für die Untersuchungen wurde hydrolysierte (mikrokristalline) Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 220 benutzt.

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Konzentration der freien Radikale von der Temperatur und von der Pfropfzeit. Die Abhängigkeit zwischen Pfropftemperatur und Konzentration der freien Radikale ist eine lineare. Letztere fällt auf 50 % der anfänglichen Konzentration nach der 80sten Minute der Reaktion bei einer Temperatur von 80°C, da hier die Homopolymerisation einsetzt. Durch Zugabe von mikrokristalliner Cellulose in das Reaktionssystem wurde festgestellt (Abb. 1), daß in der 30sten Minute der Reaktion die Konzentration der freien Radikale 20 % o der anfänglichen beträgt (Abb. 1, Kurve 1). Dadurch werden Versuchsdaten bestätigt, wonach das Pfropfen im ersten Reaktionsstadium intensiv verläuft, seine Geschwindigkeit aber allmählich abnimmt". Die Zugabe neuer Initiatormengen in der 30sten Minute der Pfropfung (Kurve 2) führt zum intensiven Anstieg der Konzentration der freien Radikale, die sich bis zur 80sten Minute unbedeutend erniedrigt. Der Zusatz neuer Monomermengen in das Reaktionssystem (Kurve 3) führt zum starken Sinken der Konzentration an freien Radikalen (in 10 Minuten bis auf ca. 20 % der anfänglichen Konzentration). Dies weist darauf hin, daß der Zusatz von neuen Initiatormengen eine Intensivierung der Homopolymerisation herbeiführt, was mit anderen experimentellen Ergebnissen im Einklang steht, die darauf hindeuten, daß die

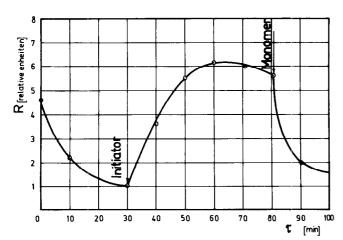


Abb. 1: Konzentrationsänderung der freien Radikale im Reaktionssystem

Menge des gepfropften Copolymeren nur eine unbedeutende Erhöhung bei Zugabe von weiteren Initiatormengen erfährt.

Daraus folgt, daß der portionsweise Zusatz von Initiator bei der jeweiligen Reaktionstemperatur zu seinem augenblicklichen Zerfall in freie Radikale und zu deren Vernichtung hauptsächlich wegen Homopolymerisation und Nebenreaktionen, wie Disproportionierung und Rekombination, führt.

Mit Rücksicht auf eine vollständigere Ausnutzung der IS erwies sich daher die bereits von uns entwickelte Variante einer mehrmaligen Benutzung desselben Pfropfbades als sehr günstig.

Aus dem unter optimalen Bedingungen nach der von uns entwickelten Methode erhaltenen GCC wurden die PIS-Seitenketten, die je einen Glykosidrest enthalten, isoliert. Ihre Molekülmasse wurde bestimmt und mit derjenigen der homopolymerisierten IS verglichen. Die durchschnittliche Molekülmasse der Seitenketten beträgt 1915 (DPG 14,5). Das während des Pfropfprozesses anfallende Homopolymere hat eine Molekülmasse von 3619 (DPG 27,8). Wenn man vor Augen hat, daß die zum Pfropfen benutzte Cellulose einen DPG von 420 aufweist, so folgt daraus, daß auf 100 Elementarglieder je 1,77 Ketten eingepfropft sind.

Unter den angewandten Synthesebedingungen wird ein gepfropftes Copolymeres mit verhältnismäßig kurzen Seitenketten und guter Verteilung über die Länge des Cellulosemakromoleküls erhalten.

# B) Synthesebedingungen und Chrakterisierung des IS und AA enthaltenden Mischcopolymeren der Cellulose

Es wurde ein mit IS und AA gepfropftes Copolymeres der Cellulose aus wäßrigen binären Lösungen der Monomeren mit Ammoniumpersulfat als Initiator synthetisiert. Die erhaltenen Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß beim Pfropfen das Glied AAISAA die Rolle eines Monomeren spielt. Dieses Glied entsteht durch Salzbildung bei äquivalentem Verhältnis der Carboxyl- und Amidgruppen im Ausgangsgemisch. Das erhaltene Copolymere hat wahrscheinlich eine regelmäßige Anordnung der Elementarglieder in den Seitenketten gemäß Schema<sup>7</sup>:

Bei äquivalentem Verhältnis der Ausgangsmonomeren (IS: AA = 1:2) wurde der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Menge des gepfropften Copolymeren und die Zusammensetzung der Seitenketten untersucht. Die Variierungsgrenzen der Pfropfbedingungen, die auf Basis von Vorversuchen gewählt wurden, sind folgende:

- Konzentration des Monomergemisches ( $K_m$ ) von 1-50  $^{0}/_{0}$ ,
- Reaktionstemperatur von 55—75 °C,
- Initiatorkonzentration (K<sub>1</sub>) von 0,2 bis 1 %,
- Reaktionsdauer von 15-100 Minuten,
- Badmodul 1:30.

Tabelle 1: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung der IS und AA enthaltenden gepfropften Ketten

Nr. der	Reaktions	bedingungen*	Zusammensetzung des Copolymeren			
Versuche	K <sub>m</sub>	Temperatur	N-Gehalt	COOH-Gehalt	Verhältnis zwischen N und COOH im Copoly-	
	0/0	° C	0/0	°/ <sub>0</sub>	meren	
1	1	55	1,18	1,44	2,63	
2	1	75	1,75	1,98	2,84	
3	5	55	0,95	1,44	2,12	
4	5	75	1,21	1,53	2,54	
5	10	65	0,97	2,40	1,30	
6	30	55	0,97	2,83	1,11	
7	30	75	1,62	4,23	1,23	
8	50	55	2,16	6,50	1,07	
9	50	65	2,27	7,02	1,04	
10	50	. 75	2,69	7,79	1,11	

<sup>\*</sup> τ — 45 min; K<sub>i</sub>— 0,6 %

In Tabelle 1 ist die Änderung der Zusammensetzung der Seitenketten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen angegeben. In Tabelle 2 sind analoge Daten bei den von uns ermittelten optimalen Pfropfbedingungen angeführt.

Die Behandlungsdauer und die Initiatorkonzentration beeinflussen bei sonst gleichen Bedingungen das Verhältnis zwischen Stickstoff und Carboxylgruppen nicht. Die Monomerkonzentration im Ausgangsgemisch wie auch die Temperatur üben einen bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung der Copolymeren aus. Bei niedrigeren Konzentrationen und höheren Temperaturen steigt infolge Hydrolyse des Zwischenproduktes AAISAA das Verhältnis zwischen Stickstoff und Carboxylgruppen über eins wegen der Möglichkeit des gleichzeitigen Pfropfens des Glieds AAISAA und des aktiven Monomeren AA.

Die Wahl optimaler Bedingungen zur Gewinnung eines Copolymeren mit regelmäßiger Struktur der Seitenketten ist von großem Interesse, weil der Ampholyt außer als Kationit oder Anionit in Abhängigkeit vom pH des Mediums überdies noch zum Sorbieren von ganzen in den Zwischenbereichen des pHs in Ionen zerfallende Moleküle benutzt werden kann.

Die Erhöhung der Gesamtkonzentrationen der Monomeren, die Reaktionsdauer und die Initiatorkonzentration bis 0,6 %, üben einen positiven Einfluß auf die Menge des gepfropften Copolymeren aus. Eine etwas

schwächere Wirkung hat die Temperatur. Auf Grund dieser Feststellungen wurden als optimale GCC-Synthesebedingungen die in Tabelle 2 bezeichneten angeführt.

# C) Charakterisierung der ionenaustauschenden Eigenschaften von GCC

Das durch Pfropfen mit IS synthetisierte GCC gehört zu den schwach sauren Kationiten und das mit IS und AA, das sowohl Carboxyl- als auch Amidgruppen enthält, zu den Ampholyten. Bei diesen wurde eine Korrelation zwischen der Menge der Seitenketten und der vollen Austauschkapazität (VAK) festgestellt. Dies zeigt, daß die Pfropfbedingungen nicht zur Blockierung der ionogenen Gruppe in diesen Ketten führen. Die volle Austauschkapazität der kationaustauschenden Fasern, welche sich unter statischen Bedingungen äußert, liegt in den Grenzen von 1 bis 5 mgÄquiv/g, bestimmt durch Titrieren mit 0,1 n NaOH, und für den Ampholyt von 0,4 bis 2,5 mgÄquiv/g, bestimmt durch Titrieren mit 0,1 n NaOH, bzw. von 0,1 bis 1,9 mgÄquiv/g, bestimmt durch Titrieren mit 0,1 n HCl.

Bei der Ermittlung der Sorptionskurven unter dynamischen Bedingungen haben wir festgestellt, daß die synthetisierten ionenaustauschenden Fasern eine relative Austauschgeschwindigkeit von 75—81 % aufweisen. Dies deutet auf eine sehr gute Austauschkinetik hin, da gute Sulfokationite, bei denen die

Tabelle 2: Pfropfbedingungen für IS und AA auf Cellulose im optimalen Reaktionssystem

Nr. der	Tempe-	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •							
Versuche	ratur*	zuwachs	N- Gehalt	COOH- Gehalt	AA- Glieder	IS- Glieder	Cellulose	Verhältnis zwischen	
	°C	%	0/0	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>	º/o	°/o	0/0	N u. COOH	
1	55	30,1	2,96	9,0	15,00	12,96	72,04	1,06	
2	65	32,1	3,35	10,1	16,98	14,54	68,48	1,07	

 $<sup>^{\</sup>circ}$  T - 75 min; K  $_{
m m}$  - 45 %; K  $_{
m i}$  - 0,6 %

ionenaustauschende Neutralisationsreaktion 50 bis 100mal rascher verläuft als bei den granulierten Carboxykationiten, eine relative Austauschgeschwindigkeit von 50—70 % haben.

Mit Hilfe der Konduktometrie wurden auch die kinetischen Charakteristiken der von uns synthetisierten Kationit- und Ampholytfasern untersucht. Zu diesem Zweck bestimmte man die Halbsättigungszeit der ionenaustauschenden Materialien, d. h. die Zeit, die zur Umsetzung von 50 % der aktiven Gruppen in der Probe von einer Ionenform in eine andere notwendig war (für Kationite von der H- in die Na-Form und für die Hauptgruppen des Ampholyts von der OH- in die Cl-Form). Gleichzeitig wurden analoge Untersuchungen mit granuliertem Carboxykationit Levatit 15 durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß der faserige Kationit eine um 15-20mal bessere Charakteristik im Vergleich mit den granulierten Harzen hat. Unsere Ampholytfasern mit ihren Kationen haben eine den kationenaustauschenden Viskosefasern analoge Charakteristik.

Die Fähigkeit der ionenaustauschenden Fasern zur Regeneration unter dynamischen Bedingungen wurde auch bestimmt. Die Regeneration des Kationits, behandelt mit NaOH, erfolgte mit 0,1 n HCl. Die bei dieser Regenerierungsart aufgezeichnete Kurve zeigt, daß sich der Kationit hundertprozentig mit äquivalenter HCl-Menge regenerieren läßt. Die Ampholytfasern lassen sich gleichfalls mit äquivalenten Mengen 0,1 n HCl für die sauren und mit 0,1 n NaOH für die basischen Gruppen regenerieren. Aus Literaturdaten ist bekannt 16, daß die granulierten Carboxyionite sich mit 10 bis 50 % größerer HCl-Menge regenerieren lassen. Die untersuchten Ampholytfasern können bei voller Sättigung mit NaOH und HCl, auch durch Behandlung mit Wasser, völlig regeneriert werden.

Die Festigkeit im trockenen Zustand der von uns synthetisierten ionenaustauschenden Fasern bewegt sich zwischen 25 und 35 cN/tex, und ihre Festigkeit im nassen Zustand ist 17—25 cN/tex. Bei mehrfacher Sorption und Regeneration wurde festgestellt, daß sich ihre Kapazität (6—10 %) und Festigkeit im trockenen Zustand durchschnittlich um 11 % und im nassen durchschnittlich um 22 % d. h. nicht wesentlich, verschlechtert. Außerdem übertreffen sie in bezug auf

diese Kennzeichen die in der Literatur bekannten Celluloseionenaustauscher (Ausgangsfestigkeit im trockenen Zustande 15—28 cN/tex und im nassen Zustande 5—17 cN/tex $^{17}$ ).

Die große Ionenaustauschgeschwindigkeit der faserigen Ionite im Vergleich mit den granulierten Harzen vor Augen habend, war es von Interesse, ihr Verhalten gegenüber manchen Metallionen zu prüfen. Wir haben Kupfer-, Zink-, Eisen-. Kobalt- und Nickelionen in Betracht gezogen, die sehr oft in Abwässern enthalten sind. Es wurden die Salze dieser Ionen mit Schwefelsäure in einer Konzentration von 0,1 mgÄquiv/l sorbiert. Die Untersuchungen wurden unter dynamischen Bedingungen mit Hilfe einer Laborsäule, gefüllt mit ionenaustauschenden Fasern, durchgeführt. Es wurde die dynamische Austauschkapazität (DAK) bis zum Erscheinen des Sorbierungsions im Filtrat bestimmt. Die Ergebnisse der Metallionensorption sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Es ist daraus zu ersehen, daß die kationaustauschenden Fasern eine erhöhte Sorptionsfähigkeit gegenüber den Ionen einer Gruppe von Metallen in nachstehender Reihenfolge aufweisen:

$$Co^{++}$$
  $Ni^{++} > Cu^{+-} > Zn^{++} > Na$  Fe

Die Sorptionsfähigkeit der von uns synthetisierten kationaustauschenden Fasern in bezug auf Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Eisen- und Zinkionen ist 2,5 bis 6,0 mgÄquiv/g, während der granulierte Carboxykationit KB-4 Buntmetalle in den Grenzen von 2,0 bis 2,5 mgÄquiv/g, bei einer Kapazität von maximal 10 mgÄquiv/g gegenüber den Natriumionen, sorbiert. Es scheint, daß die Carboxylgruppen in den Ampholytfasern gegenüber den kationaustauschenden Fasern eine zweimal niedrigere Kapazität in bezug auf Na+ aufweisen, jedoch die gleiche Sorptionsfähigkeit gegenüber Cu++, eine ähnliche für Fe++ und eine gute gegenüber Ni<sup>+</sup> und Co<sup>+</sup> haben. Diese erhöhte Sorptionsfähigkeit ist wahrscheinlich einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen dem Ionenaustauscher und den Metallionen zu verdanken. Tatsächlich verläuft die Wechselwirkung auch hier in äquivalenten Verhältnissen; der Austauschprozeß kann aber von Adsorptionserscheinungen und von chemischen Nebenreaktionen, wie z. B. Komplexbildung, begleitet sein.

Tabelle 3: Metallionensorption der ionenaustauschenden Fasern

Nr. der Versuche	Art der Probe	Menge der sorbierten Ionen bis zum Erscheinen des Sorbierungsions im Filtrat mgÄquiv/g						
T*		CI-	Na∸	Cu++	Fe++	Co++	Ni++	Zn++
1	Kationaustauschende Fasern H-Form	-	3,2	_	- -	_	_	_
2	Kationaustauschende Fasern Na-Form	-	_	3,5	2,5	6,0	5,3	3,4
3	Ionenaustauschende Ampholytfasern	1,2	1,6	1,2	0,5	1,0	1,0	_
4	Ionenaustauschende Ampholytfasern mit sauren Gruppen in Na-Form und Haupt- gruppen in OH-Form		_	3,5	2,0	4,5	4,0	_

Tabelle 4: Farbstoffionensorption der ionenaustauschenden Fasern

Nr. der Versuche	Ionitart	Farbstoff	Farbstoff- konzentration	DAK bis zum Erscheinen des Sorbierungsions im Filtrat
· -	•••		mg/I	mg/g
1	Ionenaustauschende Fasern in H-Form	Fuchsin p.a.	120	120 Vor
2	lonenaustauschende Fasern in H-Form	Maxilonblau RL	120	Rege- 600 nera-
3	Ionenaustauschende Fasern in H-Form	Fuchsin G	120	tion 100
4	lonenaustauschende Fasern in Na-Form	Maxilon RL	120	1500
5	lonenaustauschende Fasern in Na-Form	Fuchsin G	120	230
6	lonenaustauschende Fasern in H-Form nach 10maliger Sorption und			Nach Rege- nera-
	Regeneration	Maxilon RL	120	790 tion
7	= " = 	Fuchsin G	120	140
8	Wovatit CP	Maxilon RL	120	36 Läßt sich
9	Wovatit CP	Fuchsin G	120	0 nicht regenerieren*

<sup>\*</sup> Die Regenerierung wurde mit 1 n HCl vorgenommen.

Es wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Bindefähigkeit, auch bezüglich kationischer Farbstoffe, vorgenommen, die in Abwässern von Färbereien für Textilmaterialien vorkommen. Die Benutzung von granulierten Harzen zur Reinigung der Farbstoffabwässer ist praktisch unmöglich. Dieses Problem ist nicht allein von wirtschaftlichem Standpunkt aus wichtig, sondern auch vom Standpunkt des Umweltschutzes. Die zulässige Farbstoffkonzentration für Wasserbecken ist 10 mg pro m³, da ein Großteil der Farbstoffe eine krebserregende Wirkung hat.

Die Versuche wurden unter dynamischen Bedingungen in einer Laborsäule und unter Bestimmung der dynamischen Austauschkapazität (DAK) bis zum Erscheinen des Sorbierungsions der Farbstoffe Maxilonblau KL und Fuchsin G mit Fuchsin p.a. als Indikator durchgeführt. Vergleichsweise wurden auch Untersuchungen mit dem ionenaustauschenden Harz Wovatit CH-DDR vorgenommen. Wir benutzten für unsere Versuche Farbstofflösungen mit einer minimalen Konzentration von 30 mg/l und einer maximalen von 120 mg/l. Die Sorption erfolgte in saurem Medium (pH 4-5), das den aufzuarbeitenden Färbebädern und Temperaturen von 20-25 °C entsprach. Die benutzten kationaustauschenden Fasern lagen sowohl in H- als auch in Na-Form vor. Ihre Kapazität wurde durch Titrieren mit 0,1 n NaOH ermittelt und betrug 2,5—3 mgÄquiv/g. Das Pfropfen erfolgte durch die Xanthogenatperoxidmethode unter den Herstellungsbedingungen für Viskosefasern 18. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Bei Kontakt der Färbelösungen mit den kationaustauschenden Fasern unter dynamischen Bedingungen lassen sich diese praktisch vollständig entfärben.

Bei Regenerierung der ionenaustauschenden Fasern

wurde eine interessante Tatsache beobachtet. Bei einer Erhöhung der Regenerierzahl bis 10 steigt die dynamische Austauschkapazität ununterbrochen an. Dies ist wahrscheinlich auf eine Strukturänderung in der Cellulose zurückzuführen, die zur Labilität der Faserstruktur führt. Zur Strukturlabilität tragen sicherlich die sich mit der Cellulose stabil bindenden Farbstoffmoleküle bei. Die Regenerierung bei diesen Versuchen erreichte niemals 100 %, das bedeutet die volle Befreiung der Fasern von gebundenem Farbstoff. Die Regenerierung der Farbstoffe kann außer mit HCl-Lösung auch mit Essigsäure durchgeführt werden. Dies ermöglicht die wiederholte Verwendung der Färbelösungen und eventuell die mehrfache Benutzung der ionenaustauschenden Fasern.

Praktische Bedeutung zum Binden ganzer unter den Bedingungen des ionenaustauschenden Prozesses in Ionen zerfallende Moleküle haben die Ampholytfasern mit regelmäßiger Struktur der Seitenketten. Außerdem muß man den Umstand berücksichtigen, daß sie auch mit Wasser allein regeneriert werden können, wenn sie keine stabilen Komplexe mit der sorbierten Substanz bilden.

### Schlußfolgerung

Es wurde der Einfluß zahlreicher Faktoren auf die Synthese von GCC durch Pfropfen mit IS und einem Gemisch von IS und AA untersucht; die dabei erhaltenen ionenaustauschenden Fasern wurden charakterisiert. Mit Hilfe der Elektronenmagnetresonanz wurde das Verhalten des Ammoniumpersulfates als Initiator in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen studiert. Dabei wurde festgestellt, daß bei portionsweiser Initiatorzugabe die Ausbeute an gepfropftem Poly-

meren nicht erhöht wird, die Homopolymerisation und manche andere Nebenreaktionen aber begünstigt werden. Durch eine speziell entwickelte Methode wurden die Seitenketten der PIS der Cellulose isoliert und ihre Molekülmasse osmometrisch bestimmt.

Ein optimales System zur Herstellung von gepfropften Mischcopolymeren der Cellulose mit IS und AA wurde erarbeitet, das die Herstellung einer maximalen Menge an gepfropften Copolymeren mit regelmäßiger Struktur ermöglicht. Die ionenaustauschenden Eigenschaften der beiden Faserarten wurden unter statischen und dynamischen Bedingungen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß sich auch bei mehrfacher Sorption und Regeneration die Austauschkapazität und Festigkeit nicht wesentlich verschlechtern. Die synthetisierten ionenaustauschenden Fasern haben eine 15- bis 20mal bessere kinetische Charakteristik im Vergleich mit analogen ionenaustauschenden Harzen in Granulatform.

Sie besitzen eine erhöhte Sorptionsfähigkeit in bezug auf Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Zink und Eisenionen. Die Möglichkeit der Benutzung dieser Fasern für die Reinigung von kationische Farbstoffe enthaltenden Abwässern wurde nachgewiesen. Interessant in praktischer Beziehung sind vor allem die synthetisierten Ampholytfasern, da sie sich nur mit Wasser regenerieren lassen und ganze in Ionen zerfallende Moleküle sorbieren können.

### Literatur:

- US Pat. 3.553.306
   BRD Pat. 2.064.531
   US Pat. 3.816.357
   V. I. Samojlov, B. M. Morin, R. M. Livschiz, Z. A. Rogovin; Chem. Volokna, N 5, 38 (1971)
- 2) E. F. Scharkova, A. D. Virnik, Z. A. Rogovin; Visokomol. Soed., 6, 951 (1964)
- U. Mej Jan, Z. A. Rogovin; Visokomol. Soed., 5, N 5, 706 (1963); G. J. Jarova, M. A. Tjuganova, B. B. Levin; Visokomol. Soed., 9 A, N 3, 698 (1967)
- 4) US Pat. 3.385.135 G. M. Gurman, E. Riande; J. Polym. Sci., C, N 22, 887 (1969); M. J. Mosov, M. A. Tjuganova; Chem. Volokna, N 3, 31 (1972)
- 5) T. V. Vladimirova, L. S. Golbraich, G. Gabrieljan, Z. A. Rogovin; Isv. VUS "Chimia i Technologia"; 10, N 4 (1976);
  - D. A. Predvoditelev, M. A. Tjuganova; Jurnal Prikl. Chim., N 1, 171 (1967)
- 6) K. Dimov, D. Dimitrov, E. Terlemezyan, M. Semkova; Cellul. Chem. Technol. 9, 575 (1975)
- D. Dimitrov, M. Semkova, K. Dimov; II. National. Konf. po Polutschavane i Prerabotka na Chim. Vlakna, Varna, Okt. 1976
- 8) A. L. Bokatscenko, A. M. Vosserman, Stabilnie Radikali; M., Isd. "Chimia", 1973
- 9) D. Dimitrov, K. Dimov, E. Terlemesjan, M. Semkova; unveröffentlicht!
- 10) K. M. Saldadse, A. B. Paschkov, V. S. Titov; Ionnobmennie Visokomol. Soed., M., Isd. GNTICP, 1960
- I. M. Ermolenko; Spektroskopia v Chimii Okisl. Cel. Isd. ANSSSR, Minsk, 102 (1959)
- 12) V. Stojanova-Ivanova; Kratak Kurs po Organitschen analis, Isd. "Nauka i Iskustvo", 1967
- 13) "Metodi Analisa Akrilatov i Metakrilatov", Isd. "Chimia", M., 16 (1972)

- 14) C. S. Marvel, Th. A. Schepherd; J. Org. Chem. 24, 599 (1959)
- 15) M. Semkova, K. Dimov, Iv. Dobrevski, D. Dimitrov; Sb. TNTM, Sofia 1975(5)
- 16) Ed. I. Marinski, Ion Exchange, Vol. 2, New York, 1971
- 17) L. I. Volf, A. I. Meos, Volokna Spez. Nasnatschenia. Isd. "Chimia", M., 1971
- 18) K. Dimov, P. Pavlov: J. Polym. Sci. Part A-1, Vol. 7, 2775 (1969)

#### Diskussion

**Makisch:** Haben Sie Unterschiede in der Austauschkapazität der beiden Carboxylgruppen festgestellt? Man müßte doch erwarten, daß diese zwei Gruppen der Itakonsäure verschieden austauschen.

Auch bei Acrylamid-Itakonsäure-Fäden müßte man eine Abhängigkeit von der Zugänglichkeit der Itakonsäuregruppen feststellen.

**Dimov:** Solche Untersuchungen wurden von uns nicht durchgeführt.

Dawczynski: Haben Sie Fasern oder Flächengebilde gepfropft?

Dimov: Wir pfropfen nur die Fasern.

**Dawczynski:** Konnten Sie eine Titerabhängigkeit beobachten?

**Dimov:** Das haben wir nicht untersucht. Selbstverständlich wird aber bei feineren Titern, wenn die Fasern eine größere Oberfläche haben, die Austauschgeschwindigkeit erhöht werden.

**Dawczynski:** Wann ist mit einem großtechnischen Einsatz dieser Forschungsergebnisse zu rechnen?

**Dimov:** Wir haben mit unseren Geweben einen bereits völlig kontinuierlichen Prozeß ausgearbeitet, der gegenüber granulierten Austauschern viele Vorteile hat.

**Dawczynski:** Konnten Sie eine Erschöpfung des Austauschvermögens feststellen, oder ist das Austauschvermögen unbegrenzt?

**Dimov:** Man kann diese Ionenaustauscher sehr schnell und gut regenerieren, ungefähr bis zu 10 mal.

**Krässig:** Hatten Sie einen bestimmten Grund, daß Sie nicht nach der Xanthatperoxidmethode arbeiteten, sondern mit Persulfat? Polymerisiert dabei die Itakonsäure weniger leicht?

Dimov: Wir verwendeten die Xanthatperoxidmethode bei der Herstellung von Ampholyth-Ionenaustauschern, um bessere Festigkeiten zu erzielen. Bei Anionitfasern benützen wir Abfälle aus der Herstellung von Viskosefasern. Für Ampholythfasern waren die Festigkeiten unzureichend, deshalb verwendeten wir Viskose für polynosiche Fasern, weil wir in diesem Fall Fasern mit genügender Festigkeit bekommen. Die Pfropfung erfolgt bei dieser Arbeitsweise während des Spinnens, und daher können wir für diesen Zweck nicht die Ammoniumpersulfatmethode benützen.

van Krimpten: Glauben Sie, daß Sie diese Methode auch für die Herstellung von ionenaustauschenden Fasern aus anderen Polymeren verwenden könnten?

**Dimov:** Wir könnten durch die Xanthatperoxidmethode auch ionenaustauschende Polyamidfasern erhalten. Es gibt aber auch andere Methoden dafür. Wir haben diese Verfahren aber noch nicht ausgearbeitet.

Mori-König: Ist diese ionenaustauschende Cellulose eine gut formulierbare Verbindung, so daß man genau angeben kann, wie die Pfropfung die Cellulose geändert hat, oder kann man da nur Durchschnittswerte angeben?

**Dimov:** Die Seitenketten sind gut untersucht, wir kennen das Molekulargewicht und wissen, daß Acrylamid und Itakonsäure alternieren und regelmäßig auf die Länge der Makromoleküle verteilt sind.

# Die Regranulierung von Chemiefaserabfällen

Hans Samans, CONDUX-Werk, Hanau 11

Die Verarbeitungsform thermoplastischer Kunststoffe ist sowohl beim Spritzguß und Extrudieren als auch beim Verspinnen das Granulat. Die Aufbereitung vor Kunststoffabfällen und ihre Rückführung in die Produktion setzt also die Umformung zu Granulat voraus. Man bezeichnet dies als Regranulieren.

Eine Reihe von Faserfabriken, aber auch Rohstoffeverarbeiter setzen dazu den Plastcompactor<sup>§</sup> ein, dessen Vorteil neben einem kontinuierlichen Arbeitsablauf vor allem in einer produktschonenden, den Rohstoff thermisch nicht belastenden Verfahrensweise liegt. Beim Kernstück der Anlage handelt es sich um einen Durchlauf-Scheibenkneter, welcher die Abfälle bereits im plastischen Bereich sintern läßt, ohne daß diese den Schmelzbereich erreichen. So entsteht aus voluminösem Faserabfall wieder ein Granulat von hoher Schüttdichte bis 600 g/dm³. Es läßt sich je nach Ausgangsbasis wieder erneut zu Fasern verspinnen, aber auch mit und ohne Modifikationen für den Spritzguß verwenden.

Das Verfahren wird mit Anwendungsbeispielen beschrieben und mit Werten aus Laborkontrollen belegt.

Thermoplastic materials, as well for injection molding, and extrusion as just for spinning, are processed as granules. Therefore, the regeneration of plastic scrap requires the transformation of the same into granules. This process is called regranulation.

For this purpose manufacturers of fibres and even producers of raw material use the Plastcompactor. Its advantage consists in a continuous processing and in a careful handling of the material with regard to its thermoplastic properties. The essential part is a disk kneader which sinters the scrap at softening temperatures without reaching the melting range.

In such a way voluminous fibre scrap is converted into chips of high bulk density up to 600 g/l. These granules can be used, either for spinning of fibres, or for injection molding with or without modification.

The method is described by examples of application and test reports.

Wie in jedem Industriezweig, so entstehen auch bei der Produktion und Weiterverarbeitung von Chemiefasern immer wieder Abfälle. Sie sind keinesfalls einheitlich, kommen doch die Fasern von den unterschiedlichsten Anfallstellen später im Container zusammen: Abfälle unterhalb der Düse, nach der Abziehvorrichtung, nach der Streckanlage und auch als Schurabfall; gereckt oder ungereckt, mit und ohne Präparation.

Um den Wert eines solchen Rohstoffs zu erhalten, und zwar im eigenen Betrieb, müssen mit dem Aufbereitungssystem alle diese verschiedenen Abfälle behandelt werden können. Aussortiert gehören lediglich überhitzte, also thermisch geschädigte Klumpen, die man an ihrer braungelben Verfärbung erkennt.

Ausgangsmaterial für das Schmelzspinnen thermoplastischer Fasern ist der Rohstoff Polyamid oder Polyester in Granulatform. Das Granulat hat die not-

wendigen Eigenschaften zu einer störungsfreien Verwendung; nämlich

- hohe Schüttdichte und
- gute Rieselfähigkeit.

Auch der Wärmeübergang ist beim Granulat günstig — eine weitere Voraussetzung für eine einwandfreie Überführung in die Schmelze.

Alle Abfälle wieder zu Granulat umzuformen, d. h. sie zu "regranulieren", ist also die ideale Form der Aufbereitung.

Bei anderen Kunststoffabfällen, beispielsweise Spritzguß- oder Profilabfall, wird dies auch seit Jahren recht einfach praktiziert. Man zerkleinert die stückigen Abfälle auf sogenannten Schneidgranulatoren. In diesen arbeiten rotierende Messer gegen feststehende Messer im Gehäuse. Die von oben zugeführten Abfälle werden in einem einzigen Arbeitsgang zu Granulat geschnitten, dessen Korngröße von der Lochweite eines den Mahlraum nach unten abgrenzenden Siebes abhängig ist (Abb. 1).

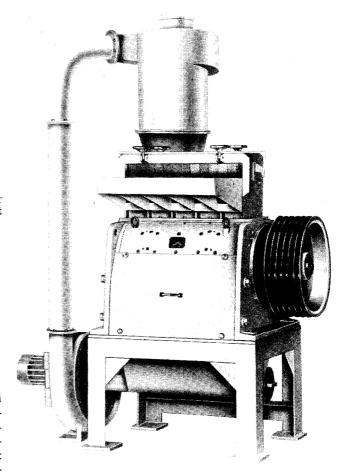


Abb. 1: Schneidgranulator CS 300/600/4, Bauart CONDUX mit nachgeschalteter Absauganlage

So einfach geht es bei der Aufbereitung von Faseroder auch von Gewebeabfall nicht. Man erhält bei diesem Zerkleinerungsverfahren bestenfalls Schnitzel oder eine watteartige Struktur; ein lockeres, voluminöses Zwischenprodukt mit viel zu geringer Schüttdichte. Spinnextruder oder auch Spritzgußmaschinen lassen sich damit nicht speisen. Es ist aber auch bei

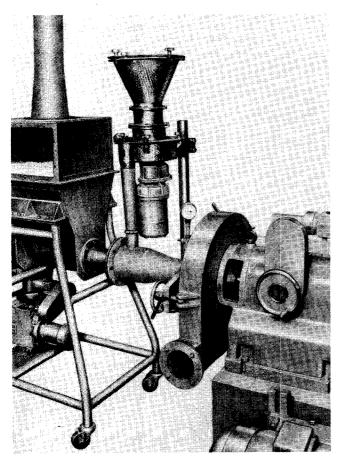


Abb. 2: Plastcompactor mit Speisevorrichtung und Farbdosiergerät (Werkfoto CONDUX)

solchen Abfällen ein echtes Regranulieren möglich, und zwar mit dem Plastcompactor, dessen Kernstück ein für kontinuierlichen Materialdurchlauf konstruierter Scheibenkneter ist (Abb. 2). Der Verfahrensablauf selbst ist in Abbildung 3 dargestellt:

Die vom Schneidgranulator aus pneumatisch zugeführten Schnitzel oder Faserflocken (Abb. 4) gelangen zunächst in einen Zwischenbehälter, dessen Füllungsgrad von einem Bedienungsmann durch ein Klarsichtfenster überwacht werden kann. Im Unterteil dieses kleinen Bunkers transportiert eine Förderschnecke den Faserabfall zum eigentlichen Scheibenkneter. Zur Vermeidung einer Brückenbil-

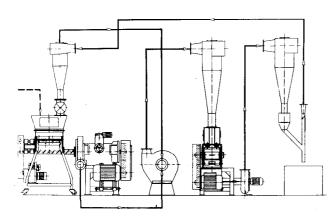


Abb 3 Schema des Verfahrensablaufes

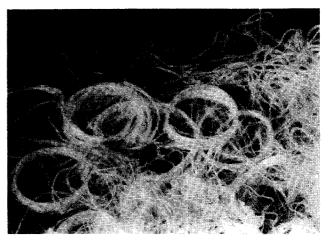


Abb. 4: Wirrfaserabfalle

dung innerhalb des Bunkers läuft oberhalb der Förderschnecke gleichzeitig eine mit Rührflügeln bestückte Welle mit.

So gelangen die Fasern in das Zentrum des Scheibenkneters und werden durch die Rotation der profilierten Knetscheibe radial nach außen transportiert. Durch die Reibungswärme und den Anpreßdruck zwischen der Rotor- und der Statorscheibe sintert das thermoplastische Material bereits im plastischen Bereich unterhalb des Schmelzpunktes. Dies geschieht erst im letzten Drittel zwischen den beiden Scheiben mit dem Vorteil, daß die Temperaturspitze auf Sekundenbruchteile beschränkt bleibt. Eine thermische Schädigung des Kunststoffes ist daher so gut wie nicht möglich.

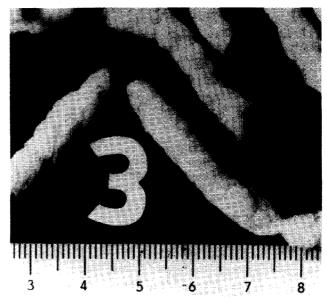


Abb. 5: Vom Scheibenkneter abgeschleuderte Kunststoffstränge

Vollkommen durchgesinterte Strangstücke werden von den Knetscheiben abgeschleudert (Abb. 5). Sie gelangen sofort in den Kaltluftstrom eines nachgeschalteten Transportventilators, kühlen dabei ab und werden zu einem zweiten Schneidgranulator gefördert. In diesem

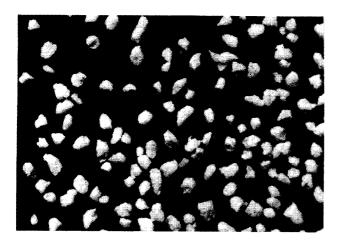


Abb. 6: Granulat

erfolgt die Zerkleinerung zu rieselfähigem Granulat mit der erforderlichen hohen Schüttdichte (Abb. 6).

Diesem zweiten Schneidgranulator ist noch ein weiterer Ventilator nachgeschaltet. Er leitet das Granulat zur Abfüllstation, die mit einem Steigrohrsichter versehen ist. Dort fällt das schwere Granulat über das Fallrohr unterhalb des Zyklonabschneiders in untergestellte offene Behälter. Vom Zentralgebläse aus wird in einer separaten Leitung ein leichter, mit Drosselklappen regulierbarer Aufluftstrom erzeugt. Alle schwebeleichten Staub- und Faserpartikel, die sich eventuell noch im Granulat befinden und die nicht gesintert sind, gelangen so automatisch wieder in den Kreislauf zurück. Besonders beim Anlaufen der Anlage innerhalb der ersten 20 bis 30 Sekunden ist diese Art der Rückführung von Bedeutung. Damit wird sichergestellt, daß nur sauberes, faserfreies Granulat die Anlage verläßt.

Einen guten Beweis für die schonende Aufbereitung nach diesem System liefert z. B. das in der Wärme als sauerstoffempfindlich bekannte Polyamid. Es verläßt die Anlage als reinweißes Granulat ohne katalytische Verfärbung.

Auch bei Polyester wurden ausführliche Untersuchungen innerhalb der Faserindustrie der Beschaffung

Tabelle 1: Physikalische Werte gereckter, aber noch nicht stabilisierter Polyesterfasern; Ausgangsmaterial: Plastcompactor-Regranulat

Nenn-Titer	dtex	4,40	8,90	13,00
tatsächlicher Titer	dtex	3,98	5, <b>46</b>	11,20
Festigkeit	p den	3,44	2,92	3,18
Rei <b>ßdehnun</b> g	0/0	45	64,6	76,6

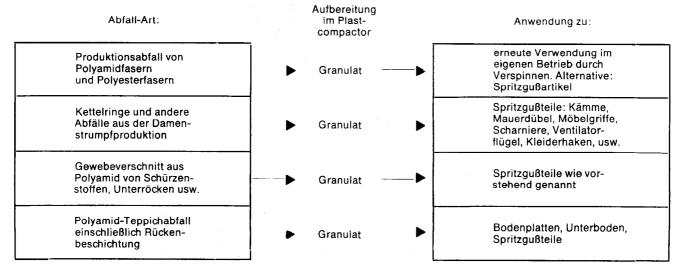
Die Werte sind mit einer im Verhältnis von je 1:4 gereckten Faser ermittelt worden. Vor der ersten Galette wurde eine 10-prozentige Limanolemulsion als Reckpräparation verwendet.

solcher Plastcompactoren vorangeschickt. Dabei zeigte sich, daß die Avivage während der Aufbereitung weitgehend verdampft. Selbst nasser Galettenabfall mit einer Oberflächenfeuchte von 9,8 % wurde auf diese Art aufgearbeitet, und beim fertigen Granulat wurde lediglich noch eine Restfeuchte von 0,15 % gemessen.

Aus reinem Regranulat versponnene und gereckte, aber noch nicht stabilisierte Polyesterfasern, hatten nach einer aus dem Ostblock vorliegenden Studie bei einem Titer von 5,5 dtex eine Dehnbarkeit von 64.6 %. Sie stieg auf 76,6 % bei 11,2 dtex an, wobei die Festigkeit mit 3.18 p'den gemessen wurde. Die Übersicht der Meßwerte ist in Tabelle 1 dargestellt.

Der Plastcompactor ist als Aufbereitungsanlage aber nicht allein bei Faserproduzenten eingesetzt, die ihre eigenen Produktionsabfälle auf diese Weise schonend regranulieren; mit der gleichen Anlage lassen sich auch Gewebeverschnitt, Abgänge aus der Damenstrumpfproduktion und ähnliche voluminöse Abfälle aufbereiten. Das gewonnene Granulat ist zwar dann kaum noch spinnfähig, es ist aber trotzdem in der kunststoffverarbeitenden Industrie begehrt, stellt es doch ein preiswertes Granulat für hochwertige Spritzgußteile dar. So werden Textilabgänge aus PA 6 und PA 66, ferner sogenannte Kettelringe aus der Produktion von Damenstrümpfen zu den mannigfaltigsten Fertigteilen, wie Ventilatorflügel, Kämme, Werkzeugkästen usw. verspritzt. Voraussetzung ist lediglich die vorherige Regranulierung im Plastcompactor. Tabelle 2

Tabelle 2: Charakteristische Beispiele sinnvoller Nutzung regranulierter Faser- und Gewebeabfälle



gibt eine Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten. Sie ist als Anregung zu verstehen und will keinesfalls vollständig sein.

Die exakte Temperaturführung beim Regranulieren wird durch das Kühlsystem der Knetscheiben gewährleistet. Beide Scheiben sind rückseitig für Wasserdurchlaufkühlung konstruiert. Dabei wird die rotierende Scheibe über eine Hohlwelle gekühlt. Das durchlaufende Produkt kommt jedoch während der Aufbereitung nicht mit Kühlwasser in Berührung, sondern bleibt absolut trocken.

Es bleibt eine Einschränkung, die zur Vermeidung von Mißverständnissen zu machen ist:

Eine Aufbereitung nach dem beschriebenen System ist für alle thermoplastischen Kunststoffe möglich. Dies gilt übrigens gleichermaßen für Folienabfall und für Schaumstoffe. Chemiefasern auf der Basis von Cellulosederivaten scheiden aber aus. Ferner lassen sich Faserabfälle aus Polyacrylnitril noch nicht in dieser Weise aufbereiten. Bei diesem Rohstoff ist aber auch wegen der thermischen Instabilität ein Schmelzspinnen nicht möglich; die Verspinnung dieser Polymeren erfolgt vorwiegend aus DMF-Lösungen.

Den Plastcompactor gibt es in zwei Baugrößen, Typ CV 30 und CV 50, jeweils in Anlehnung an den Knetscheibendurchmesser von 300 bzw. 500 mm. Aus der umfangreichen Leistungstabelle des Firmenprospektes sind in Tabelle 3 einige interessante, wesentliche Daten zusammengestellt:

Tabelle 3: Leistungsdaten von Plastcompactoren

Ausgangsmaterial:	Durchsat Typ CV 30 kg/h	Schüttdichte der Granu- late in g/dm³	
Polyamid-Wirrfaser Polyester-Wirrfaser Polypropylen-Faser PA-Kettelringabfall PA-Gewebeverschnitt	90	240	590
	80	240	600
	90	290	345
	85	200	585
	85	210	585

Die Entwicklung schreitet jedoch fort. Anfang 1977 wurden für diese Anlagen neukonstruierte Knetscheiben gefertigt, mit denen die Durchsatzleistung der Plastcompactoren bei gleicher Antriebskraft um 50 bis 100 Prozent erhöht werden konnte. Polyesterwirrfaserrohstoff beispielsweise, bisher mit 80 kg/h regranuliert (Typ CV 30), ist nunmehr auf der gleichen Anlage mit 160 und 180 kg/h Durchsatzleistung verarbeitet worden. Bei Polyolefinen (Folienabfall) wurde die bisherige Leistung von 140, max. 160 kg/h, inzwischen auf 210 kg/h gesteigert (Abb. 7).

Das erleichtert außerdem noch die Temperaturführung. Die höhere Durchlaufmenge führt einen Teil der Reibungswärme ab.

Dabei ist erwähnenswert, daß auch die Durchsatzleistung der Aufbereitung zu Spritzgußmassen durch bestimmte Technologien gesteigert werden kann. Das ist von Zusätzen abhängig wie etwa Polyäthylen als Gleitmittel. Weitere Zuschlagstoffe wie Pigmente, Gleitmittel, Stabilisatoren können aber noch mit einer Zusatzapparatur (vgl. Abb. 2) unmittelbar vor den

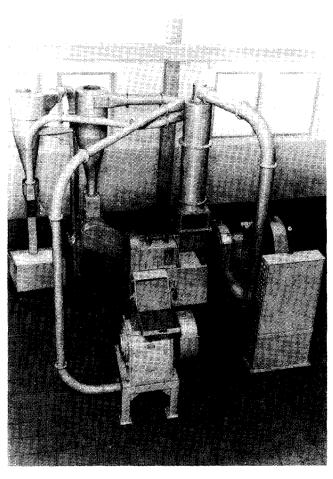


Abb. 7: Plastcompactor-Gesamtanlage Typ CV 30

Knetscheiben hinzugegeben werden. Wie intensiv die Knet- und Mischwirkung ist, veranschaulicht die Aufbereitung von bedrucktem Gewebeabfall. Das zuvor mehrfarbige Gewebe erhält bei der Aufbereitung zu Granulat einen absolut gleichmäßigen Farbton, wie er sich aus der Mischung der verschiedenen Farben ergibt.

### Diskussion Roeder:

**Wagner:** Das mit Ihrer Anlage gewonnene Regranulat können Sie wieder für Spinnzwecke einsetzen. Wie stellen Sie eine ausreichende Reinigung des Produktes sicher?

Roeder: Wenn im Chemiefaserbetrieb feststeht, daß die Regranulierung nach der beschriebenen Methode erfolgt, dann läßt sich bereits in den Abfallsammelstellen mit einiger Sorgfalt für die Sauberkeit der Abfälle sorgen.

Wagner: Was bedeutet Ihre Aussage, daß so gut wie keine thermische Schädigung eintritt? Wenn man beispielsweise auf dem Plastcompactor Polyester mit einer Intrinsieviskosität von 0,65 verarbeitet, wie sieht dann das Endprodukt aus?

Roeder: Es ist für mich äußerst schwierig, diese Frage zu beantworten, da ich Kaufmann und nicht Techniker oder Chemiker bin. Tatsächlich sind alle Anlagen zur Faserregranulierung gekauft worden, indem vorher die interessierten Firmen Versuche durchführten. Im Technikum unserer Firma besteht nach vorheriger Terminabsprache die Möglichkeit, einen Posten von 100 bis 200 kg Faserabfall zu regranulieren. Mit dem fertigen Granulat können alsdann im Labor bzw. im Hause des Interessenten weitere Spinn- oder Spritzversuche vorgenommen werden.

**Daweynski:** Sie verarbeiten auch Gewebeverschnitte von Polyamiden und Polyestern. Es werden aber heute sehr viele Mischgewebe hergestellt; kann man Polyamid/Polyester-Mischungen auch auf diese Weise regranulieren?

Roeder: Ja, das ist durchaus möglich.

**Dawcynski:** Wie sieht es aber aus, wenn mehrere Faserarten, beispielsweise 5 bis 6, in einem Gewebe enthalten sind und auch Viskose- und Polyacrylnitrilfasern vorliegen; hat man da besondere Probleme oder haben Sie solche Erfahrungswerte nicht bei der Hand?

Roeder: Aus den mitgeführten Mustern von gemischtem Gewebeabfall, dem daraus hergestellten Granulat und den fertigen Formkörpern ist die Verarbeitungsfähigkeit auch von Mischgewebe zu erkennen. Dieses Granulat kann natürlich nie wieder versponnen, sondern nur im Spritzguß verwendet werden. Versuche sowohl für das Regranulieren im Hause CONDUX als auch für das anschließende Verspritzen beim Hersteller von Spritzgußmaschinen sind empfehlenswert.

Dawcynski: Die erhaltenen Granulate sind sicher so weit geschädigt, daß sie für Filamente nicht einsetzbar sind.

**Roeder:** Regranulat aus Faserabfall kann nur dann wieder versponnen werden, wenn es sich um keine Mischabfälle, sondern beispielsweise nur um Polyesterabfall handelt. Das wird bei vielen Unternehmen schon seit langem praktiziert.

**Albrecht:** Sie hatten ja in einer Tabelle angedeutet, daß Sie gröbere Fasern vom Wolltyp herstellen.

Mori-König: Wie wird die Wärmeableitung im Schneidgranulator gesichert, sodaß das Material nicht schmilzt und keine Verschmierungen entstehen?

Roeder: Innerhalb des Schneidgranulators sind die Temperaturen niedrig, weil ein Absauggebläse nachgeschaltet ist, das für die Kühlung sorgt und das geschnittene Material pneumatisch weiterfördert. Die Luftwirbelung im Schneidgranulator läßt keine Überhitzung zu.

Mori-König: Man muß also nicht feuchtes Material einspeisen?

Roeder: Sie müssen allerdings die statische Aufladung des Materials, die beim Schneiden auftritt und sich später unangenehm auswirken kann, verhindern. Einige unserer Kunden lösen dieses Problem dadurch, daß sie unterhalb des Schneidgranulators Feuchtigkeit einsprühen. Es genügt dabei ein ganz feiner Sprühnebel, daß die relative Luftfeuchte innerhalb des pneumatischen Fördersystems auf etwa 80 % angehoben wird. Aus den Ausführungen ist aber schon zu entnehmen, daß die Feuchtigkeit während der Aufbereitung wieder weitgehend verdampft.

Luksch: Der erste Schneidgranulator, scheint mir, hat einen schwachen Punkt bei hochverstrecktem Material, das sich erfahrungsgemäß sehr schwer schneiden läßt. Es gibt daher Einrichtungen für die Folienregranulierung, die diesen Schneider umgehen, indem sie die Folie durch Stopfschnecken in einen Agglomerator bringen. Wie läßt sich eine solche Einrichtung mit der Ihren vergleichen?

**Roeder:** Schneidgranulatoren können bei hochverstrecktem Material tatsächlich Probleme bringen, wenn man etwa an Polypropylenfolienbändchen denkt. Aber auch hier gibt es bestimmte technische Abhilfemaßnahmen.

Derartige Schwierigkeiten sind aber aus der Faserindustrie noch nicht bekannt. Faserabfälle lassen sich mit Schneidgranulatoren ohne weiteres schneiden. Lediglich die Beschickung mit Faserabfall wird dann erleichtert. wenn man die Wirrfaserabfälle, die ja entzurrt werden müssen, vorher auf eine Art Guillotineschneider auf 400 bis zu 600 mm langen Abschnitten aufteilt.

Stopfschnecken sind für langfaserige Abfälle nicht geeignet. Erst dort, wo mittels Schneidgranulator die Fasern relativ kurz geschnitten sind, setzt CONDUX innerhalb des Plastcompactors auch eine solche Stopfschnecke ein. Sie sitzt unmittelbar vor den Knetscheiben.

Albrecht: Wenn Sie an Textilabgänge denken, so gibt es dabei die Möglichkeit, diese zu reißen und zu Garnen zu verarbeiten. Vergleicht man dieses Verfahren mit dem Regranulieren, beispielsweise für Damenstrümpfe, läßt sich dabei dann etwa eine Wirtschaftlichkeit errechnen?

Roeder: Da bin ich überfragt.

Dörrscheidt: Was kostet es, ein Kilo zu regranulieren?

**Roeder:** In Abhängigkeit von der Materialsart, der eingesetzten Anlage, ob groß oder klein, und von der erreichbaren Durchsatzleistung liegt der Kilopreis zwischen 18 — 32 Pfennig.

Lenz: Beim Schneiden findet bekanntlich ein mechanochemischer Abbau statt, die Moleküle werden zerkleinert, was den anschließenden Schmelzprozeß behindert. Ich kann mir daher vorstellen, daß die Zusätze dieses Regranulats zu normalem Spinngranulat begrenzt sind. Welche Mengen kann man Ihrer Meinung nach daher zusetzen, um noch ordentliche Faserqualitäten zu erreichen?

Roeder: Wie das im Referat angeführte Beispiel zeigt, lassen sich neue Filamente bereits aus reinem Regranulat verspinnen. Dies kann für bestimmte Anwendungszwecke genügen. Wieviel aber prozentual später nach der Aufbereitung dem Neugranulat beigemischt wird, ob 3, 5, 8 oder 10 %, das beruht auf der Betriebserfahrung jedes einzelnen Anwenders, der aber seine Zahlen nicht weitergibt, auch nicht an den Maschinenbauer.

Lenz: Kann man mit dem Schneidgranulator eventuell auch einen Kurzschnitt aus verstreckten Faserabfällen von 3 bis 6 mm Faserlänge machen, der direkt in Naßvliesstoffen eingesetzt werden kann?

Roeder: Der Schneidgranulator ermöglicht keinen gleichmäßigen Schnitt, da die Wirrfasern hereingerissen und in allen möglichen Lagen dann zerschnitten werden. Sie werden vom Luftstrom erfaßt und durch ein Sieb wieder herausgezogen. Ein gleichmäßiger Schnitt kann auf diese Art nicht erreicht werden.

Lenz: Es genügt auch, wenn die Schnittlänge zwischen 3 bis 7 mm variiert.

Roeder: Ich glaube nicht, daß das möglich ist, denn es werden immer Langfasern enthalten sein. Das kann man nicht verhindern.

Wagner: Wie verhindern Sie, daß nach dem Zumischen von Regranulat zu Frischgranulat auf dem Weg zum Spinnextruder keine Entmischung eintritt?

Roeder: Neugranulat und Regranulat haben etwa das gleiche Rieselverhalten und die gleiche Schüttdichte. Es gibt dafür Vortrockner, welche schon das Mischungsverhältnis konstant halten, aber auch kontinuierliche Dosieranlagen mit gleichem Effekt. Zu einer Entmischung braucht es bei einer derartigen gut installierten Förderanlage nicht zu kommen.

# Neuere Erkenntnisse der Friktions- und worin Simultanstrecktexturierung von Polyesterfilamentgarnen

Dipl.-Ing. Klaus Fischer (Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen; Direktor: Professor Dr. Ing. Joachim Lünenschloß)

Moderne Texturiermaschinen für den Einsatz von Friktionsaggregaten sind wegen der für hohe Texturiergeschwindigkeiten erforderlichen langen Heiz- und Kühlstrecken durch große Bauhöhen oder aber durch einen abgeknickten Fadenlauf gekennzeichnet.

Der niederfrequente Einfachballon beim Friktionstexturieren verlangt in vielen Fällen eine Zwangskühlung durch Kühlschienen.

Fadenumlenkstellen und Kühlschienen verursachen zusätzliche Reibung und können zu einer Behinderung in der Drehungsfortpflanzung von dem Drallorgan in den Heizkörper führen.

Die Einflüsse dieser Störgrößen auf das Drehungsniveau und die Drehungsverteilung werden aufgezeigt und ihre Auswirkung auf die Garneigenschaften dargestellt.

Texturiergeschwindigkeit von der Drehungsverteilung im Heizkörper und das unterschiedliche Drehungsverhalten in der Kühlzone bei den Drallsystemen Formschluβ- bzw. Friktionsspindel wird anhand von Diagrammen und Formeln erläutert.

Modern false-twist texturing machines using friction aggregates require long heating and cooling zones at high speeds. For this reason they are characterized either by large heights or by a bended or folded yarn path.

The low-frequency yarn balloon in the cooling zone makes a forced cooling (cooling plates) in frictional texturing in many cases necessary.

Yarn turning points and cooling plates build up additional friction and may disturb the twist propagation from the twist insertion system to the heating zone.

The influence of these plates and turning points on the twist-level and twist-distribution and the effect on the yarn properties are shown.

The distribution of twist in the heating zone, which depends on the texturing speed, and the different behaviour of the twist in the cooling zone by using pinspindles and frictional-twist-systems is explained.

# 1. Einleitung

Beim Texturieren von synthetischen Filamentgarnen stellt die Drehungsdichte des Fadens in der Texturierzone, d. h. im Bereich des Heizkörpers, einen wichtigen Faktor dar, durch den die Eigenschaften und die Qualität der Texturgarne wesentlich beeinflußt werden.

Das konventionelle Texturieren mit magnetgelagerten Diabolospindeln als Drallorgan bietet die Möglichkeit, aus der Spindeldrehzahl und der Abzugsgeschwindigkeit eine theoretische Drehungsdichte

$$T_{th} = \frac{n}{v} (t/m), \qquad (1)$$

n = Spindeldrehzahl (U/min)

v = Abzugsgeschwindigkeit (m/min) bedeuten,

zu errechnen, die eine analoge Größe zur tatsächlichen Drehungsdichte in der Texturierzone darstellt.

Die hohen Produktionsgeschwindigkeiten, für die moderne Texturiermaschinen ausgelegt sind, erfordern lange Heiz- und Kühlzonen, was bei der konventionellen Maschinenbauweise — d. h. bei geradliniger Anordnung von Drallgeber und Heizung — zwangsläufig zu sehr großen Maschinenhöhen führt, doch kann man bei diesen Maschinenkonstruktionen davon ausgehen, daß sich die Drehungen, ungehindert vom Drallgeber, in die Heizzone fortpflanzen.

Um die sich aus den großen Maschinenhöhen ergebenden Nachteile hinsichtlich Maschinenstabilität, Bedienbarkeit und Raumbedarf abzubauen, sind heute alle Texturiermaschinenhersteller dazu übergegangen, auch Maschinen mit gefaltetem Fadenlauf, d. h. mit mehr oder weniger starken Fadenumlenkungen in der Texturierzone, anzubieten.

Mit dem Drallsystem Formschlußspindel können auch mit den heute möglichen Drehzahlen von ca. 1.000.000 U/min moderne Texturiermaschinen geschwindigkeitsmäßig nicht ausgenutzt werden. Als Drallsystem wird deshalb der Einsatz der kraftschlüssigen Friktionsdrallgeber angestrebt, doch bringen diese Aggregate neben der unsicheren Drallerteilung auch Probleme bei der Fadenabkühlung mit sich.

Die Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Ballonform in der Kühlzone für eine Diabolobzw. Friktionsspindel<sup>1,2</sup>. In beiden Fällen tritt ein Ballon mit großer Amplitude, aber geringer Rota-

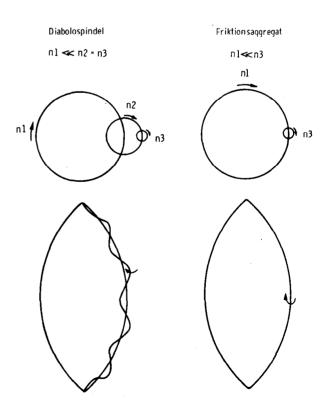


Abb. 1: Schematische Darstellung der Ballonformen beim Texturieren mit Spindel- und Friktionsaggregaten 1, 2

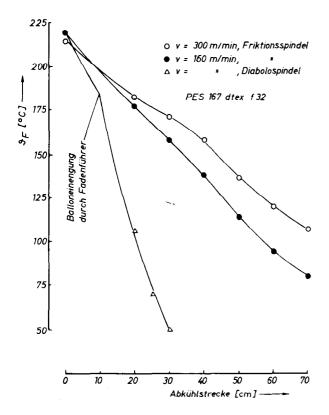
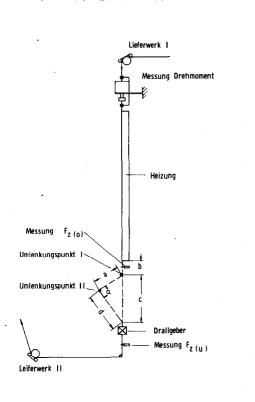


Abb. 2: Verlauf der Fadenoberflächentemperatur in der Kühlzone beim Texturieren mit Spindel- und Friktionsaggregaten<sup>3, 4</sup>

tionsfrequenz auf. Beim Drallsystem Diabolospindel ergibt sich neben der Fadenrotation um die Faden-



a = 370 mm ; b = 200 mm ; c = 684 mm ; d = 575 mm

Abb. 3: Schematische Darstellung des Fadenlaufes an der Versuchstexturiermaschine mit und ohne Fadenumlenkung in der Texturierzone

achse — diese Bewegung erfolgt bei beiden Systemen, und die Rotationsfrequenz entspricht der Fadendrehzahl — noch ein zusätzlicher hochfrequenter Ballon, dessen Frequenz ebenfalls der Spindeldrehzahl entspricht. Dieser hochfrequente Mehrfachballon besitzt eine sehr gute Kühlwirkung (Abb. 2), während der beim Friktionstexturieren auftretende Einfachballon mit seiner geringen Rotationsfrequenz nur eine schwache Kühlwirkung zeigt<sup>3,4</sup> und daher bei den angestrebten hohen Texturiergeschwindigkeiten entweder sehr lange Kühlstrecken oder aber Kühlelemente zur Zwangskühlung erforderlich macht.

# Fadenumlenkstellen und Kühlelemente in der Texturierzone

Fadenumlenkstellen in der Texturierzone, wie sie sich bei geknicktem oder gefaltetem Fadenlauf ergeben, verursachen ebenso wie Kühlelemente eine zusätzliche Reibung, durch die Drehungsfortpflanzung vom Drallorgan in die Heiz- und Texturierzone behindert und die Drehungsgleichmäßigkeit beeinträchtigt werden kann.

Die Abbildung 3 zeigt schematisch den Fadenlauf in der Texturiermaschine und die Meßstellen der Fadenzugkräfte sowie des Fadentorsionsmomentes für die Versuchsreihen mit und ohne Fadenumlenkung. Der Einbau einer luftgekühlten Kontaktkühlschiene wurde so durchgeführt, daß sich gegenüber der Ver-

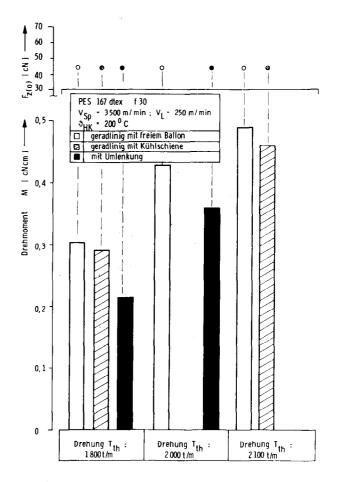


Abb. 4: Abhängigkeit des Fadentorsionsmomentes von der theoretischen Drehungsdichte  $\mathbf{T}_{th}$  und der Fadenlaufgeometrie für eine magnetgelagerte Diabolospindel

suchsreihe mit geradlinigem, freiem Fadenlauf die Fadenlaufgeometrie nicht änderte.

Das Fadentorsionsmoment ergibt im Zusammenhang mit der Fadenzugkraft in der Texturierzone  $F_{z \text{ tot}}$  eine der Drehungsdichte analoge Kenngröße. Bei konstanter Fadenzugkraft bedeutet ein geringeres Torsionsmoment eine niedrigere Drehungsdichte.

## 2.1 Drallsystem "Diabolospindel"

Die Abbildung 4 zeigt den Einfluß von Fadenumlenkungen und Kühlschienen auf das Fadentorsionsmoment für verschiedene Drehungsdichten bei konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone. In allen Fällen ist deutlich zu erkennen, daß das Drehmoment durch zusätzliche Reibung reduziert wird. Dabei kann gesagt werden, daß eine Fadenumlenkung in der gewählten Form das Fadentorsionsmoment stärker reduziert als eine Kühlschiene. Zur Einstellung der konstanten Fadenzugkraft  $F_{z(o)}$  war es jedoch zwangsläufig erforderlich, die Verstreckung zu varieren (Abb. 5). So muß bei Fadenumlenkungen die Verstreckungen die Verstreckung der verstellt und der verstreckungen die Verstreckung die Verstreckungen die Verstreckungen die Verstreckungen die Verstreckung die Verstreckungen die Verstreckungen die Verstreckung die Verstreckungen die

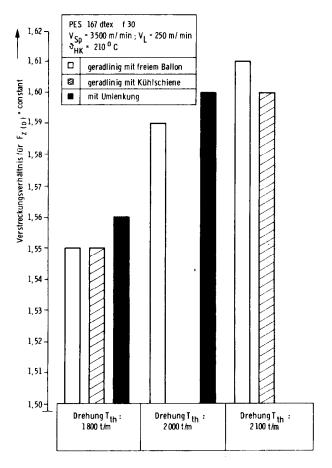


Abb. 5: Zur Einhaltung einer konstanten Fadenzugkraft in der Texturierzone notwendige Verstreckungsgrade in Abhängigkeit von der theoretischen Drehungsdichte T<sub>th</sub> und der Fadengeometrie

streckung erhöht, beim Einsatz von Kühlschienen dagegen geringfügig reduziert werden. Da als Fadenzugkraft in der Texturierzone nicht die tatsächliche Fadenbelastung in Filamentrichtung, sondern nur die zur Fadenachse parallele Komponente erfaßt wird,

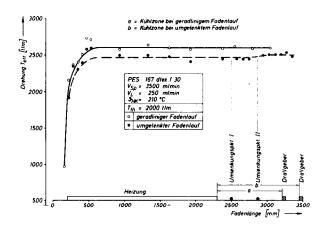


Abb. 6: Verlauf der effektiven Drehungsdiente in der Texturierzone bei geradlinigem und umgelenktem Fadenlauf

ist auch die mit steigender Drehungsdichte zur Einhaltung der konstanten Fadenzugkraft erforderliche höhere Verstreckung verständlich.

Der Einfluß der Fadenumlenkungen auf das Drehungsdichteprofil geht aus Abbildung 6 hervor.

Beim Texturieren mit Diabolospindeln wird dem Faden — wegen der fast formschlüssigen Drehungsübertragung — eine Drehung erteilt, in deren Folge sich dann ein von der Fadenspannung und dem Schubmodul abhängiges Fadendrehmoment einstellt. An Fadenumlenkstellen wird die Fadenrotation gebremst, und in der darauf folgenden Zone herrscht dann eine geringere Drehungsdichte, während sich bei geradlinigem Fadenlauf die Drehungen von der Spindel gleichmäßig in die Heizzone fortsetzen.

Um bei gleicher Fadenzugkraft beim Texturieren mit und ohne Umlenkung das gleiche Torsionsmoment, d. h. die gleiche Drehungsdichte in der Texturierzone, zu erreichen (Abb. 7), muß bei einem Gesamtumlenkungswinkel von  $\tilde{\gamma}=180^{\circ}$  bei einer Ausgangsdrehung von  $T_{\rm th}=1800$  t/m die theoretische Drehungsdichte auf  $T_{\rm th}=1920$  t/m gesteigert werden. Das bedeutet einen Verlust an theoretischen Drehungen von ca.  $7^{\circ}$ 0 oder von ungefähr 150 effektiven Drehungen in der Heizzone.

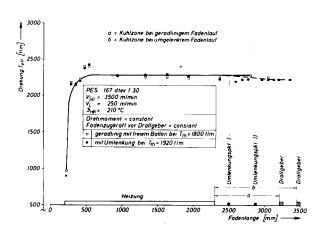


Abb. 7: Effektive Drehungsdichte  $T_{\rm eff}$  bei geradlinigem ( $T_{\rm th}=1800~{\rm t/m}$ ) und umgelenktem Fadenlauf ( $T_{\rm th}=1920~{\rm t/m}$ )

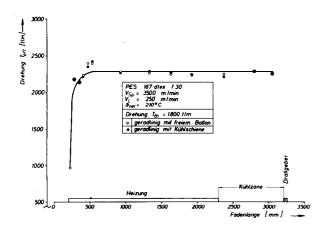


Abb. 8: Einfluß einer Kühlschiene auf den Verlauf der effektiven Drehungsdichte  $T_{\rm eff}$  beim Texturieren mit einer magnetgelagerten Diabolospindel

Wie bereits gesagt, ist die Drehmomentreduzierung und damit auch der Drehungsverlust bei der Zwangskühlung wesentlich geringer, so daß in der Heizzone (Abb. 8) praktisch keine Drehungsdifferenzen zwischen geradlinigem Fadenlauf mit freiem Ballon und geradlinigem Fadenlauf mit Kühlschiene auftreten, doch steigt die drallhemmende Wirkung der Kühlschiene mit steigender Spindeldrehzahl an. Die Ursache hierfür dürfte in der ballonbrechenden Wirkung der Kühlschiene zu suchen sein. In diesem Zusammen-

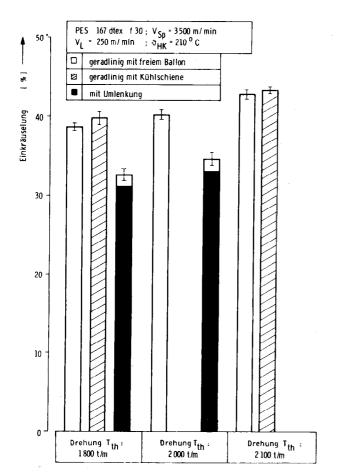
hang muß noch erwähnt werden, daß die Folgen des Kühlschieneneinsatzes in bezug auf die Drehungsdichte wesentlich von der Positionierung der Kühlschiene zwischen Drallgeber und Heizung abhängen. Wird das Kühlelement direkt vor dem Drallgeber angebracht — das war bei unseren Untersuchungen der Fall —, so kann sich ein Ballon erst gar nicht richtig ausbilden, und die Behinderung der Drehungstortpflanzung ist verhältnismäßig gering; die drallmindernde Wirkung der Kühlschiene steigt jedoch an. wenn sich zwischen ihr und dem Drallgeber ein freier Ballor, ausbilder kann.

Die Auswirkungen der bisher aufgezeigten Zusammenhänge auf die Eigenschaften der Texturgarne zeigt die Abbildung 9.

Gesicherte Unterschiede in der Einkräuselung der bei geradlinigem Fadenlauf mit und ohne Kühlschiene hergestellten Garne bestehen nicht. Durch Fadenumlenkungen werden die Werte jedoch deutlich reduziert. In Korrelation mit den zur Einhaltung konstanter Fadenzugkräfte in der Texturierzone notwendigen Änderungen der Fadenzugkräfte im Fadenauslauf variieren auch die dynamometrischen Kennwerte, d. h. die feinheitsbezogene Höchstzugkraft  $R_{\rm H}$  (Abb. 10) und die Höchstkraftdehnung  $z_{\rm H}$  (Abb. 11).

## 2. 2 Drallsystem "Kraftschlußspindel"

Bei kraftschlüssigen Drallelementen tritt gegenüber den Diabolospindeln eine Umkehr der Abhängigkeit zwischen Fadendrehung und -torsionsmoment ein.



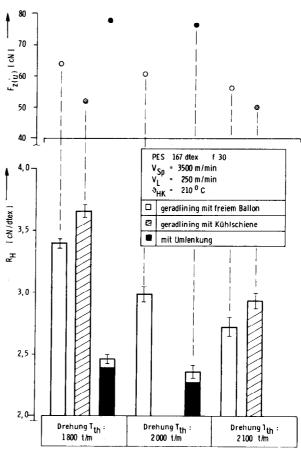


Abb. 9: Einfluß der Fadenlaufgeometrie auf die Ein- Abb. 10: Einfluß der Fadenlaufgeometrie auf die fein- kräuselung heitsbezogene Höchstzugkraft R<sub>H</sub>

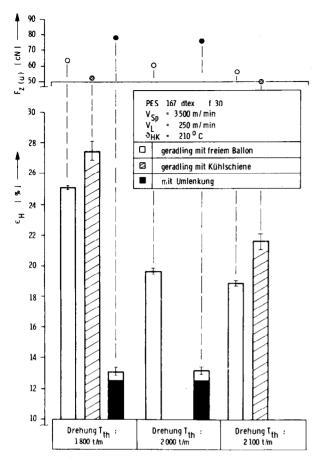


Abb. 11: Einfluß der Fadenlaufgeometrie auf die Höchstkraftdehnung  $\epsilon_{\rm H}$ 

Hier wird dem Faden ein Drehmoment erteilt, und es stellt sich eine von der Fadenzugkraft und dem Schubmodul abhängige Drehungsdichte ein. In den folgenden Abbildungen wird das Geschwindigkeitsverhältnis von Scheibenoberflächengeschwindigkeit zu Abzugsgeschwindigkeit (d/y), auch β genannt, gezeigt.

# 2. 2. 1 Scheibenfriktionsaggregate

Ähnlich wie bei der formschlüssigen Drallerteilung reduziert sich auch beim Friktionstexturieren

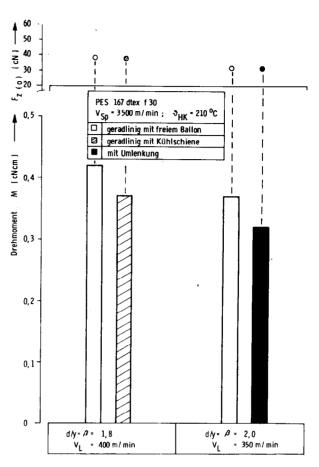


Abb. 12: Abhängigkeit des Fadendrehmomentes von der Fadenlaufgeometrie beim Friktionstexturieren (Scheibenfriktion) bei konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone

(Abb. 12) durch die zusätzlichen Reibelemente — Fadenumlenkung und Kühlschiene — das Fadentorsionsmoment, doch wirkt sich dies beim Einsatz von Scheibenfriktionsdrallgebern wesentlich stärker in den Drehungsdifferenzen aus. So beträgt der Drehungsverlust im Heizkörper im Bereich der Maximaldrehung ca. 150 t/m beim Einsatz der Kühlschiene (Abb. 13) und ca. 200 t/m bei Verwendung der Fadenumlenkung (Abb. 14).

Obwohl bei der Abzugsgeschwindigkeit von 400 m/min

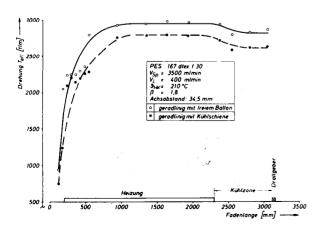


Abb. 13: Beeinflussung der effektiven Drehungsdichte  $T_{\rm eff}$  durch eine Kühlschiene

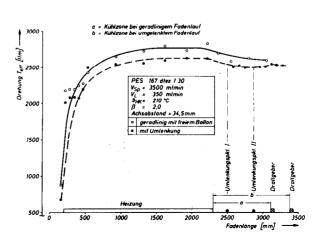


Abb. 14: Beeinflussung der effektiven Drehungsdichte  $T_{\rm eff}$  durch Fadenumlenkung

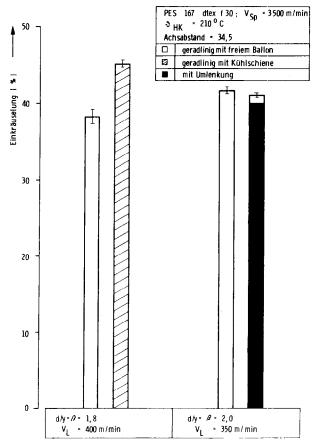


Abb. 15: Beeinflussung der Einkräuselung durch die Fadenlaufgeometrie bei konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone

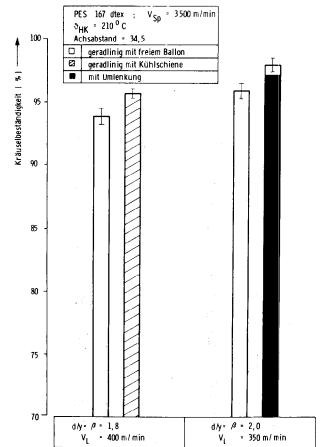


Abb. 16: Beeinflussung der Kräuselbeständigkeit durch die Fadenlaufgeometrie bei Konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone

gerader freier Fadenführung eine Drehungsdichte als bei dem Versuch mit der Kühlschiene vorherrschte, so liegen die Werte für die Einkräuselung (Abb. 15) wesentlich niedriger. Die Ursache dürfte wohl in der schlechteren Fadenabkühlung zu suchen sein, wie auch der Versuch mit einer Texturiergeschwindigkeit von 350 m/min zeigt, bei dem ebenfalls mit geringerer Drehungsdichte bessere Werte erreicht werden. Der Versuch mit Fadenumlenkung läßt eigentlich wegen der reduzierten Drehungsdichte schlechtere Kräuselwerte erwarten, doch wird auch hier infolge der längeren Kühlzone eine bessere Kühlung erreicht, wodurch der Nachteil der geringeren Drehungsdichte fast kompensiert wird. Deutlicher tritt der Einfluß der Fadenkühlung bei Kräuselbeständigkeit noch der (Abb. 16) hervor.

Ebenso wie bei der Versuchsreihe Diabolospindel fallen die dynamometrischen Kennwerte — hier nur durch die feinheitsbezogene Höchstzugkraft dargestellt (Abb. 17) — mit steigender Belastung im Bereich hinter dem Drallgeber ab.

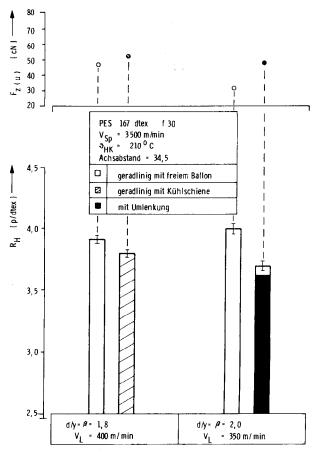


Abb. 17: Beeinflussung der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft R<sub>H</sub> durch die Fadenlaufgeometrie bei konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone

#### 2. 2. 2 Kugelfriktionsaggregat

Das Fadentorsionsmoment (Abb. 18) wird bei diesem Friktionsaggregat durch Fadenleitorgane und Kühlschiene in der gleichen Weise, wie schon für die anderen Drallsysteme gezeigt wurde, beeinflußt.

Der in Abbildung 19 gezeigte Drehungsdichteverlauf

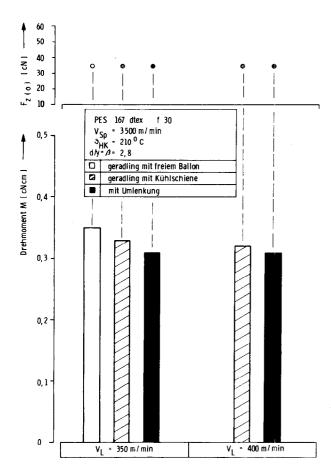


Abb. 18: Abhängigkeit des Fadendrehmomentes von der Fadenlaufgeometrie beim Friktionstexturieren (Kugelfriktion) bei konstanter Fadenzugkraft in der Texturierzone

zeigt die gleichen charakteristischen Merkmale, wie sie bereits bei der Scheibenfriktion erkennbar waren. Das geringere Drehungsdichteniveau ist die Folge der bei dieser Versuchsreihe eingestellten geringeren Fadenzugkraft. Wird die Fadenzugkraft in der Texturierzone erhöht, so steigt auch hier die Drehungsdichte an (Abb. 20). Hier wurde bei konstantem Geschwindigkeitsverhältnis und konstanter Liefergeschwindigkeit  $v_{\rm L}$  die Fadenzugkraft in der Texturierzone vari-

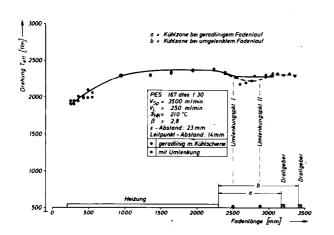


Abb. 19: Beeinflussung der effektiven Drehungsdichte  $T_{\rm eff}$  durch eine Kühlschiene bzw. durch Fadenumlenkung

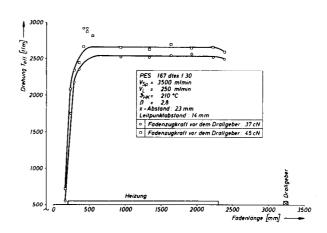


Abb. 20: Einfluß der Fadenzugkraft in der Texturierzone auf das Drallerteilungsvermögen der Kugelspindel

iert. Die bei allen Versuchen mit geringen Geschwindigkeiten ( $v_L=250\,$  m/min und weniger) etwa 20 cm nach Heizkörperbeginn auftretenden Drehungsspitzen sind unabhängig vom Drallsystem zu erkennen. Es konnte im Rahmen dieser Untersuchungen noch nicht geklärt werden, ob es sich hier um echte Drehungsspitzen handelt oder ob sich bei der Probennahme als Folge der labilen Verhältnisse im Streckbereich Drehungsverschiebungen ergeben. Da die untersuchte

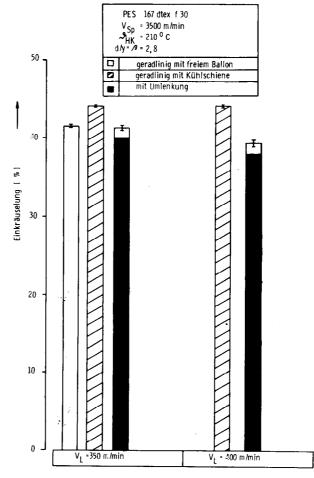


Abb. 21: Beeinflussung der Kräuselkennwerte durch die Fadenlaufgeometrie

Probenlänge jeweils nur 4 cm betrug, reichen wegen der Umrechnung auf 1 m einige wenige Drehungen aus, um diese Drehungsspitzen zu verursachen. Bei der Darstellung des Drehungsdichteverlaufes wurde deshalb dieser Bereich nicht berücksichtigt.

Die Einkräuselwerte nach DIN 53870 (Abb. 21) wurden durch Fadenumlenkungen negativ beeinflußt, also verringert, durch den Einsatz von Kühlelementen jedoch verbessert. Auch hier wird die durch die Kühlschiene intensivierte Fadenabkühlung die Ursache sein. Die Untersuchung der Kräuselbeständigkeit erbrachte keine statistisch gesicherten Differenzen.

#### 3. Vorgänge in der Texturierzone

Abgesehen vom Drehungsniveau unterscheidet sich der Drehungsdichteverlauf in der Texturierzone beim Drallsystem *Magnetspindel* deutlich von dem beim Drallsystem *Friktionsspindel* (Abb. 22).

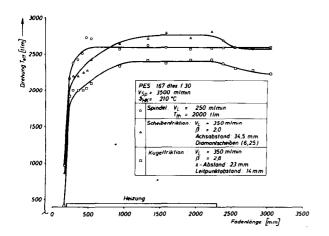


Abb. 22: Zusammenhang zwischen dem Drehungsdichteverlauf in der Texturierzone und dem Drallerteilungssystem

Dem steilen Drehungsdichteanstieg bei der Formschlußspindel steht ein flacher Anstieg der Drehungsdichte bei der Friktionsspindel im Heizkörpereinlauf gegenüber.

Geht man davon aus, daß bei jeder Drehung des gesamten Fadens auch jedes Filament eine volle Drehung ausführt, so beträgt der Verdrehwinkel eines jeden Filamentes um seine Achse 360° oder  $2\pi$ .

Setzt man vereinfachend runde Querschnitte voraus, so ergibt sich für den Verdrehwinkel<sup>3</sup>

$$\varphi = \frac{M_T \cdot l \cdot 32}{G \cdot \pi \cdot d^4}$$
 (2)

wobei

 $\mathbf{M_{T}}$  der Anteil des Gesamttorsionsmomentes, der auf jedes Filament entfällt,

l die Gesamtlänge für eine Drehung,

G der Schubmodul und

d der Filamentdurchmesser ist.

Die Höhe des gesamten Drehungsdichtesprunges ergibt sich dann, wenn man den Zustand vor dem Streckpunkt (Index v) auf eine Drehung nach dem Streckpunkt (Index n) im Bereich konstanter Drehungsdichte bezieht ",

$$\frac{\gamma_n}{\gamma_v} = V^3 \cdot \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_v}\right)^2 \frac{G_v}{G_n} \tag{3}$$

wobei

V den Verstreckungsgrad und

die Dichte (g/cm³)

darstellt.

Die Höhe des Drehungsdichtesprunges wird also vom Verstreckungsgrad sowie der Dichte- und Schubmoduländerung beeinflußt. Die im Heizkörper erreichte Fadentemperatur wirkt durch die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls auf diesen Vorgang ein.

Mit steigender Texturiergeschwindigkeit erfolgt die Fadenerwärmung und damit auch die Schubmodulverringerung langsamer, so daß auch der Bereich des Drehungsanstieges länger wird.

Jedes Filament wird von der Ausgangslänge lo im Streckbereich auf eine von der Filamentbeanspruchung abhängige Länge I gestreckt und besitzt dann an dieser Stelle den Durchmesser d. Es stellt sich nun nach Gleichung (2) eine Drehungsdichte ein, die den Filamentabmessungen und dem momentanen Schubmodul entspricht. Als Folge der weiteren Erwärmung des Fadens tritt nun ein Fadenschrumpf und eine Schubmodulreduzierung ein (Abb. 23). Bis zu dem Zeitpunkt, wo sich Schubmoduländerung und Längenbzw. Durchmesseränderung durch Schrumpf das Gleichgewicht halten, treten Drehungsdichtevariationen auf. Im Endzustand, also bei konstanter Drehungsdichte, entspricht dann die Länge I der während einer Fadendrehung n = 1 oder  $\varphi$  = 2  $\pi$  bzw. 360 ° abgezogenen Fadenlänge. Deutlich ist hier die Ausweitung der Zone mit Drehungsanstieg in Abhängigkeit von der Texturiergeschwindigkeit zu erkennen. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 100 m/min ist die volle Drehungshöhe bereits 15-20 cm nach dem Heizkörpereinlauf erreicht, bei Geschwindigkeiten von 250 bzw. 400 m/min wird für diesen Vorgang eine Strecke von 50 bzw. 80 cm benötigt. Da alle Texturierparameter konstant gehalten werden - auch das Verstreckverhältnis schwankt nur zwischen 1:1,56 und 1,57 —, ist die unterschiedliche Ausdehnung des

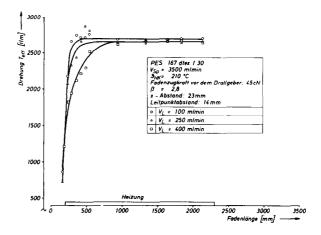


Abb. 23: Einfluß der Texturiergeschwindigkeit auf den Verlauf der effektiven Drehungsdichte im Heizkörperbereich

zum Drehungsaufbau benötigten Bereiches auf die verschieden starke Erwärmung des Fadens zurückzuführen.

Nach dem bisher Gesagten entspricht also jeder Drehungszustand einem Gleichgewichtszustand der einzelnen momentan herrschenden Garneigenschaften. Variieren die Eigenschaften des Vorlagematerials oder aber die Texturierbedingungen, so treten örtliche Verschiebungen auf, wie sie z. B. als Neck-Point-Wanderungen bekannt sind.

Aber auch am Heizkörperauslauf treten für die beiden Drallsysteme unterschiedliche Drehungsverläufe auf. Während bei der magnetgelagerten Diabolospindel die Drehungsdichte in der Heiz- und Kühlzone als konstant angesehen werden kann, ist bei den Friktionsaggregaten eine deutliche Abnahme der Drehungsdichte zu erkennen (Abb. 22).

Bei der Diabolospindel ist die mittlere, bei einer Fadendrehung abgezogene Fadenlänge durch die Spindeldrehzahl und die Abzugsgeschwindigkeit vorgegeben.

Nach Verlassen des Heizers steigt der Schubmodul G als Folge der Fadenabkühlung an. Das Gleichgewicht zwischen den Materialparametern und -abmessungen (G, l und d) sowie dem Verdrehwinkel, das sich im Heizkörper nach Gleichung (2) eingestellt hatte, wird dadurch gestört.

Die Filamentlänge 1 und der Filamentdurchmesser d sind in diesem Bereich der Texturierzone aber im Gegensatz zum Heizungsbereich festgelegt. Damit muß sich der Verdrehwinkel  $\phi$ — der am Heizkörperausgang bei der Länge 1 360° oder 2 $\pi$  betrug — verringern, was gleichbedeutend ist mit einer Reduzierung der Drehungsdichte. Dies ist bei der Friktionstexturierung möglich, da hier das Verhältnis Fadendrehzahl zu Abzugslänge l nicht durch das Drallsystem vorgegeben ist.

Beim Drallsystem Diabolospindel sind die Verhältnisse jedoch anders. Die Anzahl der Drehungen pro Längeneinheit sind hier durch die Spindeldrehzahl und die Abzugsgeschwindigkeit festgelegt. Eine Änderung von  $\varphi$  pro Längeneinheit ist unter diesen Umständen also nicht möglich.

Um dennoch einen Gleichgewichtszustand ohne Änderung der Drehung zu erreichen, muß sich die Drehungsgeometrie des Fadens ändern, und zwar so, daß

bei konstanter Gesamtdrehung eine größere Filamentlänge benötigt wird. Dies ist aber nur durch eine Vergrößerung des Fadendurchmessers möglich. Es entstehen Doppeldrehungen. Hierbei reduziert sich die Drehung des Fadens um seine Achse, wobei sich gleichzeitig eine neue Drehung des Fadens um sich selbst — mit einer der Fadenlaufrichtung entsprechenden Achse — aufbaut.

So wird einerseits der Gleichgewichtszustand zwischen  $\varphi$  und den momentanen Materialparametern hergestellt und andererseits auch die vorgegebene Anzahl von Drehungen pro Meter beibehalten.

Diese Betrachtungen dürfen jedoch nicht zu dem Schluß führen, daß bei der Friktionstexturierung keine Doppeldrehungen auftreten können. Das Entstehen und die Häufigkeit von Doppeldrehungen wird in entscheidendem Maße von der Drallhöhe und den Spannungsverhältnissen in der Texturierzone beeinflußt, doch werden diese spannungsbedingten Doppeldrehungen schon in der Heizzone und nicht erst am Heizkörperausgang gebildet.

#### Literatur:

- J. Lünenschloß: "Entwicklungstendenzen neuer hochleistungsfähiger Verfahren zum Texturieren von synthetischen Seiden, insbesondere PES-Seiden"; Vortrag auf der XI. Nationalen Wissenschaftlich-Technischen Konferenz in Varna vom 20. bis 22. Mai 1976
- J. Lünenschloß, K. Fischer: "Torsions- und Strecktexturierung"; Int. Text. Bull. Heft 2 (1977)
- K. Fischer: "Temperaturmessung am laufenden Faden beim FD-Texturieren"; Vortrag auf der zweiten gemeinsamen Tagung der Aachener Textilinstitute am 2. Oktober 1975
- 4) J. Lünenschloß, E. Kirschbaum: "Temperaturmessung am laufenden Faden beim FD-Texturieren mit höheren Geschwindigkeiten"; Chemiefasern/Text. Ind. 25/77, 937-940 (1975)
- Dubbel; Taschenbuch für den Maschinenbau; Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1966
- J. Lünenschloß, K. Fischer, W. Oßwald: "Untersuchung der Vorgänge in der Texturierzone beim konventionellen und Strecktexturieren"; Chemiefasern/Text. Ind. 27/79, 119-125 (1977)

#### Untersuchung der Friktionsfalschdrahttexturierung von Polyamid- und Polyestergarnen

Prof. Dr. rer. techn. V. A. Usenko, Moskau

Das Zusammenlegen der Verstreckung mit der Texturierung ist wirtschaftlich nur dann gerechtfertigt, wenn mit hohen Geschwindigkeiten gearbeitet werden kann, was nur bei Verwendung von Friktionsfalschdrahtdrallgebern möglich ist.

Die theoretische Untersuchung der Texturierung mit Friktionsfalschdrahtaggregaten zeigt, daß man bei optimaler Konstruktion der Falschdrallgeber und bei zweckmäßigster Einstellung der Einstufenmaschine texturierte Garne guter Qualität bei hohen Produktionsgeschwindigkeiter herstellen kann.

The combination of drawing and texturing proves its value if the process is run at high speed what is possible if friction-type mechanisms of false twisting are used.

The theoretical analysis of the texturing by friction-type false twisting shows that high quality textured filaments can be produced at high speed, provided optimal design parameters of the false twisting mechanism and the most propriate operating conditions of the one step machinery are chosen.

Die Neuentwicklungen im Bereich der Falschdrahtstrecktexturierung sind durch Bemühungen gekennzeichnet, die Maschinenleistungen zu steigern und die Herstellungskosten für texturierte Garne bei gleichzeitiger Verbesserung der Garnqualität zu senken.

Die Steigerung der Maschinenleistung kann durch höhere Texturiergeschwindigkeiten erzielt werden. Moderne Strecktexturiermaschinen sind entweder mit Spincel- oder mit Friktionsfalschdrallgebern ausgerüstet

Mit dem Erreichen von Drehzahlen von etwa 1.000.000 U/min ist man bei Spindelfalschdrahtaggregaten wahrscheinlich bereits an einer Grenze angelangt über die hinauszugehen es kaum mehr zweckmäßig ist, weil die Konstruktion der Spindeln und der Maschinen zu kompliziert werden würde und bei ihrer Fertigung der Einsatz teurer Werkstoffe und hohe Präzision erforderlich wären. Die Standzeiten der Drallgeber nehmen bei überaus hohen Geschwindigkeiten rasch ab. Alle diese Faktoren können den Aufwand für die Fertigung und den Betrieb der Maschinen so stark erhöhen, daß er letztlich größer werden würde als der Effekt, den man aus der durch Geschwindigkeitserhöhung resultierenden Leistungssteigerung der Maschinen erzielen könnte.

Friktionsfalschdrahtaggregate weisen gegenüber den Spindelaggregaten bedeutende Vorteile auf, weil sie dem Faden bis etwa 5.000.000 Dr/min erteilen können, dabei jedoch keine komplizierten und teuren Lager erfordern.

Hinzu kommt noch, daß es bereits gelungen ist, Friktionsfalschdrahtaggregate zu entwickeln, mit denen

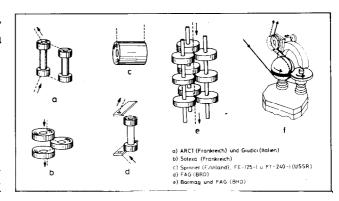


Abb. 1: Von verschiedenen Firmen auf Strecktexturiermaschinen verwendete Friktionsfalschdrallgeber

man texturierte Garne ebenso guter Qualität wie mit Spindelaggregaten herstellen kann. Die Abbildung 1 zeigt einige Friktionsfalschdrahtaggregate. Am zuverlässigsten erwies sich in der Praxis das Dreiachsenscheibenaggregat (Abb. 1e).

Einige Firmen bauen weiterhin Strecktexturiermaschinen mit Drallgebern, die als Hülsen mit zwei Reibringen ausgeführt sind. Die Firma Heberlein hat ein Friktionsaggregat entwickelt, das aus zwei rotierenden Halbkugeln besteht, die mit einer Scheibe zusammenwirken (Abb. 1f); industriell wird dieser Drallgeber jedoch noch nicht eingesetzt.

Ein wesentlicher Nachteil, der einigen gebräuchlichen Texturierverfahren anhaftet, ist die diskontinuierliche Wirkungsweise dieser Verfahren, die sich aus einzelnen gegeneinander abgegrenzten Prozeßstufen zusammensetzen: Spinnen, Strecken und Zwirnen, Texturieren und Aufspulen.

Um die Anzahl der einzelnen Verfahrensstufen bei der textilen Verarbeitung von Synthesefäden zu reduzieren, hat man den Weg der Zusammenlegung einiger Prozeßstufen beschritten 1,2. Sehr gute Erfolge brachte hier das Zusammenlegen der Streckung mit der Texturierung, das bereits in beträchtlichem Ausmaß industriell verwirklicht wird, z. B. auf Stauchkräuselbzw. Falschdrahtstrecktexturiermaschinen.

Hochelastische bzw. dehnungsreduzierte PA- und PES-Kräuselgarne können nach einem der vier in der Tabelle 1 skizzierten Schemata hergestellt werden.

Gegenwärtig stellt man falschdrahttexturierte Fäden im wesentlichen nach dem ersten Schema her. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß es drei

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Texturiermethoden

Schema	Verfahrenshauptstufen							
1	Konventionelles Spinnen mit Abzugs-	Strecken	Texturieren					
11	geschwindigkeiten von 800 - 1200 m/min Strecktexturieren							
Ш	Schnellspinnen mit Abzugsge- schwindigkeiten von 3000 - 4000 m/min	Strecktexturieren						
IV	Zusammenlegen des Schnellspinnens und der Strecktexturierung bei Spinngeschwindigkeiten von 4000 - 6000 m/min							

getrennte Stufen aufweist, darunter das komplizierte Streckzwirnen, das die Herstellung texturierter Garne wesentlich verteuert.

Das zweite technologische Schema ist sinnvoller und wirtschaftlich vorteilhafter, da hier die Streckung als selbständige Prozeßstufe eliminiert und gemeinsam mit der Texturierung auf einer Maschine durchgeführt wird. Am effektivsten ist jedoch das dritte Verfahrensschema.

Was das vierte Schema anbelangt, so liegt seine Verwirklichung noch in der Zukunft. Es bedarf dazu der Ausarbeitung effektiver physikalisch-chemischer Methoden, die es ermöglichen werden, den Fäden schon während ihrer Erspinnung Kräuseleigenschaften zu verleihen und die Kräuselung bei nachfolgender Fadenbehandlung zu entwickeln.

Das Zusammenlegen und die gemeinsame Durchführung der Streckung und Texturierung auf einem einzigen Aggregat kann nur dann sinnvoll und wirtschaftlich vorteilhaft sein, wenn mit hohen Geschwindigkeiten (nicht unter 400—600 m/min) gearbeitet wird. Bei geringeren Geschwindigkeiten könnte es sein, daß man keinen oder einen nur unbedeutenden wirtschaftlichen Effekt erzielen würde, da ja moderne Streckzwirnmaschinen mit Produktionsgeschwindigkeiten von 1200 m/min arbeiten.

Texturiergeschwindigkeiten von über 400 m/min können nur nach der Friktionsmethode gewährleistet werden, weshalb man Maschinen, auf denen Strecken und Texturieren zusammengelegt werden, mit Friktionsdrallgebern ausstatten soll.

Ein wesentlicher Nachteil der Friktionsfalschdrallgeber liegt im möglichen Schlupf zwischen dem Faden und der Friktionsfläche und folglich auch in der möglichen Entstehung von Drehungsungleichmäßigkeiten im Garn.

Die theoretische Analyse der Texturierung mit Friktionsfalschdrahtaggregaten zeigt, daß man mit diesen Aggregaten — optimale Konstruktionsparameter der Drallgeber und die zweckmäßigsten technologischen Bedingungen vorausgesetzt — Fäden guter Qualität bei hohen Produktionsgeschwindigkeiten erzeugen kann.

Nachstehend wird eine vereinfachte Analyse der Wirkungsweise eines Friktionsfalschdrallgebers besprochen.

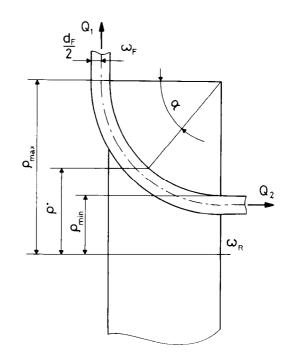


Abb. 3: Kräfte, die beim Kontakt des Fadens mit dem Friktionsring entstehen

Die Höhe der Drehung, die einem Faden vom Falschdrallgeber erteilt wird, hängt von vielen technologischen Parametern und von Konstruktionsparametern ab<sup>3</sup>.

Die Abbildung 2 zeigt das Zusammenwirken des Fadens 1 mit den Reibringen 2 des Friktionsaggregats, während die Abbildung 3 die Kräfte veranschaulicht, die beim Kontakt des Fadens mit der Ringoberfläche entstehen. Die Eingangsfadenzugkraft  $Q_1$  und die Ausgangsfadenzugkraft  $Q_2$  hängen ab von den Winkelgeschwindigkeiten des Ringes  $\omega_{\mathbf{R}}$  und des Fadens  $\omega_{\mathbf{F}}$ , vom Abstand  $\rho$  zwischen der Ringachse und dem Punkt, in dem der Faden die Ringoberfläche berührt, und ebenso vom Fadendurchmesser  $d_{\mathbf{F}}$ .  $\rho^*$  bedeutet in diesem Schema den Abstand zwischen der Ringachse und dem Punkt des minimalen Fadenschlupfs.

Der aus dem Heizkörper austretende Faden (Abb. 4 a) wird durch den Drallgeber aus der Lotrechten abgelenkt und führt nun eine leichte Pendelbewegung

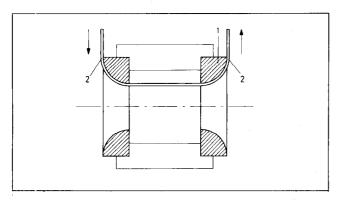


Abb. 2: Zusammenwirken des Fadens mit den Ringen Abb. 4: des Friktionsdrallgebers

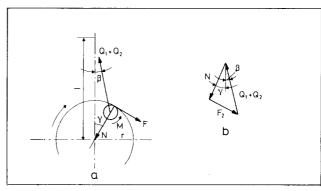


Abb. 4: Richtung der auf einen Punkt des Friktionsrings einwirkenden Kräfte

aus. Offensichtlich stehen bei dieser Lage des Fadens alle auf ihn einwirkenden Kräfte, wie die Eingangsund die Ausgangsfadenzugkräfte  $Q_1$  und  $Q_2$ , die Normalkraft N, die Reibungskraft  $F_2$  und ebenso das innere Drehmoment M (das in dem der Verdrehung ausgesetzten Fadenabschnitt entsteht und dem durch die Reibungskraft  $F_2$  hervorgerufenen äußeren Drehmoment entgegenwirkt) im Gleichgewicht.

Unter Berücksichtigung des inneren Drehmoments kann man aus den Gleichgewichtsbedingungen für den der Verdrehung unterworfenen Fadenabschnitt die Drehung K nach der nachstehenden Gleichung berechnen:

$$K = F_2 \frac{d}{4\pi GI_p} , \qquad (1)$$

worin G — Schubmodul (g/mm²)

 $\mathbb{I}_{\mathbf{p}}$  — polares Trägheitsmoment des Fadenquerschnitts (mm²); bei rundem Querschnitt ist  $\mathbf{I}_{\mathbf{p}}=0.1$  d  $^4$ 

GI<sub>p</sub> — Torsionssteifigkeit (g·mm²)

bedeuten.

Die graphische Voraussetzung für das Gleichgewicht der auf den Faden einwirkenden Kräfte wird erfüllt, wenn das Vektordreieck (Abb. 4 b) geschlossen ist. Es ergibt sich aus diesem Dreieck:

$$F_2 = (Q_1 + Q_2) \sin(\beta + \gamma), \tag{2}$$

worin  $\beta$  — der Winkel zwischen  $Q_1 + Q_2$  und der senkrechten Achse des Drallgebers und  $\gamma$  — der Winkel zwischen der Normalkraft N und der senkrechten Achse des Drallgebers

sind.

Nach Transformation der Gleichung (2) können wir aufschreiben:

$$\mathbf{F_2} = (\mathbf{Q_1} + \mathbf{Q_2}) \frac{1}{\rho_{\min}} \sin \beta, \tag{3}$$

worin I den Abstand zwischen der Heizkörperöse und dem Mittelpunkt des Drallgebers bedeutet.

Ersetzt man in der Gleichung (1)  $F_2$  durch den Ausdruck aus der Gleichung (3) und setzt für  $I_p$  den Wert 0,1 d<sup>4</sup> ein, so erhält man:

$$K = 1000 (Q_1 + Q_2) \frac{1 \cdot \sin \beta}{1,26 \rho_{\min} G d^3}$$
 (4)

Größen, die in die Gleichung (4) eingehen, sind verhältnismäßig leicht zu messen. So werden z. B. die Fadenzugkräfte tensometrisch, der Fadendurchmesser mikroskopisch oder rechnerisch und die Torsionssteißigkeit des Fadens aus Torsionsschwingungen ermittelt.

Die Gleichung (4) gibt den Zusammenhang zwischen der Drehung und den Konstruktionsparametern (l,  $\beta$ ,  $\rho$ ,  $\omega_R$ ), den technologischen Parametern (Q, F,  $\omega_F$ ) sowie den Fadeneigenschaften (G,  $I_p$ , d) wieder.

Durch Auswahl optimaler Arbeitsparameter für Friktionsfalschdrahtaggregate ist es möglich, eine stabile Arbeit dieser Aggregate sicherzustellen und Garne mit gleichmäßiger Drehung zu erhalten.

Die Bestrebungen, Friktionsfalschdrahtmechanismen zu vervollkommnen, sind darauf gerichtet, den Fadenschlupf durch besseren Kontakt zwischen dem Faden und der Friktionsfläche zu verhindern. Das erreicht man hauptsächlich durch Vergrößern der fadenberührenden Fläche des Umschlingungswinkels, durch optimale Geometrie des Drallgebers sowie dadurch, daß man für die Fertigung von Friktionselementen die am besten geeigneten Werkstoffe, insbesondere Keramik, Diamantbeschichtungen u. a., verwendet. Im wesentlichen entsprechen diesen Anforderungen am besten die Dreiachsenscheibenaggregate. Es ist jedoch durchaus damit zu rechnen, daß in nächster Zeit neue, vollkommenere Mechanismen entwickelt werden, die zum breiten Einsatz von Strecktexturiermaschinen, die für gemeinsames Strecken und Texturieren eingerichtet sind, beitragen werden.

#### Literatur:

- J. Lünenschloß; Chemiefasern/Text. Ind. 23/75, 1067— 1080 (1973)
- Iyer Chandrasekhar; Melliand Textilber. 56 (12), 949— 950 (1975); 57 (1), 26—28 (1976)
- 3) V. A. Usenko: "Die Verarbeitung von Chemiefasern"; Verl. Legkaja industrija, S. 281—291, 315—317 (1975)

#### Diskussion

Köb: In den Ausführungen von Herrn Professor Usenko kam zum Ausdruck, daß Dreischeiben-Aggregate als Friktionsdrallgeber und das Verfahren des simultanen Strekkens und Texturierens heute als optimal anzusehen seien. Will jemand als Einleitung zu unserer Diskussion dazu Stellung nehmen?

Schlagenhof: Ich möchte hierzu eine Klarstellung treffen. Unter anderem formuliert Herr Professor Usenko, daß es ein neues Aggregat mit einer rotierenden Halbkugel gebe, daß dieses aber noch nicht industriell eingesetzt werde. Diese Aussage ist unrichtig. Ich darf richtigstellen, daß dieser Drallgeber bereits in der Industrie eingesetzt wird.

Wojahn: Ersetzt man heute industriell bereits die Falschdrallgeber, die ein geschwindigkeitsbegrenzendes Element im Prozeß darstellen, durch Dampfdüsen oder Luftdüsen als Texturieraggregate?

Bauer: Die Friktionsstrecktexturierung hat den Vorteil, daß die Kräuselung unter Spannung erfolgt. Dadurch erzielt man bei Polyester eine sehr gute Kräuselbeständigkeit. Wird Polyester ohne Spannung texturiert, wie z. B. im Heißluft- oder Heißdampfstrahl, so ist die erzielte Kräuselung nicht so beständig, wie die durch Falschzwirnen erzielte.

Bei Polyamiden kann man durch Heißluft und Heißdampf eine sehr stabile Kräuselung erhalten. Solche Fäden werden beispielsweise als Teppichgarne industriell hergestellt. Für textile Fäden aus Polyamid sehe ich vor allem Strumpfgarne als Einsatzgebiet. Hier hat die Heißluftund Heißdampftexturierung den Nachteil, daß man keine so hohe Kräuselung erzielt, wie sie für Strumpfgarne erforderlich ist. Auch Wirtschaftlichkeitsgründe spielen mit, denn man braucht erhebliche Mengen an Heißluft und Heißdampf, und bezogen auf den geringen Titer, den man verarbeitet, würden die Kosten zu hoch werden. Folglich texturiert man textile Fäden heute und meiner Meinung nach bis auf weiteres vorteilhaft durch Friktionsfalschzwirnen.

Wagner: Meines Erachtens wurde in den Ausführungen von Herrn Professor Usenko das Problem der Präparation außer acht gelassen. Ein Friktionsfalschdrallaggregat, auch mit Diamantbeschichtung oder spezieller Keramik, wird nur dann einwandfrei arbeiten, wenn man die Präparation entsprechend abstimmen kann.

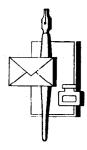
Köb: Ist das Thema Präparation hierbei schon als gelöst zu betrachen? In den USA ist jedenfalls eine große Anzahl von Friktionsgebern in Gebrauch, und die Ware ist am Markt. Ob qualitative Differenzen bestehen, kann ich nicht beurteilen.

Lünenschloß: Die Friktionstexturierung stellt höhere Ansprüche an die Gleichmäßigkeit der Präparation von Spule zu Spule und innerhalb einer Spule. Vor 2 Jahren hat hier im Rahmen einer Podiumsdiskussion Herr Dr. Sprenkmann einen längeren Beitrag zu dieser Frage gebracht. Es ist über die Notwendigkeit einer geeigneten

gleichmäßigen Präparation damals sehr lange diskutiert worden. Wir können nicht davon ausgehen — und das ist eine Binsenweisheit —, daß die Präparationen, die wir in der Vergangenheit für die Spindeltexturierung verwendet haben, direkt auf die Friktionstexturierung übertragbar sind und dort verwendet werden können.

Däfler: Ich glaube, daß das Hauptproblem der Präparation beim Friktionstexturieren nicht den Drallgeber, sondern die Hot-Plate betrifft. Vor allem wegen der höheren Geschwindigkeit des Durchlaufes muß deren Temperatur beim Friktionstexturieren sehr viel höher eingestellt werden. Bei konventionellen Präparationen ist daher die Gefahr von mehr Ablagerungen gegeben, die in kürzester Zeit die Heizfläche schwarz werden lassen. Die Temperaturbeständigkeit der Präparation scheint mir daher das Wesentlichste zu sein.

moderne bürotechnik





WIEN · AMSTETTEN · LINZ

Alle Büromaschinen Sämtlichen Bürobedarf Schreibwaren Moderne Büromöbel und Registraturen Papier und Schulartikel Spezial-Reparaturwerkstätte

#### Mischverfahren in der Stapelfaserspinnerei

Dipl.-Ing. Walter Wanner Maschinenfabrik Rieter AG, Winterthur

Es werden Mischungen von Stapelfasern betrachtet, bei welchen ein bestimmtes vorgegebenes Mengenverhältnis angestrebt wird, beschränkt auf jene Verfahren, welche die Mischungszusammensetzung weitgehend unabhängig vom Bedienungspersonal zu erreichen suchen.

Die wichtigsten Begriffe werden erläutert und die Bedingungen formuliert, denen Dosiereinrichtungen zu genügen haben. Dosierung und Durchmischung der Faserkornponenten müssen beurteilt werden; es werden daher mögliche Fehler und deren Erfassung besprochen. Als bisher einzige in der Praxis brauchbare Prüfung hat sich die chemische Analyse bewährt, obwohl sie aufwendig ist und entsprechende Einrichtungen erfordert. Es werden einige typische Spinnpläne für die Mischgarnerzeugung vorgestellt.

Die Flockenmischung bietet die beste Gewähr, um die größtmögliche Gleichmäßigkeit zu erreichen, und hier wiederum ist bei kontinuierlicher Dosierung mit unmittelbar anschließender Durchmischung ohne voluminöse Mischapparate auszukommen.

Das kontinuierlich arbeitende Contimeter von Rieter und die damit erzielbaren Ergebnisse werden erläutert.

Mixtures of staple fibres are considered for which a certain and given rate should be achieved. Only those processes are considered which achieve the composition fairly independent from personnel.

The most important definitions are explained and those requirements formulated which blending systems have to satisfy. Measuring and mixing of the fibre components have to be judged — possible faults and their registration are discussed. In praxis the only usable examination is the chemical analysis — hence it is labourous and certain equipment are necessary. Some typical spinning-plans for manufacturing blended yarn are shown.

Mixing of flocks is most advantageous for achieving a homogeneous mixture. When using a continuous measuring system the bulky mixing apparatus are not needed.

The continuously working Continueter from Rieter and the achievable results are discussed.

#### 1. Einleitung

Es mag vermessen scheinen, über ein Gebiet zu sprechen, über das sehr viel geschrieben und diskutiert wurde und noch wird. Der Grund, warum dies geschieht, dürfte darin zu suchen sein, daß keineswegs alle mit dem Mischen von Fasern verbundenen Probleme befriedigend gelöst sind. Die Vielzahl der behandlungswürdigen Fragen und die verfügbare Zeit zwingen zu Einschränkungen.

Wir mischen aus zweierlei Gründen: erstens, um die materialabhängigen Kosten zu senken, und zweitens um im Endprodukt die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Um dies zu erreichen, müssen in der Regel zwei Bedingungen erfüllt sein: erstens muß ein bestimmtes Mengenverhältnis der verwendeten Fasern und zweitens muß eine möglichst gute Durchmischung

vorhanden sein. Diese zwei Bedingungen stehen im Vordergrund der nachfolgenden Betrachtungen.

Zu diesen sehr allgemeinen Bemerkungen einige Präzisierungen: Bei der Verarbeitung von Stapelfasern wird praktisch immer auf irgend eine Art gemischt. Die Ziele, die bei der Herstellung von Mischungen verfolgt werden, sind sehr unterschiedlich. Die wichtigsten sind:

- Verringerung von Ungleichmäßigkeiten, hervorgerufen durch Unterschiede zwischen Baumwollballen gleicher Provenienz, z. B. Reifegrad, Stapellänge, Faserfeinheit, Farbdifferenzen,
- Wirtschaftlichste Verarbeitung von Baumwolle verschiedener Provenienz,
- Zumischung von Kämmling oder anderen Abgängen,
- Beeinflussung der Eigenschaften des fertigen Produktes (beispielsweise Aussehen, Trageverhalten, Pflegeverhalten),
- Verringerung der Rohstoffkosten.

Hier sollen nur Mischungen von Natur- und Chemiefasern oder von Chemiefasern verschiedener Art betrachtet werden, bei welchen vorgegebene Mischungsverhältnisse erreicht werden müssen.

Gemischt werden praktisch alle Arten von Stapelfasern; vorherrschend sind folgende Mischungen:

- Polyester/Baumwolle 65/35 % und 50/50 %, neuerdings auch Mischungen mit überwiegendem Naturfaseranteil, z. B. 30/70 %; verwendet wird kardierte und gekämmte Baumwolle
- Polyester/Zellwolle 65/35 % und 50/50 %. Die Mischung mit Zellwolle gewann an Bedeutung als Ersatz für die preislich schwankende und teure Baumwolle; Verwendung für Anoraks, Bettwäsche, Unterwäsche
- Polyester/Polyacryl 50/50 % und Polyester/Polyacryl/Viscose 50/30/20 %. Diese Mischungen weisen einen wollähnlichen Charakter auf und sind pflegeleicht; sie finden Verwendung für Oberbekleidung und Deko-Stoffe
- Polyester/Wolle 55/45 % und 70/30 %
- Baumwolle/Zellulose 90/10 % und 80/20 %. Die Zumischung von Zellulosefasern erfolgt aus Preisgründen

Die wirtschaftliche Bedeutung entspricht dem großen Einsatzgebiet von Mischgarnen (Abb. 1).

		1975	1976			
	Tonnen	Prozent des Gesamtverbrauches	Tonnen	Prozent des Gesamtverbrauches		
Baumwollweberei	3121	17	2878	12		
Wollweberei	3343	55	3242	60		

Quelle Industrieverband Textil, Zürich

Abb. 1: Bedeutung von Mischgarnen in Schweizer Webereien

Die Prozentzahlen geben den Anteil der Mischgarne am Gesamtverbrauch an. Unterlagen aus anderen Ländern waren nicht erhältlich. Es ist jedoch anzunehmen, daß der prozentuale Anteil der Mischgarne in Europa und in den USA im gleichen Bereich liegt. Zur angedeuteten Vielfalt von Mischungen kommt die Vielfalt der Herstellungsmöglichkeiten. Mischungen können nach höchst unterschiedlichen Verfahren und mit völlig verschiedenen Einrichtungen oder Maschinen erzeugt werden. Die Verfahren unterscheiden sich erheblich in Aufwand und Genauigkeit.

Wir beschränken uns im folgenden auf das automatisierte Mischen, wobei wir unter diesem Begriff jene Verfahren und Maschinen verstehen, welche die Mischungszusammensetzung weitgehend unabhängig vom Bedienungspersonal kontrollieren und die verlangte Mischung innerhalb gewisser Grenzen sicherstellen.

Dazu gehören Verfahren mit

- Strecke,
- Wiegekastenspeiser,
- Contimeter.

Zur Gruppe der automatischen Mischanlagen ist auch die Wickelmischung auf dem Doublier-Batteur zu zählen. Dieses Verfahren ist durch Flockenspeiseanlagen verdrängt worden und soll hier nicht mehr betrachtet werden.

Den automatischen Anlagen stehen die manuellen Mischverfahren zur Seite. Alle manuellen Verfahren hängen zu jedem Zeitpunkt von der Sorgfalt des Personals ab. Berücksichtigt man, daß Mischungsfehler im allgemeinen frühestens im Garn, oft aber erst nach dem Ausrüsten des Fertigproduktes hervortreten und erkannt werden, so wird die Bedeutung der Verarbeitungsstufe Mischen deutlich. Der Mischvorgang verlangt daher volle Aufmerksamkeit und die Wahl des Verfahrens gründliche Abklärungen.

Über Mischungen und Mischverfahren gibt es eine reichhaltige Literatur von hohem Niveau. Wir besprechen daher nur jene Gesichtspunkte und Erfahrungen, die uns für den Spinnereibetrieb wesentlich scheinen.

Bevor wir zur Betrachtung der einzelnen Verfahren gehen, scheint die Festlegung wichtiger Begriffe nützlich und notwendig. Daran werden sich Gedanken über Mischungsfehler und Mischungskontrollen anschließen.

#### 2. Begriffe

Mischungen werden mittels zweier aufeinander abzustimmender Prozesse erzeugt: erstens dem *Dosieren* der Mischungskomponenten und zweitens dem daran

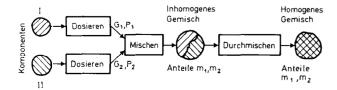


Abb. 2: Begriffsbestimmung: Dosieren, Mischen, Durchmischen

anschließenden *Durchmischen* dieser Komponenten (Abb. 2).

Zur Erläuterung der Begriffe betrachten wir eine Zweikomponentenmischung. Die *Mischungsanteile*  $m_1$  und  $m_2$  ergeben sich aus den Gewichtsanteilen  $G_1$ ,  $G_2$  der Komponenten 1 und 2 zu:

$$m_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2}$$

$$m_2 = 1 - m_1$$
(1)

$$P_1 = \frac{G_1}{t} \qquad P_2 = \frac{G_2}{t}$$

Die Mischungsanteile ergeben so absolute Zahlen. Es ist üblich, sie in Prozenten anzugeben. Die Werte  $m_1$  und  $m_2$  sind mit dem Faktor 100 zu multiplizieren. Die Ausdrücke (1) gelten allgemein; sie sind unabhängig davon, ob die Mischung in Form von Einzelfasern, Flocken, Bändern oder Garnen vorliegt. Die Formel (1) zeigt, daß die Mischungsverhältnisse sich ändern, sobald auch nur einer der beiden Anteile  $G_1$  und  $G_2$  schwankt.

Es ist nötig, zwischen dem gewünschten oder vorgeschriebenen (Soll-) Wert  $m_{\rm soll}$  und dem durch Messungen bestimmten Wert m zu unterscheiden.

Dosiervorrichtungen oder -maschinen liefern in dem Zeitintervall t die Materialmengen  $G_1$  bzw.  $G_2$  ab. Die Menge pro Zeiteinheit nennen wir Produktion P:

Damit werden die Mischungsanteile:

$$m_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$$

$$m_2 = 1 - m_1$$
(1a)

Die Produktionswerte von Maschinen für die Stapelfaserverarbeitung schwanken stark, erfordern also für die Herstellung von Mischungen besondere Vorkehrungen. Diese bestehen darin, daß durch Zusatzvorrichtungen:

— die Schwankungen um die Mittelwerte klein gehalten werden:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|}
\hline
P_1 \approx \overline{P_1} \\
P_2 \approx \overline{P_2}
\end{array}$$
(2)

-- die Mittelwerte möglichst nahe bei den Sollwerten liegen:

$$\overline{P_1} \approx P_{1 \text{ soll}}$$
 $\overline{P_2} \approx P_{2 \text{ soil}}$ 
(3)

Diesen Forderungen hat eine Dosiereinrichtung zu Der Mittelwert des Mischungsanteiles ist bekanntlich: genügen, damit sie brauchbar ist. Eine Beurteilung der Geräte hat sich an diesen Bedingungen zu orien-

Die Sollwerte der Produktion berechnen sich aus der Gesamtproduktion ( $P_{1 \text{ soll}} + P_{2 \text{ soll}}$ ) und den vorgeschriebenen Mischungsanteilen  $m_{1 \text{ soll}}$  bzw.  $m_{2 \text{ soll}}$  zu:

$$P_{1 \text{ soil}} = m_{1 \text{ soil}} (P_{1 \text{ soil}} + P_{2 \text{ soil}})$$

$$P_{2 \text{ soil}} = m_{2 \text{ soil}} (P_{1 \text{ soil}} + P_{2 \text{ soil}})$$
(4)

Der Sollwert der Gesamtproduktion ergibt sich aus dem Wert der Garnproduktion und der Summe der Abgänge der auf die Dosierung folgenden Prozeßstufen, sofern diese Abgänge das Mischungsverhältnis aufweisen. Wird in einem Prozeß eine Komponente stärker ausgeschieden als die andere, so muß dem bei der Festlegung des Mischungsverhältnisses in der Dosierstufe Rechnung getragen werden. Solche Korrekturen sind nur durch Versuche bestimmbar; sie liegen praktisch immer innerhalb der erreichbaren Genauigkeit.

In der Prozeßstufe Mischen werden die Komponenten zusammengeführt und durchmischt (Abb. 2). Die Mischung kann nach mehreren Gesichtspunkten beurteilt werden. Maßgebend sind die Verhältnisse im Garn, doch müssen selbstverständlich auch Zwischenprodukte und Flockengemische, Watten und Bänder beurteilt werden.

Die Längsdurchmischung ergibt sich aus dem Vergleich der Komponentenanteile in verschiedenen Proben gleicher Länge und den daraus berechneten Mischungsverhältnissen. Die Querdurchmischung ist gegeben durch die Anordnung der Komponenten im Querschnitt. Diese beiden einander ergänzenden Kriterien dienen der Beurteilung der Mischungsqualität.

Längs- und Querdurchmischung ändern sich fortlaufend und sind in jedem Garnstück anders. Zur adäquaten Beschreibung sind daher statistische Methoden erforderlich. Hier soll nicht in aller Breite auf diese Methoden eingegangen werden, doch müssen die wesentlichsten Gesichtspunkte näher betrachtet werden.

#### 3. Mischungsfehler

Jede Abweichung einer Mischung vom Sollwert ist als Fehler zu qualifizieren. Tatsächlich läßt sich kein Stück fehlerfreies Garn herstellen; der Ermittlung und Bewertung von Fehlern im Mischungsverhältnis und in der Durchmischung kommt daher große Be-

In der Meßtechnik unterscheiden wir zwischen systematischen und zufälligen Fehlern. Systematische Fehler haben einen bestimmten Betrag und ein bestimmtes Vorzeichen. Sie treten bei allen Messungen in gleicher Weise auf. Im Gegensatz dazu schwanken zufällige Fehler in Betrag und Vorzeichen, sie sind bei jeder Messung anders.

Im allgemeinen sind bei Mischungen die systematischen Fehler überdeckt durch die größeren zufälligen Fehler. Daher ist immer die Analyse von vielen Messungen, im Minimum etwa 30, notwendig.

$$\overline{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} m_i$$
 (5)

mit n als Anzahl der Messungen.

Der systematische Fehler mist gleich dem Unterschied von Mittelwert und Sollwert; es gilt:

$$\Delta m_1 = \overline{m}_1 - m_{1soll}$$

$$\Delta m_2 = -\Delta m_1$$
(6)

Die zufälligen Fehler werden mit dem Variationskoeffizienten V erfaßt (Abb. 3):

$$V(m_{1}) = \frac{100}{\overline{m}_{1}} V \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} [m_{1i} - \overline{m}_{1}]^{2}$$

$$V(m_{2}) = \frac{\overline{m}_{1}}{\overline{m}_{2}} \cdot V(m_{1})$$
(7)

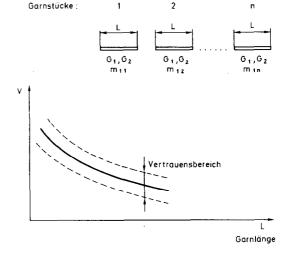


Abb. 3: Längsdurchmischung

Die praktische Aussage des Variationskoeffizienten besteht darin, daß bei einer großen Anzahl Messungen mit guter Näherung 95 % der Meßwerte im Bereich liegen von:

$$\begin{bmatrix}
1 \pm \frac{2 \cdot \sqrt{(m_1)}}{100} \\
1 \pm \frac{2 \cdot \sqrt{(m_2)}}{100}
\end{bmatrix} \cdot \overline{m}_1$$
(8)

Je größer der Variationskoeffizient ist, desto größer ist auch die Streubreite der Mischungsanteile. Im allgemeinen hängt der Variationskoeffizient von der Länge der Probestücke (Garne oder Bänder) ab. Daher ist immer deren Länge anzugeben. Es ist auch zu beachten, daß, wie bei allen statistischen Untersuchungen, jede zahlenmäßige Angabe mit angebbaren Unsicherheiten behaftet ist. Da bei Mischungskontrollen die Zahl der Proben meist klein ist, muß diesem Aspekt Beachtung geschenkt werden; der Meßwertbereich ist dann wesentlich größer als in Ausdruck (8) angegeben.

Die Theorie lehrt, daß es einen kleinsten Variationskoeffzienten gibt, der auch im günstigsten Fall nicht unterschritten werden kann. Dieser günstigste Koeffizient ist umso kleiner, d. h. die mögliche Mischungsgenauigkeit ist umso größer, je größer die Zahl der Fasern pro Querschnitt und je kleiner die mittlere Faserlänge der einzelnen Komponenten ist.

Ist die quantitative Beurteilung der Längsdurchmischung bereits an erhebliche Kenntnisse gebunden und mit einem großen Aufwand verbunden, so ist die Erfassung der Querdurchmischung noch aufwendiger. Abbildung 4 zeigt schematisch mögliche Fehler. Angestrebt wird eine gleichmäßige Anordnung der einzelnen Komponenten. Die Verteilung der Fasern kann sich in systematischer und in zufälliger Weise von Garnquerschnitt zu Garnquerschnitt ändern. Beispielsweise ist bekannt, daß die längeren und feineren Fasern gegen den Kern eines ringgesponnenen Garnes tendieren. Hier machen sich also Einflüsse bemerkbar, welche der im Mischvorgang erstrebten gleichmäßigen Durchmischung entgegenwirken.

Soll:



- Komponente 1
- Komponente 2

Fehler:





Abb. 4: Querdurchmischung schematisch dargestellt

In der Praxis des Spinnereibetriebes ist die quantitative Erfassung der Querdurchmischung — im Rahmen der Gesamtbeurteilung der Mischungsqualität von untergeordneter Bedeutung. Es soll hier deshalb nicht weiter darauf eingegangen werden.

#### 4. Mischungskontrollen

Nach dem Grundsatz, daß jede wichtige Größe quantifizierbar, also meßbar sein sollte, ist es notwendig, die Messung der Durchmischung eingehender zu betrachten. Wir unterscheiden wiederum zwischen Längsund Querdurchmischung. Zur Messung der Längsdurchmischung sind mehrere kontinuierliche Verfahren vorgeschlagen worden:

- Herauslösen einer Komponente und zweimalige Messungen am Garnprüfgerät,
- Aktivierungsanalyse nach Bestrahlung mit Neutronen,
- Beimischung fluoreszierender Spurenfasern.

Keine dieser Methoden eignet sich beim derzeitigen Entwicklungsstand für den Einsatz im Spinnereibetrieb. Die zurzeit einzige für die Praxis geeignete Methode ist die chemische Analyse kleiner Proben. Das Verfahren nutzt die Möglichkeit, eine Komponente aus dem Faserverband chemisch herauszulösen. Aus Wägungen vor und nach dem Herauslösen wird das Mischungsverhältnis bestimmt. Das Vorgehen ist in verschiedenen Vorschriften festgelegt. Über die Genauigkeit dieser Methode herrscht noch einige Unklarheit. Nach unserer Erfahrung liegt die Genauigkeit bei sorgfältigem Arbeiten zwischen etwa  $0.2^{\,0}$ 0 bei Mischungen von Polyester/Baumwolle und etwa  $1^{\,0}$ 0 bei Mischungen von Baumwolle und Zellwolle.

Der Zeitaufwand für genaue Analysen ist beträchtlich. Wegen der notwendigen Vorreinigung und Trocknung der Proben benötigt eine chemische Analyse zwei bis drei Tage. Es können wohl mehrere Proben gleichzeitig bearbeitet werden, das Ergebnis liegt aber erst nach der genannten Zeit vor. Da sich nicht alle Mischungskomponenten ohne weiteres trennen lassen, sind für solche Mischungen Korrekturfaktoren erforderlich. Stimmen die Korrekturen nicht genau, so wird ein systematischer Fehler vorgetäuscht. Derartige Fehler müssen durch Kontrollanalysen von eingewogenen Proben ausgeschaltet werden. Ferner ist zu beachten, daß die chemische Analyse auf trockene Fasern bezogen ist, während in der Spinnerei konditioniertes, also feuchtes Material verarbeitet wird, wobei die Komponenten meist ungleiche Feuchtigkeitsgehalte aufweisen. Aus der Gewichtsdifferenz trocken/feucht resultiert ein systematischer Fehler. Der zufällige Fehler der chemischen Analyse kann durchaus von gleicher Größenordnung sein wie der zufällige Mischungsfehler. Um aus den Meßergebnissen den Mischungsfehler zu erhalten, ist deshalb eine entsprechende Korrektur angebracht.

Fehler im Garn	Fehler im Gewebe			
Längsdurchmischung systematischer Fehler	Unterschiede von Charge zu Charge			
Längsdurchmischung kurzwellig: zufälliger Fehler langwellig:	Schipprigkeit, Streifen Banden			
Querdurchmischung	unruhiges Warenbild			

Abb. 5: Mischungsfehler in Garn und Gewebe

Erfassung der Querdurchmischung werden Schnitte des Garns unter dem Mikroskop betrachtet und bewertet. Alle bisher vorgeschlagenen Methoden beruhen auf diesem Verfahren. Statistische Auswertungen würden den Arbeitsaufwand enorm anwachsen lassen. In der Praxis beschränkt man sich auf die visuelle Bewertung weniger Querschnitte, oder man beurteilt den Endartikel, auf den es schließlich ankommt.

Abbildung 5 zeigt, wie Mischungsfehler im Garn sich im gefärbten Gewebe auswirken. Die Methode der visuellen Beurteilung ist trotz der Tatsache, daß das menschliche Auge subjektiv mißt, bekanntlich von größter Bedeutung in der Textilindustrie, weil das Auge imstande ist, kleinste Differenzen festzustellen.

#### 5. Typische Spinnpläne

In der Praxis werden Mischgarne nach sehr verschiedenen Spinnplänen hergestellt. Aus der großen Vielfalt seien einige typische und häufig angewendete Verfahren herausgegriffen.

Die Abbildung 6 zeigt den Spinnplan für eine Mischung aus Chemiefasern und kardierter Baumwolle. Das Mischen und Durchmischen erfolgt auf Strecken, das Dosieren geschieht durch Vorlegen einer entsprechenden Bänderzahl. Um die Genauigkeit des Mischungsverhältnisses zu verbessern, sind die Karden mit Regulierungen ausgerüstet. Diese Maßnahme kommt auch der Nummernhaltung im Garn zugute. Das Mischen erfolgt in der ersten Streckenpassage;

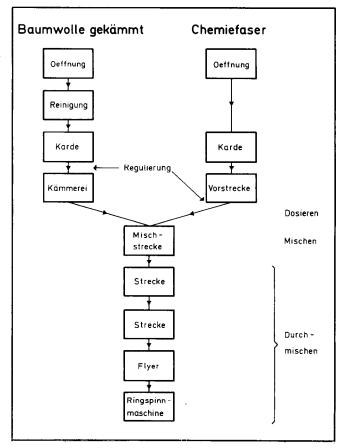


Abb. 7: Mischungen mit Mischstrecke

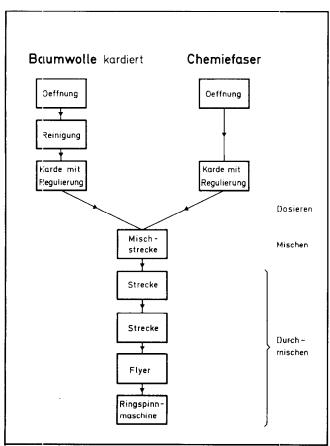
Wiege -

Chemiefaser

Baumwolle kardiert

Wiege-

Wiege -



Wiege -Dosieren kasten kasten kasten kasten Förderband Flocken mischer Mischen Misch kasten Reinigen Karde Strecke Durchmischen Strecke Flyer Ringspinn maschine

Abb. 6: Mischungen mit Mischstrecke

Abb. 8: Mischungen mit Wiegekastenspeiser

die nachfolgenden zwei Passagen dienen der besseren Durchmischung in Längs- und Querrichtung.

In der Abbildung 7 ist das Verfahren zur Mischung von Chemiefasern mit gekämmter Baumwolle dargestellt. Der Baumwollzug enthält eine Kämmerei (Wattenmaschine, Kehrstrecke, Kämmaschine); der Chemiefaserzug eine Vorstrecke. Damit wird die Faserparallelisierung im Chemiefaserband derjenigen im Baumwollband angeglichen. Regulierungen sind zweckmäßig.

In der Abbildung 8 ist die Flockenmischung von Chemiefasern mit kardierter Baumwolle zu sehen. Die Mischung bzw. Durchmischung erfolgt üblicherweise in drei Stufen:

- auf dem Förderband,
- im Flockenmischer,
- im Mischkasten.

Die Abbildung 9 zeigt die Mischung von Chemiefasern mit gekämmter Baumwolle. Der Materialfluß ist gleich dem in Abbildung 8, jedoch mit einer Kämmerei. Die Chemiefaserkomponente durchläuft ebenfalls den Kämmprozeß, ein Verfahren, das aus technologischer Sicht nicht erforderlich und überdies verteuernd ist. Ein weiterer Nachteil ist die Abscheidung von Chemiefasern. Der Prozeß ist daher für Mischungen mit einem großen Anteil an Chemiefasern ungeeignet.

Ebenfalls ein Verfahren zur Mischung von Chemiefasern mit gekämmter Baumwolle veranschaulicht Abbildung 10. Die Mängel des vorher beschriebenen

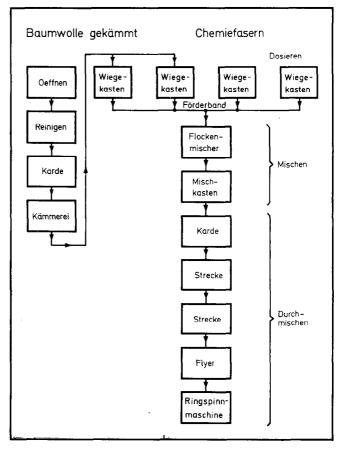
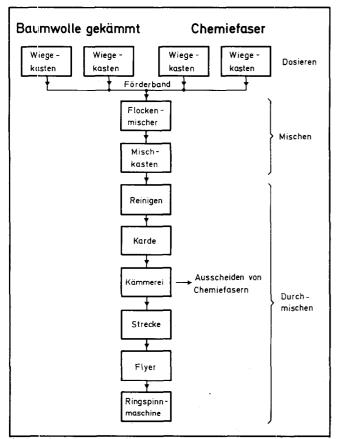


Abb. 10: Mischungen mit Wiegekastenspeiser, Variante II



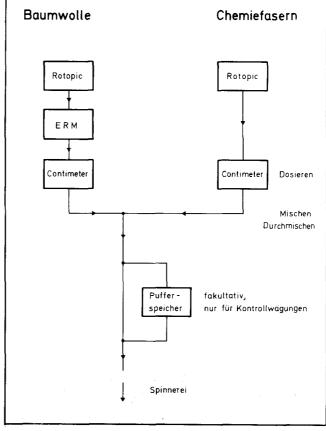


Abb. 9: Mischungen mit Wiegekastenspeiser, Variante I

Abb. 11: Mischungen mit Contimeter

Verfahrens werden dabei vermieden, doch muß als Nachteil erwähnt werden, daß die Baumwollkomponente von der Kämmerei zur Öffnerei zurückgebracht werden muß, was einen entsprechenden Aufwand erfordert.

Eine Anlage für Flockenmischung mit kontinuierlichem Dosieren ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Reinigungsmaschine ist vor der Dosiereinrichtung angeordnet, sodaß die Chemiefaserkomponente diese Maschine nicht durchläuft. Der Speicher ist nicht unbedingt nötig; er dient ausschließlich als Puffer bei Kontrollwägungen für die Dosiermaschinen.

#### 6. Kontinuierliche und diskontinuierliche Dosierung

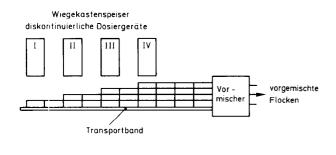
Die Theoretisch beste Durchmischung ist durch Mischung einzelner Fasern erreichbar. In kleinem Maßstab geschieht dies heute beim Rotorspinnen, wo die einer Spinnstelle vorgelegten Bänder in Einzelfasern aufgelöst und in der Spinnkammer zu Garn zusammengefügt werden.

Für große Fasermengen ist dieser Weg nicht gangbar. Es ist naheliegend, das Mischen von kleinen Faserverbänden, also von Flocken, zu versuchen. Sofern eine möglichst gleichmäßige Durchmischung angestrebt wird, und das ist die Regel, wird das zweckmäßige Mischen von Flocken bessere Resultate liefern als das Mischen von Bändern auf Strecken.

Bei der Streckenmischung findet nie eine eigentliche Durchmischung statt, und die Struktur des auslaufenden verstreckten Bandes ist geprägt durch das Übereinander- oder Nebeneinanderliegen der einlaufenden Bänder.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Prozesse: Dosieren, Mischen und Durchmischen aufeinander abzustimmen sind, um gute Resultate zu erhalten.

Die diskontinuierliche Dosierung, wie sie mit dem Wiegekastenspeiser realisiert ist, liefert die einzelnen Komponenten chargenweise. Das Mischen und Durch-



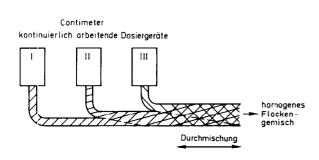


Abb. 12: Diskontinuierliche und kontinuierliche Dosierung

mischen dieser Flockenpakete erfordert daher einen entsprechenden Aufwand, der nicht reduziert werden kann, wenn man die Möglichkeiten ausnützen will, die die Flockenmischung bietet. Die Abbildung 12 gibt die Herstellung der Mischung mit Wiegekastenspeisern wieder. Die einzelnen Chargen kommen übereinander und nebeneinander auf ein Transportband zu liegen. Die Durchmischung erfolgt anschließend im Flockenmischer und im Mischkasten.

Es ist daher erstrebenswert, den Mischungs- und Durchmischungsaufwand zu reduzieren, indem die Paketbildung beim Dosieren vermieden wird. Das ist möglich bei einer Kontrolle der zu mischenden Flockenströme, welche anschließend zusammengeführt und in einem turbulenten Transportluftstrom sehr gut durchmischt werden.

#### 7. Bewertung von Mischverfahren

Im Marktpreis als Wertmaßstab kommen Aspekte zum Tragen, die vom Textilbetrieb nicht beeinflußbar sind: allgemeine wirtschaftliche Lage, Nachfrage nach dem Endprodukt, Mode. Alle diese Einflüsse sind überdies voneinander abhängig. Wegen dieser zahlenmäßig nicht erfaßbaren Verflechtungen entsteht der Zwang zur Beurteilung auf Grund ausgewählter Kriterien:

- Die Kosten für ein bestimmtes Verfahren sind berechenhar
- Die mischungsbedingten Eigenschaften des Fertigproduktes sind nur in grober N\u00e4herung oder gar nicht in Geldwert anzugeben.

Bei der Bewertung verschiedener Mischverfahren ist demnach der Unterschied zwischen den exakt angeb-

Verfahren Kriterium	Strecken - mischung	Wiegekasten – speisermischung	Contimeter = mischung	
Mischungs - verhältnisse	in Stufen, z.B: 50:50;33:67 keine Splitter- komponenten	stufenlos ~ 13:87 bis 87:13	stufenlos 1:99 bis 99:1	
mögliche Folge- schäden bei Fehlproduktion	gross	sehr gross	sehr gross	
zusätzliche Manipulationen	Kannentransport Kannen – kennzeichnung	Kontrollen der Dosiereinheiten		
mögliche Fehler im Gewebe	Schipprigkeit Streifen		keine Beanstandungen	
Aufwand bei Partiewechsel	relativ klein	sorgfältig	reinigen	
Einschränkungen	ähnliche Stapel u. Kräuselung, wegen Streck- werkseinstellung	bei Kardeneinstellung kann Kompromiss nötig sein		

Abb. 13: Bewertung verschiedener Mischverfahren

baren Kosten unter dem Gesichtspunkt der zu erwartenden Qualitätsmerkmale im Endprodukt zu beurteilen.

Eine auf Erfahrung gegründete Übersicht ist in Abbildung 13 festgehalten; sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

#### 8. Die kontinuierliche Dosieranlage "Contimeter"

Es ist eine alte Erkenntnis und ein stetes Ziel der Textilmaschinenhersteller, Prozeßstufen aufeinander abzustimmen oder wenn möglich zusammenzufassen. Aus diesem Grunde sollten bei der Herstellung von Faserrnischungen die Grundprozesse Dosieren, Mischen und Durchmischen so kombiniert werden, daß von einem optimalen Mischprozeß gesprochen werden kann

Ein gutes Durchmischen kann, wie schon erwähnt, mit fein aufgelösten Flocken in einem kontinuierlichen Luft/Flocken-Strom erreicht werden. Daraus ergibt sich die Folgerung, dieser Mischzone die Flocken dosiert und in der nötigen feinen Auflösung zuzuführen. Die einfachste mögliche Vorrichtung dazu ist eine kontinuierlich arbeitende Dosiereinrichtung, welche den gewogenen Flockenstrom in Einzelflocken auflöst und mit Luft als Fördermittel der Mischzone zuführt.

Die Abbildung 14 zeigt schematisch die kontinuierlich arbeitende Faserdosieranlage Contimeter.

Die Zufuhr der Flocken erfolgt über einen Lamellenschacht 1, in welchem Fasern und Transportluft getrennt werden. Zwischen den Walzenpaaren 2 und 3 wird die Watte etwas verzogen und gelangt dadurch spannungsfrei auf die Wiegestrecke 4. Die Walzen 5 führen die Watte dem Schläger 6 zu. Das in Flocken aufgelöste Material wird im Kanal 7 weiterbefördert. Die Überwachungseinrichtung sorgt dafür, daß das Produkt aus Gewicht des Wattebandes und Umfangsgeschwindigkeit der Walzen 5 konstant ist. Je leichter die Watte ist, desto rascher drehen sich die Walzen. Dadurch wird eine konstante Produktion erzeugt.

Die gefürchteten Fehler im gefärbten Gewebe, wie Schipprigkeit, Streifen, Banden, werden vermieden.

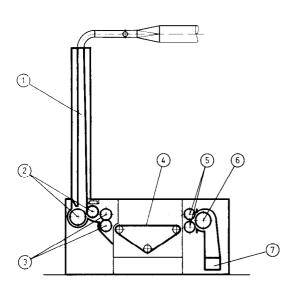


Abb. 14: Schema der Faserdosieranlage Contimeter

Die zufälligen Fehler sind bei der Rieter-Contimeter-Anlage nach bisherigen Erfahrungen — einwandfreies Funktionieren vorausgesetzt — vernachlässigbar.

Der Mittelwert des Mischungsverhältnisses wird durch die Einstellung der Anlage bestimmt. Damit ist der systematische Fehler in der Mischung unmittelbar von der Einstellgenauigkeit abhängig. Diese Tatsache führt zur Frage, mit welcher Genauigkeit die Dosieranlagen eingestellt werden müssen, damit der Mittelwert des Mischungsverhältnisses im Garn nicht um mehr als einen gegebenen Wert abweicht. Zur Beantwortung ist eine kleine Rechnung notwendig:

Die Basis bilden die Gleichungen (1a) für die Mischungsverhältnisse:

$$m_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$$
  
 $m_2 = 1 - m_1$ 

Für kweine Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten finden wir nach den Regeln der Differentiation:

$$\Delta m_1 = m_{1soli} \left[ 1 - m_{1soli} \right] \left[ \frac{\Delta P_1}{P_{1soli}} - \frac{\Delta P_2}{P_{2soli}} \right]$$
 (10)

Die Abbildung 15 stellt den Verlauf der Funktion  $m_{soll}\cdot(1\text{-}m_{soll})$  dar. Die Interpretation des Ausdruckes (10) führt zu den Feststellungen:

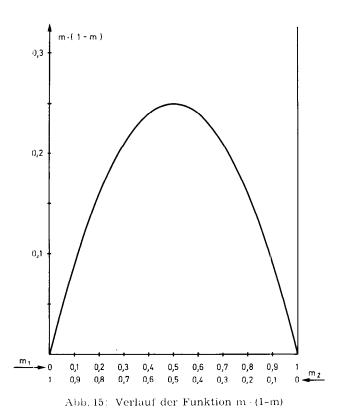
- Ist die relative (oder prozentuale) Abweichung der beiden Komponenten gleich groß und in der gleichen Richtung (d. h. beide positiv oder beide negativ), so bleibt das Mischungsverhältnis korrekt.
- Ist einer der beiden Anteile sehr klein, wird also eine Splitterkomponente beigemischt, so bewirken große relative Abweichungen der Einzelkomponenten nur einen kleinen Mischungsfehler.

Der Ausdruck (10) kann verwendet werden, um aus einem zulässigen Mischungsfehler  $\triangle$   $m_1$  die zulässigen Fehler  $\triangle$   $P_1$  und  $\triangle$   $P_2$  der Komponenten zu berechnen, falls die Komponenten unabhängig voneinander eingestellt werden. Für die weitere Rechnung nehmen wir zur Vereinfachung an, daß die zulässige relative Abweichung beider Komponenten gleich groß sei:

$$\left| \frac{A P_1}{P_1 \text{ soll}} \right|_{\text{max}} = \left| \frac{A P_2}{P_2 \text{ soll}} \right|_{\text{max}}$$
 (11)

Damit finden wir

$$\left| \frac{\Delta P_1}{P_{1soll}} \right|_{max} = \left| \frac{\Delta P_2}{P_{2soll}} \right|_{max} = \frac{1}{2} \frac{\left| \Delta m_1 \right|_{max}}{m_{1soll} \left( 1 - m_{1soll} \right)}$$
(12)



Mischungsverhältnis m und vom maximal zulässigen Mischungsfehler  $\triangle$  m  $_{\rm max}$ . Aus dem Kurvenverlauf ergeben sich folgende Feststellungen:

- Genaueste Einstellungen der Dosiergeräte sind für Mischungen von oder nahe bei  $50\,\%$   $_0$ :  $50\,\%$  notwendig.
- Der zulässige relative Fehler der Dosieranlage ist im ungünstigsten Fall doppelt so groß wie der zulässige Mischungsfehler.
- Für extreme Mischungsverhältnisse sind große relative Dosierfehler zulässig.

Erfahrungsgemäß ist aber bei Splitterkomponenten die Gefahr von sichtbaren Fehlern wesentlich größer, die Mischungsdifferenz muß daher kleiner sein als beispielsweise bei einer  $50:50\,{}^{0}/_{0}$  Mischung. Eine hellere Grundfarbe ist für das Auge zudem heikler als eine dunklere.

In der Abbildung 16 sind der Einfluß der Feuchtigkeit und eine eventuell bevorzugte Ausscheidung einer Komponente an der Karde nicht berücksichtigt.

#### 9. Praktische Erfahrungen

Bei der Beurteilung der Genauigkeit von Mischanlagen ist streng zu unterscheiden zwischen der Genauigkeit, welche im Labor erzielt werden kann und jener, welche in der Spinnerei unter Betriebsbedingungen erreicht wird. Nur diese Werte sind für den Spinnereibetrieb von Bedeutung. Überdies ist zu beachten, daß, je nach Anlage, die Genauigkeit stark von der Sorgfalt des Personals abhängen kann und

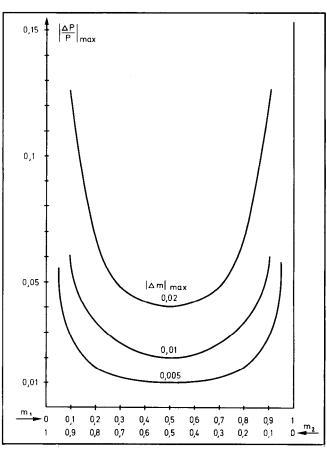


Abb. 16: Zulässiger relativer Dosierfehler (Einstellung der Contimeter erfolgen unabhängig voneinander)

daß nicht mit allen Fasern gleich gute Mischungen erreichbar sind.

Bei den kontinuierlich wägenden Contimeteranlagen liegen nach bisherigen Erfahrungen die zufälligen Mischungsfehler bei Garnproben von 1 Gramm Gewicht bei 1,5 %, gemessen mittels chemischer Analyse bei einer statistischen Sicherheit von 95 %. Nimmt man an, daß die zufälligen Fehler der chemischen Analyse bei etwa 0,5 % liegen, so ergibt sich damit für den rein zufälligen Mischungsfehler ein Bereich von ca. 1,4 %. Contimetermischungen erlauben auch heikle Bicolor-Färbungen.

Zum zufälligen Fehler addiert sich der systematische Fehler. Dieser hängt insbesondere vom Bedienungspersonal ab. Der systematische Fehler ist nicht so bedeutend, weil er im Gewebe keinen Fehler verursacht, sofern die Kopse chargenweise verarbeitet werden. Nach bisherigen Erfahrungen liegt der Mittelwert der Mischanteile im Bereich von  $\pm$  1,0 % des Sollwertes. Das Ergebnis kann noch verbessert werden, wenn die Einflüsse der Feuchtigkeit und der bevorzugten Ausscheidung einer Komponente berücksichtigt werden.

#### 10. Zusammenfassung

Das Mischen von Fasern ist aus technologischen und wirtschaftlichen Gründen interessant, die wirtschaftliche Bedeutung der Mischungen ist zunehmend. Die nötigen Verfahrensschritte: Dosieren, Mischen und Durchmischen lassen sich auf vielfältige Art verwirklichen. Die zweckmäßigste Kombination von Verfahrensschritten bzw. Maschinenfolgen ist material- und produktabhängig.

Die Beurteilung von Dosiereinrichtungen hat sich an zwei Bedingungen zu orientieren:

- Die Schwankungen um die Produktionsmittelwerte der Mischungskomponenten müssen klein sein.
- Die Mittelwerte müssen möglichst nahe bei den Sollwerten liegen.

Zur Nachprüfung der Durchmischung steht heute neben der rein qualitativen visuellen Kontrolle der Flächengebilde als quantitative Methode einzig die chemische Analyse im praktischen Gebrauch.

Die Suche nach optimalen Verhältnissen führt zur Erkenntnis, daß das Mischen von Faserflocken bei vertretbaren Kosten und bei weitgehend ausgeschalteten Einflüssen des Bedienungspersonals die technologisch günstigste Lösung darstellt.

Das kontinuierliche Dosieren gestattet ein unmittelbar anschließendes Mischen und Durchmischen der Flocken, ohne großvolumige Mischgeräte zu benötigen. Das Verfahren gewährleistet die größtmögliche Homogenität der Mischung.

Es ist nicht möglich, fehlerfrei arbeitende Maschinen und Geräte zu bauen; daher ist es notwendig, über die systematischen und zufälligen Fehler Klarheit zu gewinnen. Bei der kontinuierlich arbeitenden Anlage Contimeter ist der systematische Fehler von der Einstellgenauigkeit abhängig; er liegt im Bereich von 1 % 0. Die zufälligen Fehler, erfaßt durch den Variat.onskoeffizienten, sind erfahrungsgemäß vernachlässigbar.

Der Zusammenhang zwischen zulässigen Mischungsfehlern und zulässigen Fehlern der Komponenten läßt sich berechnen; bei der Beurteilung der theoretischen Zusammenhänge sind jedoch die praktischen Erfahrungen mit zu berücksichtigen.

Ferner ist bei der Beurteilung der Ergebnisse chemischer Analysen zu bedenken, daß die 1-Gramm-Garnproben eine Länge von 30 bis 60 Metern aufweisen. Eine gute Flockenmischung bringt aber Vorteile im Zentimeterbereich, der durch eine Analyse nicht erfaßt wird, aber große praktische Bedeutung besitzt.

#### Literatur:

- H. J. Henning: "Statistische Methoden bei der Bewertung der Garnungleichmäßigkeit"; Melliand 36, 702, 785, 894, 991 (1955)
- 2) E. Kirschner: "Die Faserverteilung in Mischgarnen"; Dissertation (1962)
- 3) E. Kleinhansl: "Automatisierung der Dreizylinderspinnerei für Chemiefasern"; Melliand 11, 1279 (1969)
- 4) J. Lünenschloß, H. Rottmayr: "Mischungseffekte verschiedener Mischverfahren bei PES und gekämmter Baumwolle"; Text. Prax. 541, 591, 731 (1970); 11 (1971)
- 5) W. Flehming: "Vorgänge bei der Herstellung von Mischgarnen"; Textiltechnik 23, 554 (1973)

- 6) E. Kirschner, H. Vogg: "Bestimmung der Komponentenverteilung in Mischgespinsten mittels Aktivierungsanalyse"; Chemiefasern Text. Ind. 359 (1974)
- 7) P. Artzt, O. Schreiber: "Die Bestimmung der Durchmischung und der Fascrlängenverteilung in Kardenbändern bei Produktionen von über 30 kg/h"; Text. Prax. Int. 802 (1975)
- 8) W. Topf: "Mischungsfreudige Chemiefasern"; Lenzinger Ber. 42, 173—182 (1976)
- 9) W. Geßner: "Bekleidungs- und Heimtextilien mit mehreren Garnkomponenten"; Lenzinger Ber. **42**, 52—59 (1976)

#### Diskussion

Köb: Ist das Contimeter nur für Baumwoll- und Chemiefasern geeignet oder kommt es auch für die Kammgarnspinnerei in Betracht?

Wanner: Es gibt zur Zeit nur eine Type und diese ist in erster Linie für die Baumwollspinnerei gedacht.

Köb: Muß eine zusätzliche Durchmischung großer Partien eingeplant werden, da hier zwei Komponenten mit genauer Zusammensetzung zusammengeführt werden? Wie muß die Vorlage aussehen, und muß man nach dem Contimeter nochmals durchmischen?

Wanner: Man kann diese Frage nicht generell beantworten. Wenn das Rotopic als Auflösegerät eingesetzt wird und das Material anschließend durch das Dosiergerät läuft und im Transportkanal gemischt wird, so kann es direkt der Karde vorgelegt werden. Wird aber eine Mischung aus vielen Baumwollballen gemacht, so braucht man natürlich, um die Ungleichheiten dieser Ballen auszugleichen, irgendeine Mischeinrichtung. In der an die Dosiergeräte anschließenden Leitung, die auch Durchmischungsgerät ist, können nur die von den Contimetern abgegebenen dosierten Mengen durchmischt werden.

Siegl: Sie haben zuletzt das Rotopic im Zusammenhang mit dem Contimeter erwähnt. Diese Aufstellung zeigten Sie auch in Mailand. Vorhin sagten Sie, daß es am besten wäre, Fasern zu mischen. Das ist doch eigentlich der Gedanke, der mit dem Rotopic verfolgt wurde, seine Feinstauflösung gibt dem Contimeter doch erst die Grundlage, so zu arbeiten, wie man es erwartet. Daher meine Frage: Für welche Fasern wurde das Rotopic bereits freigegeben? Ursprünglich sollten Baumwollfasern nicht darauf verarbeitet werden.

Wanner/Frey: Das Rotopic war ursprünglich nur für Chemiefasern freigegeben, weil es keine Vorkehrungen für die Baumwollreinigung besaß. Aber inzwischen kann man Baumwolle auch verarbeiten.

**Köb:** Also kann sozusagen durch ein Contimeter Baumwolle hindurchgehen und durch ein anderes eine Chemiefaser, wie Zellwolle, Polyester oder was eben anfällt. Ist das richtig?

Frey: Ja. Ein Zug verarbeitet Polyester, ein anderer Viskose oder Baumwolle; man kann auch noch einen dritten Zug anhängen. Immer ist eine Faserart für eine Einheit aus Rotopic und Contimeter vorgesehen.

Wanner: Das Rotopic ist eine Auflösemaschine, das Contimeter ist eine Dosiermaschine, das dürfen wir nicht verwechseln!

**Schneider:** Sind solche Anlagen für Baumwollmischungen in Mitteleuropa schon installiert oder erst im Versuchsstadium, beziehungsweise sind sie nach der Mailänder Messe weiter vervollständigt worden?

Wanner: Es sind seit einigen Jahren in Europa Produktionsanlagen im Betrieb, und auch in Übersee arbeiten solche Anlagen im Produktionsbetrieb. Die Phase der Laborerprobung liegt seit einiger Zeit hinter uns.

Siegl: Ich glaube, daß das Contimeter eine hervorragende Maschine ist, eine, die wir dringend gebraucht haben. Man kann mit einem Kastenspeiser niemals eine Mischung von  $90/10^{0/0}$ ,  $95/5^{0/0}$  oder gar  $99/1^{0/0}$  herstellen. In Mai-

land ist nur eine 50/50 % Mischung gelaufen, und das ist die Gefahr eines optisch feststellbaren Fehlers im Endauch die weitaus einfachste, die es gibt. Wer aber jemals Melée erzeugt hat, weiß, wie schwierig es ist, wenn man in Grenzbereiche kommt. Deshalb ist mir auch völlig rätselhaft, wieso auf Ihren Kurven die Theorie von der Fraxis so divergiert. Sie sagen, die einfachste Mischung ist die mit divergierenden Komponenten und die schwierigste die mit 50/50%, wo es doch in der Praxis genau umgekehrt ist. Wie erklären Sie diese Divergenz?

Wanner: Die Kurve ist das Bild einer Rechnung. Von dieser Betrachtung her ist die Forderung an das Dosiergerät bei einer 50/50 % Mischung am strengsten. Bei dieser wirkt sich ein relativer Fehler in der Dosierung im Mischungsverhältnis am stärksten aus. Die Praxis zeigt nun, daß, wenn wir extreme Mischungen machen, die Kurve nicht der Wirklichkeit entspricht, weil bei dem sich aus der Rechnung ergebenden zulässigen Fehler des Dosiergerätes

produkt zu groß wird.

Köb: Wenn das Gerät einen bestimmten Fehler von beispielsweise 1 % a macht, würde dies bei einer 50/50 % a Mischung zu einer 49/51  $^{\circ}$  a Mischung führen. Mische ich aber 1  $^{\circ}$  a oder 2  $^{\circ}$  a schwarze Fasern zu weißen, so würde sich dieser Fehler doch sehr viel stärker auswirken. Oder sehe ich das Problem der Genauigkeit nicht ganz richtig?

Frey: Vielleicht kann ich das klären. Bei der Genauigkeit des Dosiergerätes verwenden wir Relativprozente, bei den Mischungsfehlern Prozente. Die zuletzt gezeigte Kurve gilt für die Relativgenauigkeit des Contimeters, um eine Mischung, sei es eine von 50/50% oder 90/10%, mit gleicher Mischungsgenauigkeit zu erzeugen. Diese Aussage widerspricht der Erfahrung insofern, als die zulässigen Fehler bei der 50/50 % Mischung größer sind als bei der 90/10 % Mischung.

## ... und KSB liefert Pumpen, Kompressoren, Armaturen . .

KSB ÖSTERREICH GESELLSCHAFT M.B.H. WIEN - SALZBURG - GRAZ - LINZ - INNSBRUCK

# Der Einfluß von Fasereigenschaften — insbesondere bei PES-Fasern — auf die Verspinnbarkeit auf Offen-End-Rotorspinnmaschinen

Dipl.-Techn. Vaclav Rohlena, Baumwollforschungsinstitut, Usti nad Orlici, CSSR

Dieser Vortrag befaßt sich mit einer Bewertungsmethode von Labormustern von PES-Fasern zur Ermittlung der Voraussetzungen für eine erfolgreiche Verarbeitung auf der OE-Spinnmaschine. Bei einer Reihe von untersuchten PES-Fasertypen wurde nachgewiesen, daß sich aus den im Labor ermittelten Werten der Maßresistivität, aus der elektrostatischen Aufladung bei einer bestimmten Anzahl von Durchgängen auf dem Spinn-Taxer sowie aus der Haftfähigkeit des Bandes ein Zusammenhang mit der voraussichtlichen Verarbeitbarkeit und der Einsatzmöglichkeit unter betrieblichen Bedingungen ergibt. Die Anwendung der erwähnten Methode in einer Spinnerei, die PES-Faserr sowohl in Mischungen mit Baumwolle als auch rein auf OE-Spinnmaschinen verarbeitet, sowie die ermittelten Ergebnisse werden in diesem Vortrag eingehend besprochen.

Anschließend wird auf die Verarbeitbarkeit sowie auf die Qualität der Garne aus verschiedenen PES-Fasertypen eingegangen. Danach folgt eine Erwägung der Nutzbarkeit modifizierter PES-Fasern mit geringer Pillneigung, die insbesondere in Strickereien und Wirkereien eingesetzt werden.

Die Verarbeitung von Chemiefasern auf den OE-Spinnmaschinen unterscheidet sich in der Verarbeitung wesentlich von Baumwolle, wodurch bei langfristigem Betrieb oft weitere Probleme zu lösen sind, beispielsweise

- der Staubgehalt,
- die Verwischung der Avivage,
- die auf den Bezügen der Auflösewalzen sowie in den Spinnrotoren anhaftenden Ablagerungen und
- die aggressive Einwirkung der Fasern auf die Funktionsteile der Spinneinheiten der Maschine.

Alle diese Faktoren verschlechtern die technologische Sicherheit und die Verarbeitbarkeit und beeinflussen direkt die Garnqualität sowie die gesamte Wirtschaftlichkeit eines solchen Betriebes. Einige Beispiele dieses Einflusses von Chemiefasern auf den Maschinenzustand sowie auf die Garnqualität werden anschaulich dargestellt.

Ein genaues Prüfen der für die OE-Spinntechnologie vorgesehenen Chemiefasern wird für ihre erfolgreiche Verarbeitung sowie für die Einhaltung der angestrebten Parameter im Betrieb der OE-Spinnerei unerläßlich sein.

This paper discusses a method of evaluating laboratory samples of polyester staple fibres in order to set up conditions for a successful spinning on an OE spinning maschine. A number of PES-staple fibres showed, that the specific resistivity, the electrostatic charge after a certain number of passes through the Spinn-Taxer and the sliver coherence, values obtained in laboratory testing, can be used 10 predict the processability of the fibres under actual mill conditions. The application of this method in a spinning mill which processes polyester staple fibres both blended with cotton and pure on the OE-spinning machines and results of these tests are described.

The processability and quality of yarns made of several types of PES-staple fibres are discussed and the application of modified PES-staple fibres with reduced pilling used for knitting is considered.

The processing of man-made fibres on OE machines indicates some characteristic differences compared with

cotton processing and in long term operation it is necessary to solve problems like

- dust.
- uneven distribution of finish,
- deposits on combing roller coatings and within the spinning rotors and
- aggressive effects of fibres on working parts of the spinning units.

All the above mentioned drawbacks cause a reduction of technological reliability and fibre workability and influence the yarn quality and total economy of such a mill directly. Some examples of the above mentioned effects of man-made fibres on machine performance and yarn quality will be illustrated.

Testing of man-made fibres is therefore necessary for successful OE-processing and for maintaining the set parameters of OE-spinning mill operation.

Das Rotorverspinnen von Stapelfasern wird nun schon seit zwei Jahrzehnten in der ganzen Welt in Textilbetrieben angewendet. In diesem Vortrag sollen aber nicht die Anfangsversuche sowie die Geschichte der vergangenen zehn Jahre beschrieben werden, da der derzeitige Entwicklungsstand auf diesem Gebiet der Textiltechnologie weitaus interessanter ist.

In der CSSR werden zur Zeit von der gesamten Garnproduktion schon 30 % der Garne nach der neuen fortschrittlichen Spinntechnologie hergestellt. Die Herstellung der OE-Spinnmaschinen wird immer mehr vervollkommnet. So werden Maschinen mit einer mehr als zweifachen Produktionsleistung im Vergleich zu den früheren Maschinen (z. B. Modell BD 200 M) entwickelt. Der Betrieb dieser Maschinen stellt infolge der Automation einzelner Teile immer weniger Ansprüche an ihre direkte Bedienung.

Der Einsatz der OE-Spinntechnologie bringt jedoch auch bestimmte Probleme mit sich. Es handelt sich besonders um die Vielfältigkeit der in den Textilbetrieben verarbeiteten Rohstoffe sowie um die Anforderungen an die Garnverarbeiter. Durch diese Problematik wird besonders bei bestimmten Rohstoffgruppen der Einsatz von OE-Spinnmaschinen in gewissem Maße limitiert.

Die Bestrebungen, Chemiefasern auf OE-Spinnmaschinen zu verarbeiten, sind offensichtlich und durchaus verständlich. Einen dieser Gesichtspunkte stellt die Weltproduktion sowie der Weltverbrauch dieser Garne in der Textilindustrie dar¹. Weiters weisen diese Garne einige kennzeichnende Eigenschaften auf, wie die Festigkeit, die Reinheit, die Gleichmäßigkeit in Länge und Feinheit sowie die Möglichkeit, sie durch Modifikation für die Herstellung von speziell gewünschten Eigenschaften, die die Textilwaren aufweisen sollen, einzusetzen.

Diesen Vorteilen gegenüber stehen jedoch einige Eigenschaften der Chemiefasern, die die derzeitige Spinntechnologie in gewissem Maße einschränken. Mit Rücksicht auf die Bestrebungen um eine weitere Erhöhung der Produktionsparameter können solche Eigenschaften bei manchen Fasern sogar einen grundsätzlich begrenzenden Faktor darstellen. Es sind dies vor allem die elektrostatische Aufladung, deren Größe vom Avivagetyp sowie vom -auftrag abhängig ist, und die Einwirkung der Fasern auf diejenigen

Maschinenteile, mit denen sie während ihrer Verarbeitung in Berührung kommen. Ferner handelt es sich um Eigenschaften, mit denen die erzielte Garnfestigkeit eng zusammenhängt, das heißt, die Ausnutzung der Faserfestigkeit im Garn und nicht zuletzt der Staubgehalt, der durch die Faserbeschädigung oder sogar durch die -kürzung begleitet wird.

Die erwähnten Eigenschaften wurden nicht nur üblicherweise im Labor untersucht, sondern es wurden auch diejenigen Eigenschaften ermittelt, die sich bei der Verarbeitung nach der OE-Spinntechnologie als entscheidend erweisen.

Als Hauptgruppe des zu verarbeitenden Rohstoffs werden die PES-Fasern angesehen. Weltweit steigt die Produktion sowie der Verbrauch von Polyesterfasern im Vergleich zu den übrigen Fasern beträchtlich an. Wenn auch erst vor 20 Jahren ihre Massenproduktion einsetzte, so haben sie während dieser Zeit so große Beliebtheit gefunden, daß sie in einigen Läncern an erster Stelle der verarbeiteten Synthesefasern stehen.

#### Meßmethodik bei Laboruntersuchungen

Die Faserlänge, -feinheit, -festigkeit und -dehnung, die Anzahl von Kräuselbogen, die Kräuselbeständigkeit und der -grad, die Faserschrumpfung sowie die Zusammensetzung der Avivage wurden unter Anwendung von üblichen Meßmethoden nach den entsprechenden CSN-Normen ermittelt.

#### Faserreibung

Die Untersuchungen wurden auf einem speziellen im Forschungsinstitut für Baumwollindustrie (VUB) entwickelten Gerät sowie nach der im VUB eingeführten Meßmethodik vorgenommen.

#### Relative Festigkeit des Bandes

Die Untersuchungen aller angeführten Fasern wurden auf dem Reißfestigkeitsprüfer *Instron* unter folgender Einstellung durchgeführt:

Entnahmekopf	В
Skalenbereich	2 N
Einspannentfernung	500 mm
angewandte Gewichte für die	
Vorspannung	2 g
Geschwindigkeit des Querträgers	10 cm · min-1
Geschwindigkeit des	
Registrierpapiers	10 cm · min-1
Anzahl der Untersuchungen	20

#### Spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot m$ )

Dieser Wert wurde nach einer in der Literatur<sup>2</sup> beschriebenen Methode ermittelt. Es handelt sich um eine Methode, mit der sich das Forschungsinstitut für Textiltechnologie in Karl-Marx-Stadt befaßt hat und die später als RGW-Norm übernommen wurde (Dokument Nr. 25, Oktober 1964).

#### Elektrischer Widerstand der Fasern

Die Untersuchung des elektrischen Widerstandes der Faseen wurde auf einem Probemuster von 15 g vorgenommen. Das Probemuster wurde in einem automatischen Hygrostat für die Konstanthaltung der Temperatur sowie der Feuchtigkeit klimatisiert. Vor jedem Meßvorgang wurden die Fasern 48 Stunden lang in entsprechender Umgebung konditioniert; die Meßversuche wurden auf derselben Vorrichtung durchgeführt, die zur Ermittlung des spezifischen Widerstands dient.

#### Versuche auf dem Gerät Spinn-Taxer, System Litty

Die Probemuster von 20 g wurden wieder für die Dauer von 48 Stunden konditioniert, worauf die Bänder auf das Speisetuch des Geräts Spinn-Taxer gleichmäßig aufgelegt wurden; während der Verarbeitung wurde auf dem Faserflor aus einer Entfernung von 1 cm die elektrostatische Aufladung mit dem Statometer Herfurth neunmal gemessen. Der hergestellte Wickel wurde auf dem Spinn-Taxer wiederholt verarbeitet; dabei wurde die Avivierechtheit auf den Fasern sowie die Festigkeit des hergestellten Wickels verfolgt.

#### Die Parameter des Geräts Spinn-Taxer

Einstellung der Deckel an der	
Speisewalze	$0,66~\mathrm{mm}$
Einstellung der Deckel an der	
Abnehmerwalze	0,51 mm
Einstellung Haupttrommel-	
Abnehmerwalze	0,18 mm
Einstellung Vorreißer-Haupttrommel	0,18 mm
Einstellung des Hackers	eng
Drehzahl des Vorreißers	310 min <sup>-1</sup>
Drehzahl der Haupttrommel	790 min-1
Drehzahl des Abnehmers	11 min-1
Drehzahl der Speisewalze	1 130 sec
Geschwindigkeit des Speisetuchs	10 cm 85 sec

#### Untersuchungen der Wickelfestigkeit

Diese Untersuchungen wurden auf dem Garnfestigkeitsprüfer TZ 4.40, der im VEB Thüringer Industriewerke Rauenstein in der DDR hergestellt worden war, durchgeführt. Für die erwähnten Prüfversuche haben wir diesen Garnfestigkeitsprüfer mit speziellen Einspannbacken ausgestattet. Es wird die Skala B im Bereich von 0—20 N angewandt, die Geschwindigkeit der unteren Backe beträgt 100 mm·min-1 bei einer Einspannlänge von 100 mm. Bei jedem Probemuster wurden neun Messungen vorgenommen, woraus ein arithmetisches Mittel berechnet wurde.

#### Zusammenfassung der ermittelten Ergebnisse

Die Werte der Fasern werden in den Tabellen 1 und 2 angeführt. Abbildung 1 zeigt die elektrostatische Aufladung während der Verarbeitung auf dem Gerät Spinn-Taxer bei verschiedener Feuchtigkeit an PES-Fasern 3A und 3B. Die Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse, die aus den Laborversuchen sowie bei den kleintechnischen Versuchen zur Bewertung der Verspinnbarkeit gewonnen wurden.

#### Diskussion der Ergebnisse

Aus den in den Tabellen 1 und 3 angeführten Eigenschaften der PES-Fasern ist ersichtlich, daß zwischen den Fasern verschiedener Provenienz große Unterschiede bestehen. Die Fasern PES-F 4 und PES-F 5

Tabelle 1: Übersicht der ermittelten Faserdaten

Faserdaten	PES-F 3A 1,7/40	PES-F 3F 1,7/40		PES-F 1C 1,7/38 110°C Fix. 0,10 % Av.	PES-F 1B 1,7/38 130°C Fix. 0,14 % Av.	PES-F 1D 1,7/38 130°C Fix. 0,10 % Av.	PES-F 5 1,7/38	PES-F 4 1,7/38	PES-F 2 1,7/38
Faserfeinheit (dlex)	1,7	1,76	1,7	1,79	1,75	1,75	1,617	1,73	1,88
Faserlänge ∅ mm	39,8	39,4	37,6	37,2	36,2	37,88	36,5	38,0	37.8
Faserfestigkeit trocken in mN	92,0	97,0	90,0	87,1	99,0	95,0	75,0	52,8	100,0
Rel. Festig- ke t N · tex-1	0,5409	0,549	0,529	0,488	0,568	0,544	0,463	0,306	0,532
Ungleichmäßigkeit VK trocken %	14,8	13,4	16,92	17,91	18,50	16,67	20,48	19,43	15,03
Faserdehnung trocken %	31,2	41,5	29,8	31,92	39,08	30,92	30,5	54,3	32,4
Schlingen- festigkeit %	81,8	86,6	63,3	66,6	57,57	70,53	68,42	94,0	80,0
Biegefestigkeit Texlom/min	150	93	176	91	123	132	24	53	92
Anzahl der Kräusel- bogen pro 1 cm (eine halbe Per.)	10	12	10	12	: 10	9	10	8	12
Krauselgrad %	16,0	19,7	9,0	10,8	11,0	21,0	23,C	21,0	19,0
Kräuselbeständig- keit ⁰₀	39,0	46,0	33,0	58,3	65,22	33,0	66,0	72,0	47,0
Kochschrumpf %	2,63	2,49	2,13	0,934	4,97	2,93	1,39	0,79	1,06
Faserreibung — Faser/Faser — Faser/Metall	0,231 0,146	0,185	0,255 0,173	0,274 0,161	0,312 0,179	0,28 0,146	0,192 0,158	0,170 0,152	0,219
Rel. Festigkeit des Bandes 0 Dr/m N · tex-¹ 2 Dr/m N · tex-¹	27,7.10 <sup>-5</sup> 35,5.10 <sup>-5</sup>		42,43.10 <sup>-5</sup> 53,5.10 <sup>-5</sup>	41.1.10 <sup>-5</sup> 51,0.10 <sup>-5</sup>	37,7.10 <sup>-5</sup> 46,9.10 <sup>-5</sup>	42,4.10 <sup>-5</sup> 55,8.10 <sup>-5</sup>	34,8.10 <sup>-5</sup> 42,9.10 <sup>-5</sup>	33,2.10 <sup>-5</sup> 37,0.10 <sup>-5</sup>	33,38.10 <sup>-</sup> 41,2.10 <sup>-</sup>
Auflage der Avivage %	0,14	0,12	0,17	0,09	0,17	0,15	0,192	0,167	0,21
Spez. Widerstand bei 50 % rel. Luftfeuchtigkeit Ω · m	9,8.10 <sup>6</sup>	5,2.10 <sup>8</sup>	¹ 1,52.10 <sup>7</sup>	1,62.10 <sup>8</sup>	1,97.10 <sup>7</sup>	3,8.10 <sup>8</sup>	8,65.10 <sup>6</sup>	7,9.10 <sup>7</sup>	1,07.10

Tabelle 2: Elektrostatischer Widerstand der PES-Fasern bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit in M  $\Omega$ 

Bezeichnung des Probemusters	zweimal gestrecktes Faserband M $\Omega$
3A 1,7/40 0,08 % a Avivage	400
3B 1,7/40 0,08 % Avivage	21000
1A 1,7/38 0,14 % Avivage 110 ° C Fixierung	640
1C 1,7/38 0,10 % Avivage 110 ° C Fixierung	6500
1B 1,7/38 0,14 % Avivage 130 ° C Fixierung	800
1D 1,7/38 0,10 % Avivage 130 ° C Fixierung	15200
5 1,7/38	350
4 1,7/38	3200
2 1,7/38	430

besitzen eine beträchtlich niedrigere Festigkeit; diese Tatsache macht sich auch in der Garnfestigkeit bemerkbar (in N tex-¹ etwa 0,12 gegenüber 0,15—0,2 bei den übrigen Fasern). Diese Fasern zeichnen sich eben-

falls durch eine sehr niedrige Biegefestigkeit aus (Texlom 24 bis 53 min) gegenüber den übrigen Fasern, die in einigen Fällen bis zehnmal so hohe Werte aufweisen.

Tabelle 3: Vergleich der Ergebnisse an PES-Fasern bezüglich Rohstoffbewertung im Labor sowie bei Spinnversuchen auf der **BD-Maschine** 

	D-Maschine				<u> </u>					
Bezeichnung des Roh-	Relative Festig-	Festig- keit des	Passagen- zahl auf	M Ω bei 50 %	Groß- techn.			Sp	innve	rsuch
stoffes dtex inm	keit des Bandes 0 Dr/m 2 Dr/m N · tex-1	Wickels vom Spinn- Taxer N	dem Spinn- Taxer und Größe der elektrost. Potenz auf dem Faserflor V	relat. Luft- feuchtig- keit	Versuch; elektrostat. Aufladung auf 1) Garn 2) Bändchen 3) Spule	tex	am m	Faden- brüche P1000 h <sup>-1</sup>		Bemerkung über die Verarbeitung
·1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3B 1,7 ′40			1) bis —1500	21000				-		Rohstoff auch auf der Karde schlecht verarbeitbar
1D 1,7:38 130°C Fix. 0,10°% Av.	42,28 · 10-5 55.75 · 10-5 ·	10,0	1) —500 2) bis —3000	15200	1) —400 3) bis —6000	16,5	65 70	300 100	0,1407 0,143	für die BD-Verar- beitung ungeeignetes Material
1C 1,7 '38 110 ° Fix. 0,10 % Av.	41,1 · 10-5 51,0 · 10-5	11,6	1) +1 2) -33 3) -200 4) bis -1250	6500	1) —500 3) bis —2000	16,5	55 <b>6</b> 5	150 100	0,1622 0,1549	für die BD-Verar- beitung ungeeignetes Material
4 1,7 33	33,2 · 10 <sup>-5</sup> 37,0 · 10 <sup>-5</sup>	9,6	1) +40 2) +50 3) +90 4) +300 5) +500 6) bis +1300	3200	1) +150 2) +20 3) +100	20 20 20 20 20 20	70 73,5 77 80 84	31 26 25 28 36	0,124 0,118 0,120 0,123 0,121	für die BD-Verar- beitung geeignetes Material
1B 1,7 / 3i3 130 ° C Fix. 0,14 ° % Av.	37,7 · 10 <sup>-5</sup> 46,97 · 10 <sup>-5</sup>	10,7	1) —7 2) —5 3) —8 4) —30 5) —250 6) bis —1000	800	1) —250 3) —	16,5	55	40	0,149	für die BD-Verar- beitung geeignetes Material
1A 1,7/38 110°C Fix. 0,14 % Av.	42,4 · 10-5 53,5 · 10-5	10,6	1) — 2) — 3) — 4) —60 5) —250 6) bis —1500	640	1) —350 3) —	16,5	55	50	0,168	für die BD-Verar- beitung geeignetes Material
2 1,7/38	33,38 · 10-5 41,20 · 10-5	12,9	1) +15 2) +30 3) +70 4) +90 5) +90	430	1) — 2) — 3) —	20	75	20	0,205	für die BD-Verar- beitung geeignetes Material
3A 1,7/40	27,7 · 10 <sup>-5</sup> 35,5 · 10 <sup>-5</sup>	7,8	1) — 2) — 3) — 4) — 5) —50	400	die elek- trostat. Aufladung wurde nicht er- mittelt	16,5	55	60,7	0,2077	für die BD-Verar- beitung geeignetes Material
5 1,7/38	34,83 · 10 <sup>-5</sup> 42.89 · 10 <sup>-5</sup>	11,9	1) +15 2) +20 3) +35 4) +40 5) +50	350	die elek- trostat. Aufladung wurde nicht er- mittelt	16,5 16,5 16,5 16,5 20 25 29,5	55 65 70 75 70 70 70	40 34,5 34,2 28,5	0,121 0,120 0,115 0,111 0,118 0,127 0,127	starke Verstopfung der Spinnrotoren u. d. Auflö sewalzen, Ablagerung schwarzen Staubes auf der Gleitwand; für langfristige betrieb- liche Verarbeitung nicht geeignet

Es ist nicht möglich, die Korrelation zwischen der zu bestimmen, obwohl man eine bestimmte Abhängig-Schlingenfestigkeit und der Biegefestigkeit eindeutig keit erwarten könnte.

Wenn auch die Eigenschaften der Fasern nach ihrer Provenienz (Tab. 1) voneinander abweichen, ist es aus diesen Angaben nicht möglich, einen direkten Einfluß der Fasereigenschaften auf die Verspinnbarkeit der Fasern abzuleiten.

Die Avivageanalyse erweist sich als nicht sehr zuverlässig. Die Zusammensetzung der Avivage deutet eine direkte Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Fasern an. Zwischen der Avivage und dem Reibungskoeffizienten werden ebenfalls Beziehungen festgestellt. Über die Korrelation der erwähnten Kennwerte kann man jedoch keine bestimmten Aussagen machen. Diese Problematik wird auch durch Ungenauigkeit beim Bestimmen der Avivagezusammensetzung sowie durch die schwierige Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse der Faserreibung erschwert.

Der spezifische Widerstand schwankt im Bereich von zwei Ordnungen. Materialien mit hohem spezifischen Widerstand bereiten bei ihrer Verarbeitung auf dem Spinn-Taxer eher Schwierigkeiten. Beim ersten oder zweiten Passieren des Spinn-Taxers entsteht eine höhere elektrostatische Aufladung, die während der weiteren Verarbeitung enorm zunimmt. Die Fasern mit einem niedrigen spezifischen Widerstand besitzen auf dem Spinn-Taxer eine sehr niedrige oder eine vernachläßigbare elektrostatische Aufladung, und deren Verarbeitung ist problemlos. Die Passagenzahl

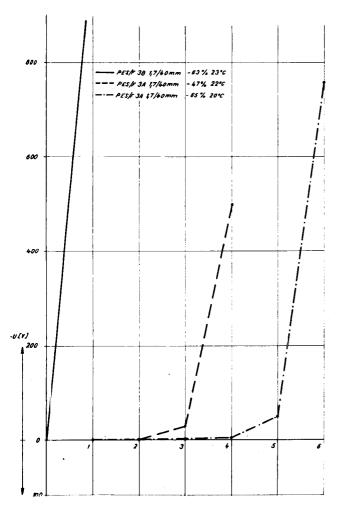


Abb. 1 Übersicht der Bearbeitungsfähigkeit PES/F 3A. 3B, 1,7 dtex, 40 mm, bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten am Spinn-Taxer

auf dem Spinn-Taxer ist 5- bis 6mal höher. Wird bei der Verarbeitung auf dem Spinn-Taxer eine höhere oder eine niedrigere elektrostatische Aufladung ermittelt, so erscheint analog eine ähnliche Aufladung auch bei der Verarbeitung unter betrieblichen Bedingungen. In Tabelle 2 werden Widerstände eines zweimal gestreckten, aus den geprüften Fasern hergestellten Faserbandes angeführt. Die Fasern werden in derselben Reihenfolge wie in der Tabelle 1 geordnet. Den größten Widerstand weist die Faser 3B auf; diese Faser konnte man auch auf der Karde nicht gut verarbeiten.

In Abbildung 1 wird die Verarbeitbarkeit der PES-Fasern (1,7 dtex, 40 mm) 3B und 3A bei verschiedenen Feuchtigkeiten veranschaulicht. Es handelt sich um dieselbe Faser, die mit verschiedenen Avivagen (0,08 %) versehen wurde. Die Abbildung veranschaulicht die Beziehung zwischen dem spezifischen Widerstand und der Passagenzahl auf dem Spinn-Taxer sowie den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Passagenzahl des Spinn-Taxers.

Der Vergleich zwischen der Laborbewertung von Fasern und deren betrieblichen Verarbeitung unter Anwendung des OE-Spinnverfahrens wird in Tabelle 3 angeführt, wobei die untersuchten Materialien nach den spezifischen Widerständen angeordnet sind. Daraus geht hervor, daß Fasern mit hohen spezifischen Widerständen nur 1 bis 4 Passagen auf dem Spinn-Taxer aushalten. Außerdem besitzen sie sowohl auf diesem Gerät als auch bei der Verarbeitung unter betrieblichen Bedingungen eine hohe elektrostatische Aufladung, das heißt, man kann sie entweder überhaupt nicht verspinnen oder nur mit beträchtlichen Schwierigkeiten (vergleiche die ersten drei in der Tabelle angeführten Faserarten). Außerdem wurde festgestellt, daß es möglich ist, die Fasern mit einem niedrigen spezifischen Widerstand sowie mit einer niedrigen elektrostatischen Aufladung bei höherer Passagenzahl auf dem Spinn-Taxer ohne Schwierigkeiten unter Einhaltung von folgenden Voraussetzungen auszuspinnen:

- Die Haftfestigkeit des Bandes beträgt 25—45 · 10-3
   N · tex-1 drehungsloses Band (0 · Dr/m)
- Die Faser ist nicht zu brüchig und zeigt keine Neigung zu beträchtlichem Abrieb
- Das Avivagemittel klebt nicht
- Die Faser besitzt keine anderen Mängel, wie beispielsweise schlechte Bindefähigkeit der Fasern (Kräuselgrad — Kräuselbeständigkeit)

#### Diskussion der betrieblichen Ergebnisse

Es ist klar, daß für die resultierende Garnqualität — insbesondere für die Garnfestigkeit — nicht nur die elementare Faserfestigkeit, sondern der ganze Komplex von Garneigenschaften entscheidend ist. Als Beweis dient der unter analogen Bedingungen durchgeführte Versuch (Tab. 4) an drei Grundtypen von Polyesterfasern.

Die mit dem Index 1 bezeichneten PES-Fasern hatten zwei verschiedene Fixiergrade und waren mit unterschiedlichem Avivageauftrag versehen:

1A — 110 ° C Fixierung — Avivageauftrag 0,14 %

 $1\mathrm{B}-130\,\mathrm{^{0}\,C}$  Fixierung — Avivageauftrag 0,14  $\mathrm{^{0}/o}$ 

1C — 110 °C Fixierung — Avivageauftrag 0,10 °/o

1D — 130  $^{\rm o}$  C Fixierung — Avivageauftrag 0,10  $^{\rm o/o}$ 

Tabelle 4: Vergleich von Faserdaten und OE-Garnkennzahlen Werte der PES-Fasern 1—3

PES-F	Faser- feinheit tex	Faser- länge mm	Faser- festigkeit mN	Relative Faserfestigkeit N · tex-1
7	0,17	38	88,3—93,2	0,5194—0,5482
2	0,17	38	88,3—98,1	0,51940,5770
3	0,17	40	88,3—93,2	0,5194—0,5842

Werte der OE-Garne aus 100 % PES-Fasern 1-3

PES-F	Garn tex		N tex-1	<ul> <li>Ausnutzung der Faser- festigkeit</li> </ul>
1	16,5	2,3542,649	0,1427—0,1605	26,5—32,2
2	16,5	3,139	0,1902	36,3
3	16,5	3,414	0,2069	41,3

Tabelle 5: Auswirkung der Avivageverminderung beim OE-Spinnen

 a) ernöhte Neigung zur Bildung elektrostatischer Aufladung auf den Fasern

Meßstelle	elektrostatische Aufladung V							
Wiebsteile	1A	1B	1C	1D				
am Austritt aus der Spinneinheit auf der Spule	—350 0	—250 0	500 2000	—400 —6000				

#### b) erhöhte Bruchzahl

Probe- muster	Garn tex	Dr · m-¹	Fadenbrüche P <sub>1000</sub> h <sup>-1</sup>
1A 1B 1C 1C	16,5 16,5 16,5 16,5 16,5	843 843 843 996 1073	50,5 37,4 148,0 111,0 104,0

Die Drehungszahl des Garnes wurde bei der zweiten Prüfung 1C sowie bei der Prüfung 1D infolge einer hohen Bruchzahl erhöht, und zwar bei der Grunddrehungszahl von 843 m-1.

Durch die Prüfung der oben angeführten Varianten wurde bewiesen, daß die Verminderung des Avivageauftrages bei der Verarbeitung auf der OE-Spinnmaschine die in Tabelle 5 dargestellten Folgen nach sich zieht.

Bei diesem Material wird die Garnfestigkeit gewissermaßen durch den Fixierungsgrad beeinflußt. Mit niedrigerem Fixierungsgrad wird höhere Garnfestigkeit erzielt. Die bei diesem Material erzielten Ergebnisse erweisen sich jedoch in Absolutwerten als wenig befriedigend, da die Faserfestigkeit im Garn durchschnittlich nur bis zu 28 % genützt wird. Die erwähnten Ergebnisse werden auch durch den Staubgehalt des Materials negativ beeinflußt. Nach zwanzigstündigem Betrieb sind die Spinnrotoren mit Staub verstopft. Dies hat eine Änderung der inneren geometrischen Form des Spinnrotors sowie der Luftwege zur Folge. Während dieser Zeitspanne weist das Garn bis zu  $\bar{8}^{~0}/_{0}$  niedrigere Festigkeitswerte auf. Das bedeutet, daß die Verminderung des Staubgehalts nicht nur auf die Erhöhung der Garnqualität, sondern auch auf den besseren Betrieb der Maschine sowie auf die leichtere Bedienung einen günstigen Einfluß hat.

Die Aufrechterhaltung der Garnqualität ist aber auch vom Zustand der Spinneinheit abhängig. Eine wichtige Rolle spielen vor allem die Auflösewalzen, deren Bezüge in Abhängigkeit von dem zu verarbeitenden Rohstoff unterschiedlich beansprucht und ständig abgenützt werden. Bei der Verarbeitung der PES-F 1 zu einem Garn von 20 tex ist es nötig, die Auflösewalzen ungefähr nach 2000 Betriebsstunden auszutauschen. Nach dieser Zeit entstehen auf den Zähnen der Bezüge sogenannte Verschnitte. In diesen bleiben die Fasern stecken und drehen sich mit der Auflösewalze mit. Diese Erscheinung hat eine erhöhte Nissenbildung sowie die Entstehung von dicken Stellen im Garn zur Folge. Infolge dieser Mängel wird das Garn für eine weitere Verarbeitung praktisch unverwendbar. Es ist allgemein bekannt, daß vor allem mattierte Materialien diese Abnützung verursachen. Von manchen Herstellern der OE-Spinnmaschinen wird daher die Verarbeitung von mattierten Materialien auf ihren Maschinen nicht einmal empfohlen. Es ist auch bekannt, daß manche Chemiefaserhersteller in ihren Fertigungsprogrammen bestimmte Fasersortimente als geeignet für die Verarbeitung auf den OE-Spinn-

#### c) verschlechterte Garnqualität

Probemuster		A		1B		10		1 <b>D</b>
	2,766	2,648	2,607	3,275	2,692	2,637	2,366	2.413
rela". Garn- festigkeit N · tex-1	0,165	0,162	0,158	0,196	0,159	0,152	0,138	0,138
Uster-Un- gleichmäßig- keit B U %	11,67	11,87	11,72	11,89	11,88	11,85	12,41	12,24
Indikator: dünne Stellen	17	15	22	30	48	28	74	50
dicke Stellen	22	5	17	18	5	18	28	12
Nissen	45	40	21	44	33	5	92	34
Dr · m⁻¹	843	996	843	996	843	996	843	996

maschinen empfehlen. Beachtet man diese Empfehlungen näher, so kann man feststellen, daß es sich allgernein um glänzende Fasern in den Feinheiten von 1,7 dtex bis zu Schnittlängen von 40 mm handelt. Dies ist jedoch nur eine teilweise Lösung des Problems: erster.s, weil der glänzende Fasertyp nicht für das gesamte Sortiment der aus diesen Garnen hergestellten Waren geeignet ist, zweitens, weil gröbere Titer im brauchbaren Sortiment auch als glänzende Fasern nicht mehr verarbeitbar sind.

Entscheidende Faktoren in diesem Problemkreis sind aber auch die derzeitig bestehenden Fertigungsprogramme sowie die Schwerpunkte des Faserverbrauches. Aus diesem Grunde erweist es sich als erforderlich, sowohl die Entwicklung der OE-Spinntechnologie als auch die der Faserproduktion weiter zu fördern.

Der Einfluß des Mattierungsmittels ist auch aus der weiteren Untersuchung der PES-Faser 1 (mattiert) und der PES-Faser 3 (glänzend) ersichtlich. Die beiden Materialien wurden auf der OE-Spinnmaschine BD 200 rein verarbeitet. Dabei wurde eine niedrige Drehzahl der Spinnrotoren gewählt, und zwar eine Geschwindigkeit von 31000 min<sup>-1</sup>. Eine Verbesserung der Bedingungen bezüglich der Beanspruchung der Fasern sowie der Bezüge der Auflösewalzen trat jedoch nicht ein, weil bei der niedrigen Geschwindigkeit der Bandzuführung die konstante Drehzahl der Auflösewalzen 6000 min<sup>-1</sup> betrug.

#### Versuchsparameter:

31000
6000
3,333
20

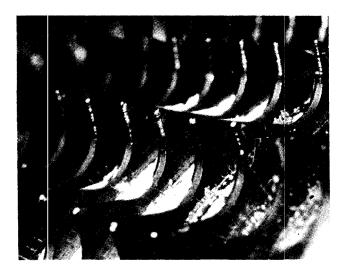


Abb. 2: Bezüge von Auflösewalzen nach 1700 Betriebsstunden bei mattierter Faser

Durch laufende Kontrollen wurde eine höhere Abnutzung sowie ein hoher Staubgehalt bei der Verarbeitung der PES-Faser 1 nachgewiesen. Bei der PES-Faser 3 dagegen war die Abnutzung niedrig und der Staubgehalt vernachlässigbar. Nach 1700 Betriebsstunden wurde der Versuch beendet. Der Endzustand der Bezüge ist aus den Abbildungen 2 und 3 ersichtlich.

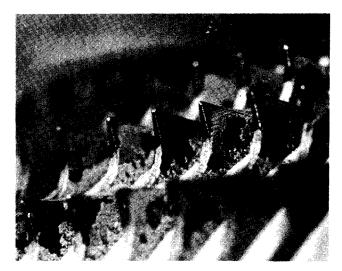


Abb. 3: Bezüge von Auflösewalzen nach 1700 Betriebsstunden bei glänzender Faser

Die Verarbeitbarkeit der PES-Fasern wird ebenfalls durch den gleichmäßigen Auftrag des Avivagemittels beeinflußt. Die prozentuellen Schwankungen des Auftrags sind normal, aber doch bei jedem Chemiefaserhersteller verschieden. Wie sich dies in der Praxis bemerkbar macht, wurde durch umfangreiche Messungen des elektrischen Widerstandes an Fasern ermittelt, die einer großen Anzahl von Ballen entnommen wurden.

Die Ballen wurden den Meßergebnissen entsprechend in gute und schlechte geteilt. Die Richtigkeit dieser Sortierung wurde durch eine Versuchsausspinnung je eines guten und eines schlechten Ballens überprüft; für diese Untersuchung wurden zwei mit den Nummern 3 — gut und 9 — schlecht bezeichnete Ballen gewählt.

Diesen beiden Ballen wurden an verschiedenen Stellen je 4 weitere Probemuster entnommen, und danach wurde der elektrische Widerstand der Fasern gemessen.

M  $\Omega$  bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50  $^{0}/_{0}$ :

Ballen Nr.	3	9
1. Prüfung	7	1000
2. Prüfung	8	500
3. Prüfung	7	800
4. Prüfung	5	600

Bei der Untersuchung des auf dem Spinn-Taxer verarbeiteten Rohstoffes wurden folgende Werte ermittelt:

- beim Rohstoff aus dem Ballen Nr. 3 wurde nach 11 Passagen —200 V elektrostatische Aufladung gemessen,
- beim Rohstoff aus dem Ballen Nr. 9 wurde nach
   3 Passagen schon —600 V elektrostatische Aufladung festgestellt.

#### Die Verarbeitbarkeit in einzelnen Produktionsstufen

Putzereianlage Rando

Ballen Nr. 3

Die Verarbeitung hat keine Schwierigkeiten berei-

tet; in einigen Fällen wurde beim Kannenwechsel der Drehkopf verstopft. Die elektrostatische Aufladung auf dem Faserflor der Karde betrug —750 V, und zwar bei einer Temperatur von 19°C und bei 58 % rel. Luftfeuchtigkeit.

#### Ballen Nr. 9

Die Verarbeitung war problematisch. Unter gleichen klimatischen Bedingungen war es nicht möglich, den Faserflor in den Verzug der Karde einzuführen. Die elektrostatische Aufladung schwankte zwischen —5000 V bis —1500 V. Bei der Erhöhung der Temperatur über 20 °C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von über 60 °/0 war dies zwar möglich, doch konnte die Karde nur mit niedriger Produktion arbeiten. Die elektrostatische Aufladung bewegte sich im Bereich von —5000 V. Die Einführung des Bandes war immer sehr schwierig.

#### Die Strecken

RP — 600 — I. Passage

Geschwindigkeit 170 m·min<sup>-1</sup> hergestelltes Faserband 3,33 ktex

Gemessene elektrostatische Aufladung:

Ballen Nr. 3 9 linke Ablieferung + 500 bis — 750 V + 5000 V rechte Ablieferung + 1000 bis — 1500 V + 3000 V

Die Verarbeitung verlief ähnlich wie an der Karde. Die Verarbeitung des Rohstoffes aus dem Ballen Nr. 9 war sehr schwierig. Vor allem entstanden Bildwicklungen auf den Verzugswalzen und Verstopfungen des Drehkopfes. Die Verarbeitung des Rohstoffes aus dem Ballen Nr. 3 jedoch verlief ohne Schwierigkeiten.

Die Verarbeitung beider Positionen bereitete keine Schwierigkeiten, da diese Maschinen mit einer niedrigen Produktion arbeiten — Zuführgeschwindigkeit 45 m·min<sup>-1</sup>.

#### Verarbeitung auf der OE-Spinnmaschine BD 200 M 3

Hergestelltes Garn tex	20
Drehzahl der Spinnrotoren	
min <sup>-1</sup>	31000
Drehzahl der Auflöse-	
walzen min-1	5000
Anzahl der Auflösewalzen	
Тур	OK — 37
Drehungskoeffizient	
am (αm)	80 (153,6) Ballen Nr. 3
	85 (163,2) Ballen Nr. 9
Fadenbrüche P <sub>1000</sub> h <sup>-1</sup>	19,4 Ballen Nr. 3
	179,0 Ballen Nr. 9

Garne aus den beiden untersuchten Ballen zeigten wesentliche Unterschiede in der Bruchzahl. In der Qualität machte sich die Festigkeitsverminderung des hergestellten Garns deutlich bemerkbar, sodaß bei dem Garn aus dem schlechteren Ballen wegen der hohen Bruchzahl eine höhere Drehung aufzubringen war.

#### Messung der elektrostatischen Aufladung auf der Maschine BD 200

Bei der Verarbeitung des Materials aus dem Ballen

Nr. 3 wurde auf der Spinnmaschine BD 200 keine elektrostatische Aufladung ermittelt.

An dem zweiten Ballen wurden folgende Werte gemessen:

Faserbändchen aus dem	
Spinnrotor	500 bis1500 V
Garnaustritt aus der	
Spinneinheit	250 bis 600 V
Spule mit Garn	—500 bis —1000 V

#### Laborbewertung des Garnes

Ballen Nr.	3	9
Garn $\phi$ tex	49,67	51,36
Uster-Festigkeit N	3,450	2,878
Ungleichmäßigkeit CV %	12,40	12,60
Relative Festigkeit N · tex-1	0,1712	0,1478
Dehnung <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,60	14,80
Bindefestigkeit	567,5	456,6
Ungleichmäßigkeit CV %/0	4,71	4,07
Uster-Ungleichmäßigkeit B U %	12,13	11,87
Indikator		
Anzahl der dicken Stellen	20	24
Anzahl der dünnen Stellen	20	5
Nissen	95	16

Durch diesen Versuch wurde nachgewiesen, daß es in der Rohstoffqualität bedeutende Unterschiede gibt, die den Verlauf der Verarbeitung sowie die Schwankungen in der Garnqualität sehr deutlich beeinflussen. Durch Beimischung einer größeren oder einer kleineren Menge von solchem Material zu einer Mischungspartie, muß jedenfalls die Verarbeitbarkeit des Garnes beeinflußt werden.

Da der zur Verarbeitung verwendete Rohstoff aus einer normalen Produktion stammte, kann man annehmen, daß die erwähnten Unterschiede vor allem durch einen ungleichmäßigen Auftrag des Präparationsmittels verursacht wurden. Die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung sowie die Bruchzahl während des Spinnens wirken sich auf die Garnqualität aus, insbesonders die Festigkeitsverminderung ist ziemlich groß.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit der PES-F 2 durchgeführt. Der elektrische Widerstand bewegte sich meistens im Bereich von 200 bis 300 M $\Omega$ . Die Verarbeitung des Rohstoffes sowohl im Betrieb als auch auf dem Spinn-Taxer (Abb. 3) bereitete keine Schwierigkeiten.

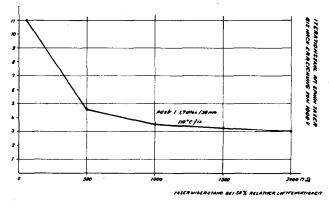


Abb. 4: Iterationskurve

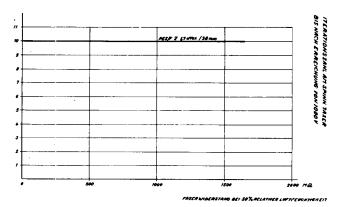


Abb. 5: Iterationskurve

Wir sind der Meinung, daß die in den Abbildungen 4 und 5 dargestellten und für die Bewertung des Rohstoffes konstruierten Iterationskurven es ermöglichen, eine Bewertung schnell und mit hoher Genauigkeit vorzunehmen.

#### Modifizierte PES-Fasern

Die Verarbeiter der OE-Garne, insbesondere die der Maschenwarenindustrie, verlangen im zunehmenden Maße aus modifizierten PES-Fasern hergestellte OE-Garne. Die höhere Drehungszahl der OE-Garne ist für den Stricker kein nachteiliger Faktor mehr, auch die Garngleichmäßigkeit wird in der Maschenware positiv bewertet. Wegen des in den Endprodukten auftretenden Pillens sehen sich manche Verarbeiter jedoch gezwungen, auf modifizierte Fasern überzugehen.

Durch eine Reihe von Versuchen an diesen Fasertypen wurde bewiesen, daß man diese Fasern gut verarbeiten kann, jedoch nur unter Einhaltung der bei den Grundtypen angeführten Bedingungen. Eine noch wichtigere Rolle spielt hier das eingesetzte Avivagemittel sowie seine Verteilung auf der Faser, was als Faserschutz dient. Es ist interessant, daß es bei der Verarbeitung von modifizierten PES-Fasern nach dem OE-Rotor-Spinnverfahren, bei der die Fasern durch die Auflösewalze vereinzelt werden, im Durchschnitt zu keiner größeren Faserverkürzung als bei den Grundfasertypen kommt. Die Biegefestigkeit der Fasern scheint daher kein entscheidender Kennwert zu sein, da sie bei den modifizierten Fasertypen bis 10mal niedrigere Werte aufweist.

Von einer Reihe untersuchter modifizierter PES-Fasern werden zwei Typen angeführt, und zwar PES-F 4 (1,7 dtex, 38 mm) und PES-F 5 (1,7 dtex, 38 mm).

#### Grundwerte der Fasern

PES-F	4	5
Faserlänge mm	38	38
Faserfeinheit dtex	1,7	1,7
Faserfestigkeit mN	48,0	51,8
Schlingenfestigkeit mN	45,1	49,0
Biegefestigkeit		
Texlom min	22	53

Die Verarbeitbarkeit der beiden Typen war so unterschiedlich, daß man auf der OE-Spinnmaschine die Produktionsparameter ändern mußte. Es wurden folgende Parameter gewählt:

bei Material 4: Drehzahl der Spinnrotoren min-¹ 40000 Drehzahl der Auflösewalzen min-¹ 6000 bei Material 5: Drehzahl der Spinnrotoren min-¹ 36000 Drehzahl der Auflösewalzen min-¹ 5000

Für das Material 5 stellte die große Bruchzahl sowie das schwierige Anspinnen des Garnes bei Fadenbruch und beim Ingangsetzen der Maschine einen begrenzenden Faktor dar.

#### Untersuchungsergebnisse — Garn

PES-F	4		5	
Garn tex	16	3,5	16,5	
Relat. Festig-				
heit N·tex-	0,1137	0,1098	0,1176	0,1097
Dr. m <sup>-1</sup>	996	1150	996	1150
Uster-Ungleich	1-			
mäßigkeit	13,57	13,34	11,7	11,75
BUOO				
Indikator				
dünne Stellen	13	63	29	36
dicke Stellen	44	44	32	42
Nissen	154	164	42	70

#### Faserverkürzung

PES-F		4			5	
	Roh- stoff	Band	Faser- bänd- chen	Roh- stoff	Band	Faser- bänd- chen
Faserlänge mm	38,0	38,4	37,09	36,5	35,77	35,11
Häufigkeit der langen Fasern %	1,0	_	0,67	0,3	_	0,33
Häufigkeit der kurzen Fasern %	_	0,9	4,0	_	2,0	8,0
Ungleichmäßigkeit	4,63	4,0	10,27	3,09	7,16	13,27

#### Verstopfung der Funktionsteile von Spinneinheit

PES-F	4	5
Masse h-1 · 10 Rotoren	0,00255 g	0,01025 g

Die Bewertung der zwei oben angeführten Materialien bringt nach diesen kurzen Untersuchungen durchaus keine eindeutigen Ergebnisse. Mit Rücksicht auf die Garnqualität weisen die Fasern PES-F 5 bessere Ergebnisse auf, aber auch bei der Faserverkürzung sowie beim Staubgehalt besitzt dieser Rohstoff höhere Werte.

Im Dauerbetrieb und besonders bei der Ausspinnung gröberer Garnnummern von 50 tex wurden Mängel entdeckt, die sich nur andeutungsweise (Staubgehalt) bei den raschen Testen bemerkbar machten. Während der Herstellung dieser Garne erhöhte sich die Verstopfung der Spinnrotoren und vor allem die der Auflösewalzen in so hohem Maße, daß man die Versuche schon nach 35 Betriebsstunden unterbrechen mußte. In der Abbildung 6 wird die fortschreitende Verstopfung der Bezüge veranschaulicht. Gleichzeitig nimmt der zuverlässige Betrieb der Maschine ab, im Garn bilden sich zuerst Nissen, die in dicke Stellen übergehen, und das Garn wird ungleichmäßig (Abb. 7). Das Material PES-F 4 hat jedoch während der Untersuchungen keine nachteiligen Einflüsse gezeigt.

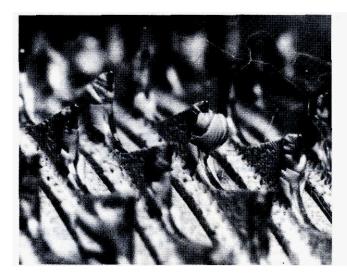




Abb. 7: Ungleichmäßiges Garn



Abb. 6: Fortschreitende Verstopfung der Bezüge beim OE-Spinnen

- Werden durch Laboruntersuchungen der spezifische Widerstand sowie die elektrostatische Aufladung an PES-Fasern gleichen Titers und Querschnitts mit der Haftfähigkeit des Bandes in einem bestimmten Bereich verglichen, so ist es moglich. auf Grund dieser Ergebnisse die Verspinnbarkeit unter Betriebsbedingungen vorauszusagen.
- Von Materialien mit einem sehr niedrigen spezifischen Widerstand bis 800 MΩ sowie mit einer hoheren Passagenzahl (mehr als 6) auf dem Spinn-Taxer kann man eine gute Verspinnbarkeit auch bei den hoheren Garnnummern erwarten. und zwar unter normalen klimatischen Bedingungen.

Die Materialien mit einem spezifischen Widerstand über 5000 M Ω sowie mit weniger als 4 Passagen auf dem Spinn-Taxer werden entweder iiberhaupt nicht verarheitbar oder nur mit bestimmten Schwierigkeiten unter speziellen Klimabedingungen - besonders bei hoherer relativer Luftfeuchtigkeit — zu niedrigen Garnnummern verspinnbar sein.

Materialien, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen den beiden oben angefiihrten Grenzen einzureihen sind, werden wahrend ihrer Verarbeitung eine hohere relative Luftfeuchtigkeit erfordern.

#### Literatur:

- 1) Textile Organon. Feber 1977
- 2) Textil 277, 1965

#### Diskussion

Seiche: Ist bei den 2 Musterballen Nummer 3 und 9 die Avivageauflage analysiert worden?

Rohlena: Die Analyse der Avivage ist immer sehr schwierig. Selbstverstandlich baben wir Messungen dieser Art gemacht und gefunden, daß im Ballen 9 eine geringere Avivagemenge aufgetragen worden war. Welche Unter-

#### Schluß

Aus den durchgefiihrten Versuchen suwie aus den hier angestellten Überlegungen ergeben sich folgendc Schlußfolgerungen:

schiede ganz genau bestanden, daß kann ich nicht mit Sicherheit sagen.

Albrecht: Bei der Zuführung der Fasern in den Rotor erfolgt hier eine Auflösung bis zu Einzelfasern, während bei dem bisherigen klassischen Dreizylinderverfahren immer Faserverbände ausschlaggebend waren. Demzufolge kam es auch sicher nicht auf die extreme Gleichmäßigkeit des Avivageauftrages auf der Einzelfaser an. Nun fordern Sie, den Einzelfaserauftrag konstant zu halten. Ist das eine Folge der Auflösung bis zu den Einzelfasern, oder hatten Sie andere Überlegungen dabei?

Rohlena: Ich habe die Unterschiede im Avivageauftrag zwischen dem Ballen 3 und 9 erwähnt, um zu zeigen, daß er im Endstadium der Garnerzeugung nicht mehr so wichtig ist. Wir messen ja nicht den Auftrag auf den einzelnen Fasern, sondern allgemein den der Fasermasse. Wir wollen wissen, welches und wieviel Avivagemittel aufgetragen ist. Natürlich muß eine Gleichmäßigkeit erzielt sein, und es dürfen nicht riesige Unterschiede zwischen den einzelnen Ballen bei ein und derselben Lieferung bestehen. Bei uns im Institut können wir einzelne Ballen analysieren, aber in der Fabrik ist das unmöglich.

Albrecht: Dazu eine konkrete Frage: Bei dem 1. Ballen lagen die Werte rund um Null und streuten relativ wenig. Bei dem 2. Ballen betrug der niedrigste Wert 500 und der höchst€ 1000. Stört Sie die Schwankung zwischen 1000 und 500, oder würden Sie alles für eine ziemlich einheitliche Ware, allerdings abweichend vom Ballen 3, dessen Werte bei Null lagen, halten?

Rohlena: In einer Tabelle sind 4 Prüfungen am Ballen 3 dargestellt, dieses Material würde ich als gleichmäßig bezeichnen. Das Material aus Ballen 9 verhielt sich weitaus ungünstiger.

**Albrecht:** Sind es die Schwankungen zwischen 500 und 1000, die hier als unangenehm empfunden werden, oder ist es in der Hauptsache die Abweichung von den Werten des Ballen 3?

Rohlena: Ja, das letztere ist zutreffend.

Eismann: Sie zeigten die Schädigung der Oberfläche der Auflösewalzen vor allem bei der Verarbeitung von mattiertem Material. Sicherlich wird durch Avivage allein dieses Problem nicht zu lösen sein, denn man muß auch an die Kosten der Instandhaltung denken. Haben Sie versucht die Widerstandsfähigkeit der Oberfläche durch speziell härtende Materialien zu verbessern? Man könnte damit unter Umständen die Betriebsstundenanzahl deutlich erhöhen und so eine Möglichkeit schaffen, auch mattierte oder halbmattierte Fasern zu verarbeiten.

Rohlena: Fast alle Produzenten von OE-Spinnmaschinen beschäftigen sich damit, die Auflösewalzen durch Überziehen mit Hartmetallen oder sogar durch Diamantierung zu verbessern. Auch will man statt Sägedraht Nadeln benützen. Doch dies alles ist zu teuer. Am billigsten sind Auflösewalzen mit Sägedraht. Der oberflächige Auftrag von Hartmetallen bringt zwar Verbesserungen, diese sind aber nicht ausreichend, um den erhöhten Kosten zu entsprechen. Die beste Empfehlung ist daher immer noch, eher glänzendes als mattiertes Fasermaterial zu verarbeiten. Zur Zeit können wir leider keine bessere Empfehlung geben.

OE-Garne aus Polyesterfasern sind von sehr interessanter Qualität und können bei sehr hohen Geschwindigkeiten produziert werden. Das Material ist vielseitig einsetzbar, und die Oberflächenbeschaffenheit der Garne, auch aus glänzendem Material, ist sehr ansprechend.

**Albrecht:** In diesem Zusammenhang stellt sich somit die Frage, ob wir bei dem Garncharakter der OE-Garne einen Einsatz von mattierten Fasern überhaupt nötig haben?

Rohlena: Ja, das stimmt.

Siegl: Aus meiner Praxis kann ich bestätigen, daß man mattierte Fasern meistens gar nicht nötig hat. Die Eigenart der Rotorgarne ist ihre Fülligkeit und die ganz andere Oberfläche, sodaß auch das Licht anders reflektiert wird. Oft kann man gar nicht unterscheiden, ob eine Ware aus mattiertem oder glänzendem Material hergestellt wurde. Es ist vielleicht wirklich völlig überflüssig. über dieses Problem zu diskutieren.

Finden Sie eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus dem Spinn-Taxer und den Einstellungswerten für die Produktion von Garnen beim Rotorspinnen? Im Spinn-Taxer spinnt man ja Garnnummern und paßt die Drehung je nach Titer und Stapellänge der Nummer an. Meiner Erfahrung nach ist die Übereinstimmung der Werte zwischen Spinn-Taxer und dem in der Praxis gesponnenen Garn nicht sehr gut.

Rehlena: Das verstehe ich. Wir bekommen täglich verschiedene Anfragen von Garnproduzenten, ob die eine oder andere Polyestermarke oder Faserart für die Verarbeitung auf OE-Spinnmaschinen geeignet ist. Oft auch von Herstellern, die keine tschechoslowakischen OE-Maschinen verwenden.

In unserem Institut haben wir eine Versuchsspinnerei, die jährlich ca. 300 000 bis 400 000 kg produziert. Das läßt sich mit einer Forschungsspinnerei vergleichen, aber mit anderen Instituten verglichen, ist das eine sehr große Spinnerei. Gewöhnlich arbeiten wir unter Betriebsbedingungen. Wollen wir aber ein unbekanntes Material verarbeiten, so wird zuerst eine Spinn-Taxer-Probe verarbeitet und dann eine Probe vom Statometer der Firma Herfurth. Diese zwei Versuche dienen uns als beste Orientierung.

Ich habe in meiner Erklärung über den wiederholten Durchgang des Versuchsfasermusters durch den Spinn-Taxer gemeint, daß dieses Fasermuster wiederholt nur "den Kardenteil" des Spinn-Taxers passiert. Der wiederholte Durchgang des Fasermusters bei der Garnherstellung wäre doch nicht möglich. Die Prüfung dieser Art zeigt am besten und am schnellsten Spinnbedingungen an, vor allem bezüglich des Einflusses der elektrostatischen Aufladung, die sich besonders beim Rotorspinnen bemerkbar macht, wenn die Faser nicht richtig vorbereitet bzw. aviviert ist.

Zauner: Haben Sie Ihre Untersuchungen ausschließlich auf Polyester beschränkt oder auch andere Faserarten, beispielsweise Viskosefasern, untersucht?

Rohlena: Wir haben unsere Untersuchungen auch an Viskosestapelfasern durchgeführt. Wir untersuchen ja alle Probleme, die von verschiedenen Produzenten an uns herangetragen werden.

Zauner: Ist über Viskosefasern schon irgendeine Arbeit veröffentlicht worden?

Rohlena: Nein. bis jetzt noch nicht.

#### Färben und Veredeln am laufenden Faden

Karl Bous, Wuppertal

Kontinuierliche Anlagen erhöhen die Produktivität beim Färten. Dabei kommt es zu Energie- und Wassereinsparungen sowie zur Entlastung der Umwelt. Durch schrittweises Vorgehen sind mechanische, thermische, chemische, coloristische und textiltechnologische Problemstellungen zu lösen.

Der Weg zum Unifärben von Garnen am laufenden Faden führt über die Zwischenstufen: Space-Dyeing, Unifärben und Spacefärben, verschiedenfarbiges Färben langer Garnabschnitte und das Nachahmen von Melangen.

Die wichtigsten Funktionselemente des Verfahrens sind die Flottenaufklotzvorrichtung, eine programmierte Space-Dyeing-Vorrichtung und Fixiervorrichtungen für lange Verweilzeiten. Es wird damit gerechnet, daß sich in 2 bis 3 Jahren verschiedene Garne aus synthetischen Fasern in der Produktion am laufenden Faden unifärben lassen.

Continuous machinery increases productivity in dyeing, thus bringing about savings in water and energy as well as reduction in pollution. Mechanical, thermical, chemical and coloristic problems as well as problems of textile technology can be solved step by step.

On the way to plain dyeing of yarns on the running end these intermediate steps have to be taken: Space-dyeing, plain and space-dyeing, dyeing of considerable yarn lengths in different colours and imitation of mixtures.

The most important functional element of the procedure are liquor padding device, a programmed space-dyeing attachment and fixation-attachment for long dwelling times. It is expected that within 2—3 years plain dyeing of various synthetic fibre yarns can be done on the running end under production conditions.

#### **Einleitung**

Wie in allen Industriezweigen, zeigte sich auch in der Textilindustrie bereits vor mehreren Jahren ein ausgeprägter Trend zur Erhöhung der Maschinengeschwindigkeiten, zur Mechanisation, Automatisation und/oder zur Verkürzung der Behandlungszeiten. Diese Entwicklungen begannen vorerst auf arbeitsintensiven Gebieten, deren konstruktive Lösungen verhältnismäßig einfach und überschaubar waren. Bedingt durch die progressiven Lohnsteigerungen der letzten Jahre und durch die Verbesserung mechanischer, pneumatischer und elektronischer Bauelemente griffen diese Bemühungen schnell auf fast alle Sparten der Textilindustrie über, wobei sich in vielen Fällen die Produktion, bezogen auf die Arbeitskraft, um ein Vielfaches erhöhen ließ.

Es ist nicht der Zweck des Vortrages, die erreichten Erfolge aufzuzählen. Im Zusammenhang mit dem eigentlichen Thema muß aber angeführt werden, daß die Grenzen der klassischen Arbeitsverfahren auf vielen Gebieten bereits erreicht sind und der Abschluß dieser Aufgaben auf weiteren Gebieten überschaubar ist 1,2.

Bedeutsame produktivitätssteigernde, material- und energiesparende Maßnahmen sind nur noch vorwiegend durch die Entwicklung neuer Verfahren und auf dem Gebiet der Textilveredlung durch das Zusammenfassen mehrerer Arbeitsprozesse zu einem kontinuierlichen Arbeitsgang zu erreichen. Die Ölkrise und die strengen Umweltschutzgesetze spornen die Textilmaschinenhersteller zusätzlich an, sich noch intensiver mit den Aufgaben zur Strom-, Dampf- und Wassereinsparung zu befassen, was ebenfalls zu der Entwicklung kontinuierlicher Arbeitsabläufe im Verbund mit neuen Verfahren führt.

Betrachtet man das Färben und Veredeln von Garnen nicht isoliert, sondern im Zusammenhang mit weiteren notwendigen Arbeitsgängen, so stellt man fest, daß sich besonders für Garne aus synthetischen Fasern das kontinuierliche Veredeln oder Färben am laufenden Faden geradezu anbietet. Das Waschen und Trocknen ist in das Verfahren integriert oder scheidet in bestimmten Fällen aus, die mehrfachen Umspularbeiten entfallen, der Energiebedarf sinkt, und der Wasserverbrauch reduziert sich auf einen Bruchteil der bei den klassischen Verfahren notwendigen Mengen. Dadurch gewinnen die ökologischen Gesichtspunkte wegen des geringen Wasserverbrauches und den dabei anfallenden kleinen Schmutzwassermengen besonders an Bedeutung 3.

#### 1. Aufgabenstellung des Färbens am laufenden Faden

Die Aufgabenlösung des Färbens am laufenden Faden ist jedoch durch das Zusammentreffen mechanischer, thermischer, chemischer, coloristischer und textiltechnologischer Problemstellungen sehr komplex und sicher nicht einfach zu lösen. Der Maschinenbauer sollte bereits fundierte Erfahrungen mit dem Behandeln von Garnen am laufenden Faden haben und die gestellte Aufgabe in enger Zusammenarbeit mit Fasersowie Farbstoffherstellern, Färbern und nicht zuletzt mit den Verarbeitern kontinuierlich gefärbter Garne lösen. Es ist in Fachkreisen bekannt, daß bereits einige langjährig auf diesem Gebiet durchgeführte Arbeiten wegen ungünstiger Ausgangspositionen oder fehlender Lösungen für wichtige Funktionselemente scheiterten.

Von nicht geringer Bedeutung ist es, den zum Endziel führenden Weg (d. h. den Weg zum rationellen Unifärben möglichst vieler Garnarten am laufenden Faden) schrittweise, z. B. durch die Auswahl der geeigneten Faserarten und Farbstoffe sowie durch die Festlegung von Zwischenstufen, zu gehen. Dabei bringen bereits die Zwischenstufen Ergebnisse, welche mit anderen bekannten Arbeitsmethoden nur unzureichend oder nur mit großem Aufwand erzielt werden. Als gangbare Zwischenstufen sind zu erwähnen:

- Das Space-Dyeing, d. h. das abschnittweise Färben von rohweißen Garnen mit verschiedenen Farbtönen in unterschiedlichen Abständen und Längen
- Das gleichzeitige Unifärben, z. B. mit einer helleren Grundfarbe in Verbund mit dem Space-Dyeing
- Das verschiedenfarbige F\u00e4rben sehr langer, jedoch genau vorbestimmter Garnabschnitte, welche bei der Weiterverarbeitung zu interessanter Musterbildung f\u00fchren
- Das Nachahmen von Pfeffer und Salz oder Melangen

 Das Unifärben von Garnen bei welchen, bestimmt durch den herzustellenden Artikel, eine gewisse Unegalität erwünscht ist

Beim stufenweisen Vorgehen darf jedoch das Endziel nicht außer acht gelassen werden, und die Entwicklung der wichtigsten Funktionselemente muß für die Modifikation zum einwandfreien Unifärben ausgerichtet sein

Besonders produktiv wird das Färben am laufenden Faden dann, wenn sich in den kontinuierlichen Arbeitsgang weitere Veredlungsprozesse, wie z. B. das Bauschen von Polyacrylhochbauschgarnen oder das Texturieren von Endlosgarnen, integrieren lassen.

Produktionsreife Anlagen zum Unifärben am laufenden Faden sind mir nicht bekannt. Reichhaltig ist jedoch das Angebot von Maschinen oder Anlagen für das Space-Dyeing, insbesondere von Teppichgarnen. Der Farbdruck auf Strickschläuche oder Garnstränge und das Injizieren verschiedenfarbiger Farbflotten in Spulen gehören nicht zum Thema "Färben am laufenden Faden" <sup>4,5</sup>.

Es verbleiben zwei kontinuierliche Garnfärbemethoden, die sich im wesentlichen dadurch unterscheiden, daß im einen Fall Fadenscharen von ca. 400 Fäden mit niedrigen und im anderen Fall Einzelfäden mit hohen Laufgeschwindigkeiten arbeiten. Die Fadenscharanlagen wurden für das Space-Dyeing von Teppichgarnen konzipiert und sind für ein wirtschaftliches ein- oder mehrfarbiges Färben feiner Garne, z. B. Polyacrylnitrilhochbauschgarne, nicht geeignet. Da es sich hierbei auch nicht um das Färben von Spule zu Spule handelt, verweise ich die interessierten Teilnehmer auf den Literaturhinweis im Anhang <sup>6,7,8</sup>.

## 2. Veredeln von Acrylhochbauschgarnen am laufenden Faden.

Je nach Faserkombination schrumpfen Acrylhochbauschgarne bei einer Wärmebehandlung im kochenden Wasser, Dampf oder Färbebad um 17—25 % o. Hierbei verkürzt sich aber nur der schrumpfende Faseranteil, und das Garn erhält den gewünschten bauschigen, wollähnlichen Charakter. Um den Schrumpf zu ermöglichen, werden solche Garne in Strangform gefärbt, was natürlich sehr arbeitsintensiv ist. Das aufwendige Strangfärben führte zur Entwicklung von Verfahren und Anlagen für das Schrumpfen am laufenden Faden, um das Garn anschließend rationeller in Wickelform färben zu können. Wie aus dem Blockschema I, Abbildung 1, zu ersehen ist, bietet dieses Verfahren den Vorteil einer Kreuzspulfärbung unter Beibehaltung der Strangqualität.

Weitere Einsparungen bringt das Bauschen vorgefärbter oder rohweißer Garne am laufenden Faden. Die bisher notwendigen fünf Arbeitsgänge werden auf einen Schrumpf-Spulvorgang reduziert (Blockschema II, Abb. 1). Das Auslösen des Bausches erfolgt überwiegend mit Dampf bei Verweilzeiten von 1 bis 3 Minuten. Je nach Garnstärke und Verweilzeit des Garnes im Bauschmedium, dessen Temperatur mindestens 98 °C beträgt, arbeiten die Anlagen mit Behandlungsgeschwindigkeiten von 500—1000 m/min. Während des Garndurchlaufes durch die Bauschanlage ist sorgfältigst darauf zu achten, jegliches Behindern der verhältnismäßig geringen Garnschrumpfkraft zu vermeiden.

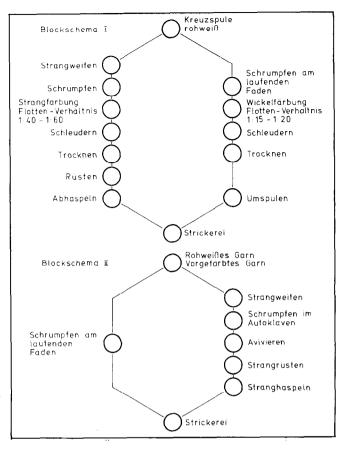


Abb. 1: Färben und Space-Dyeing am laufenden Faden

In der Praxis haben sich im wesentlichen drei kontinuierliche Bauschverfahren bewährt. Auf den Superba-Anlagen werden 4-8 Garne gleichzeitig auf Siebbänder abgelegt und durch Dämpfer geführt. Vor dem Aufspulen der einzelnen Fäden kann das Garn auf den verlängerten Siebbändern abkühlen. Die Anlagen der Firmen Hirschburger und Hörauf arbeiten nach dem Buddecke-Wickelverfahren. Als Garnspeicher dient ein mit 4 endlosen Transportbändern ausgerüsteter ca. 3 m langer Holm. Ein den Holm tragender Wickelkopf verlegt die einzelnen Garnlagen in einer Dichte von ca. 4-16 Fäden/cm auf die Transportbänder. Zur Dampfbehandlung sind die Garnträger ebenfalls in Dämpfern untergebracht. Das Abkühlen des Garnes vor dem Aufspulen erfolgt auf den aus den Dämpfern herausragenden Garnträgerspitzen.

Die von uns entwickelten Hacoba-Bauschanlagen arbeiten mit sogenannten Schrumpfkammern, d. h. mit perforierten Rohren, in die das Garn von Lieferwerken kommend mittels Düsen, durch welche je nach Garnart ein auf 105—140°C überhitzter Dampf strömt, lose abgelegt wird. Der Durchmesser und die Länge der Schrumpfkammern sowie die Garnstärke und die Arbeitsgeschwindigkeit bestimmen die Verweilzeit des Garnes im Behandlungsmedium. Zur Abkühlung des Garnes vor dem Aufspulen dient das verlängerte Ende des Schrumpfrohres.

#### 3. Färben am laufenden Faden

Das Färben am laufenden Faden wurde bereits 1965/66 in den ersten Patentschriften zur Behandlung von Garnen in perforierten Rohren beschrieben. Man ver-

suchte damals, das Garn vor dem Einführen in die Behandlungskammern in Farbflotte zu tauchen und oder auf die sich in der Behandlungskammer bildende Garnsäule zeitweise verschiedene Farbflotten aufzuspritzen.

Wenn man das Färben auf die wichtigsten Arbeitsvorgänge, d. h. auf das Aufklotzen der Farbflotte und das Fixieren, reduziert, liegt der Gedanke nahe, das Färben und Schrumpfen von Acrylhochbauschgarnen auf vorhandenen mit entsprechenden Vorrichtungen ergänzten Bauschanlagen durchzuführen. Dieser Gedanke wurde auch von einigen Textilmaschinenherstellern, Färbereien oder Instituten aufgegriffen, und 1971 stellten auf der ITMA in Paris zwei Firmen Anlagen zum gleichzeitigen Färben und Bauschen am laufenden Faden vor.

Abgesehen von einigen Teilerfolgen zeigte es sich, daß die Aufgabenstellung zu komplex war, die Fixierzeiten der vorhandenen Bauschanlagen nicht ausreichten und die Farbegalität zu wünschen ließ. Die Situation sieht heute so aus, daß einige Firmen zu ihren Bausch- oder Fixieranlagen Space-Dyeing-Vorrichtungen für bis zu drei Space-Farben anbieten. Die Farbfolge und die Länge der verschiedenartig gefärbten Garnabschnitte ist dem Zufall überlassen oder in einem Fall immer an dieselbe Reihenfolge gebunden.

#### 3.1 Die Problematik des Färbens am laufenden Faden

Geht man davon aus, daß der Färbeprozeß voll kontinuierlich ist, d. h., in einem Arbeitsgang von der rohweißen Spule zur verkaufsfertigen Spule erfolgen soll, so zeigt sich deutlich die Vielfalt der zu lösenden Aufgaben. Eine ausschlaggebende Rolle spielen hierbei die zu färbenden Faserarten. Die Polyamidgarne machen weniger Schwierigkeiten als die Acryl- oder Wollgarne, Mischgarne sicher noch mehr, und bestimmte Faserarten lassen sich kaum in nächster Zukunft am laufenden Faden färben. Die Fixierzeiten der PA-Fasern sind kürzer als die der PAC-Fasern, welche je nach Farbtiefe bei der Anwendung kationischer Farbstoffe unter atmosphärischem Druck bei ca. 100°C 10—18 Minuten Fixierzeit benötigen.

Auch Endlosgarne verhalten sich beim Färben am laufenden Faden anders als gesponnene Garne. Bei den einen ist auf Kapillarbrüche zu achten, bei den anderen kann der unvermeidbare Faserabgang Schwierigkeiten bereiten. Spinnschmelzen und Avivagen, welche sich in der Farbflotte absetzen, können die Färbekinetik beeinflussen und durch Bildung von Additionsprodukten zu Ausfällungen führen.

Eine weitere wichtige Aufgabe ist es, den Flottenauftrag von Arbeitsstelle zu Arbeitsstelle und über die ganze Laufzeit der Färbepartie konstant zu halten.

Nicht weniger Aufmerksamkeit ist dem Garntransport während des ganzen Färbevorganges zu widmen. Berührungsstellen zwischen dem Garn und den Maschinenteilen sind möglichst zu vermeiden und auf das Notwendigste zu beschränken.

Die Farbfixiervorrichtung muß die notwendigen Fixierzeiten mit Sattdampf gewährleisten und so ausgestaltet sein, daß es durch Kondensattropfen, Berührungsstellen und der Art der Garnablage nicht zur Schipprigkeit und/oder zum Grauschleier (Frostingefekt) am Garn kommen kann. In diesem Arbeits-

abschnitt wird auch das Volumen des Garnes bestimmt, und es ist besonders bei Acrylhochbauschgarnen darauf zu achten, daß sich der Bausch voll entfalten kann und das Garn ausreichend abgekühlt weitergeführt wird.

Da bei den angewandten Färbeverfahren keine Verdickungsmittel verwendet und bei ausreichenden Fixierzeiten keine Färbebeschleuniger benötigt werden, kann unter der Voraussetzung, daß der Farbstoff vom Garn vollständig aufgenommen ist, auf ein anschließendes Waschen verzichtet werden. Es sind jedoch bereits Verfahren bekannt, welche das Integrieren eines Wasch- und Trocknungsprozesses erlauben.

Der größte Teil der Garne muß während oder nach dem Färben mit Weichmachern, Antistatika oder Glättemitteln ausgerüstet werden. Dies geschieht am besten beim Flottenauftrag oder beim Spulen. Dabei ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Präparate die Farbstoffeigenschaften nicht verändern und das Auftragen der Avivagen oder Glättemittel auf noch leicht feuchtes Garn vor dem Spulen möglich ist.

Dem maschinenbaulichen Konzept der Anlage ist ebenfalls größte Aufmerksamkeit zu widmen. Bei der Vielzahl der verbundenen Arbeitsprozesse ist durch Regel- und Überwachungsvorrichtungen die Arbeit des Bedienungspersonals möglichst auf das Einführen des Garnes, die Beseitigung von Fadenbrüchen und sonstiger Fehler zu beschränken sowie durch den Einsatz von Spulengattern und Spulmaschinen mit automatischem Spulenwechsel die manuelle Tätigkeit weitgehendst zu reduzieren. Von nicht geringer Bedeutung ist auch die Humanisierung des Arbeitsplatzes durch das Verringern der Dampf-, Feuchtigkeits- und Wärmeeinwirkung auf das Personal.

## 3.2 Neues Verfahren zum Färben von Garnen am laufenden Faden

Auf Grund der vorangegangenen Überlegungen, die auf eigene Erfahrungen und Versuche sowie auf Konsultationen von Experten beruhen, entstand ein neues Verfahren zum Färben von Garnen am laufenden Faden.

Die wichtigsten Funktionselemente der dem Verfahren entsprechenden Anlage sind:

- Flottenaufklotzvorrichtung,
- programmgesteuerte Space-Dyeing-Vorrichtung,
- Flottenkreislauf- und Mischaggregate und
- Fixierkammer f
  ür lange Fixierzeiten bei leichtem Überdruck.

#### 3. 2. 1 Flottenaufklotzvorrichtung

Die bisher angewandten Flottenabblasdüsen führen, bedingt durch Garnnummerschwankungen bzw. Dickund Dünnstellen im Garn, zu unregelmäßigem Flottenauftrag.

Das behandelte Garn wird vom Luftstrom stark beansprucht, wodurch es häufig zu Fadenbrüchen und zu dadurch verursachten Stillständen kommt. Durch den Luftstrom wird gerade von den abstehenden Faserenden die meiste Flotte abgeblasen, was zu dem bekannten Grauschleier führt. Die Farbflotte reichert sich im Verlauf des Färbens zunehmend mit Spinnschmelze, Avivage usw. an, was zu Farbtonänderungen

während des Färbens führt. Ausgehend von diesen Erkenntnissen, wurde die Flottentauch- und Garnschleudervorrichtung entwickelt, wie sie in Abbildung 2 dargestellt ist.

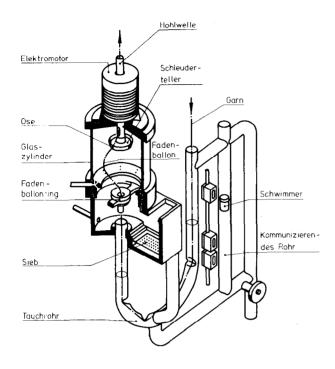


Abb. 2: Farbflottenaufklotzvorrichtung

Das zu färbende Garn durchläuft in Pfeilrichtung mit konstanter Spannung und Fadengeschwindigkeit das U-förmige Tauchrohr, den Fadenballonring und die Öse des Schleudertellers und verläßt durch die von einem Elektromotor angetriebene Hohlwelle des Schleudertellers die Vorrichtung. Je nach Garnart und gewünschtem Aufklotzeffekt wird der Schleuderteller mit 4 000 - 12 000 U/min angetrieben. Durch die dabei auf das Garn einwirkende Fliehkraft bildet es einen Fadenballon, dessen Spitze die Flotte im Tauchrohr mit hoher Geschwindigkeit durchläuft und dadurch intensiv von der Flotte durchdrungen wird. Mit zunehmendem Ballondurchmesser vergrößert sich die Fliehkraft so stark, daß die vom Garn mitgenommene Farbflotte bei jeder Ballonumdrehung das Garn in allen Richtungen durchdringt und vom Garn bis auf den gewünschten Aufklotzgrad abgeschleudert wird. Die abgeschleuderte Farbflotte wird von einem Glaszylinder aufgefangen und läuft, vom Faserflug durch ein Sieb gereinigt, in den Tauchbehälter zurück. Die Zufuhr von frischer Farbflotte regelt ein Schwimmer in einem mit dem Tauchrohr kommunizierenden Rohr.

Die Vorteile der beschriebenen Vorrichtungen sind:

- gleichmäßiges und schonendes Aufklotzen der Farbflotte auf das Garn in jeder erforderlichen Menge,
- schnelle Sättigung der Farbflotte mit Spinnschmelze usw. auf einen Betrag, der während des ganzen Färbevorganges konstant bleibt,
- niedriger Energieverbrauch,
- automatisches und schnelles Reinigen der Vorrichtung mit Wasser nach dem Färben.

#### 3. 2. 2 Programmgesteuerte Space-Dyeing-Vorrichtung

Ein dem Zufall überlassenes mehrfarbiges Färben am laufenden Faden engt die Einsatzmöglichkeiten solcher Garne auf nur wenige Artikel ein. Wenn es jedoch gelingt, Garne nach genau bestimmten Vorlagen mit 4-6 verschiedenen Farben und der entsprechend großen Anzahl von Mischfarben zu färben sowie die Farbfolge und die Länge der gefärbten Garnabschnitte beliebig zu wählen, erhält der Designer bisher unbekannte Musterungsmöglichkeiten, ohne befürchten zu müssen, daß es in der Fertigware zur gefürchteten Bilderung kommt.

Aus angeführtem Grund wurde die Anlage mit Space-Vorrichtungen ausgerüstet, welche es gestatten, gesteuert von einer elektronischen Programmiereinrichtung, die Farbfolge und die Garnabschnittslänge auf einer Rapportlänge bis zu 480 m Länge genau vorzubestimmen und während des ganzen Färbevorganges einzuhalten. Dabei sind die verschieden gefärbten Garnabschnitte von 0,01 bis 120 m exakt einstell- und jederzeit wiederholbar. Wenn es notwendig sein sollte, erweitert zusätzlich ein einstellbarer Zufallsgenerator die Musterungsmöglichkeiten.

Die Space-Vorrichtung (Abb. 3) besteht im wesentlichen aus 4 bis 6 mit unterschiedlichen Farbstoffen gespeisten Düsen, die in vorgegebener Reihenfolge und in dem erforderlichen Zeitabschnitt (mindestens 1 ms) auf das unter den Düsen durchlaufende Garn spritzen. Das wahlweise von der rohweißen Spule oder von der Klotzvorrichtung kommende Garn wird mittels Umlenkwalzen über das auf das Garn nur punktförmig angreifende Lieferwerk in die Fixierkammer geführt.

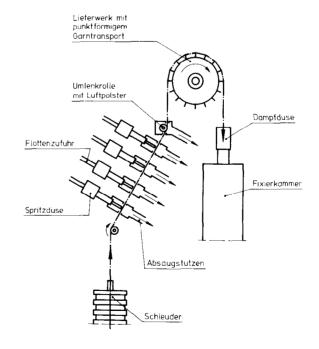


Abb. 3: Space-Vorrichtung

In dem beschriebenen Garnlaufabschnitt ist es von besonderer Wichtigkeit, sämtliche Garnverschmutzungen durch Flottenverschleppung zu vermeiden. Dies geschieht mit entsprechend gestalteten Flottenabblas- und Absaugdüsen, welche die überflüssige Farbflotte in die Flottenleitungen zurückführen, sowie durch die Form

und Wirkungsweise der Umlenkrollen, die eine luftpolsterähnliche Garnführung gestatten. Die elektronische Programmiervorrichtung ist in der Lage, mehrere Tausend Farbinformationen, von denen die kürzesten bei einer Garnlaufgeschwindigkeit von 600 m/min 10 mm betragen, zu speichern. Die Eingabe des Designs erfolgt mittels eines Lochstreifens, der für spätere Nachfärbungen aufbewahrt werden kann.

#### 3. 2. 3 Farbflottenkreisläufe und Mischaggregate

Die von der Farbküche kommenden Farbflotten gelangen, durch Elektroventile gesteuert, in den Mengen dosiert, in die Flottenkreisläufe, in welchen die Flotten vom Garn der einzelnen Färbestellen mitgenommen werden. Dabei ist es die Aufgabe der Mischaggregate, die umlaufenden Flotten mit den Frischflotten so zu mischen, daß während des ganzen Färbevorgangs und von Stelle zu Stelle die Flottenzusammensetzung erhalten bleibt. In die Flottenkreisläufe sind weiter Flottenabscheider der Space-Vorrichtungen integriert, deren Aufgabe es ist, die vom Unterdruck der Saugleitungen mitgerissenen Farbflotten zu sammeln und in die Flottenkreisläufe zurückzuführen. Im Hinblick auf die aggressiven Bestandteile der Farbflotten sind alle Leitungen aus Glas und die Regel- und Steuerelemente aus Edelstahl oder teflonisiertem Kunststoff gefertigt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, die Flottenkreisläufe mit nur geringen Heißwassermengen automatisch reinigen und den Reinigungsgrad visuell überwachen zu können.

#### 3. 2. 4 Fixierkammer

Die Schrumpfkammer-Garnablage, die sich bei weit über 10 000 Bauschvorrichtungen bewährte, wird modifiziert für das Färben am laufenden Faden eingesetzt. Sie bietet besonders beim Farbfixieren Vorteile, die

Blockschema III Kreuzsnule Schrumpfen am laufenden Faden Wickelfärbung der Grundfarbe Schleudern Grundfarben und Space Dy≥ing a laufenden Faden Space - Färben (z.B. - Injizieren) Fixieren im Umspulen Strickerei

Abb. 4: Färben und Space-Dyeing am laufenden Faden

mit anderen Mitteln kaum auf so einfache Art zu erreichen sind. Das Garn läßt sich mittels der Dampfdüse berührungslos in die Fixierkammer einführen und zu einer langsam durch das Fixierrohr wandernden Garnsäule ablegen. Das abgelegte Garn bildet gewissermaßen eine unendliche Spule ohne offenliegende Stellen, welche zur Grauschleierbildung führen könnten (Abb. 4).

Der durch die Düse zugeführte überhitzte Dampf gibt schnell einen Teil seiner Wärmeenergie an das Garn ab und führt zur teilweisen Verdampfung der Farbflotte, wodurch bei leichtem Überdruck ein Sattdampf von einer Temperatur von ca. 102-104°C entsteht.

Dadurch wird in der ersten Behandlungsphase das Abklatschen der verschieden angefärbten Garnabschnitte vermieden und die Farbfixierung mit Sattdampf fortgesetzt.

Das Fixierrohr läßt sich gut wärmeisolieren und/oder beheizen, und es können sowohl sehr lange Fixierkammern in Abschnitte mit unterschiedlichem Dampfdruck durch die Zufuhr von Frischdampf unterteilt als auch große Kammerlängen durch Formgebung auf einem kleinen Raum untergebracht werden.

Weitere Vorteile rohrförmiger Fixierkammern sind:

- Transporthilfe des Garnes durch lange Kammern mit in Laufrichtung zugeführtem Dampf,
- zusätzliche Transportunterstützung des Garnes in überlangen Kammern mit mechanischen Mitteln,
- Fixierzeiten bis zu 20 Minuten.
- weitere Behandlungsmöglichkeiten des Garnes in Säulenform, wie z. B. das Trocknen und Kühlen des Garnes,
- übersichtliche Kontrolle der Kammerfüllung und
- einfaches und schnelles Reinigen der Kammer mit Heißwasser.

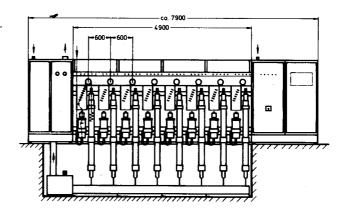


Abb. 5: Vorderansicht der 8-stelligen Versuchsanlage

#### 4. Schlußbetrachtung

In der Abbildung 5 ist schematisch eine 8stellige Versuchsanlage zum Space- und Unifärben grober Garne aus texturierten Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern dargestellt. Die Abbildung 6 zeigt die gleiche Anlage in der Seitenansicht. Aus den Abbildungen ist die kompakte, raumsparende Bauweise der Anlage mit kurzen Bedienungswegen ersichtlich.

Die Entwicklungsarbeiten sind so weit fortgeschritten,

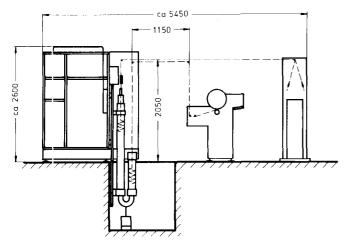


Abb. 6: Seitenansicht der 8-stelligen Versuchsanlage

daß mit der Einführung einzelner, im Vortrag erwähnter Zwischenstufen für bestimmte Garne begonnen werden kann. Bis zum Einsatz des Verfahrens für alle Behandlungsarten, insbesondere für das Unifärben der meisten synthetischen Garne, Wollgarne usw., für die gebräuchlichsten Garnstärken und Herstellungsarten, ist noch eine intensive Entwicklungszeit von 2-3 Jahren notwendig.

#### Literatur:

- 1) K. Jacobs; Chemiefasern 5, 417-423 (1975)
- 2) Anonym: Kurzflottenfärberei; Text. Prax. 7, 767—770 (1976)
- 3) R. Buchholz; Text. Prax. 1, 62-63 + Fortsetzung (1977)
- 4) Anonym: Space-Printing-Verfahren; Melliand 1, 65 Parameter. (1974)
- 5) Anonym: Mehrsektoren-Färbeanlage für Stranggarne; ITB-Färberei 4, 363 (1974)
- 6) K. H. Fluß; Text. Ind. 1, 37—43 (1975)
- 7) Steff Prepared; Text. Ind. 2, 94-96 (1974)
- 8) Farben Revue BAYER 26, 19-33 (1975)
- 9) D. Kirchhoff; Melliand 1, 45-46 (1977)

#### Einschlägige Patente:

GB	1.164.852
CH	476.873
CH	558.296
USA	3.903.681
D-OS	2.239.561
CH	582.265
USA	3.912.184
D-OS	2.247.810
D-O3	2.527.449
D-OS	2.534.598
F	7.635.666
D-O <sub>3</sub>	2.543.928

#### Diskussion

**Köb:** Könnten Sie angeben, wie schnell eine Space-Dyeing-Maschine arbeitet? Bei den Bauschanlagen gaben Sie Geschwindigkeiten von 1000 m/min an. In welchem Verhältnis stehen diese zu den Färbemaschinen?

Bous: Die Laufgeschwindigkeit ist von der Fixierzeit abhängig. Je tiefer der Farbton ist, um so längere Fixierzeiten sind notwendig; sie betragen bei Polyamidgarn 8 Minuten, bei sehr dunklen Färbungen auch mehr. Bei Acrylgarn betragen sie 15 bis 20 Minuten. Hellere Farbtöne können natürlich auch in Bruchteilen der genannten Zeit fixiert werden. Zur Zeit verarbeiten wir ein Teppichgarn mit der Garnnummer von 1000 dtex in einer hellen Grundfarbe, das mit 6 verschiedenen Farbtönen gespaced wird. Die erreichte Geschwindigkeit beträgt 800 bis 1000 m/min. Es stimmen also in diesem Fall die Fixierzeiten oder die Verarbeitungszeiten beim Färben mit denen des Bauschens überein. Hierbei handelt es sich aber um ein Polyamidgarn. Bei anderen Garnarten, z. B. Bauschgarn oder Strickereien, kann man mit Geschwindigkeiten von 600 bis 700 m/min rechnen.

**Sieroff:** Ich möchte gerne wissen, wie lange die einheitlich gefärbten Farbabschnitte sind. Kann man diese als kurz oder als lang bezeichnen?

Bous: Durch die Programmiervorrichtung sind Möglichkeiten zwischen 10 Millimeter und 120 Meter gegeben, das gilt bei einer Geschwindigkeit von 600 Meter. Sie können sich ausrechnen, daß für die kurzen Garnabschnitte, wie 10 Millimeter, die Spritzzeiten bei 600 Meter Spinngeschwindigkeit nur je eine Millisekunde betragen. Wenn Sie schneller färben, verlängern sich die einzelnen Garnabschnitte entsprechend.

Riggert: In Abbildung 2 zeigten Sie, daß die Auflage der Farbstofflotte über das Abschleudern des überschüssigen Anteils eingestellt wird. Mit welchen Unterschieden in der Auflage müssen Sie rechnen bei dieser Anzahl von Positionen, die parallel laufen?

Bous: Das ist eine der wichtigsten Aufgabestellungen für das Färben am laufenden Faden, und nur wenn eine gewisse Konstanz von Stelle zu Stelle und von Anfang bis Ende der Färbezeit gewährleistet ist, ist das Färben am laufenden Faden möglich.

Wir haben festgestellt, daß bei dem Einsatz von Schleudern im Gegensatz zu den früher verwendeten Abblasdüsen, die Auftragsgleichmäßigkeit von 3 Faktoren abhängt, nämlich

von der Garngeschwindigkeit,

von der Garnspannung und

von der Umdrehungszahl der Schleuder als wichtigsten Parameter.

Die Umdrehungszahl der Schleuder wird elektronisch gesteuert und kann eine Genauigkeit von  $\pm$  0,2 % einhalten. Die größte Schwierigkeit bereitet wahrscheinlich die Fadenspannung. Die Fadenlaufgeschwindigkeit kann man ja sehr genau einstellen. Aus vorläufigen Ergebnissen mit unigefärbtem Garn geht hervor, daß bei Berücksichtigung der erwähnten Parameter eine Egalität gewährleistet ist, die durch das menschliche Auge als gut empfunden wird.

Sieroff: Sind die einheitlich gefärbten Garnstücke bei einer Geschwindigkeit von 600 Meter scharf getrennt oder überschneiden sich diese Abschnitte?

Bous: Ursprünglich hatten wir mit 4 Farbtönen begonnen und verwenden jetzt 6 verschiedene Farben, die hintereinander aufgebracht werden, sodaß ein Farbabschnitt dem anderen folgt. Man kann aber auch zusätzlich aus den 6 Farben eine Vielfalt von Mischfarben herstellen, indem man die einzelnen Garnabschnitte einander überschneiden läßt. Dies alles wird durch die elektronische Programmiervorrichtung ermöglicht.

Haertl: Bei eigenen Versuchen mit kontinuierlicher Garnfärbung haben wir festgestellt, daß bei Polyacrylhochbauschgarn die zwei wesentlichen Parameter sich entgegengesetzt verhalten. Einerseits wird eine optimale Bauschentwicklung verlangt, anderseits ist es notwendig, Flüssigkeit auf das Garn aufzubringen, um einen gleichmäßigen Farbstoffauftrag zu ermöglichen. Nun hat sich aber gezeigt, daß bei steigender Flottenaufnahme des

Fadens der Bausch immer schlechter wird; er wird unregelmäßig und volumenmäßig schlechter. Welche Erfahrungen haben Sie auf diesem Gebiet?

Bous: Mit diesem Problem haben auch wir uns befaßt. Wir trennen das Bauschen und das Fixieren. d. h., es wird kontinuierlich in einem Arbeitsgang zuerst der Bausch entwickelt und dann das gebauschte Garn gefärbt. Schlechtere Ergebnisse erzielten wir in einem anderen Fall, wo wir beide Vorgänge in einer Behandlungskammer durchführten, doch hoffen wir, daß wir auch hier bald zum Ziel kommen. Die Vorrichtung ist jedoch verhältnismäßig aufwendig, denn sie enthält viele Funktionsvorrichtungen. Durch ein Trennen des Bauschens in ein Vorbauschen und ein nachträgliches Fixieren läßt sich aber das Problem in den Griff bekommen.

**Riggert:** Für den Schrumpfprozeß beim Bauschen spielt jedoch auch die Aufheizgeschwindigkeit eine Rolle. Ist eine Flotte aufgetragen, so wird die Aufheizgeschwindigkeit sicher verlangsamt. Ich glaube, daß dies die Ursache für das gefundene Verhalten ist. Stimmen Sie mit mir überein?

Bous: Ja, bei bestimmten Garnarten. Bei normalen Acrylbauschgarnen kann man aber davon ausgehen, daß beim Schrumpfen oder Bauschen in Dämpfern bzw. während des Strangfärbens das Färbbad ja allmählich aufgeheizt wird, sodaß keine schockartige Wärmeeinwirkung auf das Acrylgarn erfolgt. Bei Polyester sollte man das Garn möglichst schockartig wärmebehandeln. Im Moment haben wir noch nicht versucht, Polyestergarn am laufenden Faden zu färben. Dies wurde ja im Vortrag erwähnt.

**Lenards:** Welche Lichtechtheiten erreichen Sie bei Polyamid?

**Bous:** Die Lichtechtheiten bei Polyamid sind sehr gut. Wir arbeiten auf diesem Gebiet eng mit Farbstoffherstellern und Faserherstellern zusammen, die diese Untersuchungen für uns vornehmen, da wir selbst keine Möglichkeit zur Durchführung dieser Prüfungen haben. Die Lichtechtheiten bei Polyamid interessierten uns vor allem bei Teppichgarnen, vor allem für Auslegeware.

**Brocks:** Ich könnte mir vorstellen, daß beim Fixieren unter gleichzeitiger Dampfbehandlung eine Kondensatbildung eintritt, wodurch der Farbstoff vom nichtfixierten Substrat herausgelöst wird. Wie haben Sie dieses Problem zu lösen versucht?

**Bous:** Wir gehen mit stark überhitztem Dampf in die Fixierkammer. In der ersten Phase übergibt der Dampf die überschüssige Wärmeenergie an das Garn und wird selbst zum Sattdampf. Dadurch kommt es aber auch gleichzeitig zu einem teilweisen Verdampfen der Farbflotte und somit zu einer zusätzlichen Sattdampfbildung mit einer Temperatur von 102 bis 104 °C.

Winkler: Bei diesem Verfahren verwenden Sie auf engstem Raum relativ empfindliche mechanische Teile, wie z. B. die Schleuder oder die Injektionsventile mit einer Vielzahl von Schaltungen, gemeinsam mit Dampf im Naßbetrieb. Fürchten Sie bei längeren Arbeitszeiten nicht Störungen durch das Zusammentreffen dieser beiden einander leindlich gegenüberstehenden Elemente?

Bous: Dies ist eine sehr wichtige Frage. Wir haben eine kleine Versuchsanlage außerhalb des Hauses in Betrieb, da wir ja keine Färber sind und nur in Zusammenarbeit mit Färbern Versuche laufen lassen können unter Betriebsbedingungen. Es überraschte uns, daß es gelang, den Trockenteil und den Naßteil der Maschine verhältnismäßig gut voneinander zu trennen. Wenn Sie das eine Bild in Erinnerung haben, so ist der Naßteil auf der einen Seite des Bedienungsganges und der Trockenteil an der anderen Seite angeordnet. Das gefärbte Garn wird über den Kopf der Arbeiterin vom Naßteil zum Trockenteil geführt.

Wir sind aber bemüht, für bestimmte Fälle und bestimmte Garnarten die Maschine neu ohne Anlehnung an den klassischen Färbeprozeß zu gestalten. Vorläufig sind es noch theoretische Überlegungen. So eine Maschine könnte man dann zum Spinner oder zum Weiterverarbeiter stellen. Die Rüstzeiten sind sehr kurz, und das Umstellen der Maschine ist verhältnismäßig schnell durchführbar, sodaß der Verarbeiter in relativ kurzer Zeit die notwendigen Farbnuancen zur Verfügung hat.

Truckenmüller: Von welchen Garnlängen gehen Sie im Fall der Färbung von Polyamid in der Fixierkammer aus? Mit welcher Restfeuchte verläßt das Garn die Fixierkannner?

Bous: Ich werde Ihre Frage indirekt beantworten und nicht die Garnlängen, sondern die Fixierzeiten angeben. Bei Polyamidgarnen von 2500 dtex haben wir Verweilzeiten von 6 bis 8 Minuten. Die Arbeitsgeschwindigkeit beträgt dabei 450 bis 500 Meter. Aus diesen Zahlen können Sie sich die Länge ausrechnen. Durch den allgemeinen Trend, auch am Bodenbelagssektor feinere Titer einzusetzen, sind wir heute bei 1000 dtex angelangt. Um die richtige Relation aufrechtzuerhalten, ist die Arbeitsgeschwindigkeit von 450 bis 500 Meter zu niedrig. Wir versuchen, die Geschwindigkeiten auf 900 bis 1000 m/min zu erhöhen, um die Produktivität zu steigern und die Amortisationszeit zu verkürzen.

Die Restfeuchte beträgt zur Zeit ungefähr 10 bis 20 %. Eigenartigerweise ist sie je nach Partie und Hersteller verschieden. Es ist aber möglich, das Garn in einem Abschnitt der Fixierkammer, deren Durchmesser verhältnismäßig klein ist, mit Heißluft anzublasen und so das Garn vor dem Aufspulen zu trocknen.

#### Rhodiastat — leitfähige Fasern mit antistati- 1. Einleitung scher Wirkung

Dr. Michel Ducarre, Rhone Poulenc Textile, Lyon

Nach langjährigen Forschungsarbeiten hat Rhone Poulenc Textile eine als Rhodiastat® bezeichnete elektrisch leitende Synthesefaser entwickelt.

Durch Zugabe geringer Mengen dieser Fasern zu Textilmaterialien werden deren antistatische Eigenschaften verbessert, da die Bildung der durch Reibung hervorgerufenen elektrischen Aufladungen reduziert wird.

Neben anderen Einsatzgebieten, z. B. Schutzbekleidung und Filter, sind Bodenbeläge (Teppiche und Auslegewaren) die wichtigsten, weil dort die unangenehmen Entladungen, die der Benutzer bei Berührung mit Metallgegenständen verspürt, nicht auftreten.

Die Rhodiastat®-Fasern bestehen aus Polyamid 6.6, das mit einer Schicht aus Kupfersulfid, einem Metallsalz mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, umgeben ist.

Die Grundeigenschaften der Faser, im besonderen ihre mechanischen (Festigkeit und Dehnung) und ihre textilen Eigenschaften (Geschmeidigkeit und Griff), werden dadurch iedoch nicht verändert.

Aus Spinnfasern lassen sich homogene Mischungen mit beliebigen anderen Synthesefasern herstellen. Diese Mischungen verhalten sich bei den Arbeitsgängen der Spinnerei wie herkömmliche Fasern.

Auf dem Spinnfasersektor (Nylon 66) genügt ein Zusatz von 0,3 % Rhodiastat® 7 dtex, um dem Teppich Antistatik zu verleihen. Bei BCF-Filamentgarn hingegen wird ein Rhodiastat®-Faden von 17,3 dtex in jedes Grundgarn eingelegt.

Beim Begehtest weist ein fertiger Teppich mit Rhodiastat® ein Aufladungspotential von nur 20-100 V auf, während ein herkömmlicher Teppich eines von etwa 4500 V zeigt.

After many years of research, Rhone Poulenc Textile developed an electrically conductive synthetic fibre under the trade name Rhodiastat®.

By addition of small quantities of these fibres to textiles antistatic properties are improved as the formation of electric charges caused by fricion is reduced

Among other applications, e. g. protectiv clothing and filters, the most important are floor coverings (carpets and floor materials), where the unpleasant discharges the user feels, when he touches metal objects, is eliminated.

The Rhodiastat® fibre consists of polyamide which is surrounded by a layer of copper sulfide, a metal salt of high electric conductivity.

The basic properties of the fibre, in particular, mechanical properties (strength and elongation) and their textile properties (fall and hand), however, are not affected.

Staple fibres can be mixed homogenously with other synthetic fibres. These blends perform like conventional fibres during the processes in the spinning plant.

The addition of 0,3% Rhodiastat® staple fibres (Nylon 66) 7 dtex is sufficient to make the carpet antistatic. In case of BCF-filament yarn, however, a Rhodiastat® fibre of 17,3 dtex is inserted into each base yarn.

In a walk-on-test a carpet containing Rhodiastat® has a charge-potential of only 20-100 V, whereas a conventional carpet shows one of about 4500 V.

Wie viele von Ihnen haben nicht schon die unangenehmen Auswirkungen statischer Elektrizität verspürt, wenn sie, vor allem im Winter, über Bodenbeläge gegangen sind.

Durch eine einfache Berührung der Hand mit einer Metalloberfläche oder einem Schalter wird ein Funke ausgelöst, dem eine leichte elektrische Entladung folgt.

Aber nicht alle Böden zeigen diesen Nachteil. Auf Keramik- oder Holzfußböden spürt man ihn nicht; doch bei textilen Bodenbelägen zeigen die meisten Fasern, die die Gehoberfläche bilden, dieses Phänomen. Nur Cellulosefasern verhalten sich unter normalen Bedingungen anders. Die Verwendung von Cellulosefasern für Bodenbeläge ist aber leider ziemlich begrenzt. Für diese unangenehmen Auswirkungen sind hauptsächlich unsere derzeitigen Lebensbedingungen mit den überheizten Wohnungen verantwortlich

Da wir aber kaum unsere Lebensbedingungen im Winter in nächster Zeit ändern werden, ist es besser. die Materialien anzupassen.

Vorerst werden wir versuchen, das Phänomen zu erklären und seine wichtigen Parameter darzustellen. Dann werden wir mögliche Lösungen für dieses Problem untersuchen und vor allem die leitende Faser Rhodiastat® kennenlernen.

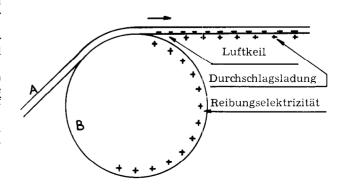
#### 2. Statische Elektrizität in Teppichen

Statische Elektrizität wird gewöhnlich durch Reibung eines guten elektrischen Isolators gegen ein anderes isolierendes oder leitendes Material, das geerdet ist oder auch nicht, erzeugt.

Die statische Elektrizität wird durch Elektronen verursacht. Durch Reibung werden Elektronen von einem dieser Materialien auf das andere übertragen. Das Material, das Elektronen abgegeben hat, ist positiv geladen. Hingegen ist das Material, das Elektronen erhalten hat, negativ geladen.

Wie oben erwähnt, können elektrostatische Ladungen nur dann entstehen, wenn mindestens eines der beiden Materialien ein guter Isolator ist. Sind beide Materialien leitfähig, so kehren die statischen Ladungen, die durch die Reibung erzeugt wurden, im Augenblick der Trennung an ihre Ausgangsbasis zurück, wodurch die Wirkung aufgehoben wird.

Betrachten wir nun die zwei Materialien A und B, die



<sup>&</sup>lt;sup>®</sup> ist der eingetragene Handelsname für Rhone Poulenc Abb. 1: Textile

Statisches Phänomen: Ein Band reibt auf einem Metallzylinder

gegeneinander reiben. Als Beispiel wählen wir ein Isolierband (A), das sich auf einem Metallzylinder (B) bewegt (Abb. 1).

Nehmen wir an, daß A negativ und B positiv geladen ist. Das elektrische Feld im Luftkeil, das sich bildet, wenn A und B getrennt werden, wird folgendermaßen dargestellt:

$$E = \frac{1}{2\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot (\sigma_A + \sigma_B)$$
 (1)

gemäß dem Gauß'schen Gesetz.

 $\sigma_{A}$  +  $\sigma_{B}$  sind die Ladedichten auf A und B

- ε<sub>0</sub> ist die absolute Elektrizitätskonstante (8,8 · 10<sup>-12</sup> Farads/m im MKSA-System)
- s ist der Dielektrizitätskoeffizient der Umgebungsluft im Vergleich zum Vakuum (in trockener Luft nicht sehr verschieden vom Wert 1)

Das Feld E kann nicht unendlich wachsen. Es ist durch den Maximalwert  $E_d$ , den sogenannten Durchschlagswert, begrenzt. Über diesem Wert findet zwischen A und B ein Ladungsaustausch statt, und E wird automatisch unter den Durchschlagswert  $E_d$  zurückgebracht.

Bei trockener Luft beträgt der Wert  $E_d$  ca. 31 kV/cm; wenn man den Luftkeil durch ein Dielektrikum, wie Glimmer ersetzt, würde der  $E_d$ -Wert höher als 500 kV/cm sein. In feuchter oder ionisierter Luft hingegen liegt der  $E_d$ -Wert weit unter 30 kV/cm.

Aus Formel (1) geht hervor, daß die Ladedichte auf beiden Objekten, A und B, die gegeneinander reiben, nicht unendlich wächst, sondern durch die Werte  $\sigma_{Ad}$  und  $\sigma_{Bd}$  begrenzt ist, für die E gleich  $E_d$  (Durchschlagswert) ist.

Was geschieht, wenn jemand auf einem Teppich geht?

Nehmen wir an, daß dieser Teppich aus einem guten elektrischen Isolator hergestellt ist. Wir werden später sehen, daß dies bei synthetischen Fasern der Fall ist.

Die Person, die auf dem Teppich geht, wird als elektrischer Leiter betrachtet. Der menschliche Körper hat tatsächlich einen spezifischen elektrischen Widerstand von ca.  $15.000\,\Omega$ .

Durch das Gehen auf dem Teppich erzeugt die Person elektrische Ladungen, wenn der Teppich mit der Sohle, die mehr oder weniger als leitend betrachtet wird, in Berührung ist.

Im Vergleich zu dem oben angeführten Beispiel können wir den Teppich als Isolierband A und die Person als leitfähige Walze B betrachten.

Auf diese Weise wird die Person elektrostatisch aufgeladen, bis die Ladedichte auf der Sohle den Durchschlagswert  $\sigma_{Bd}$  erreicht.

Die maximale Gesamtladung  $Q_d$ , die durch die Person gespeichert wird, entspricht einem Potential  $V_d$ , wobei  $Q_d = CV_d$  gilt, wenn C die elektrische Kapazität des menschlichen Körpers ist.

Das Potential V ist auf der gesamten Oberfläche der Person gleich, aber die Ladedichte ist auf jenen Teilen der Körperoberfläche größer, wo höhere Krümmungen vorhanden sind (Haare, Finger).

Wenn daher eine auf einem Teppich gehende Person,

die genug Ladung gespeichert hat, mit einem Türknopf oder einem anderen mehr oder weniger geerdeten Metallobjekt in Berührung kommt, dann wird sie eine kurze, aber unangenehme elektrische Entladung spüren, die aber für den menschlichen Körper harmlos ist, da die übertragene Energie sehr gering ist. Die Möglichkeit, einen elektrischen Schock zu verspüren, hängt daher vom Entladungspotential und auch von der Empfindlichkeit der Person ab.

Der Empfindlichkeitsbereich liegt zwischen  $2500\ \text{und}$   $3500\ \text{Volt.}$ 

In einer statistischen Untersuchung hat M. C. Geoghegan¹ nach einer Untersuchung von 52 Personen verschiedenen Alters, Geschlechts und Gewichts weitere Details erbracht.

#### 3. Der Abbau statischer Elektrizität in Teppichen

#### 3.1 Die Parameter

- Die Art des Fuβbodens, die Schuhsohlen und der menschliche Körper sind wichtige Parameter, doch ist es ziemlich schwer, diese zu verändern, ohne den Benützer zu beeinträchtigen.
- Die Luft ist auf Grund ihres Feuchtigkeitsgehaltes ein wichtigerFaktor. Wassertröpfchen sind immer mehr oder weniger ionisiert. Die vom elektrischen Feld zwischen der Schuhsohle und dem Teppich getragenen Ionen neutralisieren die Ladungen auf beiden Oberflächen. Das erklärt, warum in feuchter Luft der Durchschlagswert des elektrischen Feldes E<sub>d</sub> abrupt sinkt. Andererseits absorbieren die Teppichfasern eine mehr oder weniger bedeutende Menge an Feuchtigkeit, die ihre elektrische Leitfähigkeit erhöht. Der Teppich wirkt weniger wie ein Isolator, und beim Gehen entstehen geringere Ladungen.

Es ist bekannt, daß bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $60~^{0}/_{0}$  praktisch keine statische Elektrizität auf Teppichen entsteht.

Unter den derzeitigen Lebensbedingungen ist es jedoch schwierig, diese Voraussetzungen ohne eine Klimaanlage einzuhalten, die ungesund sein könnte.

Der Teppich ist dagegen ein Parameter, der ohne irgendeine Unannehmlichkeit für den Benützer leicht zu modifizieren ist. Im großen und ganzen wird ein Teppich aus textilen Fasern hergestellt, die als Flor in ein Teppichgrundgewebe eingelegt werden. Dieses Grundgewebe ist im allgemeinen ein Gewebe oder ein Vliesstoff aus Polypropylen oder Jute. Eine Latexbeschichtung wird auf der Teppichrückseite als Binder aufgetragen. In den meisten Fällen wird noch ein Sekundärgrundgewebe aufgebracht, um den Komfort zu erhöhen. Dieses sekundäre Gewebe ist ein HD-Schaum aus Latex oder PVC. Ohne irgendeine besondere Behandlung ist das gesamte Grundgewebe ein guter Isolator.

Die Florfasern gehören verschiedenen Fasertypen an und haben daher einen verschiedenen spezifischen Widerstand (Tab. 1).

Wenn man daher entweder synthetische Fasern oder Wolle verwendet, entstehen viele Probleme im Zusammenhang mit der statischen Aufladung.

Tabelle 1: Spezifischer Widerstand

	Ω/c	m
	10 20	0. 2000
	10 18	Quarz Polystyrol
Isolatoren	10 16	Gummi — Polypropylen
	10 14	Acryl — Polyester
		Glimmer — Hartglas
	10 12	Polyamid
<b>\</b>	10 10	Wolle
	10 <sup>8</sup>	Viskose
	10 6	
	10 ⁴	
Halbleiter	10 ²	reines Germanium
	1 .	
	10~2	Kohlenstoff
el. Leiter	10-4	Nickel — Chrom
	10-6	Eisen — Platin Silber — Kupfer — Aluminium
		<u> </u>

#### 3.2 Die Lösung der Probleme

Es stehen verschiedene Lösungen zur Auswahl:

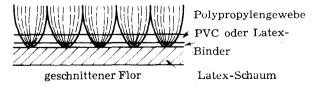
#### 3. 2. 1 Behandlung des Polymeren

Diese Behandlung hat zum Ziel, den spezifischen Widerstand des Polymeren herabzusetzen. Vor dem Spinnen werden ionische oder hygroskopische organische Produkte in die geschmolzenen Polymeren eingeführt. Für Polyamide verwendet man im allgemeinen Polyglycolderivate.

Diese Produkte setzen den spezifischen Widerstand des Polyamids von  $10^{12}$  auf ca.  $10^{10}$   $\Omega/\mathrm{cm}$  herab, was ausreicht, um ein gutes Verhalten zu erbringen. Leider sind die meisten Additive bei höheren Temperaturen chemisch nicht stabil, was die Ableitung der statischen Ladung des Produktes nachteilig beeinflußt.

#### 3. 2. 2 Behandlung des fertigen Teppichs

Das Aufbringen von ionischen Produkten auf den Teppichflor kann auch die Leitfähigkeit erhöhen und damit die Entstehung statischer Elektrizität vermindern. Einige dieser Produkte sind jedoch nicht sehr dauerhaft, und wenn man sie nicht sorgfältig auswählt, kann dadurch die Anschmutzbarkeit erhöht werden.



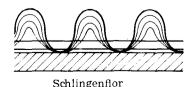


Abb. 2: Zwei Arten von Tuftingteppichen

#### 3. 2. 3 Zusatz von leitfähigen Filamenten zum Teppichgarn

Diese leitfähigen Filamente sind Metall- oder Textilfasern, die für diesen Zweck besonders behandelt wurden.

Wie funktionieren nun diese Filamente? Vor allem ist es wichtig, daß man zwischen zwei Teppichstrukturen unterscheidet (Abb. 2):

- Die Schlingenflorteppiche enthalten kontinuierliches Teppichgarn, das in das Grundgewebe eingelegt ist. Daher muß auch der elektrisch leitende Bestandteil kontinuierlich sein. Auf diese Weise entsteht ein wirkliches Netz von elektrischen Drähten, die die Ladung im Teppich gleichmäßig verteilen und sogar ableiten können.
- Veloursteppiche werden auf Tuftingmaschinen hergestellt. In diesem Fall bilden die elektrisch leitenden Bestandteile kein kontinuierliches Netz wie im ersten Fall, sind aber auch wirksam, was durch das physikalische Phänomen, das Corona-Effekt genannt wird, erklärt wird. Ein feines Filament hat eine starkgekrümmte Oberfläche, auf der die Ladedichte sehr hoch ist. Das elektrische Feld nahe der Oberfläche ist daher ausreichend, um die freien Ionen des umgebenden Mediums zu leiten und um sogar Ionen durch zwischenmolekulare Schocks zu bilden. Diese freien Ionen neutralisieren die freien Ladungen auf dem leitfähigen Bestandteil und auf anderen nahegelegenen Oberflächen. Das geschieht auch zwischen der Schuhsohle und einem Teppich, der leitfähige Filamente enthält.

Um jedoch die Wirksamkeit einer solchen Struktur zu verbessern, wird empfohlen, die Leitfähigkeit des Teppichgrundgewebes durch einige Additive zu erhöhen.

#### 4. Rhodiastat® - Filamentgarn und Stapelfaser

Um das Problem der statischen Aufladung bei Teppichen zu lösen, entwickelte die Firma Rhone Poulenc Textile *Rhodiastat*<sup>®</sup>, eine Faser, die den Polyamidfilament- und Stapelfasergarnen für Teppiche während der Produktion beigegeben wird.

#### 4.1 Chemische Zusammensetzung

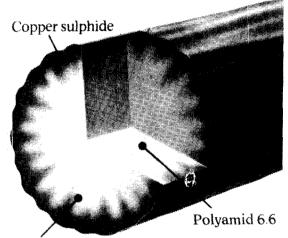
Die Rhodiastat®-Faser ist eine Polyamid 6.6 Faser, auf deren Oberfläche eine Kupfersulfidschicht durch chemische Reaktion aufgepfropft wurde (Abb. 3).

Einige Metallsulfide, besonders Kupfersulfid, leiten elektrischen Strom. Das Kupfer(I)sulfid² (Cu<sub>2</sub>S) hat einen spezifischen Widerstand von 1,25 · 10<sup>-4</sup>  $\Omega$ /cm. Das Kupfer(II)sulfid (CuS) ist weniger leitfähig; sein spezifischer Widerstand erreicht nur 1,6 · 10<sup>-2</sup>  $\Omega$ /cm. Kupfer hat einen spezifischen Widerstand von 1,7 · 10<sup>-6</sup>  $\Omega$ /cm, Eisen von 9,6 · 10<sup>-6</sup>  $\Omega$ /cm, Blei von 1,9 · 10<sup>-5</sup>  $\Omega$ /cm, Silbersulfid von 1,7 · 10<sup>-3</sup>  $\Omega$ /cm. Wir haben Kupfersulfid gewählt, da es viel leichter erhältlich ist als die anderen leitfähigen Sulfide.

Die zu diesem Zweck durchgeführte chemische Reaktion ist die direkte Reaktion von Schwefelwasserstoff mit einem löslichen Kupfersalz, z. B. Kupfersulfat.

Die Grundfaser (Polyamid 6.6) wird unter Druck in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre eingeführt. Ein Teil des Gases wird von der Faser absorbiert, was zu einem bedeutenden Druckabfall führt. Dann wird eine wäßrige Kupfersulfatlösung eingespritzt, die das unlösliche Kupfersulfid in der Faser ausfällt.

Die Zusammensetzung dieses Sulfids ist nicht definiert. Nach verschiedenen Autoren<sup>3</sup> entspricht das Gewichtsverhältnis Cu/S einer Mischung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)sulfid. Einige Autoren haben im Fällprodukt auch reinen Schwefel gefunden.



Compound of copper sulphide + Polyamide 6.6

Abb. 3: Struktur der Rhodiastat®-Faser

Für die Rhodiastat®-Faser haben wir ein Gewichtsverhältnis Cu/S nahe 3 gefunden. (Für reines CuS liegt dieses Verhältnis bei 2, für reines Cu<sub>2</sub>S bei 4.)

Die Gesamtmenge an Kupfersulfid, die auf der Faser fixiert ist, liegt zwischen 3,5 und 4 %, es ist gleichmäßig in einer Schicht von 0,1 bis 0,3  $\mu$  verteilt.

#### Warum wählen wir Polyamid 6.6 als Grundfaser?

Für textile Verwendungszwecke, besonders für Teppiche, müssen die Fasern starken Beanspruchungen widerstehen können, vor allem beim Färben. Daher muß die elektrisch leitende Faser auch diesen Behandlungen standhalten.

Polyamid 6.6 ergab die besten Ergebnisse dank der Verwendung von Quellmitteln, die der Kupfersulfatlösung beigesetzt wurden und die Salzdiffusion in die Faser erleichtern. Das durch die chemische Reaktion in der Faser entwickelte Kupfersulfid hat daher weiteren Behandlungen gegenüber eine gute Beständigkeit. (Die verwendeten Quellmittel sind hauptsächlich Diphenole, z. B. Ortho- oder Metadiphenol.)

Die Farbe des Kupfersulfids kann von braun bis dunkelgrün schwanken. Folglich hat die *Rhodiastat®*-Faser dieselben Farben.

Der Herstellungsprozeß der Rhodiastat®-Faser ist im Grunde eine Nachbehandlung, der ein Standardpolyamid nach dem Spinnen unterzogen wird. Es ist daher leicht, die Natur und vor allem den Titer der Grundfaser zu variieren. Daher wird die Rhodiastat®-Faser in verschiedenen Titerbereichen von 3,3 bis 22 dtex hergestellt.

#### 4.2 Eigenschaften

#### 4. 2. 1 Textile Eigenschaften

Im allgemeinen hat die Rhodiastat®-Faser textile Eigenschaften ähnlich den der Synthetikfasern, die für Teppiche verwendet werden, und das ist einer der Hauptvorteile, und sie ist daher besonders zur Mischung mit Synthetikfasern geeignet.

#### 4. 2. 2 Elektrische Eigenschaften

Da die Sulfidschicht homogen und kontinuierlich auf dem Polyamid fixiert ist, ist die Faser elektrisch leitend und hat einen Ohm'schen Widerstand von  $5\cdot 10^4$   $\Omega/\mathrm{cm}$  bis  $10^5$   $\Omega/\mathrm{cm}$  bei 7 dtex pro Filament und  $2\cdot 10^4$   $\Omega/\mathrm{cm}$  bis  $5\cdot 10^4$   $\Omega/\mathrm{cm}$  bei 17 dtex pro Filament. Diese Werte wurden bei Raumtemperatur und  $30^{-6}$ 0 relativer Feuchtigkeit gemessen.

#### 4. 2. 3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der  $Rhodiastat^{\otimes}$ -Faser sind sehr ähnlich jenen der Polyamidgrundfaser. Geht man von einer 6,9 dtex Polyamidfaser aus, so erhält man die in Tabelle 2 dargestellten Werte.

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften

	Titer	Reißfestigkeit	Bruchdehnung
	(dtex)	(g/tex)	(%)
Polyamid-Grundfaser	6,95	47	59
Rhodiastat®-Faser	7,70	43	55

#### 4. 2. 4 Gebrauchseigenschaften

#### Wärmebeständigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit unserer Faser wird auch durch eine lange Verweilzeit bei hohen Temperaturen in trockener Atmosphäre nicht beeinflußt. Ihr elektrischer Widerstand ist auch nach einer Lagerzeit von 40 Tagen bei 130 °C unbeeinträchtigt.

- Beständigkeit gegenüber Naßbehandlungen

#### — Färben

In Mischungen mit anderen Textilfasern wird die *Rhodiastat*®-Faser in den meisten Fällen unter ganz verschiedenen Bedingungen gefärbt. Zum Beispiel werden Polyamidfasern für Teppiche häufig bei Temperaturen zwischen 98 und 130°C in einem leicht sauren Bad gefärbt. Sie verträgt diese Färbung gut. Ihr elektrischer Widerstand ist zwar etwas erhöht, bleibt aber bei 10⁵ bis 10⁶ Ω/cm.

#### - Nachfolgende Waschvorgänge

Nach der französischen Norm NF G 07 015 wurde eine Testserie durchgeführt: 5 aufeinanderfolgende Waschvorgänge bei drei verschiedenen Temperaturen (40 °C, 60 °C, 95 °C). Die Tabelle 3 zeigt den Widerstand jedes Filaments in  $\Omega$ /cm nach jedem Waschvorgang (Filament: ca. 7 dtex pro Filament). Jeder Wert ist ein Durchschnittswert aus 10 Messungen.

Tabelle 3: Beständigkeit der Rhodiastat -Faser nach dem Waschen (in Ω/cm)

	Wäsche bei 40 ° C Ω/cm	Wäsche bei 60°C Ω/cm	Wäsche bei 95°C Ω/cm
Ungewaschenes Bezugsgarn	4,0 · 10⁴		
1. Wäsche	7,2 · 104	6,2 · 104	6,7 · 10 <sup>4</sup>
2. Wäsche	1,4 · 105	6,0 · 104	1,4 · 10⁵
3. Wäsche	8,3 - 104	2,0 · 105	1,0 · 10⁵
4. Wäsche	1,6 · 105	1,0 · 106	4,7 105
5. Wäsche	1,1 105	2,4 · 106	2,0 · 10⁵

#### Lagerbeständigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Rhodiastat®-Faser wird durch lange Lagerung unter normalen Bedingungen wie durch Benützung der Teppiche nicht

Tabelle 4: Alterungsgeschwindigkeit der Rhodiastat®-Faser (Widerstand in  $\Omega$ /cm)

	Ohm'scher Widerstand (Ω/cm)
Bezugsfaser	 4 ⋅ 10⁵
Nach Alterung, Grad 3	 5 ⋅ 10⁵
Nach Alterung, Grad 5	 8 - 106
Nach Alterung, Grad 7	 1012

beeinträchtigt. Um die Alterung zu beschleunigen, unterzog man die Fasern nach der französischen Norm NF G 07 069 einem Xenotest, wobei man bei Filamenten von 7 dtex die in Tabelle 4 gezeigten Ergebnisse erhielt.

Es ist zu beachten, daß das Polyamidgrundgewebe bereits bei Grad 5 einen gewissen Abbau zeigt und erst recht bei Grad 7.

Dieser Test ist äußerst hart. Viele Farben verbleichen schon bei Grad 5. Für die meisten Verwendungszwecke und vor allem bei Teppichen treffen diese Bedingungen nie zu.

 Beständigkeit gegenüber Chemikalien, die bei der Teppichverarbeitung oder Teppichbehandlung verwendet werden

Nach dem Einweichen (10 Tage lang) in Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Benzin, Perchloräthylen, Äthanol, Benzol, wird kein Verlust der elektrischen Leitfähigkeit bei der Rhodiastat<sup>®</sup>-Faser beobachtet. Auch Beschichtungen (z. B. eine S.B.R.-Latex-Beschichtung) haben keine ungünstigen Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit.

Beständigkeit gegenüber mechanischen Behandlungen

Die Rhodiastat®-Faser hält die verschiedenen Be-

triebsvorgänge während des Spinnens (Öffnen, Kardieren, Strecken, Spinnen) gut aus, da sie die elektrischen Eigenschaften beibehält. Das obige Ergebnis wird durch eine Reihe schwieriger Tests bestätigt, bei welchen sie einer großen Anzahl (mehr als 1000) von Reibungsvorgängen auf Metall unterworfen wurde. Ihre elektrische Leitfähigkeit wird durch diese Behandlung zwar herabgesetzt, sie bleibt jedoch noch gut. Es erhöht sich beispielsweise der Ohm'sche Widerstand der elektrisch leitenden Faser nach 1300 Reibungsbeanspruchungen von 1,2  $\cdot$  10 $^5$   $\Omega$ /cm auf 3,2  $\cdot$  10 $^7$   $\Omega$ /cm.

#### 4. 3 Verarbeitung der Rhodiastat®-Faser

#### 4. 3. 1 Stapelfasern für Teppiche

Polyamidfasern werden hauptsächlich für genadelte Teppiche und immer mehr auch für getuftete Veloursteppiche verwendet.

Die Firma Rhone Poulenc Textile liefert sogenannte Vormischungen Nylfrance-no-static fertig zum Kardieren, welche die Polyamidgrundfasern und die entsprechende Menge an  $Rhodiastat^{\otimes}$ -Fasern enthalten.

Die Ballen dieser Fasermischung können direkt für das Langstapelspinnverfahren eingesetzt werden, ohne daß man die normale Einstellung für Nylonstapelfasern ändern muß.

#### 4.3.2 Endlosgarn

Das Endlosgarn, hauptsächlich Polyamid-BCF, wird im allgemeinen für Schlingenflorteppiche verwendet.

Rhone Poulenc Textile liefert auch Nylfrance-nostatic-BCF für Teppiche. Jedes dieser Garne mit einem Gesamttiter von über 1000 dtex enthält 3 Filamente Rhodiastat®, welche dem Teppich wirksame antistatische Eigenschaften verleihen.

#### 4.4 Wirksamkeit der Rhodiastat®-Faser in Teppichen

Es gibt verschiedene Testmethoden, um den antistatischen Schwellenwert eines Teppichs zu messen:

 $\longrightarrow$  Messung des vertikalen Widerstandes :  $\Omega$  cm

— Messung des Oberflächenwiderstandes :  $\Omega^2$ 

— Messung der Halbentladungszeit : Sekunden

— Messung des Ladungspotentials : Volt

Messung der max. Ladung : Coulombs

Für Bodenbeläge gilt derzeit der Trend, so genau wie möglich bei der Realität zu bleiben und die Körperspannung einer Person zu messen, die sich auf dem zu prüfenden Teppich bewegt.

Das Prinzip dieser Meßmethode ist einfach: Zu Beginn des Versuchs ist der zu prüfende Teppich frei von elektrostatischen Ladungen und von der Erde her isoliert. Eine Versuchsperson mit ganz bestimmten Schuhsohlen begeht mit einer Geschwindigkeit von 2 Schritten/sec den Teppich, wobei sie einen Anzeiger in der Hand hält, der an ein Elektrometer angeschlossen ist; dieses Instrument mißt in jedem Augenblick das Körperpotential, das von der sich bewegenden Person erreicht wird. Es wird allgemein angenommen, daß das max. Körperpotential nach 30 Sekunden erreicht ist; auf diese Weise erhält man ein Ladungsdiagramm.

Es gibt bereits verschiedene Normen, die die Messungsparameter genau festlegen; das sind:

AATCC 134/1969 (Begehtest, revidiert 1975) DIN 54 345

Außerdem wird über eine ISO-Norm, die später in allen Ländern verwendet werden soll, in Europa diskutiert.

Die Versuchsbedingungen für die oben erwähnten Normen sind:

Sohle und Absatz aus Spezialsandale mit Sohle Neolith und Sohle und Absatz aus einem ge-Absatz in Chromleder. nau definierten Gummi, der leitend ist.

Für die ISO-Norm gelten folgende Bedingungen:

R. F.  $25 \, {}^{0}/_{0} \pm 2$ T.  $23 \, {}^{0}$  C  $\pm 1$ 

Vom Begehtest wurden verschiedene Prüfverfahren abgeleitet, bei welchen die Person durch einen Simulator ersetzt wurde. Dieser wird durch zwei Metallplatten gebildet, die mit leitendem Gummi, ähnlich wie bei Schuhsohlen, beschichtet sind. Diese Platten reiben abwechselnd auf dem zu prüfenden Teppich. Vor dem Test wird der Teppich mehrere Tage bei entsprechender relativer Feuchtigkeit und Temperatur gelagert. Diese Platten und ihr Ständer haben eine Kapazität von 150 Picofarads, was der durchschnittlichen dielektrischen Kapazität des menschlichen Körpers entspricht. Die Platten sind an ein Elektrometer angeschlossen, das die Schwankungen des Ladungspotentials des Simulators in Abhängigkeit von der Reibungszeit aufzeichnet.

Mit einer solchen Apparatur erhalten wir folgende Ergebnisse:

#### 4. 4. 1 Untersuchung eines Veloursteppichs

Aus unserer Polyamidfaser D 500-Nylfrance-no-static, 19 dtex, wurde ein Tuftingteppich mit folgenden Eigenschaften hergestellt:

— Flor Ausmaß 1/8"; geschnittener Flor

— Nadelung 34 Einstiche/dm

Florlänge 7 mmFlorgewicht 500 g/m²

— Gesamttiter 260 tex (Nm · 3,8) /75 S

des Florgarns

Grundgewebe PolypropylenStückfärbung orange sahde

— Versuchsreihe A:

Beschichtung mit Standard SBR-Latex

- Versuchsreihe B:

Beschichtung mit SBR-Latex + 6 % Ruß (leitend)

- Versuchsreihe C:

Vergleichsprobe Veloursteppich aus unserer Standard-Nylon-Teppichfaser, 19 dtex, N 500

Die aus dem Simulatortest (Abb. 4) ermittelten elek-

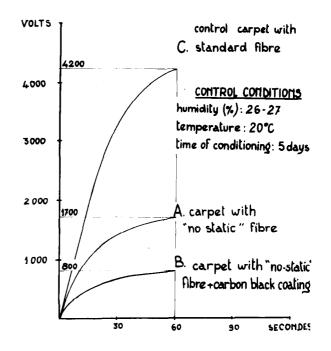


Abb. 4: Vergleichskurven des Simulatortests (loop pile)

Testbedingungen:

Feuchtigkeit: 26—27 % Temperatur: 20 ° C Verweilzeit: 5 Tage Spannung: 200 Volt/cm Testzeit: 12 cm/min

Kurve A Teppich aus "no static" Faser, normale Beschichtung Kurve B Teppich aus "no static" Faser + rußhältige Beschichtung

Kurve C Vergleichsteppich aus einer Standardfaser

trischen Ladungen, die durch Reiben auf dem Teppich entstanden, sind:

A: 1700 Volt B: 800 Volt C: 4200 Volt

### 4. 4. 2 Untersuchung eines BCF-Schlingenflorteppichs

Die BCF-Nylfrance-no-static-Faser behält alle textilen Eigenschaften einer Standard-BCF-Faser und kann ohne Einschränkung wie diese verarbeitet werden.

Aus einem Nylfrance-no-static-BCF-Garn von 1400 dtex haben wir einen Schlingenflorteppich mit folgenden Eigenschaften hergestellt:

FlorNadelung5/32"; Schlingenflor42 Einstiche/dm

Florlänge 7 mm
 Florgewicht 360 g/m²

- Grundgewebe gewebtes Polypropylen

Stückfärbung beige

Beschichtung mit Standard-SBR-Latex

Der Simulatortest (Abb. 5) zeigt, daß die Ableitung der elektrostatischen Ladung äußerst gut ist, da wir nur eine Ladung von 20 Volt verzeichneten, verglichen mit 4520 Volt bei den aus Standardendlosgarn hergestellten Teppichen.

Es ist ziemlich schwierig, die mit dem Simulator erhaltenen Ergebnisse mit jenen zu vergleichen, die man bei einem tatsächlichen Begehtest erhält. Im letzteren Fall müssen wir auch die von der gehenden Person

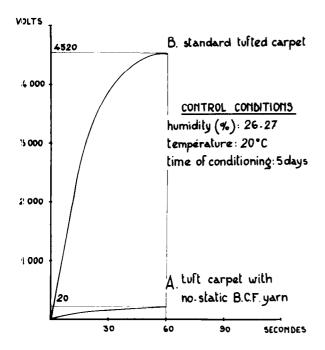


Abb. 5: Vergleichskurven des Simulatortests (cut pile)

Testbedingungen:
Feuchtigkeit: 26—27 %
Temperatur: 20 ° C
Verweilzeit: 5 Tage

Spannung: 200 Volt/em Testzeit: 12 cm/min Kurve A Schlingenflorteppich aus "no static" BCF-Garn Kurve B

Standard Schlingenflorteppich

hervorgerufenen Schwankungen und natürlich auch das Material der Schuhsohlen berücksichtigen.

Aus den Ergebnissen der Abbildungen 4 und 5 können wir folgern, daß die *Rhodiastat®*-Faser in Verbindung mit einer elektrisch leitenden Beschichtung, die beispielsweise Ruß enthält, bei BCF-Schlingenflorteppichen und Veloursteppichen wirklich gute Ergebnisse liefert. In beiden Fällen liegt das erreichte Potential unter 1.000 Volt.

Bei Veloursteppichen mit einem nichtleitenden Grundgewebe verbessert die Rhodiastat®-Faser zwar die antistatischen Eigenschaften merklich, aber die Empfindlichkeit liegt unter dem normal zulässigen Grenzwert. Das Ladungspotential liegt aber nur knapp unterhalb dieses Grenzwertes.

Daner empfehlen wir, vor allem für Auslegeware, durchwegs leitende Beschichtungen mit Ruß oder mit entsprechenden Produkten, die derzeit von der Firma Rhone Poulenc Textile geprüft werden, zu verwenden.

#### 5. Schlußfolgerung

Hier wurde eine neue brauchbare Lösung zur Beseitigung statischer Aufladung bei textilen Bodenbelägen vorgestellt. Da die textilen Eigenschaften der auf diesem Gebiet eingesetzten Fasern aber nicht modifiziert sind, wäre es durchaus möglich, sie auch für andere Verwendungszwecke neben Bodenbelägen in Betracht zu ziehen — vielleicht für technische Gewebe oder für Arbeitsschutzbekleidung?

#### Literatur:

- M. C. Georghegan, E. Rivet, C. P. Malone; Text. Res. J., S. 367, Mai 1976
- 2) K. Badeker; Ann. Phys. (4), 9, 868 (1902)
- 3) J. W. Mellor: Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry; Volume III, S. 220—230

#### Diskussion

**Köb:** Welcher Prozentsatz an antistatischen Fasern soll beispielsweise einem Teppichgarn beigemischt werden, und wie ändert sich durch die grüne Farbe der leitfähigen Fasern die Garnfarbe?

**Ducarre:** Bei der Verwendung als Stapelfasern wird das Garn gleichzeitig mit dem normalen Teppichgarn geschnitten. Man benötigt ungefähr  $0.5\,^{0}/_{0}$  Zumischung, um eine gute Wirkung zu erzielen.

Bei Schlingenflorteppichen, bei denen Filamente verwendet werden, werden dem Garn einige leitfähige Filamente beigegeben. Der Prozentsatz hängt dabei vom Titer des Garns und der Garnnummer des Teppichgarns ab. Einem 2000 dtex-Garn wird man ungefähr 1% leitfähige Filamente zusetzen. Wir verkaufen aber eigentlich das fertige Garn, das schon Rhodiastat-Filamente enthält.

**Brockmeier:** Es ist bekannt, daß bei BCF-Teppichen der Zusatz von kohlenstoffhaltigen Fasern zu Streifigkeit führt. Wenn Ihre Garne grüne Fäden enthalten, führt das nicht bei hellen Farbtönen zu einer erheblichen Vergrauung?

**Sieroff:** Ja, Sie haben recht. Bei hellen Teppichen sieht man schon diese dicken Stapel, doch gehen wir daran, nun Fäden mit 3,3 bis 5 dtex herzustellen, und diese sieht man nicht mehr.

Makschin: Sie haben zwar die Vorteile gegenüber einer homogenen antistatisch modifizierten Faser herausgestellt, indem Sie sagten, daß dabei die Fasereigenschaften sehr wenig beeinflußt werden. Welche Vorteile sehen Sie in Ihrer Faser gegenüber kohlenstoffhaltigen oder metallisierten Fasern?

**Ducarre:** Ich sehe kaum Unterschiede zwischen diesen Garnen. Alle diese Garne enthalten leitfähige Einzelfäden. Ihre textilen Eigenschaften sind ausgezeichnet, und vor allem die Verarbeitung auf den Karden oder Spinnmaschinen ist in keiner Weise problematisch. Bei den metallischen Fasern dürfte das nicht zutreffen.

**Makschin:** Dieses Prinzip läßt sich doch sicher auch auf andere Fasertypen anwenden. Haben Sie in dieser Richtung auch schon andere Polymere untersucht?

**Ducarre:** Ja, wir haben auch schon andere Fasern in ähnlicher Weise behandelt. Das schwerwiegendste Problem ist die Verteilung des Kupfersulfides, wobei aber eine gute Festigkeit erhalten bleiben muß. Bis jetzt hatten wir nur bei Polyamid guten Erfolg. Bezüglich Polyesterfasern sind die Forschungsarbeiten noch im Gange.

Haase: Wenn Sie beispielsweise ihre Fasern in einem technischen Gewebe, das mit Reduktionsmitteln in Berührung kommt, einsetzten, sodaß Kupfersulfid zu Kupfer umgesetzt werden könnte, ist dann die antistatische Wirkung genau so gut? Denn auch Kupfer hat eine hohe Leitfähigkeit.

**Ducarre:** Ich glaube kaum, daß es möglich ist, auf diese Weise Kupfersulfid zu reduzieren, das gelingt nur durch eine elektrolytische Behandlung.

Baron: Ihre Fäden sind mit einer leitfähigen Schicht außen überzogen. Es gibt aber auch andere Produkte, die eine leitfähige Seele besitzen. Halten Sie diese Anordnung für wesentlich oder glauben Sie, daß dadurch keine Unterschiede entstehen?

Ducarre: Bei der Herstellung leitfähiger Fasern müssen Sie zwei Aufgaben erfüllen: Ersten soll die leitende Schicht so einheitlich und oberflächlich wie nur möglich sein, und zweitens muß ein enger Kontakt mit dem Fasermaterial gegeben sein, damit eine entsprechende Beständigkeit im Gebrauch gewährleistet bleibt. Welches Prinzip Fasern mit einer leitenden Seele verfolgen, weiß ich nicht, und ich möchte mich dazu nicht äußern.

**Baron:** Sie gehen von der Notwendigkeit aus, daß die Fasern eine einheitliche leitende Oberfläche bilden. Ich kann mir aber kaum vorstellen, daß sich in einem Teppich alle leitenden Fasern immer berühren und so die Ladung ableiten. Wie können Sie das erklären?

**Ducarre:** Bei Schlingenflorteppichen ist das wohl einfach zu verstehen, da sich der leitende Faden kontinuierlich durch den Teppich zieht. Dieses Filament wirkt wie ein elektrischer Draht. Bei Teppichen mit geschnittenem Flor ist das Problem etwas komplizierter, doch könnte man es mit dem Coronaeffekt oder mit einem Blitzableiterphänomen erklären.

**Baron:** Um wie viel ist eine so ausgerüstete Fasermischung teurer als eine normale Polyamidfaser?

**Ducarre:** Das Kupfersulfid ist zwar billig, aber der Prozeß, es aufzubringen, ist sehr kompliziert. Wir gehen von  $H_2S$  aus, das wegen seiner Toxizität strengen Sicherheitsvorkehrungen unterworfen ist. Das verteuert natürlich das Endprodukt.

Sieroff: Ich schätze, daß der Unterschied zwischen einem Kilo normaler Stapelfasern und Stapelfasern, die Rhodiastat enthalten, ungefähr bei 25 Pfennig liegt.

Brockmeier: Sie gaben Zahlen für die Leitfähigkeit von 10-4 und 104 an. Ich würde meinen, daß es sich hier entweder einmal um die Leitfähigkeit und ein anderes Mal um den Widerstand handelt oder daß sich hier ein Fehler eingeschlichen hat, der korrigiert werden sollte.

Bei den Standardbegehtests, wie man sie in der BRD praktiziert, erhält man unter den gegebenen klimatischen Bedingungen bei nicht modifizierten Teppichen mit Standardsohlen Werte von 15 bis 20 000 Volt. Sie dagegen haben 4000 V festgestellt. Bei den *Rhodiastat-*Teppichen dagegen, ohne leitfähigen Rücken, erhalten Sie Werte von 1700 V. Diese Diskrepanz kann ich nicht verstehen.

Köb: Ich glaube, das ist eine Frage der Mcßtechnik.

**Brockmeier:** Ja, wenn die Diskrepanz aber in einem Fall auftritt, so müßte sie doch auch in dem anderen Fall vorhanden sein?

Köb: Man müßte da genau die Testbedingungen studieren. Ich meine, daß man das im kleinen Kreis ausdiskutieren soll.

**Truckenmüller:** Zeigte sich eine negative Beeinflussung, beispielsweise durch den Zusatz von Titandioxid?

**Ducarre:** Nein, der Zusatz von Titandioxid beeinflußt meiner Meinung nach den Widerstand in keiner Weise. *Rhodiastat* wird ja aus Polyamid hergestellt, das Titandioxid enthält.

**Weißbeck:** Warum haben Sie Kupfersulfid gewählt? Es gibt doch viele Substanzen, die leitend oder halbleitend sind. Glauben Sie, wäre es mit einem Oxid oder einem anderen Produkt auch gegangen?

**Ducarre:** Der Widerstand von Metalloxiden ist mir leider nicht genau bekannt. Ich glaube aber, daß er doch viel höher ist als der der Sulfide.

Weißbeck: Wenn Oxide stöchiometrisch ideal vorliegen, dann sind sie gute Isolatoren, wenn aber eine stöchiometrische Störung vorliegt, d. h. ein Sauerstoffunterschuß besteht, haben sie eine hohe Leitfähigkeit, die bis an die Werte von Metalleitern heranreichen können.

Sieroff: Ein Oxid in einer Faser wirkt wie ein Pigment und stellt daher beim Spinnen ein Problem dar. Kupfersulfid ist leicht zu verarbeiten, und es gibt dieses Problem nicht. Daher haben wir uns für dieses entschieden.

## Physikalisch-chemische Grundlagen der Fibrillierung

Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Berger Doz. Dr. sc. nat. Hans-Werner Kammer Technische Universität Dresden

Die Fitrillierung von Polymerfolien wird durch deren mechanische Eigenschaften bestimmt, die ihrerseits wiederum durch thermodynamische und kinetische Eigenschaften und durch die vorliegenden molekularen Strukturen geprägt werden.

Zum Verständnis der Fibrillierung von Folien aus Polymermischungen ist die Kenntnis der Struktur und Eigenschaften von Polymermischungen erforderlich. Vielfältige Untersuchungen zeigen, daß Polymerkompositionen mikroheterogene Systeme sind. Die Eigenschaften solcher Phasengemische werden nicht nur durch die Eigenschaften der Komponenten und ihr Mischungsverhältnis bestimmt, sondern auch durch die Verhältnisse an den Phasengrenzen. Kenntnisse über die Ausdehnung der Grenzschicht zwischen den Polymerphasen sind für das Verständnis des Spaltmechanismus von Polymermischfolien von großer Bedeutung. Untersuchungen zeigen, daß die zur Spaltung einer Folie erforderliche Energie überwiegend plastische Deformationsenergie ist.

Für den Verarbeitungsprozeß von Polymermischungen ist deren rheologisches Verhalten wichtig, das durch die Viskosität charakterisierbar ist. Untersuchungen an verschiedenen Polymermischungen zeigen, daß die Beziehung von Ostwald und de Waele zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Polymerschmelzen geeignet ist. Werte der Stoffkonstanten, die in der erwähnten Beziehung auftreten, werden für einige Polymermischungen angegeben.

Es wird eine Modellvorstellung zur Fibrillierung von Mischfelien entwickelt. Grundlage des Modells ist die Energiebilanz an einem Mikroriß. Die entwickelte Vorstellung zeigt, daß die Fibrillierneigung durch das Zusammenwirken von plastischen und elastischen Eigenschaften der Polymermischung bestimmt wird. Indirekten Einfluß hat die Phasenmorphologie, da von ihr die mechanischen Eigenschaften der Polymermischung abhängen.

Näherungsweise kann man die Fibrillierneigung abschätzen, wenn man die plastischen Deformationsenergien durch die Grenzflächenenergien ersetzt.

The fibrillation of films of polymer blends is affected by the mechanical properties of the films, which in turn are related to thermodynamic and kinetic properties and to the existing molecular structures.

To understand the fibrillation it is important to know the structure and the properties of polymer blends. Various investigations demonstrate the microheterogeneous structure of such systems. Their properties are affected not only by the properties and the ratio of the blended components but also by the nature of the interfacial regions. Therefore, knowledge of the thickness of the interfacial region is necessary to understand the splitting mechanism of films of polymer blends. It has been found that the energy needed for splitting is mainly plastic deformation energy.

The rheological behavior of polymer blends expressed in terms of viscosity must be considered to realize the extrusion process. It is shown that over a reasonable range the rheological properties of polymer blends may be estimated from the Ostwald-de Waele-Equation. Values of parameters are discussed.

A model for estimating the fibrillation-power of films of polymer blends is proposed which is based on the energy balance in microcracks. It is shown that the fibrillation

power is related to plastic and elastic properties of the polymer blend, which in turn are influenced by the morphology of the polymer blend.

A simple approach for estimating the fibrillation power is to replace the plastic deformation energies by the surface energies.

#### 1. Einleitung

Die traditionellen Verfahren zur Herstellung synthetischer Faserstoffe: das Naß-, das Trocken- und das Schmelzspinnen sind in den letzten Jahren durch eine technologische Neuentwicklung, die Fibrillierung gereckter hochorientierter Polymerfolien, erweitert worden '.

Im Jahre 1975 arbeiteten nach groben Schätzungen etwa 1200 bis 1400 Anlagen mit einer durchschnittlichen Kapazität von 300 bis 1000 t/a. Die hohen Zuwachsraten sind sowohl auf den geringen Rohstoffpreis der Einsatzkomponenten als auch auf die niedrigen Investitionskosten der Anlagen zurückzuführen, die schon mit einer Kapazität von einigen 100 t/a rentabel arbeiten können.

Das Einsatzgebiet, der nach diesen Verfahren erhaltenen Spaltfaserstoffe, war in der Vergangenheit durch die alleinige Verarbeitung von Polyolefinen (im wesentlichen Polypropylen und Niederdruckpolyäthylen) auf den Sektor technischer Textilien begrenzt. Das Ergebnis der gemeinsamen Forschungsarbeiten zwischen dem VEB Chemiefaserkombinat Wilhelm Pieck Schwarza und der Technischen Universität Dresden, Sektion Chemie, war, auch die Verarbeitung von Polymeren mit textilen Eigenschaften wie z. B. Polyamid und Polyester, nach diesem Verfahren zu erreichen, und damit konnte das Anwendungsgebiet fibrillierter Folienfaserstoffe wesentlich erweitert werden.

Das Verfahren der Foliefibrillierung ist einmal über den Prozeß der statistischen und zum anderen durch eine kontrollierte Foliespaltung zu realisieren.

Im folgenden werden wir auf die physikalisch-chemischen Grundlagen der Fibrillierung von Polymermischungen eingehen. Dazu sind einige Ausführungen über die Struktur und das rheologische Verhalten von Polymermischungen erforderlich, und schließlich werden wir kurz eine Modellvorstellung zur Fibrillierung darlegen.

#### 2. Zur Begriffsbestimmung der Fibrillierung

Was verstehen wir allgemein unter den Begriffen Fibrillieren bzw. Spleißen? Man spricht bei Folien und Fäden von Fibrillieren oder Spleißen, wenn durch Einwirkung einer äußeren Kraft eine Spaltwirkung längs zur Faserachse erreicht wird.

Je nachdem, ob die Kraft auf definierte Stellen der Folien oder willkürlich einwirkt, unterscheidet man eine kontrollierte von einer statistischen Spaltung (Abb. 1).

Die statistische Foliefibrillierung, initiiert durch Ultraschall oder Reckung nach vorherigem Einarbeiten gasförmiger oder fester Zusatzstoffe, liefert unregelmäßige Netzwerke, deren Faserbreiten großen Schwankungen unterworfen sind. Diese Titerschwan-

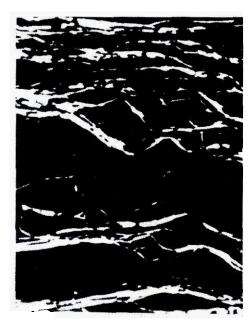


Abb. 1: Statistische Foliespaltung

kungen sind dann von Nachteil, wenn es sich um relativ grobtitrige Faserelemente handelt. Die statistische Foliefibrillierung hat jedoch den Vorteil, daß es gelingt, Einzelfaden aus sehr feintitrigen Faserelementen herzustellen. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch durch die Rohstoffauswahl sehr eingeschrankt. Es lassen sich nur die natürlich spleißenden Polyolefine einsetzen.

Die kontrollierte Foliespaltung mit Hilfe feststehender oder rotierender Messer, auch Kapillarisieren genannt, fuhrt zu Flach- bzw. Multifilfaden. Die Grenze zwischen beiden ist durch die Fadenbreite gegeben und wird relativ willkiirlich festgelegt.

Der Einsatz von Nadelwalzen bei der kontrollierten Foliespaltung führt zu regelmäßigen Netzwerken, wobei der Abstand der Nadeln die Stegbreite der Netze bestimmt (Abb. 2).

Fur die kontrollierte Foliespaltung gilt allgemein, daß die Faserelemente eine gute Titerkonstanz aufweisen. Deshalb hat sich dieses Verfahren zur Herstellung von Spaltfaserstoffen technologisch allgemein durchgesetzt.

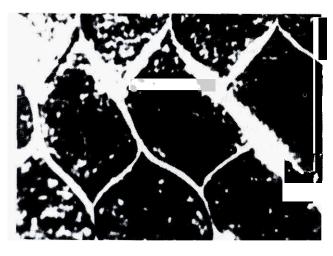


Abb. 2. Kontrollierte Foliespaltung

#### 3. Ursachen der Fibrillierung

Aus der Literatur ist bekannt, daß Polyolefine fibrillieren, wahrend Polyamid und Polyester keine natiirliche Spleißneigung zeigen. Ausgehend von dieser Tatsache versuchten wir, die Ursache der Fibrillierung, die Anisotropie der Festigkeit langs und quer zur Faserachse, die besonders bei der Kräfteübertragung bei mechanischer Belastung der Folien deutlich wird, zu analysieren, um somit das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Polymeren zu ergründen.

Die Ursachen der Anisotropie der Festigkeit sind in dem unterschiedlichen chemischen und geometrischen Kettenbau und daraus resultierend in den übermolekularen Strukturen zu suchen, so daß die einzelnen Polymeren, je nach ihrem Kettenbau, unterschiedliche Fibrillierneigung zeigen.

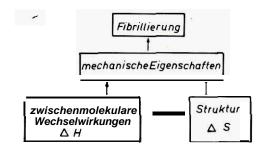


Abb. 3: Zusammenhang zwischen der Fibrillierneigung und den mechanischen Eigenschaften

Die Abbildung 3 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der Fibrillierneigung und den mechanischen Eigenschaften der Polymerfolien, wobei letztere sowohl durch energetische als auch durch strukturelle Größen bedingt werden, die sich gegenseitig beeinflussen. Betrachtet man nun die genannten Polymeren im Hinblick auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, so ergeben sich die in Abbildung 4 dargestellten Zusammenhange.

Die hohe Fibrillierneigung der Polyolefine ist auf den relativ schwachen Zusammenhalt zwischen den Ketten, bedingt durch die geringen Dispersionswechselwirkungen, zurückzuführen, wahrend bei Polyester verhältnismäßig starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ketten auftreten, die die Festigkeit quer zur Faserachse wesentlich erhohen und damit die Spaltneigung langs der Ketten vermindern. Fur Polyester sind neben den Dispersionswechselwirkungen vorwiegend elektrostatische Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen den Benzolkernen nachgewiesen worden.

Polymere	ZwischenmolekulareWechselwirkunger			
	Dispersion	Dipol	H-Brücken	
Polyolefine	+	-		
Polyester	+	+	€ .	
Polyamid	+	+	+	

Abb. 4: Zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen den Ketten verschiedener Polymerer

Im Polyamid treten neben den Dispersions- und Dipolkräften noch Wasserstoffbrückenbindungen auf, so daß sich folgende Abstufung in der Spleißneigung ergibt:

Polyolefine≫ Polyamid ≥ Polyester

Der Einfluß der Struktur und der Geometrie auf die Fibrillierung läßt sich aus der Abstufung der Spleißneigung innerhalb der Polyolefine ableiten:

Polypropylen > Niederdruckpolyäthylen Niederdruckpolyäthylen > Hochdruckpolyäthylen

Wollten wir also auch Polyester und Polyamid dem Verfahren der Foliefibrillierung zugänglich machen, müßten wir versuchen, die starken Wechselwirkungen zwischen den Ketten abzuschirmen, was sowohl durch chemische Modifizierung der Polymerkomponenten als auch durch physikalisch-chemische Modifizierung, dem Zumischen von Zweitkomponenten. möglich ist. Wir wählten den zweiten Weg und als Zusatzkomponenten die Polyolefine.

Dieser Weg brachte uns außerdem folgende Vorteile:

- Die Verschneidung der teuren Ausgangsprodukte Polyester und Polyamid durch das Zumischen der billigen Polyolefine
- Die Möglichkeiten in den Kompositionen die optimalen Eigenschaften beider Mischungskomponenten zu vereinen
- Neue Eigenschaften entsprechend der Anpassung an spezielle Probleme herauszubilden, ohne neue Polymere entwickeln zu müssen

#### 4. Zur Struktur von Polymerkompositionen

Die Polymerkompositionen zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, daß chemisch relativ uneinheitliche Polymere in der Schmelze zu äußerlich homogen erscheinenden Mischungen verarbeitet werden können, die jedoch eine mikroheterogene Struktur aufweisen. Die homogene Mischung polymerer Substanzen ist wegen der starken zwischenmolekularen Wechselwirkung und der geringen Beweglichkeit und der damit verbundenen geringen Diffusionsgeschwindigkeit (D  $\sim 10^{-12}~\text{cm}^2/\text{sec})$  der Polymermoleküle nur in Ausnahmefällen realisiert.

Selbst wenn man vom thermodynamischen Standpunkt eine homogene Mischung zweier polymerer Substanzen erwarten kann, d. h. wenn vom thermodynamischen Standpunkt die Mischung stabil gegenüber den ungemischten Komponenten ist, werden kinetische Hemmungen die Einstellung des Gleichgewichtes behindern. Es kommt zur Ausbildung strukturell mikroheterogener Systeme, die als metastabil zu charakterisieren sind. Bei der Betrachtung solcher Systeme ist demnach eine übermolekulare Organisation der Polymeren zu berücksichtigen, die im entscheidenden Maße die Eigenschaften von Mischungen beeinflußt.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen bestätigen, daß sich beim Mischen polymerer Substanzen die übermolekularen Strukturen im Gemisch getrennt für jedes Polymere herausbilden.

Für die Struktur mikroheterogener Zweikomponentensysteme besteht die Modellvorstellung der Inselmatrixstruktur. Bezeichnen wir die Mischungskomponenten mit A und B, so wird im Kontinuum der einen

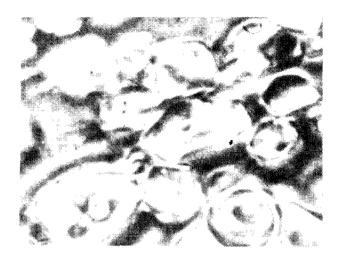


Abb. 5: Insel-Matrix-Struktur der Polymerkompositionen

Komponente (auch Matrix genannt) die andere in Form von dispersen Teilchen oder Inseln eingelagert. Mikroskopisch betrachtet ist die Zusatzkomponente über den Querschnitt inselartig in der Matrix verteilt<sup>3</sup>.

Die Abbildung 5 zeigt die Phasenverteilung von Polyester und Hochdruckpolyäthylen in Gewichtsprozenten im Verhältnis 30:70. In der dunklen Matrix des Polyäthylens sind helle Inseln des Polyesters eingelagert. Die Verteilung zweier Polymerer auf die Insel- bzw. Matrixphase hängt u. a. von folgenden Faktoren ab:

- dem Mischungsverhältnis,
- der Kohäsionsenergiedifferenz und
- dem Herstellungsprozeß,

wobei das Mischungsverhältnis dominierend ist.

Rein geometrisch ist es denkbar, daß eine Komponente bis zu 75 Volumprozenten als kubisch dichteste Kugelpackung in einer Matrix vorliegen kann, wobei jedoch das Polymere mit der höheren Kohäsionsenergie zur dispersen, d. h. inneren Phase tendiert. Durch Variation, z. B. des Mischungsverhältnisses, ist eine Umkehrung der Struktur — als sogenannte Phasenumkehr bezeichnet — möglich (Abb. 6).



Abb. 6: Multiple Emulsion beim Phasenübergang in Polymerkompositionen

Es liegen Gebilde vor, die an multiple Emulsionen erinnern. Charakteristisch ist das Auftreten von Insel-Inselstrukturen in der Matrix. Örtlich ist die Phasenumkehr schon abgeschlossen. Es liegen dunkle Polyäthylenpartikel in einer hellen Polyestermatrix vor. Die Phasenumkehr im betrachteten System liegt bei etwa 50/50 Gewichtsprozenten.

Nach all dem kann man feststellen, daß Polymerkompositionen Phasengemische sind. Es liegt keine homogene Durchmischung der Komponenten vor, sondern es bilden sich Phasen aus, in denen die einzelnen polymeren Komponenten rein vorliegen. Die Eigenschaften solcher Phasengemische werden nicht nur von den Eigenschaften der Komponenten und ihrem Mischungsverhältnis bestimmt, sondern auch sehr wesentlich durch die Wechselwirkungen zwischen den Phasen, d. h. durch die Verhältnisse an den Phasengrenzen. Obwohl in den letzten Jahren Fortschritte im Verständnis der Verhältnisse an der Grenze zwischen nichtmischbaren Polymeren erzielt wurden, muß man doch feststellen, daß über die Struktur der Grenzschicht in solchen Systemen noch keinesfalls volle Klarheit herrscht.

Selbst über die Ausdehnung der Grenzschicht gehen die Meinungen weit auseinander. Wir sind jedoch der Auffassung, daß diese Frage im wesentlichen geklärt ist. Theoretische Überlegungen, die von unterschiedlichen Vorstellungen ausgehen, legen nahe, daß die Ausdehnung der Grenzschicht in der Größenordnung von 50 Å liegt und leicht mit der Temperatur zunimmt. Der Widerspruch dieser theoretischen Aussagen zu experimentellen Resultaten scheint aufgeklärt zu sein.

Nach Lipatov<sup>5</sup> sind die Grenzschichtdicken in der Größenordnung wie sie aus den erwähnten theoretischen Überlegungen auf thermodynamischer Basis folgen. Es ist aber möglich, daß die Grenzschicht sich zwischen nichtmischbaren Polymeren im Laufe von Verarbeitungsprozessen oder als Folge von Wärmebehandlungen in ihrer Konfiguration stark verändert. Bei solchen Prozessen wird die Dicke der Grenzschicht nicht verändert, sondern lediglich der Verlauf der Phasengrenzen zwischen den beiden Phasen. Es können starke Zerklüftungen entstehen, die die experimentell ermittelten, weit ausgedehnten Grenzschichten vortäuschen.

Für die Haftung zwischen nichtmischbaren Polymeren ist selbstverständlich in erster Linie die wahre Grenzschicht verantwortlich und nicht die scheinbare Schichtdicke, die durch Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Phasengrenzfläche vorgetäuscht wird.

Nach der von uns entwickelten Theorie <sup>6</sup>, ist die Dicke der Grenzschicht proportional zur mittleren Kettenausdehnung der Polymermoleküle in der Grenzschicht oder umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem Wechselwirkungsparameter. Diese Theorie führt zu folgendem Bild von der Grenzschicht zwischen nichtmischbaren Polymeren:

Die Polymermoleküle durchdringen einander nur in einer sehr dünnen Schicht der oben erwähnten Ausdehnung. Die Schicht wird im Mittel nicht von Polymermolekülen gebildet, sondern nur von Molekülteilen. Die Schichtdicke wächst mit der Temperatur an.

Allgemeine thermodynamische Überlegungen führen zu Aussagen über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zusammensetzung und der Dicke der Grenzschicht. Druck und Temperatur haben entgegengesetzten Einfluß auf die Zusammensetzung und die Ausdehnung der Grenzschicht. Die Komponente mit den größeren Segmenten wird mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck aus der Grenzschicht verdrängt. Weiterhin ergibt eine allgemeine thermodynamische Abschätzung, daß unter normalen Bedingungen die Komponente mit der höheren Dichte in der Grenzregion dominiert.

Die Dicke der Grenzschicht ist für das Verständnis des Spaltmechanismus von Polymermischfolien von großer Bedeutung. Die zur Spaltung einer Folie erforderliche Energie muß zur Separation von Bindungen bzw. von Anziehungskräften aufgewendet werden, die überschüssige Energie muß als Wärme dissipiert werden und erhöht die lokale Temperatur. An unterschiedlichen Polymermischfolien ausgeführte Messungen zur Spaltbarkeit dieser Folien ergaben Spaltenergien in der Größenordnung von 0,05 J/cm².

Das sind rund zwei Größenordnungen mehr als man zur Zerstörung kovalenter C-C-Kettenbindungen benötigt  $(0,2\cdot 10^{-3}\ \mathrm{J/cm^2})$ . Wir können also in sehr guter Näherung sagen, daß die gesamte zur Spaltung der Folie aufgewandte Energie in Wärme dissipiert. Die mittlere Temperaturerhöhung in der Grenzschicht folgt dann aus:

$$\Delta T(\tau) = \frac{\Delta E_{sp}}{C\tau} ,$$

wobei  $^\triangle$  E $_{\rm sp}$  die Spaltenenergie und C $_{7}$  die spezifische Wärmekapazität der Grenzschicht mit der Dicke  $\tau$  ist. Für eine Grenzschichtdicke der oben angegebenen Größenordnung, also  $\tau=50$  Å, ist C $_{7}\sim5\cdot10^{-7}$  J/cm². Damit folgt für die Temperaturerhöhung  $^\triangle$  T $\sim10^{5}$  K. Das ist eine so riesige Temperaturerhohung, daß wir daraus den Schluß ziehen müssen, daß an der Spaltung nicht nur die Grenzschicht selbst beteiligt sein kann, sondern es müssen auch die angrenzenden Gebiete der reinen Phasen miteinbezogen sein. Nehmen wir Fließprozesse bei der Spaltung an, also  $^\triangle$  T $=150\,^{\circ}$ , so folgt für die Dicke der am Spaltprozeß beteiligten Zone  $\tau\sim5000$  Å.

Wir können nach dieser Abschätzung nicht annehmen, daß die Spaltung von Mischfolien in der Phasengrenzregion erfolgt. Es zeigt sich, daß die Energie über weit größere Regionen dissipiert wird. Es ist deshalb eine sehr grobe Näherung, die Spaltenergie mit der (thermodynamischen) Adhäsionsenergie zu korrelieren.

#### 5. Rheologisches Verhalten von Polymermischungen

Eine wichtige Größe für den Verarbeitungsprozeß von Polymermischungen ist die Viskosität, die deren rheologisches Verhalten charakterisiert.

Wir haben die Schmelzviskositäten im Meltindexgerät bestimmt.

Trägt man die erhaltenen Viskositäten gegen die Zusammensetzung der Polymerkompositionen auf, so ergeben sich für die von uns betrachteten Systeme drei typische Kurvenzüge (Abb. 7):

Typ 1: PA — NDPE

Dem Typ 1 sind die Polymerkompositionen zuzu-

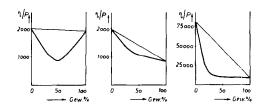


Abb. 7: Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung der Polymerkompositionen

ordnen, bei denen die Komponenten etwa die gleiche Viskosität haben. Es tritt eine erhebliche Viskositätsdepression auf, die ein Minimum durchläuft, das mit dem Phasenumkehrbereich zusammenfällt.

#### Typ 2: PA — HDPE

Differieren die Viskositäten um einige hundert Poise, so tritt ebenfalls eine negative Abweichung vom idealen Mischungsverhalten auf, ohne daß jedoch ein Extremwert zu beobachten ist.

#### Typ 3: AN/IB — HDPE

Im dritten Typ unterscheiden sich die Viskositäten der Mischungskomponenten um mehrere tausend Poise. Durch den Zusatz von 10 — 15 % der Zweitkomponente wird der Viskositätswert der höherviskosen Komponente derart erniedrigt, daß er den der niedrigviskosen Komponente erreicht. Die Viskosität der Polymermischung ist dann konzentrationsunabhängig.

Die Verarbeitbarkeit der Schmelzedispersion wird zwar durch die Viskosität bestimmt, jedoch ist diese Größe keine Konstante, sondern eine Funktion der Scherkräfte.

Die Verarbeitung von Polymermischungen ist möglich, wenn die rheologischen Eigenschaften der Homopolymer- und Polymermischungsschmelzen unter Verarbeitungsbedingungen bekannt sind und durch entsprechende Wahl der technologischen Parameter dem veränderten rheologischen Verhalten der Schmelzen Rechnung getragen werden kann.

Durch die Extruderparameter, Schneckendrehzahl, Massedruck und Zeit ist die Viskosität einzustellen, wobei die Homogenität der Schmelzedispersion durch den Dispersitätsgrad charakterisiert wird.

Polymerschmelzen sind strukturviskose Flüssigkeiten, die gleichzeitig viskose und elastische Eigenschaften besitzen. Ihr rheologisches Verhalten kann nach R e i n e  $r^{\tau}$  durch die Beziehung:

$$\dot{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{\gamma_l} + \frac{\dot{\tau}}{G} \tag{1}$$

 $\dot{\gamma}$  = Schergefälle  $\tau$  = Schubspannung

G = Schubmodul $\eta_i = Viskosität$ 

 $\dot{\tau}$  = Ableitung von  $\tau$  nach der Zeit

beschrieben werden. Das erste Glied dieser Gleichung berücksichtigt das viskose Verhalten (Gesetz von Newton) und das zweite Glied das elastische Verhalten (Gesetz von Hook) der Polymerschmelzen. Für nichtelastische oder Newtonsche Flüssigkeiten wird der Schubmodul  $G=\infty$ , und es folgt das Viskositätsgesetz von Newton. Da die in Gleichung (1) auftretenden Größen experimentell schwer zugäng-

lich sind, kann man in der Praxis den Potenzansatz von Ostwald und de Waele, Gleichung (2), zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Polymerschmelzen verwenden:

$$\tau^{\mathbf{m}} := \gamma_{i} \cdot \dot{\gamma} \tag{2}$$

die den Zusammenhang zwischen der Schubspannung  $\tau$  und dem Schergefälle  $\dot{\gamma}$  herstellt. Als Proportionalitätskonstante dient die Viskosität  $\eta$ . Der Exponent m wird häufig als Potenz- oder Fließwert bezeichnet und berücksichtigt das elastische Verhalten viskoser Flüssigkeiten. Für nichtelastische Flüssigkeiten wird m=1 und Gleichung (2) geht in die Newton'sche Viskositätsgleichung (3) über:

$$\tau = \gamma_i \cdot \dot{\gamma} \tag{3}$$

Berücksichtigt man, daß die Schubspannung dem Massedruck p und das Schergefälle † der Ausstoßleistung V bzw. der Drehzahl n des Extruders proportional sind, so kommt man zu experimentell leichter zugänglichen Größen, und es ergibt sich die Gleichung (4):

$$\mathbf{p^m} = \eta_{\mathbf{s}} \quad \begin{array}{c} \mathbf{a} \cdot \mathbf{n} \\ \mathbf{k} \end{array} \tag{4}$$

wobei

k = die Düsenkonstante und

a = die Schneckenkonstante darstellen.

Bei konstanter Temperatur im Extruder folgen aus der Messung der Abhängigkeit des Massedrucks von der Schneckendrehzahl die Schmelzviskosität  $\tau_{is}$  und der Potenzwert m entsprechend Gleichung (4). In Gleichung (4) ist die Viskosität durch die scheinbare Viskosität ersetzt, da die Düsenkonstante nur für m = 1 konstant ist. Im technisch interessanten Schubspannungsbereich von  $\tau = 10^{.7} - 10^{.8}$  g cm<sup>-1</sup> sec<sup>-2</sup> und im Gebiet des Schergefälles von  $\dot{\gamma} = 10^{.4} - 10^{.5}$  sec<sup>-1</sup> genügen die untersuchten Polymeren der Geradengleichung (5), die durch Logarithmieren von Gleichung (4) erhalten wurde:

$$m \cdot lgp = lg\eta_g + lg \frac{a \cdot n}{k}$$
 (5)

das heißt, die Viskosität  $\eta_{\rm ls}$  ist in diesem Bereich eine Konstante und läßt sich aus Massedruck und Schneckendrehzahl berechnen. Für die Polymeren ergeben sich die Potenzwerte, die in Abbildung 8 angegeben sind  $^{8,9}$ .

Abb. 8: Potenzwerte der Ostwald - de Wael'schen Gleichung für die betrachteten Polymeren

So sind Polyester und Polyamid als vorwiegend viskose und die Polyolefine und Polystyrol als viskoelastische Schmelzen aufzufassen. Dabei ist außerdem zu berücksichtigen, daß der m-Wert und damit die elastischen Eigenschaften eines Homopolymeren eine Funktion seines Molekulargewichts, der scheinbaren Viskosität und der Struktur sind.

Entsprechend der m-Werte sind die in Abbildung 9 dargestellten Mischungssysteme prinzipiell möglich.

Matrix	Fibrille	
viskos	viskoelastisch	PA-PE PET-PE
viskoelastisch	viskos	PE-PA, PE - PET
viskos	viskos	PET-PA,PA-PET
viskoelastisch	viskoelastisch	PP-PE_PE-PS

Abb. 9: Einteilung der Polymerkompositionen entsprechend dem viskosen bzw. viskoelastischen Verhalten

Diese Einteilung hat sich als zweckmäßig für die Diskussion erwiesen, da die Eigenschaften der Mischung neben den Grenzflächenspannungen ganz wesentlich durch die viskosen und viskoelastischen Eigenschaften der Mischungskomponenten bestimmt werden. In erster Näherung kann der m-Wert einer Polymermischung und damit das elastische Verhalten durch die Summe der m-Werte der matrix- bzw. inselbildenden Komponente entsprechend ihrer Zusammensetzung bestimmt werden.

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Polymerschmelzen erfolgten mit dem Ziel

- der Ermittlung geeigneter rheologischer Kriterien für eine optimale Durchführung der Folieextrusion und um
- Zusammenhänge zwischen den viskosen und elastischen Eigenschaften der Mischungskomponenten in den Polymerschmelzen als Kriterium der Mischungen aufzuzeigen.

#### 6. Modell zur Fibrillierung

Zur Formulierung einer Modellvorstellung über die Fibrillierung, die auch quantitative Aussagen gestattet, muß man von den mechanischen Eigenschaften der orientierten Folie ausgehen. Man hat dabei die Arbeit  $^{\triangle}$  G zu berechnen, die zur Erzeugung eines Mikrorisses erforderlich ist. Die in der Folie gespeicherte elastische Energie wird dabei in Oberflächenenergie und plastische Deformationsenergie umgesetzt.

Wir betrachten eine Polymermischung aus den Komponenten A und B, in der die Komponente B die disperse Phase ist. Ihr Volumenbruch sei  $\Phi_{\rm R}$ ; bei dichtester Packung (am Phasenumkehrpunkt) habe die disperse Phase den Volumenbruch  $\Phi_{\rm m}$ .

Unter Einwirkung einer äußeren Spannung  $\sigma$  entstehen sowohl in der Matrix als auch an den Phasengrenzschichten zwischen den beiden Polymeren Risse, deren Verteilung auf Matrix und Grenzschichten von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. Für die mittlere Energie, die zur Erzeugung eines Spaltes in einer Mischung mit der Zusammensetzung  $\Phi_B$  aufzuwenden ist, erhält man:

$$\triangle \; \mathbf{G} \; = \; \frac{\Phi_{\mathbf{B}}}{\Phi_{\mathbf{m}}} \; \triangle \; \mathbf{G}_{\mathbf{G}} \; + \; \left( \; 1 \; - \; \frac{\Phi_{\mathbf{B}}}{\Phi_{\mathbf{m}}} \right) \; \triangle \; \mathbf{G}_{\mathbf{M}} \label{eq:delta_G}$$

wobei  $^{\triangle}$  G $_{G}$  und  $^{\triangle}$  G $_{M}$  die Energien sind, die zur Erzeugung eines Risses in der Grenzschicht bzw. in der Matrix aufzuwenden sind.  $^{\triangle}$  G $_{G}$  und  $^{\triangle}$  G $_{M}$  setzen sich aus den entsprechenden Grenzflächenenergien, den plastischen und den elastischen Energien

zusammen. (Wie obige Abschätzung zeigt, können wir die Grenzflächenenergien gegen die plastischen Energien vernachlässigen.) Für einen Spalt der Länge 2L folgt:

$$\triangle G_G = 2LP_G - \frac{\sigma^2}{2E_M} L^2 \text{ und } \triangle G_M = 2LP_A - \frac{\sigma^2}{2E_A} L^2$$

 $\mathbf{E}_{\mathbf{M}},\;\mathbf{E}_{\mathbf{A}}\;-\!\!\!\!-\;$  Elastizitätsmodul der Mischung bzw. der Komponente A

 $P_G$ ,  $P_A$  — Plastische Deformationsenergien in der Grenzschicht bzw. in der Matrix A

Für die kritische Spannung, die zur Erzeugung eines Risses der Länge 2L erforderlich ist, erhält man:

$$\sigma_{krit} = \begin{array}{c} \Phi_{B} \cdot P_{G} + (\Phi_{m} - \Phi_{B}) P_{A} & 1/2 \\ \left\{ \Phi_{B} / E_{M} + (\Phi_{m} - \Phi_{B}) / E_{A} \right\} L \end{array}$$
(6)

 $\sigma_{krit}$ ist der Widerstand, den die Folie der Aufspaltung entgegensetzt oder mit anderen Worten, beim Überschreiten der kritischen Spannung  $\sigma_{krit}$  wächst ein Riß.

Die Größen  $P_G$  und  $P_A$  sind nur experimentell ermittelbar, sie sind gleich den im Kapitel 4 angegebenen Spaltenergien.

Da die Folie nicht isotrop ist, hat man die Elastizitätsmoduli in Formel (6) einzusetzen, die dem angelegten Spannungsfeld zuzuordnen sind.

Wir haben deshalb den Einfluß des Reckgrades auf die Elastizitätsmoduli untersucht. Die Messungen \*) lieferten eine deutliche Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Reckgrad und der Reckrichtung (Abb. 10).

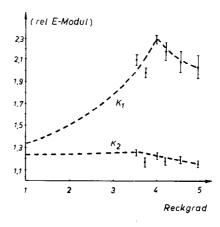


Abb. 10: Abhängigkeit des relativen Elastizitätsmoduls der Polymermischung PET/HDPE (70/30) vom Reckgrad K1 in Reckrichtung

K2 senkrecht zur Reckrichtung

Man sieht, daß der Elastizitätsmodul (senkrecht zur Reckrichtung), der für die Aufspaltung der Folie verantwortlich ist, nahezu unabhängig vom Reckgrad ist.

Zur näherungsweisen Auswertung von (6) haben wir die relative Fibrillierung einer Polymermischung im

Für die Ausführung der Messungen danken wir Herrn Dr. Kudrna vom Institut für Makromoleküle in Prag (CSSR)

Vergleich zur Fibrillierung der reinen Komponente A definiert  $^{10}$ . Weiterhin haben wir näherungsweise angenommen, daß die plastischen Deformationsenergien  $P_G$  und  $P_A$  zu den Adhäsions- und Kohäsionsenergien korrelieren, was, wie oben gezeigt, eine grobe Näherung ist. Mit diesen Annahmen ist Gleichung (6) auswertbar, und man erhält die in Abbildung 11 gezeigte relative Fibrillierung einer Mischung aus PE und PA.

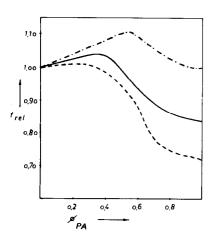


Abb. 11: Relative Fibrillierung von Mischungen aus PE und PA für verschiedene Verhältnisse der Elastizitätsmoduli von PE und PA:

1 ( -----); 0,667 (------); 0,5 (-------)

Man sieht, daß die Fibrillierneigung von Mischungen um so geringer ist, je größer das Verhältnis der Elastizitätsmoduli von disperser Phase und Matrix ist. Die entwickelte Vorstellung zeigt, daß die Fibrillierneigung durch das Zusammenwirken von plastischen und elastischen Eigenschaften der Polymermischung bestimmt wird. Indirekten Einfluß hat die Phasenmorphologie, da von ihr die mechanischen Eigenschaften der Polymermischung abhängen. In Näherung kann man die Fibrillierneigung abschätzen, wenn man die plastischen Deformationsenergien durch die Grenzflächenenergien ersetzt. Diese Näherung ist umso zutreffender, je spröder sich die Polymerfolie verhält.

### 7. Zusammenfassung

Die Fibrillierung von Polymerfolien wird durch deren mechanische Eigenschaften bestimmt, die ihrerseits wiederum durch thermodynamische und kinetische Eigenschaften und durch die vorliegenden molekularen Strukturen geprägt werden.

Zum Verständnis der Fibrillierung von Folien aus Polymermischungen ist die Kenntnis der Struktur und Eigenschaften von Polymermischungen erforderlich. Vielfältige Untersuchungen zeigen, daß Polymerkompositionen mikroheterogene Systeme sind. Die Eigenschaften solcher Phasengemische werden nicht nur durch die Eigenschaften der Komponenten und ihr Mischungsverhältnis bestimmt, sondern auch durch

die Verhältnisse an den Phasengrenzen. Kenntnisse über die Ausdehnung der Grenzschicht zwischen den Polymerphasen sind für das Verständnis des Spaltmechanismus von Polymermischfolien von großer Bedeutung. Untersuchungen zeigen, daß die zur Spaltung einer Folie erforderliche Energie überwiegend plastische Deformationsenergie ist.

Für den Verarbeitungsprozeß von Polymermischungen ist deren rheologisches Verhalten wichtig, das durch die Viskosität charakterisierbar ist. Untersuchungen an verschiedenen Polymermischungen zeigen, daß die Beziehung von Ostwald und de Waele zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Polymerschmelzen geeignet ist. Werte der Stoffkonstanten, die in der erwähnten Beziehung auftreten, werden für einige Polymermischungen angegeben.

Es wird eine Modellvorstellung zur Fibrillierung von Mischfolien entwickelt. Grundlage des Modells ist die Energiebilanz an einem Mikroriß. Die entwickelte Vorstellung zeigt, daß die Fibrillierneigung durch das Zusammenwirken von plastischen und elastischen Eigenschaften der Polymermischung bestimmt wird. Indirekten Einfluß hat die Phasenmorphologie, da von ihr die mechanischen Eigenschaften der Polymermischung abhängen.

Näherungsweise kann man die Fibrillierneigung abschätzen, wenn man die plastischen Deformationsenergien durch die Grenzflächenenergien ersetzt.

#### Literatur:

- 1) W. Berger und G. Schmack; Textiltechnik 24, 36—41 (1974)
- 2) Chemiefasern/Text.Ind. 24/76 (9), 720—721 (1974)
- W. Berger, H. Großmann und G. Schmack; Faserforsch. Textiltech. 27 (2), 81—86 (1976)
- 4) S. S. Voyutskii et al; Akad. Nouk Latv. SSR 3, 446 (1966)
   M. Kryszewski et al; J. Colloid Interface Sci. 44, 85 (1973)
- 5) Y. S. Lipatov; Vortrag auf dem Symposium "Phases and Interfaces" in Prag, Juli 1976
- 6) W. Berger, K. Olbricht und H. W. Kammer; Faserforsch. Textiltech. 27 (9), 9—14 (1976)
- 7) M. Reiner; Rheologie, Fachbuchverlag Leipzig (1968)
- 8) W. Berger und Ch. Michels; Faserforsch. Textiltech. **26** (7), 340—347 (1975)
- Ch. Michels und H. Großmann; Dissertation, TU Dresden 1974
- 10) W. Berger und H. W. Kammer; Faserforsch. Textiltech. 25 (4), 140—143 (1974)

Dieser Vortrag wurde gemeinsam mit dem folgenden diskutiert!

# Foliefaserstoffe aus Polymermischungen — neue Erkenntnisse ihrer Herstellung und Verarbeitung

Dr. Hans Dawczynski, Dr. Wolf Sattler, Dr. Christoph Michels, Dr. Hartmut Franz, Dipl.-Ing. Kurt Markel, VEB Chemiefaserkombinat Schwarza "Wilhelm Pieck" Rudolstadt-Schwarza, DDR

Ausgehend von der Analyse der Vor- und Nachteile des Schmelzspinn- und Folieverfahrens, werden einige Aspekte der

- Theorie der Foliespaltung,
- Herstellung von Foliefaserstoffen und
- Verarbeitung von Foliefaserstoffen

#### diskutiert

Durch Messung des Spaltwiderstandes von Polymerfolien, als Maß ihrer Spaltneigung, wird eine Modellvorstellung für die Fibrillierung abgeleitet und gezeigt, daß die Spaltneigung der Polymer- und Polymermischungsfolien direkt proportional der Anisotropie der Orientierung und umgekehrt proportional den zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien ist. Die experimentellen Ergebnisse beziehen sich vorrangig auf Polymermischungssysteme des Matrix-Fibrillentyps mit Polyäthylenterephthalat bzw. Polyamid 6 als Matrix.

Neben allgemeinen Betrachtungen zur Herstellung und Verarbeitung von Polymer- und Polymermischungsfolien durch

- Folieextrusion,
- Foliereckung und
- Foliespaltung

wird ein im VEB Chemiefaserkombinat Schwarza "Wilhelm Pieck" entwickeltes neues Verfahren zur Herstellung von spaltbaren Polyesterfolien aus Polyestersekundärgranulaten und deren Direktverarbeitung zu textilen Flächengebilden auf Malimo®-Nähwirkmaschinen beschrieben.

Erste Ergebnisse der Einsatzentwicklung mit diesen Polyesternähgewirken, die unter der Markenbezeichnung  $FLOROFOL^*$  auf dem Markt erscheinen, werden mitgeteilt.

Starting from the analysis of the advantages and disadvantages of the meltspinning and the film-processing technology the following aspects are discussed

- theory of film-splitting
- production of film fibres
- processing of film fibres.

By measuring the splitting resistance of film fibres as a criterion of their delamination a model conception of the fibrillation was deducted and thereupon was demonstrated that the delamination of films of polymers and blended polymers is directly proportional to the anisotropy of orientation and reversely proportional to the intermolecular interaction energies.

The experimental results refer above all to polymer blends of the fibrill-matrix type using polyethylene terephthalate or polyamide 6 as matrix.

Besides general considerations about production and further treatment of film fibres from polymers and polymer blends by

- film extrusion
- film stretching and
- film splitting

a new technology is described, developed by the VEB Chemiefaserkombinat Schwarza "Wilhelm Pieck" for the production of polyester film fibres from secondary granulated polyester and their direct processing to nonwoven textile fabrics by means of  $Malimo^{\circledast}$ -sew-knitting frames.

Finally some informations are given on first results of the application of these new polyester nonwovens which have entered the market with the trade-name of FLOROFOL®.

#### 1. Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde schon mehrfach an dieser Stelle über Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Foliefaserstoffen berichtet. In diesem Zusammenhang muß an die ausgezeichneten Beiträge von Peuker¹, Harms² und Gayler³ erinnert werden. Dieser Tradition folgend, sollen neue Erkenntnisse über die Herstellung und Verarbeitung von Foliefaserstoffen aus Polymermischungen vermittelt werden, wobei Ergebnisse aus der Forschungsarbeit des VEB Chemiefaserkombinat Schwarza im Vordergrund stehen werden.

Ausgangspunkt für die Aufnahme der Entwicklungsarbeiten war eine Analyse der Vor- und Nachteile des Schmelzspinn- und Folieverfahrens.

Für eine Anwendung der Folietechnologie sprachen folgende Aspekte:

- Die Herstellung der Foliefaserstoffe in einem kontinuierlichen Horizontalprozeß unter vermindertem Investitions- und Arbeitskräfteaufwand
- Die Möglichkeit der Herstellung von Flächengebilden unter Umgehung der Faden- bzw. Faserstufe durch Direktverarbeitung breitgereckter Folien
- Die Erzeugung dreidimensional gekräuselter Faserstoffe durch die technisch und technologisch wenig aufwendige Extrusion von Zweischichtfolien
- Die Verbesserung der Materialökonomie durch Verwendung von billigeren Polyolefinen als Verschnitt-komponente sowie durch den Einsatz von Sekundärrohstoffen
- Die Senkung des spezifischen Energieverbrauches durch günstigere Gestaltung der Wärmeaustauschprozesse während der Extrusion, Reckung und Fixierung sowie durch minimierte Klimaforderungen an die Produktionsräume.

Diesen eindeutigen Vorteilen standen zum damaligen Zeitpunkt die Begrenzung der Folietechnologie auf die Polyolefine — Polyäthylen und Polypropylen — und der relativ grobe Titerbereich der Foliefaserstoffe als Nachteil gegenüber. Voraussetzung für eine breitere Anwendung des Folieverfahrens war deshalb die Entwicklung von spaltbaren Polyamid- und Polyestermono- und -bikomponentenfolien sowie von Verfahren zu ihrer Herstellung und Verarbeitung.

Von den möglichen Wegen zur Lösung dieser Aufgabenstellung haben wir uns für die physikalischemische Modifizierung, d. h. die Verarbeitung von Polymermischungen, entschieden <sup>4</sup>.

#### 2. Zur Theorie der Spaltung von Polymerfolien

Die wesentlichste Prozeßstufe zur Herstellung von Foliefaserstoffen ist die Foliespaltung. Man versteht darunter die Fibrillierung bzw. Kapillarisierung der Folie unter dem Einfluß einer äußeren Spannung.

Nach Fischer³ und Balk⁴ kann der theoretisch erreichbare Einzeltiter  $T_E$  aus dem Gesamttiter des gereckten Foliebändchens  $T_G$  für die Nadelwalzenfibrillierung nach Gleichung (1) berechnet werden.

$$T_{E} = \frac{T_{G}}{(FR - 1) \cdot Nb \cdot Nu \cdot S \cdot b_{g}}$$
(1)

FR = Fibrillierverhältnis

Nb = Nadeldichte in der Breite

Nu = Nadeldichte im Umfang

S = Kontaktstrecke zwischen Nadelwalze und Folie

 $b_g$  = Breite des gereckten Bändchens in cm

Diese Beziehung gilt unter der Randbedingung FR 1. Während die Nadeldichte in Breite und Umfang sowie die Kontaktstrecke zwischen Nadelwalze und Folie im wesentlichen durch die Geometrie des Fibrillators vorgegeben sind, wird das erreichbare Fibrillierverhältnis, d. h. der Quotient aus Nadelwalzen- und Foliegeschwindigkeit, durch die Spaltneigung der Polymerfolien bestimmt und steht in direktem Zusammenhang mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymeren.

Da die Messung des maximalen Fibrillierverhältnisses als Maß für die Spaltneigung der Polymerfolien einen hohen material- und maschinentechnischen Aufwand verlangt, war für eine zielgerichtete Forschungsarbeit die Entwicklung äquivalenter Meßmethoden unerläßlich. Von Gayler wurde eine Methode zur Bestimmung des "Splitfaktors" publiziert. Sie geht davon aus, daß die zu prüfende Folie bei ständig steigender Spannung der Spaltwirkung einer rotierenden Nadelwalze ausgesetzt und die Spannung zum Zeitpunkt des Einnadelns und Reißens gemessen wird. Der Quotient aus beiden Werten wird als Splitfaktor definiert und ist dem Fibrillierverhältnis direkt proportional. Diese sehr praxisnahe Methode hat neben subjektiven Mängeln bei der Meßwerterfassung leider den Nachteil, daß sie nur für ohnehin fibrillierbare Folien anwendbar ist.

Von uns wurde eine Methode zur Messung des "Spaltwiderstandes" entwickelt<sup>7,8</sup>. Sie geht davon aus, daß die Spaltneigung der Polymerfolien eine Funktion der zwischenmolekularen Wechselwirkungen und der Anisotropie der mechanischen Eigenschaften ist und eine Polymerfolie spaltbar sein sollte, wenn die Beziehung

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_0 \tag{2}$$

erfüllt ist. Das bedeutet, daß die Reißspannung der Folie in Längsrichtung  $\sigma_l$  größer und die Reißspannung in Querrichtung  $\sigma_q$  kleiner als die von außen wirkende Spaltspannung  $\sigma_s$  sein muß.

Der Spaltwiderstand wurde definiert als Quotient von Spaltspannung und Anisotropiefaktor, wobei der Anisotropiefaktor das Verhältnis von Reißspannung in Längs- und Querrichtung darstellt.

$$W_{s} = \frac{\sigma_{s}}{f_{A}} \tag{3}$$

W<sub>s</sub> = Spaltwiderstand

 $\sigma_e$  = Spaltspannung

 $f_A = Anisotropie faktor (\sigma_1 / \sigma_0)$ 

Der Spaltwiderstand ist die auf die Anisotropie gleich 1 reduzierte Spaltspannung und stellt den Widerstand dar, den eine Polymerfolie einem Schneidwerkzeug bei der Fibrillierung bzw. Kapillarisierung entgegensetzt. Er ist dem Fibrillierverhältnis umgekehrt proportional.

Der Vorteil der Methode liegt im geringen Materialbedarf zur Bestimmung des Spaltwiderstandes sowie in der Möglichkeit des Vergleiches unterschiedlicher Polymersysteme im gesamten Spektrum von nichtspaltbar bis extrem leichtspaltbar.

Es erhebt sich die Frage, welchen physikalischen Inhalt haben die Bestimmungsgrößen des Spaltwiderstandes und welche Abhängigkeiten bestehen zu thermodynamischen, kinetischen und strukturellen Eigenschaften der Polymersysteme. Dabei möchte ich mich auf eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse beschränken. Die Details wurden in der Literatur ausführlich beschrieben 7-9. Durch Messung der Spaltspannung an gereckten Homopolymer- und Polymermischungsfolien der Zusammensetzung 70/30 Vol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Reckverhältnis RV = 4,0) konnte nachgewiesen werden, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen der Spaltspannung und den Kohäsions- bzw. Adhäsionsenergien der Polymersysteme besteht (Abb. 1).

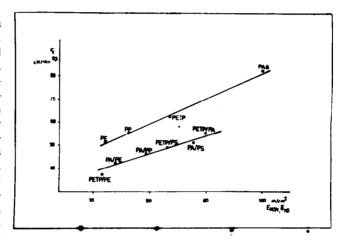


Abb. 1: Graphische Darstellung der Funktion  $\sigma_s = f(E_{Koh}, E_{Ad})$  für Homopolymer- und Polymermischungsfolien

für Homopolymer- und Polymermischungsfolien der Zusammensetzung 70/30 Vol<sup>0</sup>/0. Reckverhältnis 4,0, Reckspalt gegen Null

Die Kohäsions- und Adhäsionsenergien wurden aus den Grenzflächenspannungen berechnet. Für die untersuchten Polymersysteme sinkt die Spaltspannung und steigt die Spaltneigung mit abnehmender Kohäsions- bzw. Adhäsionsenergie.

Nach Messungen von Bartenew<sup>10</sup> und Good<sup>11</sup> an monoaxial orientierten Polymerfolien unterscheiden sich die Grenzflächenspannungen in Reckrichtung und senkrecht dazu. Die Messung der Spaltspannung als Funktion der Orientierung an Polymerfolien des Systems PETP/PE der Zusammensetzung 70/30 Vol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> führt zu analogen Beobachtungen.

Bei der rein monoaxialen "Bändchenreckung" (RS  $\infty$ ) nimmt die Spaltspannung mit zunehmender Orientierung ab und bei der indirekt biaxialen "Breitenreckung" (RS 0) bleibt die Spaltspannung konstant (Abb. 2).

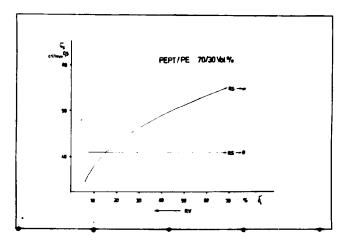


Abb. 2: Graphische Darstellung der Funktion

¬ f (¬)

für das System PETP/PE der Zusammensetzung

¬0/30 Vol¹ ", Reckverhältnis 3,5 bis 7,2

Betrachtet man nun noch die Änderung der Spaltspannung beim Übergang von den Homopolymeren zur Polymermischung, so findet man für das System PETP/PE bei konstantem Reckverhältnis den in Abbildung 3 dargestellten Kurvenverlauf.

Im Bereich von 0—25 Vol\*\* Fibrillenkomponente ist eine starke, im Bereich von 25--55 Vol<sup>a</sup> eine schwache und im Bereich von 55-70 Vol% wieder eine starke Abnahme der Spaltspannung zu beobachten. Die signifikante Änderung der Spaltspannung im Kurvenbereich I sollte daraus resultieren, daß mit zunehmendem Anteil der Fibrillenkomponente die Kohäsionsenergie zwischen den übermolekularen Strukturen der Matrixkomponente zugunsten der Adhäsionsenergie zwischen den Grenzflächen zwischen Matrix- und Fibrillenkomponente immer weniger wirksam wird. Im zweiten und dritten Bereich zeichnet dagegen die Zunahme des Dispersionsgrades durch Erhöhung der Konzentration an der Fibrillenkomponente bzw. die Ausbildung multipler Strukturen mit erhöhter Oberfläche im Bereich der Phasenumkehr verantwortlich.

Die Spaltspannung ist den zwischenmolekularen Wech-

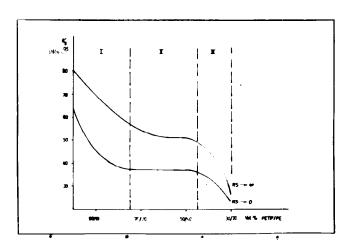


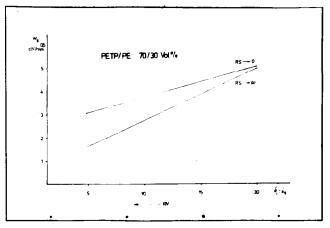
Abb. 3: Graphische Darstellung der Funktion

¬ f (Zusammensetzung)

des Systems PETP/PE, Reckverhältnis 4.0

selwirkungsenergien proportional und stellt in erster Näherung ein Maß für die minimale Arbeit zur Erzeugung eines Mikrorisses dar.

In der Praxis — z. B. bei der Nadelwalzenfibrillierung — wird nun eine Vielzahl von Mikrorissen in der Folie erzeugt. Die Summe der pro Flächeneinheit erzeugbaren Mikrorisse wird durch die mechanischen Eigenschaften, d. h. durch die Reißspannung der Folie in Längs- und Querrichtung begrenzt. Diesem Umstand wird durch die Einbeziehung des Anisotropiefaktors in den Spaltwiderstand Rechnung getragen. Den Einfluß der Anisotropie der Orientierung auf den Spaltwiderstand für das System PETP PE der Zusammensetzung 70 30 Vol<sup>6</sup> geigt Abbildung 4.



Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Spaltneigung, ausgedrückt durch den Spaltwiderstand, und der Anisotropie der Orientierung, ausgedrückt durch den Quotienten von Längs- und Querdehnung. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Praxis steigt mit zunehmender Orientierung die Spaltneigung bei der Bändchenreckung stärker als bei der Breitenreckung.

Aus den experimentellen Ergebnissen kann die in Abbildung 5 gezeigte Modellvorstellung für den Spaltvorgang von Polymer- und Polymermischungsfolien abgeleitet werden.

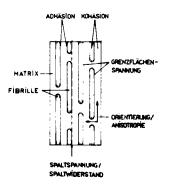


Abb. 5: Modell einer Polymermischungsfolie

Bei Homopolymerfolien muß durch das Spaltwerkzeug die Kohäsionsenergie zwischen den übermolekularen Strukturen des Polymeren überwunden werden. Somit ist es verständlich, daß die Polyolefine, deren Kohäsionsenergie auf reine Dispersionskräfte zurückgeführt werden kann und somit wesentlich niedriger liegt als die der Polyester und Polyamide, leicht spaltbar und letztere schwer spaltbar sind. Mit der Orientierung nimmt die Kohäsionsenergie zwischen den übermolekularen Strukturen der Polymeren ab, und so erklärt es sich, daß die Polyester und Polyamide bei genügend hohen Reckverhältnissen ebenfalls fibrillierbar sind.

Beim Übergang zum Polymermischungssystem vom Matrix-Fibrillentyp wird durch die Zumischung der Fibrillenkomponente der Einfluß der Kohäsionsenergie zurückgedrängt, und bei ausreichender Konzentration und Dispergierung dominiert der Einfluß der Adhäsionsenergie zwischen den Phasengrenzflächen der Matrix und Fibrille. Die Spaltung erfolgt vorwiegend entlang dieser Grenzflächen. An Stellen, wo zwischen zwei Fibrillen ein Stück reine Matrix gespalten werden muß, scheint in Analogie zur Einreiß- und Weiterreißkraft von Flächengebilden eine niedrigere Spannung notwendig zu sein als bei der Spaltung der reinen Matrixfolie.

Die Spaltneigung der Polymerfolien ist direkt proportional der Anisotropie der Orientierung und umgekehrt proportional den zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien.

#### 3. Verfahren zur Herstellung von Foliefaserstoffen

Die Verfahren zur Herstellung von Foliefaserstoffen sind durch die Prozeßstufen

- Folieextrusion,
- Foliereckung und
- Foliespaltung

gekennzeichnet. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik sind folgende Varianten möglich 12 (Abb. 6).

Die Polymergranulate werden allein oder in Mischung der Extrusion zugeführt. Der Mischvorgang selbst

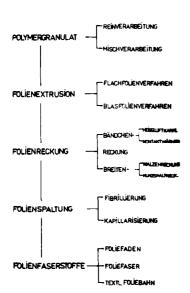


Abb. 6: Schematische Übersicht der Verfahrensstufen zur Herstellung von Foliefaserstoffen

erfolgt nach volumetrischer Dosierung der Granulate bzw. Schmelzen durch mechanisches Rühren oder im Scherfeld eines dynamischen Mischers. Das statische Mischprinzip ist für Polymerschmelzen ungeeignet.

Das Aufschmelzen, Dispergieren und Homogenisieren sowie die Verformung der Polymerschmelze zur Folie ist nach dem Flachfolien- und Blasfolienverfahren möglich. Während die Flachfolientechnologie universell anwendbar ist, bleibt das Blasfolienverfahren auf die Verarbeitung hochviskoser Polyolefine bei kleinen bis mittleren Arbeitsgeschwindigkeiten beschränkt. Die entstehende Folie wird auf Kühlwalzen in Flüssigkeitsbädern oder mit Luft abgekühlt und in Bändchenform bzw. in der gesamten Breite der Reckung zugeführt. Die Bändchenreckung erfolgt über Kontaktwärmer bzw. Heißluftkanäle, die Breitenreckung nach dem Walzen- bzw. Kurzspaltverfahren.

Durch Foliespaltung, d. h. durch Fibrillierung bzw. Kapillarisierung erhält man aus den monoaxial orientierten Foliebändchen die Foliefäden oder nach dem Schneiden zu Stapeln die Foliefasern. Die in der gesamten Breite gereckten Folien können entweder zu Foliefäden und Foliefasern gespalten oder direkt als sogenannte textile Foliebahn dem Verarbeitungsprozeß zugeführt werden. Im letzteren Fall ist die Foliespaltung dann ein Bestandteil des Verarbeitungsverfahrens.

Durch Extrusion von Zweischichtfolien sind Foliefäden, Foliefasern und textile Foliebahnen mit latenter Kräuselung herstellbar.

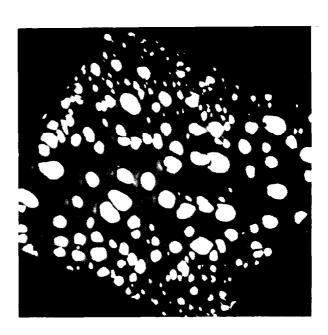
Während die ungereckte Folie, hergestellt nach dem Blas- bzw. Flachfolieverfahren, relativ geringe Unterschiede hinsichtlich Querorientierung und Ordnungsgrad aufweist, entstehen durch die Bändchen- bzw. Breitenreckung Folien, die in ihren strukturellen und textil-physikalischen Eigenschaften erheblich voneinander abweichen. Dieses Verhalten ist auf den extrem unterschiedlichen Reckspalt bei der Bändchenreckung RS→∞ und bei der Breitenreckung 

Abb. 7: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer ungereckten Folie des Systems PETP/PE der Zusammensetzung 70/30 Vol<sup>0/0</sup> (Vergrößerung 1640)

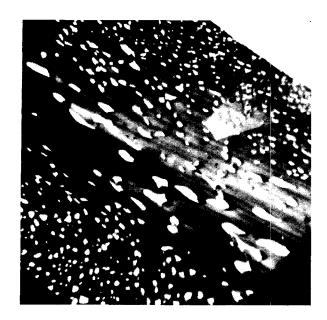


Abb. 8: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der Folie gemäß Abbildung 7 nach der Bändchenreckung, Reckverhältnis 5.0 (Vergrößerung 1640)

zuführen. Die dadurch bedingten unterschiedlichen geometrischen Einflüsse können an Hand von elektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen an Polymermischungsfolien gut sichtbar gemacht werden (Abb. 7, 8 und 9).

Dem Vergleich der EM-Aufnahmen ist zu entnehmen, daß die angelegte Reckspannung bei der Bändchenreckung die Folie ohne Bevorzugung einer Richtung deformiert, d. h. die Längung erfolgt auf Kosten der Breite und Dicke, und der annähernd runde Querschnitt der PE-Fibrillen bleibt erhalten.

Bei der Breitenreckung wird die Folie nur zu Lasten der Foliendicke unter annähernder Beibehaltung der Foliebreite deformiert. Das hat zur Folge, daß die PE-Fibrillen stark deformiert werden und somit den bildlichen Nachweis für die indirekt biaxiale Reckung erbringen.



Abb. 9: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der Folie gemäß Abbildung 7 nach der Breitenreckung, Reckverhältnis 5,0 (Vergrößerung 1640)

Auf die Unterschiede der Bändchenreckung mittels Heißluftkanal bzw. Kontaktwärmer und der Breitenreckung nach dem Walzen- bzw. Kurzspaltverfahren soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Besonderheiten der Foliespaltung und ihre Einflußgrößen wurden eingangs ausführlich diskutiert.

Im folgenden möchte ich Ihnen eine Verfahrenskonzeption zur Herstellung von spaltbaren PETP-Folien aus PETP-Sekundärgranulaten vorstellen, die in den vergangenen Jahren im Bereich des VEB Chemiefaserkombinat Schwarza entwickelt und Anfang dieses Jahres in die Produktion überführt wurde (Abb. 10).

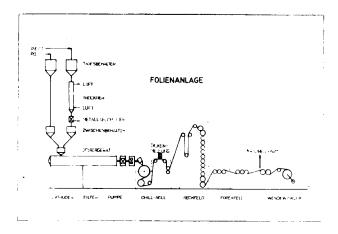


Abb. 10: Verfahrensschema der Folienanlage zur Herstellung spaltbarer PETP-Folie

Die Rohstoffe PETP-Sekundärgranulat, hergestellt durch Sinterverdichtung von Abfällen der Chemiefaser- und Filmindustrie <sup>13</sup>, und Polyolefingranulat werden in Tankwagen angeliefert und pneumatisch in die Vorratsbehälter gefördert.

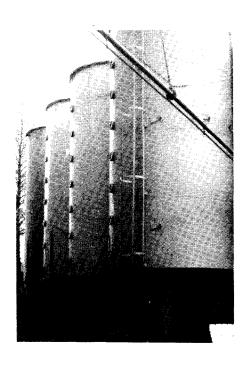


Abb.11: Tanklager zur Aufnahme der Polyestersekundärund Polyolefingranulate

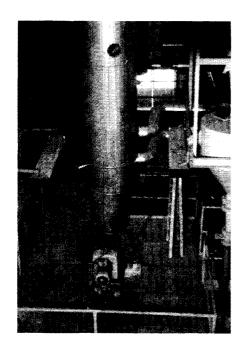


Abb. 12: Wirbelschicht-Gegenstromtrockner zur Trocknung der Polyestergranulate

Die PETP-Komponente wird in einem Wirbelschicht-Gegenstromtrockner getrocknet und durch einen nachgeschalteten Metallabscheider von metallischen Verunreinigungen befreit.

Beide Komponenten werden volumetrisch dosiert, durch mechanisches Rühren gemischt und einem Einschneckenextruder zugeführt.

Die Polymermischungsschmelze durchläuft ein Großflächenfilter, wird über Zahnradpumpen dosiert, in einer Breitschlitzdüse zur Flachfolie verformt und anschließend auf einer Kühlwalze gekühlt.

Die Primärfolie passiert eine radioaktive Dickenmeßeinrichtung zur Kontrolle der Foliendicke und Einjustierung der Breitschlitzdüse.

Die Reckung der Folie erfolgt unter minimalem Breiteneinsprung vertikal auf einem Walzenwerk zwischen zwei angetriebenen Lieferwerken und zwischenge-

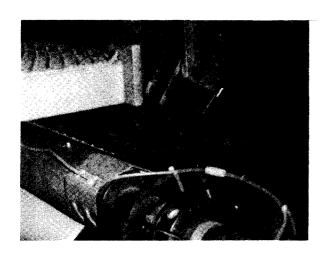


Abb. 13: Folieextrusion mit Breitschlitzdüse, Kühlwalze, Luftrakel und Randanblasdüsen

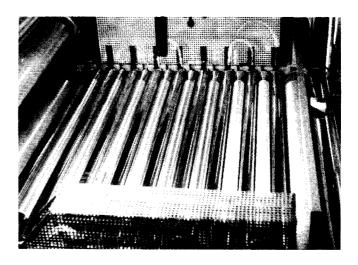


Abb. 14: Walzenreckung mit Lieferwerken und zwischengeschalteten, nicht angetriebenen, beheizten bzw. gekühlten Walzen

schalteten, mitlaufenden, beheizten Walzen. Im Anschluß an das Reckfeld durchläuft die Folie eine Fixierzone, wo durch beheizte Walzen eine Thermofixierung unter einer maximalen Relaxation von 10  $^{0}/_{0}$  erreicht wird.

Nach Kühlung und Randbeschnitt mit pneumatischer Absaugung wird die fertige Folie von einem Wendewickler aufgenommen.

Die Leistung der Anlage liegt gegenwärtig bei zirka 150 kg/h. Die Foliebreite beträgt maximal 1300 mm, der Dickenbereich liegt zwischen 0,02—0,04 mm, die Reißspannung zwischen 180—280 MPa, die Reißdehnung zwischen 20—40 % und der Spaltwiderstand zwischen 2,8—3,9 cN/mm 5. Die Abbildungen 11 bis 15 sollen einen Eindruck von der Produktionsanlage vermitteln.

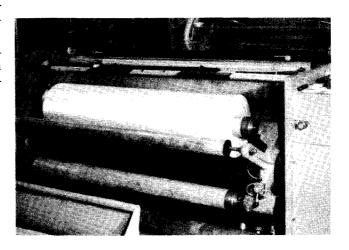


Abb. 15: Wendewickler mit Blickrichtung zur Fixierzone und Reckfeld

#### 4. Verfahren zur Verarbeitung von Foliefaserstoffen

Die Foliefäden, glatt oder nach dem Bikomponentenprinzip texturiert, sowie die Foliefasern, können im wesentlichen nach den bekannten Technologien der Textilpraxis verarbeitet werden. Durch den recht-

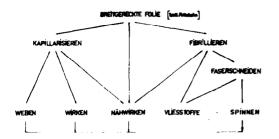


Abb. ib. Schematische Übersicht der Moglichkeiten zu: Direktverarbeitung textiler Foliebahnen

eckigen Querschnitt der Fasern und den Netzwerk charakter der Fäden können interessante Effekte im Endprodukt erreicht werden. Die Ausrüstung mit Antistatika u. ä. ist ohne besondere Probleme möglich. Ich möchte deshalb auf die Darstellung sicherlich interessanter Details verzichten und mich der Direktverarbeitung breitgereckter Polymerfolien zuwenden.

Eine Übersicht der möglichen Varianten zeigt Abbildung 16.

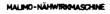
Durch Kapillarisieren bzw. Schneiden der breitgereckten Folie zu feinen Bändchen unmittelbar vor der Textilmaschine können nach der Web-, Wirk- und Nähwirktechnik textile Flächengebilde hergestellt werden. In der Praxis bekannt geworden ist bisher das split-weaving und split-knitting Verfahren 2, 14, 15.

Durch Fibrillieren der breitgereckten Folie erhält man ein "Folievlies", bei Verwendung von Zweischichtfolien bestehend aus dreidimensional gekräuselten Faserelementen, das durch Nähwirken oder nach den bekannten Technologien der Vliesstoffverfestigung unmittelbar zum Flächengebilde umgewandelt werden kann

Das Schneiden der fibrillierten Folie zu Fasern und deren Verspinnung führt zu Fasergarnen, die nach dem Web-, Wirk- und Nähwirkprozeß verarbeitet werden können.

Es besteht auch die Möglichkeit, die fibrillierbare breitgereckte Folie unmittelbar der Nähwirkmaschine vorzulegen und die Spaltung der Folie in Bändchen direkt an der Arbeitsstelle durch die Schiebernadeln der Nähwirkmaschine vorzunehmen. Die letzte Variante dürfte das bisher kürzeste Verfahren zur Herstellung textiler Flächengebilde darstellen.

Da die Verarbeitung von fibrillierbaren breitgereckten Polymerfolien nach der Nähwirktechnik hinsichtlich Produktivität und Anwendungsbreite eine Reihe von Vorteilen bietet, haben wir uns mit der Verarbeitung solcher Folien auf einer modifizierten Malimo-Näh-



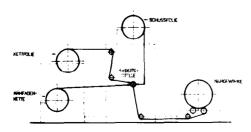


Abb. 17. Verfahrensschema der Malimo-Nähwirkmaschine zur Direktverarbeitung spaltbarer Polymerfolien

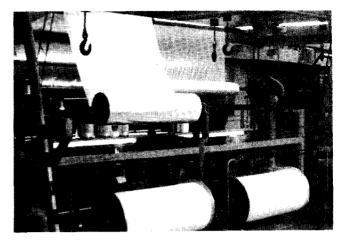


Abb. 18: Malimo-Nähwirkmaschine mit Zusatzeinrichtung zur Folieverarbeitung

wirkmaschine Typ "Malimo"\*\* beschäftigt und ein entsprechendes Verfahren entwickelt (Abb. 17).

Das Kett- und/oder Schußfadensystem wird durch fibrillierbare PETP-Folie ersetzt, als Nähfaden dient Polyesterseide. Die Teilung der Kettfolie in Bändchen wird unmittelbar an der Arbeitsstelle durch die Schiebernadeln entsprechend der gewählten Maschinenfeinheit vorgenommen. Die Fibrillierung der Schußfolie übernimmt ein Zusatzaggregat. Somit entsteht in einem Schritt ein textiles Flächengebilde, das in Abhängigkeit von der eingesetzten Folie und den gewählten Maschinenparametern hinsichtlich seiner textilen Eigenschaften in weiten Grenzen variiert werden kann.

Produkte, die nach dieser Technologie hergestellt werden, erscheinen unter dem Warenzeichen FLOROFOL<sup>1</sup> auf dem Markt.

Die Abbildungen 18 und 19 sollen diese neue Techno-

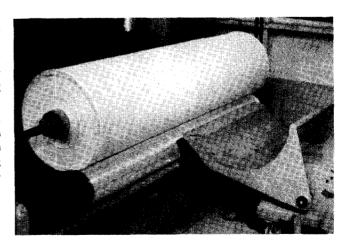


Abb. 19: Malimo-Nähwirkmaschine mit Aufwickelvorrichtung

<sup>\*)</sup> Malimo® ist ein geschütztes Warenzeichen des Warenzeichenverbandes für Nähwirkmaschinen und Nähwirkerzeugnisse der DDR Hohenstein-Ernstthal.

strieren, zu denen Endprodukte wie

- Tufting-Auslegeware,
- elektrostatisch beflockte Auslegeware,
- Kunstpelze, hergestellt nach der Voltex-Technolo-
- Wandbespannung aus bedrucktem FLOROFOL,
- Verbundstoffe FLOROFOL-Vlies und
- PVC-Fußbodenbeläge

gehören.

#### 5. Zusammenfassung

Ausgehend von der Analyse der Vor- und Nachteile des Schmelzspinn- und Folieverfahrens, wurde versucht, einige neue Erkenntnisse zur Theorie der Foliespaltung sowie zur Herstellung und Verarbeitung von Foliefaserstoffen, insbesondere aus Polymermischungen, zu vermitteln.

Im Vordergrund standen dabei Forschungsergebnisse des VEB Chemiefaserkombinat Schwarza, die zur Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von fibrillierbaren Polyesterfolien aus Polyestersekundärgranulaten und deren Direktverarbeitung zu textilen Flächengebilden auf Malimo-Nähwirkmaschinen führ-

Wir sind der Überzeugung, daß die großtechnische Realisierung dieses Verfahrens nur einen ersten Schritt darstellt und die Folietechnologie noch viele Möglichkeiten offen läßt, die zu neuen Verfahren und sehr interessanten Produkten führen werden.

#### Literatur:

- 1) H. Peuker: "Herstellung, Weiterverarbeitung und Verwendung sowie einige Entwicklungstendenzen von Flach- und Splitfäden auf Polyolefinbasis"; Lenzinger Ber. 26, 133 — 149 (1968)
- 2) J. Harms, H. Krässig, F. Saßhofer: "Fäden und Fasern aus Folie"; Lenzinger Ber. 32, 81 — 89, (1971)
- 3) J. Gayler: "Einige neue Aspekte der Splitfasertechnologie"; Lenzinger Ber. 38, 49 — 60 (1975)
- 4) W. Jakob, Ch. Michels, H. Franz, W. Berger: "Die Spaltung von Polymermischungsfolien — ein neuer Weg zur Herstellung von Foliefaserstoffen"; Faserforsch. u. Textiltech. 25 (6), 229 — 234 (1974)
- 5) P. Fischer: "Synthesefasern aus Folie"; Text. Ind. 11, 758 — 762, (1969)
- 6) H. Balk: "Fibrillieren ein neues Verfahren zur Herstellung von Synthesefasern"; Kunstst. Berat. 15 (11), 1090 — 1096 (1970)
- 7) Ch. Michels, K. Geitel, H. Franz, H. Eberhardt: "Charakterisierung der Spaltneigung von Polymerfolien durch Messung des Spaltwiderstandes"; Textiltechnik 25 (6), 375 — 379 (1975)
- 8) Ch. Michels, H. Franz, H. Eberhardt: "Untersuchungen zur Spaltneigung von Polymerfolien"; Faserforsch. u. Textiltech. 27 (12), 639 — 647 (1976)
- 9) Ch. Michels, H. Franz: "Untersuchungen zum Dispersionsgrad von Polymermischungen"; Faserforsch. u. Textiltech. 28 (4), 165 — 175 (1977)

- logie und die Anwendungsbreite der Produkte illu- 10) G. M. Bartenev, L. A. Akopjan: "Die freie Oberflächenenergie der Polymeren und die Methoden zu ihrer Bestimmung"; Plaste u. Kautsch. 16 (9), 655 — 659 (1969)
  - 11) R. J. Good, J. A. Kvikstad, W. O. Bailey: "Anisotropie Forces in the Surface of an Stretch-Oriented Polymer"; J. Coll. and Interface Sci. 35 (2), 314 — 327 (1971)
  - 12) Ch. Michels, H. Franz, K. Reuter: "Neue Erkenntnisse bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymerfolien"; Textiltechnik 27 (4), 213 — 218 (1977)
  - 13) Ch. Michels: "Sekundärrohstoffe in der Chemiefaser-industrie Möglichkeiten ihrer Aufbereitung und Weiterverwendung"; Textiltechnik 26 (6), 343 346 (1976)
  - 14) J. Harms, H. Krässig, F. Saßhofer: "Fäden und Fasern aus Folie"; Melliand Textilber. 54, 439 — 445 (1973)
  - 15) H. Krässig: "Foliebändchen und Splitter- bzw. Spaltfasern"; Vortrag auf dem wiss. Kongreß "Technologie der Herstellung und Verarbeitung von Chemiefasern" in Leipzig 1973

#### Diskussion:

Wagner: Sie wollen Ihre speziellen Produkte als Trägermaterial bei Fußbodenbelägen einsetzen. Ich glaube aber, daß die Dimensionsstabilität dieses Materials nicht ausreicht, um Wand- zu Wandverlegungen auszuhalten, umso mehr, als doch die mechanischen Eigenschaften in Längsund Querrichtung durchaus voneinander abweichen.

Dawczynski: Durch eine Kett/Schuß-Verbindung, und zwar durch einen 15 tex Polyesternähfaden, erreichen wir eine ausgezeichnete Längs- und Querfestigkeit und ins-gesamt darauf resultierend eine sehr gute Dimensionsstabilität. An dem Problem der Wand- zu Wandverlegung und den daraus resultierenden Problemen wird noch gearbeitet. Wir beabsichtigen zunächst mit diesem Trägermaterial antistatische beflockte Bahnenware herzustellen, die vornehmlich im Objektbereich (Gebäudesektor, Schulen, Krankenhäuser), aber auch im Wohnbereich als repräsentativer Teppichboden vorgesehen ist.

Dimov: Herr Professor Berger, haben Sie Zwischenreaktionen beim Schmelzen von Gemischen, z. B. Vernetzungen, untersucht?

Berger: Zwischenreaktionen treten natürlich nur bei Gemischen auf, wenn Sie z. B. Polyester und Polyamid verarbeiten, doch ist ihr Anteil verhältnismäßig gering und hat zu keinen Störungen geführt. Vernetzungen in dem Sinn, wie sie bei der Verarbeitung der Polykohlenwasserstoffe mit Polyamid oder Polyester auftreten, gibt es nicht.

Dimov: Herr Dr. Dawczynski, stellt die Mattierung von Folien und Fasern ein Problem dar?

Dawczynski: Das Problem der Mattierung spielt für uns keine Rolle. Wir verarbeiten Abfallgranulate aus der Polyesterseidenindustrie bzw. der Filmindustrie. Diese Chargen sind noch nicht stark beschädigt. Wir arbeiten zur Zeit auch an einem Verfahren, um thermisch stark geschädigte Chargen aufzuarbeiten. Das Trägermaterial Florofol wird als Polmaterial für Teppiche eingesetzt und dort spielt der Mattierungsgrad keine Rolle.

Herlinger: Herr Dr. Dawczynski, sind Ihre Farbstoffaufnahmewerte so korrigiert, als wäre nur der Polyesteranteil angefärbt worden? Sie haben bejaht, daß Sie eine unveränderte Anfärbbarkeit erhalten, ich nehme an in mg/g Stoff, doch enthält Ihr Gemisch 30 % Polyäthylen oder Polypropylen, das vom Dispersionsfarbstoff gar nicht angefärbt wird. Haben Sie diese Korrektur vorgenommen?

Dawczynski: Ja, wir haben prinzipiell keine Unterschiede zwischen reinem Polyester und Polyester/Polyolefin-Polymermischungen festgestellt. Sie waren auf Grund der sehr guten Verteilung in der Matrix gleich gut mit Dispersionsfarbstoffen anfärbbar.

Herlinger: Wir finden bei niedrigen Gehalten sogar eine höhere Farbstoffaufnahme, wenn man die Diffusion nicht zu stark behindert. Das gleiche findet man auch bei dem System Polyäthylen/Polyamid. Wenn Sie die Oberfläche aber extrahieren, beispielsweise mit Xylol, erhalten Sie wieder die normale Anfärbbarkeit. Es kann unter Umständen auch eine Diffusionsbehinderung sein, die so eine verminderte Farbstoffaufnahme vortäuscht.

Dawczynski: Solche gezielten Untersuchungen haben wir bisher noch nicht gemacht, ich kann aber von der Theorie her ihre Ergebnisse bestätigen.

**Herlinger:** Herr Professor Benter, wie ist das Wasseraufnahmevermögen, das Sorption verhalten solcher Materialien? Denn es handelt sich dern an den Grenzflächen um mikroporöse Systeme.

Berger: Das Wasseraufnahmevermögen kann man im Prinzip als etwas verbessert annehmen, und das Sorptionsvermögen korreliert ja quasi damit. Man kann es aber auch durch andere Zusatzstoffe beeinflussen, und wir haben nicht nur polymere Zusatzstoffe verarbeitet. Sie haben vielleicht aus einigen Bildern entnommen, daß man insbesondere Fließprozesse bzw. Strukturierprozesse der Schmelze sehr günstig beeinflussen kann.

Luksch: Die Scheuerbeständigkeit war ja wider Erwarten gleich gut wie die von Homopolymeren. Könnte man das vielleicht darauf zurückführen, daß das Matrixpolymere — Polyäthylen oder Polypropylen — eine Art Gleitwirkung ausübt und auf diese Art die Scheuerbeständigkeit verbessert wird?

Dawczynski: Daß die Scheuerbeständigkeit wider Erwarten so gut ist, hat uns ebenfalls sehr überrascht. Wir führen es darauf zurück, daß vornehmlich der hohe Polyesteranteil 70 % für die Scheuerbeständigkeit verantwortlich ist; man kann das theoretisch natürlich mit einer Art Gleitwirkung der zweiten Komponente begründen,

wie sie das darstellen. Herr Luksch. Gezielte Untersuchungen müssen wir noch durchführen, um dieses Phänomen allseitig wissenschaftlich interpretieren zu können.

van Krimpten: In Bild 5 hat Herr Dr. Dawczynski angegeben, daß die Rohstoffkosten für Polyamidgrobseide und für Polyamidfolie gleich sind. Sind die Rohstoffkosten für Polyamidfolie nicht etwas geringer? Tritt im Gebrauch Ihrer Materialien eine Weiterfibrillierung ein? Welche Ergebnisse haben Sie dazu gefunden?

**Dawczynski:** Ich muß Ihnen recht geben. In der Abbildung ist das kleine Minuszeichen nicht eindeutig erkennbar gewesen, die Rohstoffkosten für die Polyamidfoliefaser auf Basis Polyamid/Polyolefin sind selbstverständlich niedriger. Sie betragen ungefähr nur 85 %.

Berger: Im normalen Einsatzbereich haben wir keine Nachfibrillierung festgestellt. Das hat uns überrascht. Wir haben uns ja gerade deshalb so intensiv mit Grenzflächen beschäftigt, um hier eine Erklärung zu finden. Wenn Sie aber texturieren, also sehr starke Kräfte einwirken — beispielsweise eine mechanische Stauchkräuselung durchführen —, dann kann eine partielle Nachfibrillierung eintreten. Sie können sie aber auch auf diese Art und Weise gewollt herbeiführen.

**Albrecht:** Spielt vielleicht auch die Wärme eine Rolle? Ist es möglich, daß unter gewissen Umständen eine weitere Kristallisation auftritt oder Veränderungen in der Korngröße stattfinden?

Dawczynski: Wir haben ein optimales System vornehmlich bei Polyester/Polyolefin gefunden im Mischungsverhältnis 70/30 Masseprozent bzw. 60/40 Volumenprozent, so wie das in der Veröffentlichung bereits dargestellt worden ist. Wenn man dieses System verläßt, tritt das Problem der Nachfibrillierung in gewisser Weise auf. Man muß also in einem definierten Toleranzbereich produkttechnisch arbeiten.

## KORROSIONSSCHUTZ W.HÖHNEL KG.

Sandstrahl-, Flammstrahl-, mechanische Entrostung, staubfreies Sandstrahlen mit Vacu-Blast,

Naßstrahlen, Schutz- und Industrieanstriche aller Art, Behälterauskleidungen mit lösungsmittelfreiem

Holzschutz, Isolierungen und Streichgummierungen, Metallspritzen von Zink, Aluminium und Aluminiumlegierungen, kathodischer Korrosionsschutz, Klimatisierung zur Trockenlegung von

schwitzwasserfeuchten Anlageteilen.

#### A-4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5

Tel. 07222/72606 Serie; FS 02 1469

Postfach 202, Telegrammadresse: Höhnel KG Linz Korrosionsschutzwerk: Linz, Zamenhofstraße 41

### Faserbeanspruchung und ableitbare Forderungen an die Fasereigenschaften beim Nähen, Vernadeln und Tuften

Josef Zocher, Aachen

Anhand von Fadenspannungs- und Einstichkraftdiagrammen werden die nähprozeßspezifischen, mechanischen und thermischen Beanspruchungen des faserverbindenden Materials (Nähgarne) und des aus Fasern bestehenden Nähgutes aufgezeigt und eine quantitative Bewertung gegeben. Ferner wird auf noch tolerierbare Grenzwerte hingewiesen.

Eine quantitative Bewertung der Ausrüstung von Nähmaterialien bezüglich der erzeugten Nadelreibungswärme und deren Verteilung während des Nähprozesses wird gegeben. Auf typische Eigenschaften monofiler, endloser und gesponnener Nähgarne, welche für den Nähprozeß Verwendung finden, wird Bezug genommen, und bevorzugte Anwendungen wie auch bestehende Grenzbedingungen werden erläutert.

Unter Hinweis auf Grundlagen des Vernadelungsprozesses wird auf die Faserbeanspruchung bei der Herstellung von Non-wovens eingegangen. Vliesmaterialien aus Stapelund Endlosfasern verschiedener Qualität werden hinsichtlich bestehender Anforderungen und Verwendbarkeit verglichen. Die Bedeutung von Trägermaterialien für die Vernadelung und bestmögliche Verarbeitungsbedingungen unter sachdienlicher Anpassung der Fasereigenschaften werden erörtert.

Die Beanspruchung des Faserträgermaterials während des *Tufting-Prozesses* und die Beeinflussung des Rückhaltevermögens durch partielle Faserzerstörung werden anhand von Beispielen illustriert und mittels Meßwerten quantitativ dargestellt.

Ein Überblick des Zusammenwirkens von Tufting-Garnen, Tufting-Nadeln und Greifern und die hieraus ableitbaren Bedingungen für störungsfreien Prozeßablauf werden aufgezeigt.

Zusammenfassend erfolgt eine Gegenüberstellung der durch Fasereigenschaften gegebenen Möglichkeiten zu den Forderungen der Prozeßabläufe: Nähen, Vernadeln, Tuften, welche aus den vorangegangenen Betrachtungen ersichtlich sind.

By means of diagrams showing thread tensions and penetration forces, the mechanical and thermal stresses on both, the fibre-binding material (sewing-thread) and the sewn material consisting of fibres are discussed and a quantitative evaluation will be presented. Moreover, still tolerable limiting values and factors will be pointed out.

A quantitative evaluation of the finish of the sewing material influencing the generation of frictional heat on the sewing needle and its distribution during sewing, will be described. Reference will be made to typical characteristics of monofil, endless and spun sewing-threads which are used for sewing. Preferred sewing applications as well as existing critical conditions will be explained.

With reference to the basic process of needling, details about the stresses on the fibres when producing non-wovens will be given. Fleece materials consisting of staple or endless fibres of different qualities will be compared with regard to existing requirements and application possibilities. The singnificance of backing materials for the needling process and optimal processing conditions as well as relevant adaptation to the fibre properties will be discussed.

The stresses on the fibre backing material during the tufting process and the retention properties of the processed material which are influenced by the partial fibre

distortion, are illustrated by means of examples and quantitatively demonstrated by means of measuring values. A survey is given about the interaction of tufting yarns, tufting needles and loopers influencing the processing conditions which have to ensure a trouble-free procedure.

In the summary, a comparison is made between the application possibilities depending on the fibre qualities and the requirements of the procedures of the processes — sewing, needling, tufting — which have become evident in the preceding considerations.

#### 1. Faserbeanspruchung beim Nähen

Die industrielle, aber auch die Haushaltnähtechnik, stellen spezifische und in vielen Anwendungsfällen sehr hohe Anforderungen an die Fasern des Nähgutes, der Nähzwirne bzw. der Nähfäden. Während des Nähprozesses wird das Fasermaterial mechanisch und je nach Nähgutdichte und -dicke sowie Einstichfrequenzen der Maschine auch thermisch beansprucht. Steppstichnähmaschinen mit doppelt umlaufendem Greifer stellen, durch den Nähprozeß bedingt, die höchsten Anforderungen an das Nähgut bei der Ausführung von Nahtverbindungen.

Das gilt ganz besonders für das Hochgeschwindigkeitsnähen, ca. 6.000 Einstiche pro Minute, und bei der Ausführung mechanisierter Nähabläufe. Durch drei markante Charakteristiken können mechanische und thermische Faserbeanspruchungen während des Nähprozesses veranschaulicht werden, nämlich durch

- das Einstichkraftdiagramm,
- das Fadenspannungsdiagramm und
- die Charakteristik der Nadelreibungswärme.

#### a) Das Einstichkraftdiagramm

Ein wechselnder Kraftaufwand ist für das Durchstechen und Herausziehen der Nadel durch das Nähgut erforderlich (Abb. 1). Die maximale Einstichkraft — und damit auch die größte mechanische Beanspruchung des Nähgutes — tritt bei der größten Aufweitung des Stichloches durch den Nadelschaftanfang im Bereich des Öhres auf. Das Herausziehen der Nadel verursacht erwartungsgemäß relativ kleine Kräfte und somit auch keine kritischen Faserbeanspruchungen. Ber vier Lagen Köper und einer maximalen Einstichkraft von 1.000 p tritt am Verdrängungs-

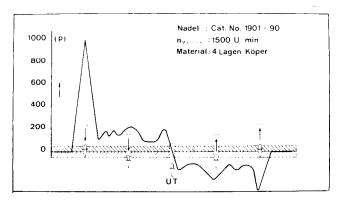


Abb. 1: Nähzyklus — Einstichkraftdiagramm

kegel der Nadelspitze im Bereich des Nadelöhres bei einer Nadelstärke 90 eine mittlere Radialkraft von 7 kp auf, welche der Faserverband des Nähgutes im elastischen Bereich aufzunehmen hat. Ist bei vorgegebener Verdrängungsmöglichkeit die Faserfestigkeit nicht ausreichend, die Gesamtreibung zu groß oder die Elastizität ungenügend, so gibt es Sprengbrüche von Geweben, Gewirken und sonstigen aus Fasern bestehenden Materialkonstruktionen. Die Größe der maximalen Einstichkraft steht in einer unmittelbaren Beziehung zur Nadelreibungswärme, auf die noch genauer eingegangen wird. Besonders bei synthetischem Fasermaterial und hohen Einstichfrequenzen verdienen die Faserfestigkeit, die Ausrüstung durch Avivagen und die thermische Belastbarkeit der Fasern besondere Aufmerksamkeit, um unliebsame Zerstörungen des Nähgutes durch den Nähprozeß zu vermei-

#### b) Das Fadenspannungsdiagramm

Es zeigt die wechselnden Zugbelastungen des Fadens während des Nähprozesses, welche für die Durchführung der Nähfunktion erforderlich sind.

Es handelt sich um Zugbeanspruchungen des Oberoder Nadelfadens, welche im Fadenverlauf kurz oberhalb der Nadel gemessen wurden. Es soll hier erwähnt werden, daß weitere Kriterien oder Meßpunkte für die kritische Bewertung der mechanischen Fadenbeanspruchung zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Der Unterfaden wird durch den Prozeß vergleichsweise wenig beansprucht. Zunächst sollen anhand der Steppstichnaht Zugbelastungen des Nähzwirns, also des Nadelfadens, bedingt durch den Nähprozeß und die Maschinenkonstruktion, aufgezeigt werden (Abb. 2).

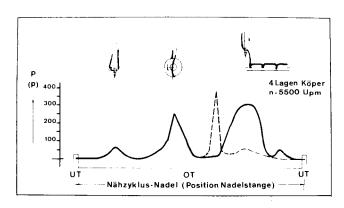


Abb. 2: Fadenspannungsdiagramm — Steppstich, Nadelfaden

Der erste Kraftanstieg auf der linken Seite des Diagrammes zeigt die Belastung des Nähfadens, die beim Aufnehmen der Fadenschlinge an der Nadel durch den Greifer entsteht. Es handelt sich hier um eine Beschleunigung des Nähfadens von 0 auf Greiferumfangsgeschwindigkeit. Bei einer Maschineneinstichfrequenz von n = 6.000 U/min wird der Nadelfaden auf etwa 40 m/sec in einer Millisekunde beschleunigt. Die geringe Fadenmasse wirkt sich günstig aus und verursacht verträgliche mechanische Beanspruchungen von ca. 70 p in diesem Bereich. Im weiteren Ver-

lauf gibt es bedeutend ansteigende Zugbeanspruchungen. Faser/Metall-Reibung und Umlenkung bei Aufweitung der Schlingen bis zum Umschlingen des Greiferkörpers erfordern Zugkräfte, die bis zu 80 % der Reißfestigkeit des Nähzwirnes betragen können. Sie lassen sich jedoch in Grenzen halten, wenn für das Gleitverhalten die geeignete Avivage des Nähzwirns genügend berücksichtigt wurde. Das Festziehen der Naht wird durch eine an der Maschine einstellbare Fadenspannung bewerkstelligt, und die damit bestimmbaren Nahtfestziehkräfte können nach eingetretenem Reibverschleiß an die Reißfestigkeitsgrenze heranreichen. Im allgemeinen gilt jedoch im Interesse einer glatten Naht, so wenig wie möglich Oberfadenspannung anzuwenden. Je höher allerdings die Nähfrequenz wird, desto größer wird die für den Nähvorgang erforderliche Mindestoberfadenspannung. Der Kraftverlauf des Nahtfestziehens ist im rechten Teil des Diagrammes zu sehen.

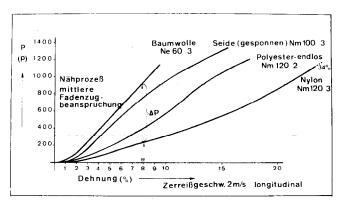


Abb. 3: Nähzwirne, K-D-Charakteristiken

Darüberhinaus treten während des Nähvorganges bisweilen kurzzeitig wirkende Störeinflüsse auf, welche beispielsweise durch wechselnde Gleiteigenschaften oder ungleiche Dehnungen des Fadenfasermaterials verursacht werden. Auch Falscheinstellungen oder Verschleiß an Teilen der Maschine verursachen solche Störfunktionen. Die unerwünschten zeitlichen Fasergarnbelastungen verändern die Zeitsequenz des Fadenablaufes und sind nicht selten die Ursache für einen Fadenbruch. Die dynamischen Festigkeitseigenschaften von Fasergarnen unterscheiden sich von quasistatisch ermittelten. Je nach Fasermaterial und Zwirnkonstruktion werden über wenige Millisekunden wirkende Belastungsspitzen, die über ein Drittel größer als die statisch ermittelten Reißfestigkeitswerte sind, vom Nähfaden ohne Störfolge für den Nähvorgang aufgenommen. Die Reißfestigkeit der Fasernähzwirne ist mitbestimmend für die Nahtfestigkeit, aber sie kann ganz und gar nicht als alleiniges Kriterium für die Güte der Vernähbarkeit angesehen werden (Abb. 3).

Besonders für synthetisches Fasergarnmaterial ist das Dehnungsverhalten im unteren und mittleren Belastungsbereich von Bedeutung. Durch die Dehnung des Nähgarnes wird die Wirksamkeit der Zugkräfte für das Bewegen des Fadens durch das Nähsystem bestimmt. Große Dehnungswerte von Nähfäden im erforderlichen Arbeitskraftbereich der Nähmaschine

verursachen Verlagerungen in zeitlichen Ablaufen und fuhren zumindest zu Einschrankungen des Anwendungsbereiches solcher Fasergarne. Das Kraft/Dehnungs-Verhalten von Baumwollfasergarnen kann immer noch als günstige Richtschnur für gute Vernahbarkeit von Fasergarnen betrachtet werden.

#### c) Die Chsrakteristiken der Nadelreibungswärme

Die Charakteristiken der Nadelreibungswärme und die sich bieraus ergebende thermische Beanspruchung für das Fasermaterial werden hauptsachlich durch die Einflußgrößen:

- Nadelform, Starke und Oberflache,
- Nahfaden, Dichte und Dicke des Nähgutes,
- Ausriistung des Fasermaterials,
- Einstichfrequenz und
- Reibweg

bestimmt.

Durch die vermehrte Verarbeitung von Strick- und Wirkwaren sind in den letzten Jahren Nadeltemperaturprobleme besonders aktuell geworden (Abb. 4).



Abb. 4: Thermische Stichlochbeschädigung durch Nadel

Das Vernahen von Maschenware gestaltet sich schwierig wegen der hohen Reibkräfte zwischen Nadel und Nahgut (Abh. 5). Die meist hohe Warmeempfindlichkeit des synthetischen Fasermaterials verursacht einen weiteren Schwierigkeitsgrad. Aber auch beim Vernahen von Geweben werden haufig Erhitzungsgrenzen überschritten (Abb. 6). Erzeugt wird die Rei-

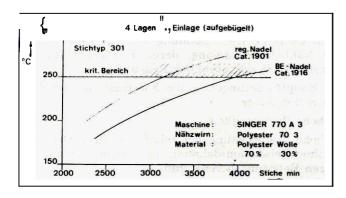


Abb. 5: Verminderte Nadelreibungswärme durch BE-Nadeln

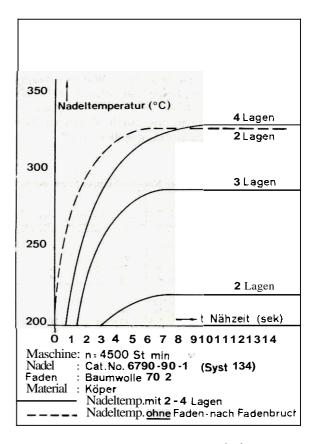


Abb. 6: Einfluß der Stofflagenzahl und des Nähfadens auf die Nadelreibungswärme

bungswärme zwischen Nadel und Nahgut durch die Nadelarbeit, das heißt durch die Einstich- und Durchdringungskraft der Nadel und den Reibweg. Eine geeignete Meßtechnik gestattet es, die Nadeltemperatur quantitativ zu ermitteln (Abb. 7). Auf unterschiedliche Meßtechniken, die fur diesen Zweck brauchbar sind, soll hier nicht eingegangen werden; die Messung erfolgt in unserem Labor auf der Basis der Strahlungsmessung im Infrarotbereich. Gezielte Meßreihen gestatten es, Aussagen über die Größen der verschiedenen, die Reibungswärme bestimmenden Parameter zu machen.

Die Avivage als Ausriistung des Fadenfasermaterials

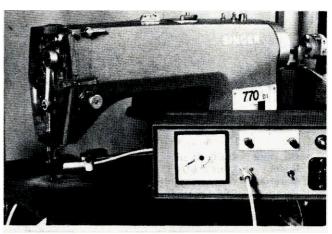


Abb. I: Nadeltemperatur — Meßeinrichtung

beeinflußt die Reibungswärme in sehr bedeutendem Maße. Diese Ausrüstung kann durch einen Schmiereffekt beim Einstich die Einsticharbeit um ca. 35 % herabsetzen und zusätzlich durch die Verdampfung von Komponenten derselben einen Wärmeentzug der Nadel bewerkstelligen. Die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Meßwerte vermitteln einen Vergleich der Einflußgrößen, die durch Nähzwirn, Fasermaterial und die Ausrüstung gegeben sind.

Tabelle 1: Verminderung der Nadelreibungswärme durch den Nähfaden

Fadenbeschaffenheit	-		Prozentuale Warme-Ver-
Anzahl der Lagen, U min	Temperatur	minderung	mind durch Ausrüstung
4 Lagen, 3300 U min			
ohne Faden	324°C±100%		
Baumwolle 60 3 o. Ausrüstung	257°C= 79%	21%	
Baumwolle 60 3 Paraffin	244°C= 75%	25%	16%
Baumwolle 60 3 Siliconverbind.	220℃- 68%	32 %	34%
3 Lagen, 4600 U min			
ohne Faden	394°C+100%		
Baumwolle 60 3 o. Ausrüstung	295°C± 75%	25%	
Baumwolle 60 3 Paraffin	279°C፣ 71 %	29%	14 %
Baumwolle 60 3 Siliconverbind.	220°C- 56%	44%	43%
2 Lagen, 5700 U min			
ohne Faden	390℃:100%		
Baumwolle 60 3 o. Ausrüstung	276 °C= 73 %	27%	
Baumwolle60 3 Paraffin	250°C= 66 %		21 %
Baumwolle 60 3 Siliconverbind.	208℃: 55 %	45 %	40%

Es ist zu erkennen, wie wesentlich das Baumwollfasermaterial selbst ohne Ausrüstung zur Kühlung der Nadel beiträgt. Bei hohen Nähgeschwindigkeiten n = 5500 U/min sind es 27%. Wesentlicher noch ist der Einfluß auf die absolute Temperaturhöhe, 276% gegenüber 390%, da bei Temperaturen um 400% thermi-

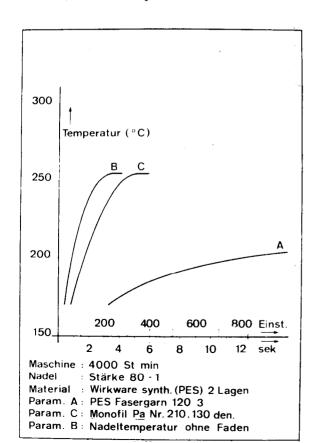


Abb. 8: Nähen — Nadeltemperatur mit monofilen Fäden

sche Schäden des Nähgutes und des Fadens nicht mehr zu vermeiden sind, abgesehen von einem extremen Härteverlust der Nadel. Der Einfluß der Fadenausrüstung in Qualität und Menge ist von großer Bedeutung. Die Vorteile einer speziellen Faserausrüstung, zum Beispiel einer Siliconausrüstung gegenüber der Standardausrüstung mit Paraffin, sind aus den Meßwerten klar ersichtlich.

Der Temperaturunterschied der Nadel beträgt unter den vorliegenden Verhältnissen bis zu 42°C, nämlich 250°C bei einer Paraffinausrüstung gegenüber 208°C bei einer Ausrüstung mit einer Siliconverbindung. Würde es sich hier um einen Polyesternähfaden handeln, wäre dieser bei einer Temperatur von 208°C noch vernähbar, während es bei 250°C zu einem thermisch bedingten Fadenbruch käme. Diese interessante Verminderung der Nadelerwärmung durch den Nähfaden und eine gezielt angewendete Ausrüstung ist nur bei Fasergarn zu verwirklichen. Wie aus Abbildung 8 hervorgeht, beeinflussen monofile Fäden die Reibungswärme der Nadel kaum. Kontaktoberfläche und Gesamtoberfläche sind kleiner als bei Fasergarnen. Die auftragbare Gesamtmenge der Ausrüstung und die Haftwirkung derselben während des Reibverschleißes sind ungünstiger.

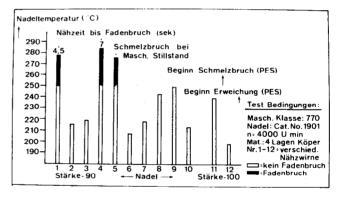


Abb. 9: Kommerzielle Nähzwirne — Temperaturempfindlichkeit

Nähzwirnausrüstungen, die in Verbindung mit der Fadenkonstruktion und dem verwendeten Fasermaterial zu betrachten sind, scheinen noch Raum für Verbesserungen zu bieten. Es wurden 12 auf dem Markt angebotene Nähzwirne verschiedener Provenienzen, welche alle für die gleichen Nähvorrichtungen vorgesehen waren, bezüglich des thermischen Verhaltens im Zusammenwirken mit der Nadel untersucht (Abb. 9). Die Abbildung 10 zeigt Unterschiede der Nähfadenschädigung, deren Beachtung für die Nähsicherheit von absoluter Bedeutung ist.

Die Hauptforderungen an das Fasermaterial für Nähzwirn sind daher:

- hohe Reißfestigkeit,
- hohe Zugbelastung bei relativ geringer Dehnung ohne Relaxationsdehnung im unteren und mittleren Belastungsbereich und
- optimale Ausrüstung der Fasern mit Mehrkomponentenpräparationen, welche die erforderlichen Gleit- und Verdampfungseigenschaften sicherstellen

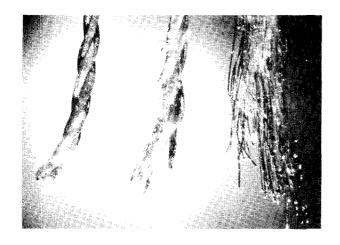


Abb. 10: Nähfaden:

- a) Schmelzbruch
- Angeschmolzene Fasern und mechanische Zerstörung
- c) Mechanischer Bruch

#### 2. Vernadeln

Mittels der Vernadelungstechnologie werden entsprechend dem fortgeschrittenen Entwicklungsstand durchwegs alle vorkommenden Faserarten und Materialien verarbeitet (Tab. 2). Für die Non-wovens, welche durch mechanische Faserverdichtung hergestellt werden, halten natürlich die Chemiefasern den Mammutanteil. Sehr interessant und zukunftsweisend sind verschiedene Produktentwicklungen, welche die Vernadelung von ungewöhnlichen Fasern mit beson-

Tabelle 2: Faserarten für die mechanische Vliesverfestigung

Chemiefasern	Naturfasern
Polyacryl	Kokos
Polyamid	Sisal
Aromat. Polyamide	Jute
Polyester	Baumwolle
Polypropylen	Wolle
Zellulose	(Glas)
	(Keramik)
	(Stahl)

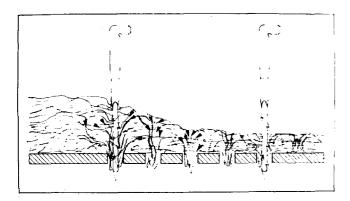


Abb. 11: Prinzip der mechanischen Vliesverfestigung

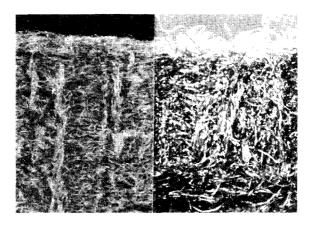


Abb. 12: Stark verdichtetes Vliesmaterial mit 1500 g/m² Flächengewicht

Verdichtetes Vliesmaterial mit 500 g/m² Flächengewicht

deren Eigenschaften, wie zum Beispiel die aus Glas, Keramik oder aus Stahl, erforderlich machen. Ob Faserverdichtung, -strukturierung oder -verbindung durch Vernadelung erfolgt, in allen Fällen handelt es sich bei dem Vernadelungsprozeß um eine Umformung von lose liegenden, nicht gebundenen Fasermaterialien (Abb. 11). Unter Krafteinwirkung und vorgegebenem Transporthub werden Fasern eines geformten Vlieses von den Haken der Filznadeln aufgenommen und als Teilmengen in die Nadeleinstichrichtung umpositioniert (Abb. 12). Mit zunehmender Einstichdichte vermindert sich das Vliesvolumen, und es erhöht sich die Materialdichte und natürlich auch die Zugbeanspruchung der Fasern.

Die Fasern des Vlieses werden während der Übertragung der Umformarbeit durch die Filznadel durch Zug, durch Reibung und Knickung beansprucht (Abb. 13). Anders als bei der Zugbeanspruchung eines Garn-Faserverbandes werden bei der Vernadelung im Vlies maximale Kräfte auf einzelne Fasern oder kleine Faserbüschel übertragen. Während dieser Zug-

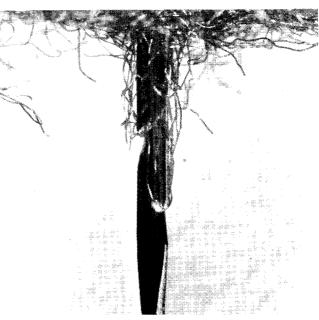


Abb. 13: Filznadeleinstich — loses Fasermaterial

krafteinwirkung findet eine gleitende Bewegung mit gleichzeitiger Umlenkung über sehr kleine Umlenkradien des Filznadelhakenbodens statt. Die Faserumlenkung erfolgt im unteren Totpunkt des Einstichhubes durchwegs fast um 180°. Für feine Fasern von 1-3 den beträgt zum Beispiel, entsprechend der dafür erforderlichen feinen Nadelstärke von 40-42 gauge (0,40-0,45 mm Dreikantschaft), der Umlenkradius im Hakengrund weniger als 0,1 mm.



Abb. 14: Filznadeleinstich — stark verdichtetes Fasermaterial

Mit einer mittleren Filznadelstärke von 0,65 mm Schaftdurchmesser = 32 gauge werden in einem stark verdichteten 12-17 dtex, Fasermaterial mit 600 g/m² beim Eingriff von 5 Widerhaken etwa 20-25 Fasern pro Einstich erfaßt und unterschiedlich weit verlagert (Abb. 14). Dabei tritt eine maximale Einstichkraft von 600 p auf, die sich ungleich auf die einzelnen Fasern verteilt (Abb. 15). Die mittlere Zugbelastung von 25-30 p pro Faser kann hier nur eine Größenordnung anzeigen. Wie aus dem Einstichdiagramm zu ersehen ist, tritt die maximale mechanische Beanspruchung während der Fasertransportarbeit auf. Die Verdrängungsarbeit, die für das Durchstechen des Dreikantschaftes ohne Widerhaken notwendig ist, ist hingegen hier nur sehr gering.

Diese Verhältnisse ändern sich bei Verwendung eines kräftig gewebten Trägers und extrem starker Faser-

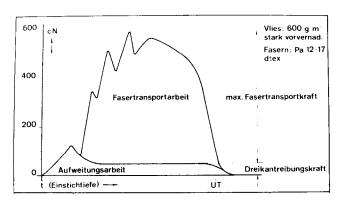


Abb. 15: Einstichdiagramm Filznadel

verdichtung. Bei geringer Verdrängungsarbeit, wie in dem Beispiel gezeigt, tritt wenig Reibungswärme auf. Ungünstige Bedingungen für thermische Schädigungen der Fasern sind nicht gegeben. In der Non-woven-Produktion erreichen Filznadeln bei Einstichfrequenzen bis 1.000 pro Minute selten Temperaturen über 100°C. Die besten technologischen Voraussetzungen für die Vernadelung bieten mechanisch gebildete Faservliese mit Stapellängen nicht unter 40 Millimeter. Für starke mechanische Faserverdichtung ist eine hohe Faserfestigkeit mit hoher Knick- und Querfestigkeit unerläßlich. Spinnvliese sind schwieriger zu vernadeln, die Prozeßbedingungen müssen sehr spezifisch dem Vliesmaterial angepaßt werden. Sollen für intensive Verdichtung mehrere Maschinenpassagen angewendet werden, so gilt hier in der Regel, daß die ersten Passagen mit kleiner und die folgenden mit zunehmender Nadeleinstichtiefe gefahren werden, um den Grad der Faserzerstörung klein zu halten.

Für eine Reihe von Produkten werden Faservliese auf Trägermaterialien aufgenadelt. Hier gilt es, die Schädigung des Trägers für die Vernadelung in tolerierbaren Grenzen zu halten, was in hohem Maße durch die geeignete Trägerkonstruktion, die Fasern und die geeigneten Filznadeln zu erreichen ist. Die Optimierung der Restfestigkeit von Trägermaterialien nach der Vernadelung muß wegen der sehr komplexen Zusammenhänge in der Praxis immer noch hauptsächlich durch Versuche vorgenommen werden.

Für alle Vliese, die vernadelt werden sollen — ob mit oder ohne Träger — hat eine auf den Vernadelungsprozeß abgestimmte Ausrüstung der Fasern durch Avivieren eine überragende Bedeutung.

Die Faseroberfläche in Verbindung mit der Ausrüstung beeinflußt die Faser/Faser- und die Faser/ Metall-Reibungen. Forderungen an die Fasern für den Vernadelungsprozeß sind:

- hohe Faserfestigkeit
- hohe Knick- und Querfestigkeit,
- angepaßte Kräuselung und abgestimmte Oberfläche sowie
- optimale Ausrüstung durch Avivieren.

#### 3. Tuften

Die Faserbeanspruchung während des Tufting-Prozesses hat vorwiegend mechanischen Charakter. Bei modernsten Tufting-Maschinen wird mit maximalen Einstichfrequenzen von 1.500 gearbeitet (Abb. 16). Die Mehrzahl der Produktionsanwendungen begnügt sich jedoch mit Frequenzen um 600 bis 800 pro Minute. Die an der Nadel auftretenden Temperaturen liegen in der Regel unterhalb des kritischen Bereiches für Chemiefasergarne und natürlich auch für die Fasern des Trägermaterials. Es sind deshalb kaum Überbeanspruchungen thermischer Art für Fasermaterial mit niedrigem Schmelzpunkt, wie beispielsweise Polypropylen, zu erwarten. Als Basis für Tufting-Teppiche sind die traditionellen Träger aus Jutegewebe heute weitgehend durch Träger aus Polypropylen-, Polyester- oder Polyamidfasern in Form von spunbonded oder gewebten, ja sogar gestrickten Trägerkonstruktionen ersetzt worden. Die Forderungen, die einerseits aus dem eigentlichen Tufting-Prozeß und andererseits aus der Weiterverarbeitung wie Latexie-

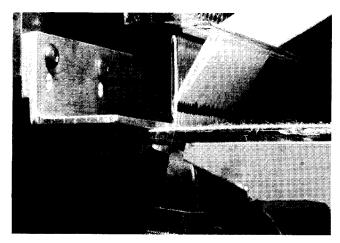


Abb. 16: Tuftingmaschine — Nadeleinstich

ren, Färben usw. an ein Trägermaterial gestellt werden, sind vielschichtig und auch widersprüchlicher Natur.

Der Tufting-Träger muß sich auf engstem Raum, bedingt durch die Vielzahl der Nadeln und der dichten Einstichfolge, entsprechend dem Verdrängungsvolumen der Nadel und dem im Träger verbleibenden Garn, aufweiten lassen (Abb. 17). Dabei soll es nicht zur Faserzerstörung und zur partiellen Auflösung der Bindung, die später unter Belastung zu mechanischer Trennung führen könnte, kommen. Das heißt, die Fasern im Träger müssen geeignet sein, vorzugsweise im elastischen Bereich oder durch Verschiebung, verbunden mit einer erforderlichen Rückdehnung, im Einstichbereich ausgeweitet werden zu können.

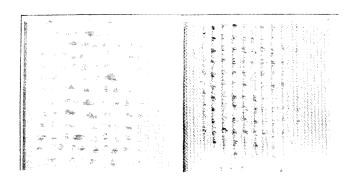


Abb. 17: Gestrickter PA-Tufting-Träger:
— normale Nadel- — reduzierte Nadeleinsticheinstichkraft — kraft durch Nadelform

Teilung	5/32 inch	5/32 inch
Nadel	Cat. No. 0631	Test 12109
Einstichnadelkraft	$\bar{x} = 14.0 \text{ kp}$	$\bar{\mathbf{x}} = 10.6  \mathrm{kp}$
(10 Nadeln)		

Für das eigentliche Aufweiten des Materials durch die Nadel steht nur eine extrem kurze Zeitspanne zur Verfügung (Abb. 18). Bei einer Maschine, die beispielsweise mit 800 Einstichen pro Minute arbeitet, beträgt die Zeit, in der die maximale Aufweitung des Stichloches zustandekommt, weniger als eine Hundertstelsekunde. Es sind hier Voraussetzungen gegeben, daß die Fasern im Stichloch einer kurzzeitigen,

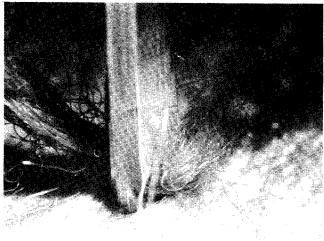
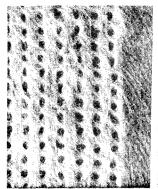


Abb. 18: Tuftingnadeleinstich

dynamischen Belastung unterliegen. Fasern mit geringer Querfestigkeit neigen zu höherer Bruchempfindlichkeit bei dieser Beanspruchungsart (Abb. 19). Um gleichmäßigen Noppeneinzug zu erhalten und um ein optimales Noppenrückhaltevermögen für die Weiterverarbeitung sicherzustellen, ist es notwendig, daß die Restfestigkeit des Trägers nach dem Einführen der Noppen nicht unter 60 % absinkt.

Die Charakteristiken des Tufting-Garnes werden sicher viel mehr von den Gebrauchseigenschaften des Fertigproduktes und den Kosten als von prozeßbedingten Eigenschaften, die für die Verarbeitung des Materials erforderlich sind, bestimmt. Die Zugfestigkeit von Tufting-Garnen aus Chemiefasern ist, solange es sich nicht um störende Unregelmäßigkeiten des Garnes wie Knoten oder ähnliches handelt, mehr als ausreichend für die Verarbeitung auf der Maschine. Dehnungscharakteristiken sind selbstverständlich



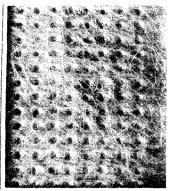


Abb. 19: Spun-bonded Tufting-Träger nach Nadeleinstich: mit 58 % mit 78 % Restfestigkeit Restfestigkeit

5/32 inch Cat. No. 0631	5/32 inch Test 12109
$\overline{\mathrm{x}}=$ 7,04 kp	$\overline{x}=$ 5,11 kp
$\overline{x} = 57  ^{\text{0}}/_{\text{0}}$	$\overline{x}=78\text{\%}_0$
$\overline{x} = 18 \text{ g}$	$\overline{x}=35~g$
	Cat. No. 0631 $\bar{x} = 7,04 \text{ kp}$ $\bar{x} = 57 \text{ 0/0}$

mitbestimmend für den Ausfall von Musterungen, Oberflächenbildern und die jeweils erforderliche Maschineneinstellung.

Hervortretende Kriterien für Tufting-Garne sind die Drehung gesponnener und die Kräuselung texturierter Garne. Während gesponnene Fasergarne in der Regel für die Aufnahme des Garnes an der Nadel bei dem heutigen Stand der Technik kaum noch Schwierigkeiten bereiten, stellen Multifilamentgarne ohne oder mit nur schwacher Fachung immer noch teilweise ungelöste Verarbeitungsprobleme bezüglich der Sicherheit der Garnaufnahme an der Nadel dar. Bei texturierten Filamentgarnen tritt diese Problematik noch stärker in den Vordergrund. Sowohl für Velours als auch für Schlingenware ist es erforderlich, daß alle Filamente restlos durch den Greifer erfaßt werden, um die Kontinuität im Prozeßablauf und die Gleichmäßigkeit des Warenbildes zu sichern (Abb. 20). Nicht aufgenommene Fasern können im Grenzfalle aufgrund der großen Zugfestigkeit mehrerer Filamente zu ernsthaften Betriebsstörungen führen.

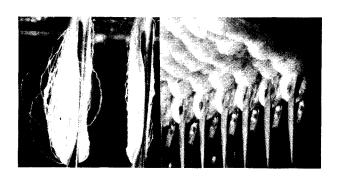


Abb. 20: Voluminöse, nicht gesponnene Fasergarne erschweren Garnaufnahme durch den Greifer

Das Erfassen aller Filamente ist vielfach jedoch nur möglich durch ein regelrechtes Abschaben unter relativ hohen Anpreßkräften zwischen der Nadel als Garnführungselement und dem Greifer als aufnehmendes Element. Die Folge sind frühe Verschleißerscheinungen an beiden Teilen, die zu reißenden, ja selbst schneidenden Kanten führen.

Besonders durch die scharfen Verschleißkanten an der Nadel wird der Tufting-Träger in zunehmendem Maße geschädigt und das Noppenrückhaltevermögen sowie die Restfestigkeit entsprechend ungünstig beeinflußt (Abb. 21). Es wurde sehr oft festgestellt, daß in der Regel die Nadeln viel zu spät ausgewechselt werden. Ein zunehmender und wegen seiner gleitenden Eigenschaft besonders schwer zu kontrollierender Qualitätsverfall der getufteten Ware, wird in den meisten Fällen bis zur äußersten Grenze toleriert.

Der Grund dafür liegt in den relativ hohen Kosten, zusammengesetzt aus der Stillstandzeit der Maschine (d. h. Produktionsausfall, Einrichtzeit) und den eigentlichen Nadelkosten, die beim Auswechseln eines Nadelsatzes entstehen. Die beschriebene Problematik macht unter anderem relativ komplizierte Nadelkonstruktionen, die darüberhinaus wegen der engen Kostengrenzen nur schwer zu realisieren sind, erforderlich.

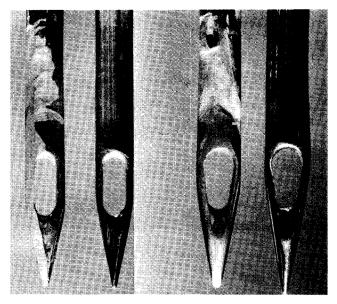


Abb. 21: Verschlissene und neuwertige Tufting-Nadeln

Beim Vertuften von Naturfasern, in der Regel Wolle, beispielsweise für den hochwertigen Teppich im Innenbereich, treten vergleichbare Probleme nur am Rande auf.

Wünschenswert wäre es, wenn an einem texturierten Garn die volle Bauschigkeit erst nach dem Tuften, also während des Weiterverarbeitens, entwickelt werden könnte (Abb. 22). Eine erfolgreiche Entwicklung in dieser Richtung wäre eine erstrebenswerte Verbesserung.

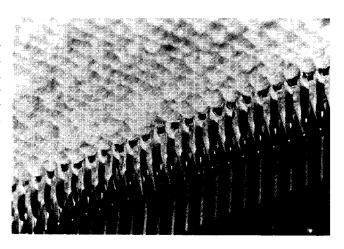


Abb. 22: Getuftete Noppenstruktur

Die Ausrüstung der Chemiefasern für den Tufting-Prozeß ist nicht besonders kritisch und hat einen anderen Stellenwert als zum Beispiel die Ausrüstung von Nähzwirnen. Es ist aber dennoch erforderlich, daß die Fasern mit einer Ausrüstung versehen werden, die ein Mindestgleitvermögen an allen metallischen oder keramischen Garn-Führungs- oder Garn-Umlenkungsstellen garantieren.

## Die Verwendung von Polypropylen in Tex- Beispiel Industriegewebe, Teppiche, Polsterstoffe und

D. F. Anderson, London

Die Entwicklung des Verbrauchs von Polypropylen seit den sechziger Jahren wird besprochen. Die Bedeutung der Faser- und Textilbranche wird in Zusammenhang mit dem Gesamtverbrauch von Polypropylen dargestellt. Die wesentlichen Eigenschaften des Polypropylens, die dessen Verwendung als Polymeres für Fasern begünstigen, werden behandelt sowie dessen Vor- und Nachteile mit den anderen Kunstfasern verglichen. Vorrichtungen, die zur Herstellung von Fasern Verwendung finden, werden gezeigt.

Einige der neueren Fortschritte der Polypropylentechnik werden in bezug auf ihre eventuellen Auswirkungen auf die Textilindustrie zusammengefaßt.

Die derzeitigen Einsatzmöglichkeiten von Polypropylenfasern werden bezüglich ihres technischen Verhaltens besprochen. Angaben über die wichtigsten Anwendungen von Polypropylen als Textilfaser werden angeführt. Außerdem werden die gegenwärtigen Beschränkungen bei der Verwendung von Polypropylen als Polymeres für Fasern erörtert sowie die Möglichkeiten, diese Beschränkungen zu überwinden. Könnte man diese ausschließen, wären die Möglichkeiten des Polypropylens in der Textilindustrie wesentlich erhöht. Die voraussichtliche Marktentwicklung wird hinsichtlich des gegenwärtigen Standes der Technik und der möglichen künftigen Entwicklungen

The growth in consumption of polypropylene since its introduction in the 1960's is discussed. The importance of the fibre/textile sector is shown in relation to the total consumption of polypropylene. The basic properties of polypropylene which make it suitable as a fibre forming polymer are examined and its advantages/disadvantages relative to the other synthetic fibres. The type of equipment available for production of fibres is shown.

Some of the more recent advances in polypropylene technology are reviewed in respect of the possible impact in the textile industry.

The existing applications for polypropylene fibres are considered in relation to technical performance. The main areas where polypropylene is used as a textile fibre are quantified. The present limitations of polypropylene as a fibre forming polymer are also studied and consideration is given to its chances for overcoming these limitations. Should these present technical constraints be removed the extent to which polypropylene could penetrate into the textile industry would be greatly enhanced. The way in which the market is likely to develop is considered in the light of present technology and with possible future developments.

#### Einführung

Polypropylen könnte sich zum vielseitigsten Polymeren entwickeln, das je in der Textilindustrie auf kommerzieller Basis Verwendung gefunden hat. Es verfügt zum Beispiel über Fibrillationseigenschaften, die es für bestimmte Anwendungsgebiete ganz besonders interessant machen.

In erster Linie dient Polypropylen immer noch dazu, Bastfasern, wie Jute oder Sisal, zu ersetzen, wird aber in zunehmendem Maße für feinere Gewebe, wie zum Kleiderstoffe, verwendet.

Vliesstoffe sollen hier nicht in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, mit einer Ausnahme, wo es nötig ist, einen besonderen Zusammenhang herauszustellen. Selbstverständlich wird ein Teil der in den Statistiken erwähnten Stapelfasern auch für Vliesstoffe verwendet, jedoch ist es schwierig, ihre genaue Menge anzugeben und von anderen Stoffen abzutrennen. Gesponnene Vliesstoffe werden nicht bei den Zahlen für Endlosfilamente geführt.

#### Geschichte

Polypropylen wurde 1954 von Natta et al entwickelt. und man erkannte damals schon, daß es sich zu Fasern verarbeiten läßt. Die eigentliche Produktion von Polypropylen wurde 1957 von Montedison und anderen Lizenznehmern in den Vereinigten Staaten und Großbritannien aufgenommen. Die Produktion von Fasern begann etwas später; erst Anfang der sechziger Jahre kamen Stapelfasern und Multifilamentgarne auf den Markt

#### Produktion/Verbrauch

Wie Tabelle 1 zeigt, ist der Verbrauch an Polypropylen seit 1960 sehr stark angestiegen.

Tabelle 1: Verbrauch an Polypropylen

Verbraucher	Mengen in Kilotonnen			
verbraucher	1960	1970	1976 (Schätzung)	
Westeuropa	5	300	785	
Nordamerika	14	445	1060	
Japan	_	400	530	
Andere Länder	_	120	495	
Insgesamt	19	1265	2870	
	(1 Kilo	tonne =	10³ Tonnen)	

Quelle: SICC

Der Faseranteil an diesem Verbrauch wird allgemein etwa auf ein Drittel geschätzt. In Westeuropa wurden etwa 260 Kilotonnen verbraucht, von denen etwa 74 Kilotonnen auf Schmelzspinnfasern (Stapelfasern und Endlosfilamente) und 186 Kilotonnen auf Bändchen, gespleißte Bändchen und Monofilamente entfallen.

Der Verbrauch an Schmelzspinnfasern in den Jahren 1975, 1976 und 1980 (Schätzung) ist in Tabelle 2 dargestellt.

Polypropylen-Stapelfasern wurden bisher hauptsächlich für Nadel- und Tuftingteppiche eingesetzt. Außerdem werden Stapelfasern für Kleiderstoffe, Polsterstoffe, Vliesstoffe, z. B. Windeln, und schließlich für industrielle Zwecke, wie z. B. Filter, verwendet. Endlosfilamentgarn wird in Teppichen, Polsterstoffen und Geweben für industriellen Gebrauch, wie Filter, Gurtbänder und Schwimmwesten, verarbeitet.

Das bedeutet natürlich nicht, daß man Polypropylen nicht auch auf anderen Gebieten einzusetzen versucht hat. Einige davon sind aus technischen oder kommer-

Tabelle 2: Verbrauch an Schmelzspinnfasern — Westeuropa

	Kilotonnen		
	1975	1976	1980 (Schätzung)
Stapel	44	57,7	92
Endlosfilament	14	16,5	29
Insgesamt	58	74,2	121
Verbrauch n	ach Ferti	gartikel	in
Teppiche	44	55,1	85
Textilien	7	9,9	13
Industrieanwendungen	7	9,2	23

Quelle: CIRFS (vorläufige Zahlen)

ziellen Gründen wieder fallen gelassen worden, andere Gebiete sind noch in Entwicklung.

#### Eigenschaften von Polypropylen

Die stereospezifische Polymerisation des Polypropylens ermöglicht die Bildung von Molekülen, wobei isotaktische, syndiotaktische oder ataktische Polymere vorwiegen. Es ist das isotaktische Polymere, das zur Herstellung von Fasern genommen wird.

Da keine polaren Gruppen in Polypropylen vorhanden sind, ist ein Polymeres mit höherem Molekulargewicht als für die anderen faserbildenden Polymeren erforderlich. Dieses hohe Molekulargewicht (200—300.000) schafft die nötige Kristallinität, die verhindert, daß die Moleküle aneinander vorbeirutschen und somit dem Gewebe die entsprechende Festigkeit für textile Verwendungsmöglichkeiten verleiht.

Beim Schmelzspinnverfahren arbeitet man gewöhnlich mit einem Schmelzindex von 10 und mehr, um optimale Resultate zu erreichen. Das führt zu Polymeren mit besserem Fließverhalten und niedrigerem Molekulargewicht, als man beispielsweise für Bändchen oder gespleißte Fasern verwenden würde.

Die steigende Produktion an feintitrigen Polypropylengarnen hat sich in einer größeren Nachfrage nach spezifischeren Polymeren in bezug auf das Molekulargewicht ausgewirkt, was wiederum zu Polymertypen mit einer engeren Molgewichtsverteilung (NMW) als die der normalen Typen (Abb. 1) führte.

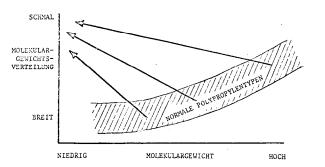


Abb. 1: Schematische Beziehung zwischen Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung bei Polypropylen

Andere Faktoren, die beim Schmelzspinnen von Polypropylen eine Rolle spielen, sind:

- ein hoher Grad an Isotaktizität, d. h. über 90 %,
- ein niedriger Gehalt an extrahierbaren Stoffen und Katalysatorrückständen sowie
- gute Oxidationsstabilität.

Die Ausgewogenheit zwischen diesen Eigenschaften hängt vom eigentlichen Schmelzspinnprozeß ab. So ist es zum Beispiel nicht immer notwendig, mit NMW-Typen zu arbeiten.

Die Polypropyleneigenschaften, die für die Textilindustrie von Interesse und Bedeutung sind und die sich vorteilhaft mit denen von anderen Fasern vergleichen lassen, sind die folgenden:

- niedrigstes spezifisches Gewicht aller Fasern (Tab. 3),
- niedrigste Wärmeleitfähigkeit (Tab. 4),
- niedrigste Feuchtigkeitsabsorption (Tab. 5),
- ausgezeichnete Dochteigenschaften,
- praktisch nicht abfärbend und
- ausgezeichnete chemische Beständigkeit.

Tabelle 3: Spezifisches Gewicht von Fasern

Polypropylen	0,91
Polyamid	1,14
Polyacrylnitril	1,17
Celluloseacetat	1,32
Wolle	1,33
PVC	1,37
Polyester	1,38
Viskose	1,51

Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeit der Fasern

Luft	1,0
Polypropylen	6,0
PVC	6,4
Wolle	7,3
Celluloseacetat	8,6
Viskose	11,0
Baumwolle	17,5

Tabelle 5: Feuchtigkeitswiedergewinnung aus Fasern

0,05 %
0,4 %
1,3 %
4,5 %
8,5 %
13,0 %
18,0 %

Im Gegensatz dazu die wichtigsten Eigenschaften von Polypropylen, die oft im Vergleich mit anderen Kunstfasern als nachteilig angesehen werden:

- schwer zu f\u00e4rben und zu bedrucken (mit Farben auf Wasserbasis ist unbehandeltes Polypropylen kaum f\u00e4rbbar),
- niedrigere Beständigkeit als Nylon oder Polyester und
- schwer chemisch zu reinigen.

#### Neue technologische Entwicklungen

Da Polypropylen noch ein relativ neues Polymeres ist, ist die technologische Entwicklung bei weitem noch nicht abgeschlossen. Erst vor kurzem sind Neuentwicklungen in der Katalysatorentechnik veröffentlicht worden. Forschungsarbeiten dieser Art, die den Verarbeitungsprozeß verbessern und wirksamer machen, führen letztlich dazu, daß Polypropylen anderen Faserpolymeren gegenüber konkurrenzfähiger wird.

Bessere UV-Stabilisierung hat zu verbesserter Beständigkeit des Polypropylens geführt, wenn es ständiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ausgesetzt war. Während früher die Beständigkeit Sonnenlicht gegenüber in Monaten gemessen wurde, kann diese jetzt in Jahren gemessen werden.

#### Maschinen und Anlagen

Die Entwicklung der Polypropylen-Extrusions-/ Schmelzspinnanlagen verlief parallel mit der Entwicklung von Polypropylen als Textilfaser. Die leichte Verfügbarkeit von Polypropylen auf dem Markt ermutigte die Hersteller von Anlagen und Maschinen, eine spezielle Kleinanlagen-Spinntechnologie zu entwickeln, mit deren Hilfe die Faserverarbeiter relativ kleine Mengen an Fasern herstellen und eher in Hunderten als in Tausenden von Tonnen planen konnten. Die Kapitalanlage für solche Maschinen fällt entsprechend niedriger als für herkömmliche Maschinen aus. (Eine Stapelfaseranlage mit einer Jahresproduktion von 500—600 Tonnen Fasern kostet zum Beispiel 250.000 Pfund.)

Anfangs wurden Anlagen gebaut, die nur Stapelfasern produzierten. Jetzt gibt es Maschinen zur Produktion von CF/BCF-Garn, und sie ähneln zum Teil herkömmlichen Einheiten, insofern als es sich um einen vertikalen, nach unten gehenden Extrusionsprozeß handelt, der jedoch die Höhe herkömmlicher Anlagen nicht benötigt. Einige Hersteller konzentrieren ihre Bemühungen auf die Produktion von horizontalen Kleinanlagen.

#### Anwendungsgebiete

Wenn man die Vor- und Nachteile gegeneinander abwägt, dann bietet Polypropylen in bezug auf seine Grundeigenschaften eine Reihe von Vorteilen, die andere Fasern nicht aufweisen können.

#### Teppiche

Dank seines niedrigen spezifischen Gewichtes ergibt Polypropylen die größte Flächendeckung pro Gewichteinheit. Dies wird dadurch zum Teil wieder aufgehoben, daß Polypropylen im Vergleich zu einigen anderen Kunstfasern geringere Elastizität besitzt.

Es wird daher in erster Linie in getufteten Teppichen da der in niedrigem Flor/Schlingenflor oder in Nadelstuhlteppichen verarbeitet. Die Titer der Teppichfasern fasern.

liegen zwischen 15 und 30 den und sowohl Stapelfasern als auch Endlosfilamentfasern werden verwendet

Versuche bezüglich des Färbens und Bedruckens von Polypropylen haben ergeben, daß durch Zusatz von nickelhältigen Additiven zum Polymeren vor dem Schmelzspinnen eine Reihe von Farbtönen mit Hilfe von Chelat-Farbstoffen erzeugt werden können.

Die Menge an färbbarem und bedruckbarem Polypropylen ist kommerziell noch ziemlich unbedeutend in Europa. Sie wird jedoch mit zunehmender Erfahrung mit den neuen Farbstoffen und weiteren technologischen Entwicklungen aller Erwartung nach ansteigen.

Heute wird die Faser hauptsächlich in pigmentierter oder schmelzgefärbter Form verwendet, wobei ausgezeichnete, über den normalen Werten liegende Farbbeständigkeit (z. B. 6+ nach der BS-Wertung, wobei 4 — 6 normal ist) erreicht wird.

In bezug auf statische Aufladung, bei der Nylon als problematisch angesehen wird, verhält sich Polypropylen ausgezeichnet. Versuche ergaben, daß es nie den Schwellenwert von etwa 2.000 Volt erreicht, bei dem man einen elektrischen Schlag bemerkt. Die anderen Kunstfasern und sogar Wolle überschreiten diesen Wert ständig. Bei Nylon werden 8—9.000 Volt gemessen.

Die geringere Neigung zu statischer Aufladung der Fasern hat einen weiteren Vorteil, und zwar sie verschmutzen nicht so leicht. Einige Untersuchungen weisen darauf hin, daß sich Schmutz jedoch schwerer entfernen läßt, wenn er einmal existiert. Man arbeitet im Moment an trilobalen und deltaförmigen Fasern, die Schmutz schwer erkennen lassen, weil sie Licht stärker als runde Fasern reflektieren. Diese Fasern sind im Handel.

Fasern, die einem normalen Abriebtest unterworfen wurden, zeigen, daß die Abriebbeständigkeit von Polypropylenfasern fast so gut wie die von Nylon und besser als die von anderen Fasern ist.

Tabelle 6: Preise für 15 Denier Stapel-Teppich-Fasern, Mitte

Faser	Preis-Index
Rayon	80
Nylon	133-157
Polyacrylnitril	103-122
Polyester	116
Polypropylen (unbehandelt)	100
(pigmentiert)	109
Baumwolle	166
Wolle	430

Es besteht weiterhin ein beträchtliches Potential für Polypropylenfasern, besonders für Tuftingteppiche, das ausgeschöpft werden kann, wenn sich die Marktlage normalisiert. Im Augenblick ist der Markt für Fasern und Textilien schlecht, und Polypropylen wird wohl kaum der vorhergesagte Durchbruch gelingen, da der Preisanreiz nicht so stark wie vor 2 bis 3 Jahren ist. Tabelle 6 zeigt die Preise für 15 Denier Teppichfasern.

#### Decken

Polypropylen verfügt unter allen kommerziellen Fasern über die niedrigste Wärmeleitfähigkeit, wie Tabelle 4 zeigt. Es ist auch die leichteste Faser (Tab. 3). Diese zwei Faktoren zusammen mit der niedrigen Feuchtigkeitsabsorption (schnelles Trocknen) bedeuten, daß Polypropylenfasern für Decken besonders geeignet sind. Es wird kommerziell auf diesem Einsatzgebiet in Europa, USA und Südamerika verwendet, und die Gründe für die Tatsache, daß Decken aus Polypropylenfasern nicht weiter verbreitet sind, sind eher in kommerziellen und marktbedingten Ursachen zu suchen und nicht in der Faser selbst. Die Faser hat einen Titer in der Größenordnung zwischen 4,5 bis 6 den und ist pigmentiert. Der Griff von Polypropylen ist oft als zu hart bezeichnet worden, was jedoch durch geeignete Zusätze behoben werden kann.

Es wird in gewebten und in genadelten Decken verwendet. Die größeren Zuwachsraten liegen aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem letztgenannten Gebiet.

#### Möbelstoffe

Der US-Markt ist sehr viel schneller gewachsen als der europäische, und zwar deshalb, weil die Marktanforderungen unterschiedlich sind. So besteht eine beträchtliche Nachfrage nach Tweedstoffen, für die Polypropylen, was Preis und Eigenschaften betrifft, besonders geeignet erscheint. Aber auch der europäische Markt beginnt sich zu entwickeln. Die Nachfrage liegt bereits in der Größenordnung von einigen tausend Tonnen. Pigmentgefärbte Fasern entsprechen in bezug auf UV-Stabilität, Abriebfestigkeit und Ermüdungsfestigkeit (Hearle and Wong, J. Text. Inst., Nr. 3, 1977) und sind in einer Reihe attraktiver Farbtöne verfügbar.

In den Vereinigten Staaten werden hauptsächlich Endlosfilamentgarne (BCF) verwendet. In Europa werden sowohl BCF- als auch Stapelfasern eingesetzt. Flach gewebte Stoffe und in einem geringeren Grad auch Mokett sind die Hauptanwendungsgebiete.

Am Anfang hatte man das Problem der Rutschigkeit bei Polsterstoffen, was inzwischen durch einen Latexbelag auf der Rückseite behoben werden konnte.

#### Industriegewebe

Eine Menge Einsatzmöglichkeiten für Polypropylen wurden auch in der Industrie gefunden, wozu unter anderem Filter, Förderbänder, Persennings, Gurtbänder und leichte Gewebe (z. B. für Schwimmwesten) gehören. Hier liegt verständlicherweise das größte Potential für Polypropylen, weil die oft angeführten Nachteile der schweren Färbbarkeit, der nicht guten Elastizität, des niedrigen Erweichungspunktes usw. überhaupt nicht oder nur wenig stören.

Stapelfaser- und Endlosfilamentgarne werden für diese Zwecke eingesetzt, je nachdem welche Anforderungen an das Gewebe gestellt werden. Der Preisvorteil zusammen mit der chemischen Beständigkeit der Fasern wird zweifellos weiterhin dazu beitragen, daß Baumwolle immer stärker aus vielen dieser Gebiete verdrängt wird.

# Wandbeläge

Gewebe, die denen aus Jute und Hanf ähneln, werden bereits aus Polypropylen hergestellt.

#### Kleiderstoffe

Der Anteil an Polypropylen bei Unterwäsche, Sportund Freizeithemden sowie Socken hat kommerzielle Ausmaße angenommen. Es wird hauptsächlich in Mischungen zusammen mit Wolle, Baumwolle, Viskose oder anderen Kunstfasern verarbeitet. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Faser läßt sie beim Anfassen warm erscheinen, wodurch sie ausgesprochen geeignet für Wollmischungen ist. Das wichtigste Merkmal ist jedoch die ständige Verfügbarkeit von geeigneten Fasern mit ausreichend niedrigem Titer von 1,5 bis 2 den.

#### Gegenwärtige Lage und Ausblick

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Polypropylen später als andere Polymere als Fasermaterial Verwendung fand. Da es relativ viele andere Polymere gibt, hat es den Markt nicht in dem Maße erobern können, wie dies sonst möglich gewesen wäre. Auch wurde es viele Jahre lang durch die Patentsituation beeinträchtigt (Montedison), sodaß etliche Hersteller von Polypropylenpolymerem und -fasern das Schwergewicht auf andere Kunstfasern legten.

Man versuchte aus diesem Grunde und besonders auch wegen der Film- und Fibrillationseigenschaften des Polypropylens damit einen Ersatz für Bastfasern zu schaffen. Das brachte Polypropylen den Ruf ein, eine grobe Faser zu sein. Während der Einsatz in diesem Gebiet wuchs, war der Anreiz, in andere Kunstfasergebiete einzudringen, nicht sehr groß. Die Situation hat sich aber geändert. Jetzt besteht Anreiz, und zwar besonders bei Industriegeweben und auch feineren Textilien, wo die technischen Nachteile nicht im Wege stehen, Polypropylenfasern zu verarbeiten.

Immer größere Mengen an feintitrigen Fasern werden daher hergestellt, und es besteht kein Zweifel, daß Polypropylen seinen Platz in der Textilindustrie neben den anderen Kunstfasern finden wird. Man hat sich nur vor Augen zu halten, wie oft die anderen Kunstfasern abgelehnt wurden, ehe sie ihre jetzige Position in der Textilindustrie erreichten: beispielsweise die anfänglichen Schwierigkeiten beim Einfärben von Polyester, bei Zusätzen für Polyacrylnitril, um eine annehmbare Farbstoffaufnahme zu erreichen, oder die ersten Versuche, aus Nylon Hemden zu schneidern, usw. Der Weg, den Polypropylen zu gehen hat, wird zusätzlich durch das Vorhandensein von alteingesessenen und allgemein akzeptierten Kunst- und Naturfasern erschwert.

Es ist selbstverständlich nicht leicht, bei der angespannten Marktsituation für Fasern und der immer komplizierter werdenden Welthandelslage den Verbrauch an Polypropylenfasern für mehr als ein paar Jahre vorherzusagen.

Es könnte eher zu einem ständigen Wachstum als zu einer Wiederholung des schnellen Anwachsens des letzten Jahrzehnts kommen. Das dürfte einmal auf Kosten der Naturfasern, besonders der Baumwolle, aber auch auf Kosten der anderen Kunstfasern gehen.

#### Diskussion

**Jenker:** Welche Verbindungen werden normalerweise benützt, um Polypropylen schwerentflammbar zu machen, und welche Mengen werden davon eingesetzt?

Anderson: Wie auch bei anderen Polymeren setzt man Halogen- und Phosphorverbindungen zu, die aber den Nachteil haben, beim Verbrennen giftige Gase zu entwickeln. Es wird daher letztlich von den Gesetzgebern abhängen, was man für die Flammfestausrüstung verwenden darf.

**Jenker:** Können Sie angeben, welcher Prozentsatz an Polypropylenfasern derzeit als schwerbrennbar erzeugt wird bzw. im Handel ist?

Anderson: Soviel ich weiß, gibt es im Moment keine schwerentflammbaren Polypropylenfasern auf dem Markt, die voll befriedigen.

**Pelinka:** Welche Erfahrungen haben Sie mit baumwollartigen Polypropylenfasern (1,5 den)? Welches sind die wichtigsten Eigenschaften für das klassische Verspinnen dieser Fasern?

Anderson: Wir stellen ja selbst keine Fasern her. Ich habe aber Muster, die vor allem in Nonwovens verwendet werden, schon gesehen. Es sind mir aber auch Entwicklungsarbeiten über Fasern für die Herstellung leichter Industriegewebe bekannt. Verschiedene Firmen erzeugen niedrigtitrige Polypropylenfasern von 2,5 bis 3 den; sicher aber gibt es nur 2 Firmen, die baumwollartige Fasern mit 1,5 — 2 den erzeugen.

Schneider: Unserer Erfahrung nach eignen sich Polypropylenfasern eigentlich sehr gut für eine flammhemmende Ausrüstung, und es gibt Lösungen, die ökonomischer sind als für Polyamide oder andere Fasern. Wir haben bereits eine schwerentflammbare Polypropylenfaser für Teppiche im Versuchsstadium bei verschiedenen Teppichherstellern

in der Verarbeitung, die wirtschaftlicher hergestellt werden können als andere flammfeste Fasern auf dem Markt.

**Ankudowitz:** Welche Art der Texturierung würden Sie für diese Faser als die beste empfehlen?

**Anderson:** Die Stauchkräuselkammer bringt für Teppichgarne immer noch die besten Ergebnisse, obwohl auch verschiedene andere Texturierverfahren erprobt wurden.

**Erdogus:** Sie sprachen von Modifikationen zum Verbessern der Anfärbbarkeit. Können Sie mir einige Fasern oder Granulate nennen, die das Bedrucken oder Färben mit sauren Komplexfarbstoffen ermöglichen?

**Anderson:** Solche Fasern gibt es sicher, aber sie haben sich im Moment noch nicht auf dem Markt durchgesetzt.

Steinlin: Färbbares Polypropylen, das Dye-sites enthält, kommt ungefähr genau so teuer wie pigmentiertes Polypropylen. Die färbbare ungefärbte Faser entspricht also im Preis der bereits in Masse gefärbten. Es scheint daher überall dort, wo eine Musterung nicht nötig ist, unangebracht, solch färbbares Polypropylen einzusetzen.

Anderson: Dazu kann ich meine volle Zustimmung geben. Durch die gegenwärtige Wirtschaftslage ist der Preis von Polypropylen nur sehr wenig unter dem von Polyesterund Polyacrylnitrilfasern, sodaß durch Zusätze, die die Färbbarkeit erhöhen, sich ein Preis ergibt, der dem der anderen synthetischen Fasern ungefähr entspricht, wodurch kaum eine Veranlassung besteht, Polypropylenfasern einzusetzen. Diese Situation wird sich aber auch kaum ändern, solange die gegenwärtige wirtschaftliche Lage anhält.

**Kazil:** Ein großer Polypropylenfaserhersteller hat in den letzten Wochen eine Farbe, Marine, aus dem Handel gezogen wegen ungenügender Reib- und Schweißechtheit. Glauben Sie, daß dies durch die Vielzahl der Additive oder durch die Menge des Farbstoffes bedingt ist?

Anderson: Sicher werden die einzelnen Additive, die man zufügt, eine wesentliche Rolle spielen und die Abriebfestigkeit entsprechend beeinflussen.

# Der Einsatz speziell ausgerüsteter Polypropylentextilien für Arbeitsschutzbekleidung

Dipl.-Ing. Emil Pelinka Institut für Verarbeitung der Chemiefasern, Ceská Trebová

Es wurde ein Ausrüstungsverfahren entwickelt, das auf der betrieblich verläßlichen Erzielung der geforderten Oberflächenreinheit und hiermit der Säureabweisung von PP-Textilien beruht. Außer dem permanenten Schutz gegen Ätzmittel zeichnet sich die Arbeitsbekleidung aus ausgerüsteten PP-Textilien durch die Luftdurchlässigkeit, das geringere Gewicht und andere gute Eigenschaften aus. Eigene Ergebnisse werden den vorher abgeleiteten Beziehungen für die Benetzbarkeit und den Flüssigkeitstransport durch Textilien gegenübergestellt.

A finishing process consisting in the reliable attainment of required surface purity and thereby the non-wettability of PP fabrics with acids has been worked out. These work-cloths protect against corrosives permanently. Simultaneously, they can be light and air-permeable especially, with other good end-use properties. The proper results have been compared with relations on wettability and penetration of liquids through fabrics known from literature.

#### 1. Einleitung

Es wird vielfach die Ansicht vertreten, daß gute Chemikalienbeständigkeit Polypropylenfasern (PP-Fasern) für die Herstellung von Bekleidung für ein chemisch aggressives Arbeitsmilieu geeignet erscheinen läßt. Eine solche Bekleidung soll den Menschen vor allem vor gefährlichen Flüssigkeiten schützen, daher ist eine wesentliche Eigenschaft der Arbeitsschutzbekleidung die Unbenetzbarkeit mit Flüssigkeiten, deren Ausbreitung das Textil verhindern soll. Dieses Problem wird allgemein durch eine säure- bzw. ölabweisende Ausrüstung gelöst, wobei die Textilsubstrate gar nicht außerordentlich beständig gegen Chemikalien sein müssen.

In einigen Ländern ist die Arbeitsschutzbekleidung Gegenstand von Normen. Ein entscheidendes Kriterium der Schutzfunktion der Bekleidung gemäß der neuen vorgeschlagenen tschechoslowakischen Norm (CSN) 832731 ist die Undurchlässigkeit für Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>), verdünnt mit Wasser im Verhältnis 1:1, und für 40 % ige NaOH. Die Bekleidung muß gleichzeitig ausreichende Luftdurchlässigkeit, Lebensdauer und andere gute Gebrauchseigenschaften aufweisen. Das Hauptkriterium der CSN entspricht auch der Anforderung der DIN 4846. Dem Bewertungsgrad nicht benetzt für dieselben Flüssigkeiten kommt die Undurchlässigkeit, die die CSN fordert, gleich.

Durch die besten abweisenden Ausrüstungsverfahren wurde auf dem Textil eine Fluorcarbonschicht gebildet, die äußerst wenig benetzbar ist. In der Reihen-

folge zunehmender Benetzbarkeit folgen nach den Fluorcarbonverbindungen die Paraffine, von denen die PP-Fasern die niedrigste Benetzbarkeit aufweisen. Während die Fluorcarbonverbindungen für die Faserherstellung nur in geringem Maße verwendet werden, ist der Anteil des PP-Faserrohstoffes nicht vernachlässigbar.

Aus diesem Grund wurde überprüft, ob ein PP-Textil an sich durch Flüssigkeiten, vor denen es schützen soll, unbenetzbar sein kann. Diese Arbeit behandelt die Gegenüberstellung der Theorie und der erzielten Ergebnisse, die beweisen, daß die den PP-Fasern inherente Eigenschaft, die geringe Benetzbarkeit, für die Herstellung normgerechter Arbeitsschutzbekleidung mit Vorteil ausgenutzt werden kann.

# 2. Theoretische Grundlagen

Für den Flüssigkeitstransport durch die Textilien kann die integrierte Gleichung von Washburn¹ verwendet werden:

$$s = {r \gamma \cos \Theta \choose 2 \eta} t^{1/2}$$
 (1)

- s = Entfernung, die die Flüssigkeitsfront nach der Zeit t von der Stelle des Kontaktes des Textils mit der Flüssigkeit durchdringt
- r = effektiver Kapillarenradius in dem Textil, für den die geometrischen Faktoren des Textils entscheidend sind
- γ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- (†) = Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Oberfläche des Textils (der Winkel ist bei fortschreitender Benetzung zu verstehen)
- η = dynamische Viskosität der Flüssigkeit

In Gleichung (1) wird vorausgesetzt, daß  $\Theta$  und  $\gamma$  während des Kontaktes der Flüssigkeit mit dem Textil konstant bleiben. Die Gültigkeit der Gleichung (1) wurde von mehreren Autoren 2-1 durch Messen der Flüssigkeitskapillarität auf Garnen bewiesen.

Falls beim Kontakt des Textils mit der Flüssigkeit kein Flüssigkeitstransport durch das Textil (bei s  $\le$  0) erfolgen soll, muß die bekannte Bedingung

$$\cos\Theta \le 0$$
, bzw.  $\Theta \ge 90^{\circ}$ , (2)

die aus Gleichung (1) hervorgeht, erfüllt werden, denn r,  $\gamma$ ,  $\eta$ , t können nur positive Werte annehmen.

In die Bedingung (2), falls diese für eine unebene, poröse Textiloberfläche erfüllt werden soll, kann jedoch nicht direkt der tatsächliche aus der Literatur übernommene Winkel  $\Theta$  eingesetzt werden, da dieser für glatte, unporöse Oberflächen bestimmt wurde. Es muß der sogenannte scheinbare Winkel  $\Theta'$  eingesetzt werden. Die Beziehung zwischen  $\Theta'$  und dem tatsächlichen  $\Theta$  überprüften B a x t e r und C a s s i  $e^{5.6}$ :

$$\cos \Theta' = f_1 \cos \Theta - f_2 \tag{3}$$

- f<sub>1</sub> = Grenzflächenkoeffizient flüssig-fest Flächenanteil des Kontaktes Flüssigkeit/Festphase (Faser) der ganzen Kontaktfläche des Flüssigkeitstropfens auf dem Textil
- ${f f_2}={f Grenzflächenkoeffizient}$  flüssig-gasförmig Flächenanteil des Kontaktes Flüssigkeit/Gas-

phase (Luft) der ganzen Kontaktsfäche des Flüssigkeitstropfens auf dem Textil

Die Bedingung (2) muß daher in die Form  $\cos \Theta = 0$ , bzw.  $\geq 90^{\circ}$ 

abgeändert werden.

Der tatsächliche Winkel  $\Theta$  hat in der Beziehung (3) eine wesentliche Bedeutung. Er charakterisiert die Benetzbarkeit des glatten homogenen Materials, aus dem das Textil besteht. In der zulässigen Vereinfachung hängt dieser nur von  $\gamma$  der Flüssigkeit ab, die mit der kompakten Oberfläche in Kontakt steht. Die Relationen zwischen cos  $\Theta$  und  $\gamma$  wurden von Z i s m a n und Mitarbeitern 7-10 aufgrund der Messung des Winkels  $\Theta$  von Flüssigkeiten mit verschiedenem  $\gamma$ , auf der sogenannten niederenergetischen Oberfläche von Feststoffen, in die Praxis eingeführt. Zu solchen Feststoffen gehören organische Polymere aller kommerziell zur Verfügung stehenden Textilfasern. Weder Glas noch Metalle besitzen niederenergetische Oberflächen.

Die Beziehungen zwischen  $\cos\Theta$  und  $\gamma$  sind linear und in Abbildung 1 dargestellt. Jede Gerade entspricht der Oberfläche eines bestimmten Feststoffes und schneidet auf der Parallele zur Abszissenachse, die dem Wert  $\cos\Theta=1$  entspricht, einen Abschnitt ab, der als kritische Oberflächenspannung (KOS) bekannt ist und eine brauchbare Charakteristik für die Benetzbarkeit darstellt. Je geringer KOS ist, desto weniger ist die Oberfläche allgemein benetzbar. Eine Flüssigkeit, deren  $\gamma \subseteq KOS$  ist, benetzt die Oberfläche vollkommen ( $\Theta=0$ ).

Als wichtiger Beitrag der Arbeiten von Zisman\* ist die Übersicht des Einflusses der chemischen Konstitution der Oberfläche auf die Größe von KOS zu betrachten. Einen Teil dieser Übersicht, der für das

Tabelle 1: Chemische Konstitution der Oberfläche und KOS

Oberflächenschicht gebildet von	KOS bei 20 ° C
gebridet von	(mN/m, bzw. dyn/cm)
A. Fluorkohlenwasserstoffen	
CF <sub>3</sub>	6
CF <sub>2</sub> H	15
— CF <sub>3</sub> und — CF <sub>2</sub> —	17
— CF <sub>2</sub> —	18
— CH₂ — CF₃	20
— CF₂ — CFH —	22
— CF <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> —	25
— CFH — CH₂ —	28
B. Kohlenwasserstoffen	
— CH₃ (Kristall)	22
<ul> <li>— CH<sub>3</sub> (Monoschicht)</li> </ul>	24
— CH <sub>2</sub> —	31
— CH₂ — und ·· CH ··	33
·· CH ·· (Phenyl)	35
C. Chlorwasserstoffen	<u> </u>
— CCIH — CH <sub>2</sub> —	39
- CCI <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	40
= CCl <sub>2</sub>	43

hier verfolgte Ziel von Bedeutung ist, zeigt Tabelle 1. Die Bildung von Fluorcarbonschichten mit KOS 17 — 18 mN/m auf einem Textil wird für bekannte säureund ölabweisende Ausrüstungen des Typs Scotchguard praktisch ausgenutzt.

In der Reihe der Kohlenwasserstoff-Oberflächenschichten in Tabelle 1 ist eine Differenz von KOS zwischen der von den -CH<sub>3</sub>-Gruppen (entweder in Form eines Kristalls oder einer Monoschicht) und der von den -CH<sub>2</sub>-Gruppen (repräsentiert durch Polyäthylen) gebildeten Schichten zu beobachten. Bereits diese Angaben von Zisman führen uns zur Erwartung, daß die Oberfläche des isotaktischen PP, das für die Herstellung von Fasern verwendet wird, bzw. die Oberflächen von PP-Fasern, einen geringeren KOS-Wert aufweisen sollten als die Oberfläche von beispielsweise PP-Plastikartikeln. Dies kann der übermolekularen Struktur der PP-Fasern zugeschrieben werden, deren Oberflächenschicht von einem zweifellos größeren Anteil an CH<sub>3</sub>-Gruppen gebildet wird.

Die linearen Abhängigkeiten cos  $\Theta$  von  $\gamma$  sind in Abbildung 1 für Oberflächen von Polytetrafluoräthylen (PTF), Polypropylen (PP), Polyäthylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyamid (PA 6 und 6,6)

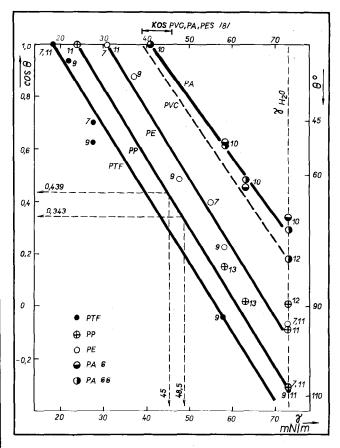


Abb. 1: Abhängigkeit  $\cos \Theta - \gamma$ 

verzeichnet. Es ist ebenfalls der Bereich angedeutet, in den die KOS von Polyäthylenterephthalat (PES) gehört. Die graphische Darstellung wurde aufgrund der veröffentlichten Meßergebnisse verschiedener Autoren ausgearbeitet. Die experimentellen Punkte, die derselben Geraden entsprechen, sind graphisch differen- auf einer PP-Folie, deren Oberfläche wahrscheinlich ziert. Die Zahlen bei den Punkten sind Literatur- reiner bzw. homogener war, angegeben. nachweise, denen die Angabe entnommen wurde.

Bei der Übernahme von Angaben über die Benetzbarkeit aus der Literatur ist eine kritische Bewertung unvermeidlich. Die Gründe dafür sind aus Abbildung 1 ersichtlich. Die experimentell ermittelten Werte weisen in einigen Fällen eine große Streuung auf. Dies kann, insbesondere bei dem uns am meisten interessierenden PP, dazu führen, die Aufzeichnung der PP-Geraden in Abbildung 1 als nicht glaubwürdig zu betrachten. Die veröffentlichten Angaben für KOS von PP umfassen ein Intervall von 24 — 28 mN/m, für cos  $\Theta$  von Wasser ( $\gamma = 73 \text{ mN/m}$ ) auf PP ein Intervall von + 0,008  $= 89.5^{\circ}$ ) bis -0.309 ( $\Theta =$ 108°). Es müssen 2 Hauptgründe dafür in Betracht gezogen werden, warum die veröffentlichten Angaben nicht eindeutig sind:

#### 1. Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Außer der direkten goniometrischen Bestimmung, durchgeführt von Zisman und Nachfolgern auf Flachfolien, wurden die Winkel O goniometrisch auch auf Fasern bestimmt 14. Andere Autoren 11, 12, 13, 15, 16 befaßten sich mit indirekten Methoden zur Bestimmung des Winkels O, auch von Fasern, einschließlich PP-Fasern. Einige dieser indirekten Methoden sind zweifellos präziser als die direkten goniometrischen, insbesondere bei Fasern. Trotzdem gelangte man auch mit präziseren Methoden zu keinen eindeutigen Werten für  $\Theta$ .

# 2. Inhomogenität der festen Oberfläche

Die Benetzbarkeit gehört zu den Eigenschaften, die gegenüber der Homogenität bzw. Reinheit der Oberfläche sehr empfindlich sind. Meiner Meinung nach werden die großen Unterschiede in den Ergebnissen, die Benetzbarkeit betreffend, insbesondere von PP mit Wasser, eben durch diese Ursache bewirkt. PP-Fasern enthalten stets Additive mit Tensidcharakter (Stabilisiermittel, Dispergatoren für Pigmente usw.). Additive aus dem Faserinneren können zusammen mit Substanzen (ebenfalls mit Tensidcharakter) aus der Umgebung als Verunreinigungen und Inhomogenitäten die Bestimmung des Winkels  $\Theta$  verkomplizieren. Falls es sich um äußere Verunreinigungen handelt, darf man nicht vergessen, daß lyophile Tensidteile eben auf PP aus wäßrigen Lösungen sehr leicht sorbieren. Auf der anderen Seite können hydrophile Teile der sorbierten Tenside ein effektives Reinigen der PP-Faseroberfläche mit Hilfe nur apolarer Medien verhindern.

Über den wichtigen Einfluß der Reinheit bzw. Homogenität der PP-Faseroberfläche auf deren Benetzbarkeit ist ein direkter Beweis in der Arbeit von Miller und Young<sup>12</sup> zu finden. Mit Hilfe einer der exakten Methoden wurde der Winkel  $\Theta$  des Wassers auf einer PP-Faser bestimmt:

PP-Faser gereinigt mit Petroläther  $\Theta = 86^{\circ}$ mit Petroläther und dann mit Methanol  $\Theta = 89.5^{\circ}$ 

Ob das zweite Reinigungsverfahren das am besten geeignete war, kann nicht garantiert werden, denn in einer früheren Arbeit wurde  $\Theta = 108$  für Wasser

Nach der Methode von Fowkes<sup>18</sup> berechnete  $Schonhorn^{13}$  den Winkel  $\Theta = 108^{\circ}$  für Wasser auf PP, der mit einer experimentellen Angabe<sup>7</sup> übereinstimmt.

Unter Berücksichtigung vieler, hier nur kurz erwähnter Tatsachen, verbindet die PP-Gerade in Abbildung 1 den kleinsten Wert von KOS11 mit dem Cosinuswert des größten Winkels  $\Theta^{-7,13}$  für Wasser auf PP, die in der Literatur gefunden werden können. Die PP- und PE-Geraden in Abbildung 1 begrenzen annähernd die Benetzbarkeit der Paraffine. Aus Abbildung 1 ist ebenfalls die wesentlich höhere Benetzbarkeit von PVC, PA und PES ersichtlich.

Den theoretischen Teil möchte ich mit einer Übersicht über Flüssigkeiten abschließen, die PP-Textilien nicht benetzen dürfen. Diese Flüssigkeiten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Ihre Oberflächenspannung wurde einerseits aus Tabellen 18, anderseits durch eigene Messungen des Kapillarauftriebes bestimmt.

Tabelle 2: Oberflächenspannung von Lauge und Säuren

Flüssigkeit	Konzentration der wäßrigen Lösung (Gew. %)	Oberflächen- spannung b. 20°C (mN/m, bzw. dyn/cm)		
., .,	35	100		
NaOH	40	106,		
H₂SO₄ "konzentriert"	19 63 98	73 76 55		
HCI "konzentriert"	10 20 37	72 71 70		
HNO <sub>3</sub> "konzentriert"	22 38 65	72 67 60		

Die Werte sind auf ganze Zahlen abgerundet.

Der Wert entspricht der Testflüssigkeit nach der CSN

832731 sowie DIN 4846

# 3. Experimenteller Teil

#### 3. 1 Spezielle säureabweisende Ausrüstung

Die praktische Nutzung der geringen Benetzbarkeit der PP-Fasern zur Herstellung unbenetzbarer Textilien bedingt ein Verfahren, mit dem tatsächlich eine 100% ige Polypropylenoberfläche bei PP-Textilien erzielt wird, frei von Inhomogenitäten und Spuren, insbesondere von Tensiden, die auf die PP-Fasern bei der Herstellung und Verarbeitung einwirken. Das Verfahren muß selbstverständlich im Betriebsmaßstab reproduzierbar sein. Auf den ersten Blick scheint es sich um eine einfache Ausrüstung zu handeln. Im theoretischen Teil haben wir jedoch erkannt, daß sogar die labormäßige Reinigung bzw. Homogenisierung der PP-Faseroberfläche nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen muß.

Eine säureabweisende Ausrüstung von 100% jeen PP-Textilien, auf die sich die im weiteren angeführten Bewertungen, Ergebnisse und Schlußfolgerungen beziehen, wurde in unserem Institut entwickelt. Das Verfahren ist verläßlich und unter Betriebsbedingungen der Textilindustrie reproduzierbar. Es wurde Gegenstand einer angemeldeten tschechoslowakischen Erfindung und wird Bestandteil des Knowhow für die Anwendung von PP-Fasern zur Herstellung von Arbeitsschutzbekleidung.

#### 3. 2 Einsetzbare PP-Textilien und -Fasern

In unserem Institut wurde aus PP-Stapel- und -Endlosfasern eine Reihe von geeigneten textilen Flächengebilden für Arbeitsbekleidung mit Hilfe aller in der Textilindustrie herkömmlichen Technologien hergestellt. Es kann festgestellt werden, daß vom Standpunkt des zu verfolgenden Ziels der Einfluß der Bindung und Dichte des Textils in einem genügend breiten Bereich vernachlässigt werden kann. Die Prüfergebnisse säureabweisend ausgerüsteter PP-Textilien sind daher am Beispiel eines relativ losen 100% eigen PP-Textils demonstriert, das aus einem Streichgarn des Wolltyps hergestellt wurde. Dieses Textil charakterisiert die in Tabelle 3 angeführten Parameter.

Tabelle 3: Parameter eines ausgerüsteten 100%igen PP-Textils

Parameter	Kette	Schuß		
Verwendetes Garn — Feinheit (tex) — Drall (D/m)	80 390	80 390		
Einstellung (Fadenanzahl/10 cm)	157	138		
Reißfestigkeit (N) Reißdehnung (%)	1054 41	925 40		
Bindung	Köp	Köper 2/2		
Flächenmasse (g/m²)	2	230		
Luftdurchlässigkeit (1 sec · m²)	1375			
Abriebverlust (3000 U/min, 3 Min.) %	max. 9			
Heißwasserschrumpf (%)	ma	x. 0,3		

Die Textilien können aus PP-Fasern, die für die herkömmliche Textilverarbeitung bestimmt sind, herwurden PP-Stapelfasern gestellt werden.  $\mathbf{E}\mathbf{s}$ PP-Filamentgarne PROLEN ISTRONA, tschechoslowakischer Provenienz) und PP-Fasern auf das Niveau der Lichtbeständigkeit von PA-Fasern spinnstabilisiert, rohweiß und spinngefärbt eingesetzt. Es können ebenfalls anfärbbare, mit Nickelverbindungen modifizierte PP-Fasern angewendet werden. Man kann jedoch nicht alle Farbstoffe applizieren, die zur Färbung von mit Nickel modifizierten PP-Fasern bestimmt sind.

# 3.3 Bewertung der Säureabweisung

1. Methode: 1 ml der in Tabelle 2 angeführten Ätzflüssigkeiten wird aus einer Höhe von max. 3 cm in eine von dem Textil gebildeten Vertiefung pipettiert. Es wird die Zeit gemessen, in der die Flüssigkeit in das Textil eindringt oder der erste Tropfen hindurchgeht.

Die CSN fordert für Gewebe der verwendeten Flächenmasse bei ätzenden Flüssigkeiten von den in Tabelle 2 eingerahmten Konzentrationen eine Undurchlässigkeit von 20 Minuten für HNO3 und von 60 Minuten für die übrigen ätzenden Flüssigkeiten. Die von der Norm vorgeschriebene Konzentration wird durch Verdünnen von handelsüblichen konzentrierten Säuren mit Wasser im Volumsverhältnis 1:1 aufbereitet. Obzwar die CSN keine Undurchlässigkeit der Bekleidung für konzentrierte Säuren erfordert, wurde die Undurchlässigkeit auch für konzentrierte Säuren bewertet.

Die von der CSN vorgeschriebene Prüfung veranschaulicht offensichtlich die in der Praxis geforderte Schutzfunktion der Bekleidung. Wird mit der Ausrüstung des Textils die Bedingung (4) erfüllt, ist das Messen der Zeit des Flüssigkeitsdurchganges zwecklos, denn ein Flüssigkeitstransport sollte überhaupt nicht erfolgen.

2. Methode: Eine Reihe von Flüssigkeiten mit abgestuftem  $\gamma$ , jeweils ca. 4 mN/m Unterschied im Bereich  $\gamma=73-22$  mN/m, wurde mit wäßrigen Äthanollösungen aufbereitet. Die Tröpfchen der Äthanollösung von einem Durchmesser von 3-5 mm wurden mit einer Pipette vorsichtig auf das Textil aufgetragen und nach 10 Minuten von dem Gewebe abgeschüttelt. Die Benetzbarkeit des Gewebes wird durch den niedrigsten  $\gamma$  der Äthanollösungen charakterisiert, deren Tropfen das Gewebe nicht benetzen und nach dem Abschütteln keine Spuren hinterlassen.

# 3.4 Ergebnisse und Diskussion

Mit der 2. Methode kann man recht genau den  $\gamma$ -Wert der Flüssigkeit bestimmen, deren scheinbarer Winkel  $\Theta'=90^{\circ}$  (cos  $\Theta'=0$ ) ist. Aus der Beziehung (3) geht dann

$$\cos\Theta = \frac{f_2}{f_1} \tag{5}$$

hervor.

Da nach der Definition

$$f_1 + f_2 = 1$$
 (6)

gilt, kann man die Koeffizienten  $f_1$  und  $f_2$  berechnen.

Nach dieser Auswertung ist das ausgerüstete PP-Gewebe mit einer Flüssigkeit der Oberflächenspannung von 48,5 mN/m und höher nicht benetzbar. Für  $\gamma=48.5$  mN/m wird mit Hilfe der *PP-Geraden* in Abbildung 1 cos  $\Theta=0.343$  ( $\Theta=69.9^{\circ}$ ) abgelesen. Aus den Beziehungen (5) und (6) berechnet, ist daher  $f_1=0.745$  und  $f_2=0.255$ .

Nun können wir unter Zuhilfenahme von Gleichung (3) voraussagen, ob unser Gewebe für konzentrierte  $\rm H_2SO_4$ , die von den in Tabelle 2 angeführten Flüssigkeiten den niedrigsten  $\gamma$ -Wert (= 55 mN/m) aufweist, undurchlässig ist. Diesem  $\gamma$  entspricht aus Abbildung 1 cos  $\Theta=0.173$ . Der scheinbare Winkel  $\Theta$ ' des Kontaktes unseres Gewebes mit  $\rm H_2SO_4$ , konzentriert, beträgt dann

cos  $\Theta' = 0.745 \cdot 0.173 - 0.255 = -0.126$ , d. h.  $\Theta' = 97.2^{\circ}$ In der Theorie haben wir die geforderte Erfüllung der Bedingung (4) vorausgesagt. Die Ergebnisse hinsichtlich der Undurchlässigkeit für  $\rm H_2SO_4$ , konzentriert, durch die 1. Methode erzielt, stimmen mit der Voraussage voll überein. Das Gewebe ist für  $\rm H_2SO_4$ , konzentriert, praktisch unbegrenzt lang undurchlässig. (Nach 24 Stunden wurden die Prüfungen nach der 1. Methode beendet.) Undurchlässig ist das Gewebe selbstverständlich auch für alle übrigen in Tabelle 2 angeführten Flüssigkeiten.

Die Übereinstimmung der Theorie und Praxis beweist, daß durch das Ausrüstungsverfahren eine ausreichende Reinheit der PP-Gewebeoberfläche erzielt wurde und daß  $\Theta$  und auch  $\gamma$  während der Kontaktzeit des Gewebes mit der Flüssigkeit konstant sind.

Wie bereits erwähnt wurde, ist das eigentliche Ausrüstungsverfahren Bestandteil des Know-how und wird deshalb hier nicht beschrieben. Bevor jedoch dieses Verfahren in definitiver Form entwickelt wurde, hat man die Säureabweisung von PP-Geweben bewertet, die ebenfalls nach solchen Verfahren ausgerüstet worden sind, die jedoch im Vergleich mit der definitiven Ausrüstung weniger vollkommen waren. Bei dieser Bewertung nach der 2. Methode gelangten wir zu demselben Ergebnis, d. h. für den minimalen Wert von y einer Flüssigkeit, die das Gewebe nicht benetzt, 48,5 mN/m. Nach der 1. Methode ließ das Gewebe keine der Flüssigkeiten in den nach der CSN in Tabelle 2 eingerahmten Konzentrationen durch. Es ließ jedoch bis 5 Minuten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konzentriert, durch,  $HNO_3$ , konzentriert ( $\gamma = 60 \text{ mN/m}$ , also größer als y H2SO4), ging noch schneller hindurch. Dabei erfolgte bei der Prüfung nach der 1. Methode zu Beginn des Kontaktes Säure/Gewebe kein Transport der Säure nach Gleichung (1), jedoch nach einigen Sekunden bis Minuten ließ das Gewebe die ganze Säuremenge praktisch augenblicklich hindurch. Das beweist, daß  $\Theta$  oder  $\gamma$  (bzw. beide) nicht konstant waren und daß sie sich durch den Kontakt mit konzentrierter Säure sehr rasch geändert haben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Änderung durch die Reaktion von Spuren irgendwelcher Verunreinigungen mit der sehr aggressiven H2SO4, konzentriert, hervorgerufen werden. Im Fall der flüchtigeren HNO3, konzentriert, kann man sich leicht eine noch schnellere Reaktion in der Gasphase vorstellen.

Ähnlich kann man bei Textilien aus chemisch wenig beständigen Fasern, die mit Fluorcarbonmitteln ausgerüstet wurden, eine Undurchlässigkeit für konzentrierte Säuren nach der 1. Methode feststellen. Nach der Prüfung hat jedoch das Textilsubstrat einen wesentlichen Teil seiner Festigkeit verloren, d. h., es zerfällt praktisch. Bei weniger aggressiven Flüssigkeiten ist dies nicht festzustellen. Auch bei speziell säureabweisend ausgerüsteten PP-Geweben wurde diese Erscheinung nicht beobachtet.

Die beim Kontakt Textil/Flüssigkeit auftretenden Anomalien, die durch die Dämpfe der Flüssigkeit hervorgerufen werden, sind z. B. aus der Arbeit von Segal und Mitarbeitern bekannt. Demnach korreliert das Durchdringen der flüchtigen Lösungsmittel durch ein mit Fluorcarbonverbindungen abweisend ausgerüstetes Baumwolltextil besser mit der Flüchtigkeit als mit der Oberflächenspannung der Lösungsmittel.

Die Beziehung (3) umfaßt den Einfluß der Struktur der Textiloberfläche auf deren Benetzbarkeit. Die Oberfläche unseres ausgerüsteten Gewebes kann relativ einfach und zweifellos sehr anschaulich durch Rauhen verändert werden. Mittels der 2. Methode können wir feststellen, daß die gerauhte Oberfläche mit Flüssigkeiten von  $\gamma=45$  mN/m und höher nicht benetzbar ist. Nach dem bereits erwähnten Verfahren berechnen wir für die gerauhte Oberfläche  $f_1=0,695$ ,  $f_2=0,305$  sowie den scheinbaren Winkel  $\Theta'=100,6$ ° von  $H_2SO_4$ , konzentriert. Das Rauhen erhöht den Luftanteil auf der Gewebeoberfläche ( $f_2$  wird auf Kosten von  $f_1$  erhöht), was eine Verminderung der Benetzbarkeit zur Folge hat.

Aus Abbildung 1 kann man die minimale Oberflächenspannung von Flüssigkeiten voraussagen, die auf PVC-, PA- und PES-Textilien nicht transportiert werden. Falls wir sehr ähnliche Gewebe mit theoretisch demselben  $f_1$  und  $f_2$ , wie z. B. unser nicht gerauhtes PP-Gewebe, zur Verfügung haben, werden die minimalen Werte von  $\gamma$  auf

einem PVC-Gewebe 66~mN/m und auf einem PA-Gewebe und annähernd auch auf einem PES-Gewebe 70~mN/m

betragen.

Bereits aus dieser theoretischen Gegenüberstellung mit einem PP-Gewebe (min.  $\gamma=48,5$  mN/m) ist die Minderwertigkeit von PVC-, PA- und PES-Textilien für Arbeitsschutzbekleidung unter Anwendung einer für PP-Textilien analogen Ausrüstung ersichtlich. Es ist uns auch nicht gelungen, ein PVC-Gewebe so zu reinigen, daß das praktische Ergebnis wenigstens mit der theoretischen Voraussage übereinstimmt.

Auch Glastextilien, obzwar sie praktisch dieselbe chemische Beständigkeit und Feuchtigkeitsaufnahme wie PP-Gewebe aufweisen, sind sogar wasserdurchlässig ( $\gamma=73~\text{mN/m}$ ). Dies geht aus der im theoretischen Teil erwähnten Tatsache hervor, daß die Glasoberfläche nicht zu den niederenergetischen Oberflächen gehört.

### 4. Schlußfolgerungen

Nicht nur labormäßige, sondern auch umfangreiche Prüfungen in der Praxis von PP-Arbeitsschutzbekleidung haben gezeigt, daß durch sie nicht nur alle Anforderungen der CSN 832731 erfüllt, sondern durch den Schutz vor konzentrierten Säuren sogar übertroffen werden können. Außer diesem Schutz kann sie für den Menschen einen relativ bequemen und angenehmen Textilartikel darstellen. Diese Arbeitsschutzbekleidung kann so ausgelegt werden, daß sie im Vergleich zu gebräuchlicher Arbeitsbekleidung aus Naturfasern leichter, um mindestens 50 % fester, weitaus luftdurchlässiger und mindestens doppelt so scheuerfest ist. Ihre Bezeichnung OPO ist in der CSSR eine bereits registrierte Schutzmarke.

Allerdings sind PP-Textilien in bezug auf die Unbenetzbarkeit, die nur von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängt, keine Konkurrenz für Textilien, die mit einer Fluorcarbonausrüstung versehen sind und sogar Flüssigkeiten mit sehr geringer Oberflächenspannung — Öle und Fette — abstoßen. Man kann mit Recht einwenden, daß die Schutzfunktion

der PP-Bekleidung gegen eine Verschmutzung durch Fettsubstanzen empfindlicher ist als die von Textilien mit einer Fluorcarbonausrüstung. Diesem Einwand kann man teilweise mit der durch praktische Erfahrungen bewiesenen Feststellung entgegentreten, daß

- PP-Bekleidung für Arbeitsbedingungen empfohlen wird, in denen eine Verschmutzung durch Fette minimal sein wird, daß
- das Tragen der Bekleidung und die Erneuerung ihrer Schutzfunktion in kürzeren Zyklen erfolgen muß, daß
- für die Erneuerung der Schutzfunktion ein Verfahren entwickelt wurde.

Fluorcarbonausrüstungen sind jedoch auch mit Nachteilen behaftet. Sie sind kostenaufwendiger, der eigentliche Ausrüstungsprozeß sowie die Permanenzergebnisse sind nicht ganz problemlos. Auch diese Textilien können in solchem Maße verschmutzt werden, daß die Säureabweisung reduziert wird.

Obzwar die CSN von Textilien keinen Schutz vor konzentrierten Säuren erfordert, ist der vorher erwähnte Nachteil der mit Fluorcarbonverbindungen behandelten Textilien (Vernichtung des Textilsubstrates mit konzentrierter Säure) im Vergleich zu unseren PP-Textilien offensichtlich.

#### Literatur:

- 1) E. W. Washburn; Physical. Rev. 17, 273 (1921)
- N. R. S. Hollies, M. M. Kaessinger, H. Bogaty; Text. Res. J. 26, 829 (1965)
- N. R. S. Hollies, M. M. Kaessinger, B. S. Watson, H. Bogaty; Text. Res. J. 27, 7 (1957)
- F. W. Minor, A. M. Schwartz, E. A. Wulkow, L. C. Buckles; Text. Res. J. 29, 931 (1959)
- 5) A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc. **30**, **438** (1940); **40**, 546 (1944)
- 6) S. Baxter, A. B. D. Cassie; J. Text. Inst. 36, T67 (1945)
- 7) H. V. Fox, W. A. Zisman; J. Coll. Sci. 7, 428 (1952)

- 8) W. A. Zisman: "Contact Angle, Wettability and Adhesion"; Adv. Chem. Ser. No 43, Am. Chem. Soc., Washington DC, S. 1 (1964)
- 9) A. M. Schwartz, C. A. Radar, E. Hury; Adv. Chem. Ser. No 43, ACS, Washington, S. 250 (1964)
- T. Fort Jr.; Adv. Chem. Ser. No 43, ACS, Washington, S. 302 (1964)
- A. C. Zettlemoyer; J. Coll. Interface Sci. 28 (3/4), 343 (1968)
- 12) B. Miller, R. A. Young; Text. Res. J. 45, 359 (1975)
- 13) H. Schonhorn; J. Phys. Chem. 70, 4086 (1966)
- 14) T. H. Grindstaff; Text. Res. J. 39, 958 (1969)
- B. Miller, A. B. Coe, P. N. Ramachandran; Text. Res. J. 37, 919 (1967)
- 16) R. V. Dyba, B. Miller; Text. Res. J. 39, 962 (1969)
- 17) G. A. Byrne; J. Soc. Dyers. Colour. 88, 64 (1972)
- 18) F. M. Fowkes; J. Phys. Chem. 66, 1963 (1962);
  67, 2538 (1963)
  Adv. Chem. Ser. No 43, Washington; S. 99 (1964)
- 19) "Handbook of Chemistry and Physics", ed. Ch. D. Hodgman, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, USA. 1962
- L. Segal, F. J. Philips, L. Loeb, R. L. Clayton; Text. Res. J. 28, 233 (1958)

#### Diskussion

Lebensaft: Bleibt nach dem Waschen, d. h. wenn Spuren von Detergentien vorhanden sind, die Säurefestigkeit in vollem Maße erhalten?

**Pelinka:** Prinzipiell sollten nach dem Waschen keine Detergentien auf der Gewebeoberfläche vorhanden sein. Deshalb ist ein besonderes Verfahren für das Waschen dieser PP-Arbeitsschutzbekleidung in unserem Institut entwickelt worden.

Steinlin: Bei uns wird heute im Betrieb ausschließlich flammhemmend ausgerüstete Überkleidung verlangt. Läßt sich diese flammhemmend ausgerüstete Überkleidung mit einer aus Polypropylen kombinieren?

Pelinka: In der CSSR bestehen zur Zeit keinerlei positiven Erfahrungen mit schwerbrennbar ausgerüsteten 100% igen PP-Geweben, daher kann ich diese Frage leider nicht beantworten. Die Forderungen für die Betriebe der chemischen Industrie gehen nur dahin, daß Schutzbekleidung für feuchtes Milieu entwickelt werden soll, aber eine flammhemmende Ausrüstung ist dabei gleichzeitig nicht erforderlich.

# Ein plausibler Mechanismus für das Entstehen von Falten in Ablage-Färbeaggregaten (Teil I)

Dr. Wilhelm Rüttiger, BASF, Ludwigshafen

In allen Ablage-Färbeaggregaten und generell in Strangveredlungsaggregaten wird das Textilgut zwangsläufig gefaltet. Die so gebildeten Falten erholen sich im Normalfall, häufig genug liegen jedoch am Ende einer Färbung Faltenmarkierungen vor, die unvorhersehbar sind und die Wirtschaftlichkeit solcher Veredlungsprozesse beeinträchtigen.

Mechanismen für die Faltenentstehung sind, abgesehen von Detailaspekten, weitgehend unbekannt. Eine Analyse der experimentellen Befunde half, die recht verschiedenartigen Übergänge des Textilgutes in einem verformten Zustand und dessen Fixierung zu erfassen und einzugliedern. Damit verfügen wir über eine einigermaßen vollständige Phänomenologie der Faltenentstehung. Aus ihr leiten wir die wichtigsten Forderungen an ein einfaches Faltenmodell ab.

An dem Problem, mehrere stabile Zustände des Textilgutes (glatt, faltig) zu charakterisieren, scheitern die klassischen Modellvorstellungen. Eine schon früher aufgestellte Zustandsgleichung\* für Cellulosetextilgut verhilft zu dem gesuchten Einfachmodell. Es zeigt über freie und blockierte Segmente (eingefrorene Spannungen) plausible Mechanismen von der Faltenbildung über die Fixierung und Erholung bis hin zu latenten Falten und färberischen Markierungen. Dieses Modell versetzt uns in die Lage, Bedingungen, die zu Faltenstörungen führen, klarer zu erkennen und damit unsere Produktion abzusichern.

In all dyeing machines with stapling facilities and generally in all tow finishing aggregates, the textile material is necessarily folded. The folds thus formed usually recover; however, fold marks frequently remain at the end of a dyeing process which occur unpredictably and affect the efficiency of such finishing processes.

Mechanisms for the formation of folds are largely unknown apart from detailed aspects. An analysis of the experimental findings has helped to determine and classify the very different transitions of the textile material when deformed and during setting. Thus, we dispose of a fairly complete phenomenology of fold formation. From it, we deduce the most important requirements to be met by a simple fold-model.

The classical models fail to solve the problem of characterising several steady states of the textile material (smooth, creased). An earlier equation of state\* for cellulose textile material leads to a simple model. By means of free and blocked segments (frozen tensions), it demonstrates a plausible mechanisms for the fold formation, the setting and recovery as well as latent folds and dye marks. This model allows to recognize more clearly any condition leading to fold formation and thus to safeguard our production.

# 1. Die Faltenbildung, eine positive Eigenschaft unseres Textilgutes

Versuchen wir, uns Kleidungsstücke oder Vorhänge vorzustellen, welche keine Falten werfen, so wird unsere Phantasie irgendwo in der Nähe von Ritterrüstungen oder Papierrouleaux enden. Der Faltenwurf ist wesentlicher Bestandteil unseres Textilgutes sowohl von der Schönheit als auch vom Tragekomfort her.

Zwangsläufig müssen wir uns dann aber auch in der Textilveredlung mit dieser Eigenschaft des Textilgutes abfinden; sie wird lediglich dann als negativ empfunden, wenn der Faltenwurf im Veredlungsprozeß permanente Markierungen hinterläßt.

Mögliche Mechanismen, die zu Störungen durch Falten führen, wollen wir näher betrachten, und zwar mit dem Schwerpunkt: Strangablagefärbeaggregate.

#### 2. Bisherige Vorstellungen von der Faltenentstehung

In einigen mehr phänomenologisch aufgebauten Arbeiten der ziemlich umfangreichen Literatur¹ werden interessante Zusammenhänge zwischen Faltenbildung und -entfernung und verschiedenartigen Verfahrensund Beanspruchungsbedingungen aufgezeigt, aber keine nennenswerten Beiträge zur Deutung des Mechanismus der Faltenentstehung geliefert<sup>2,3</sup>. Hierher gehört auch eine Arbeit von Rüttiger und Veröffentlichungen von Prevorsek und Mitarbeitern<sup>5</sup>; letztere wie auch andere versuchten, die ihrer Meinung nach wesentlichsten Einflußgrößen für das Knickungs- bzw. Faltungsverhalten von Textilmaterialien quantitativ zu erfassen. Chapman 6 untersuchte die Einflüsse der Viskoelastizität der Einzelfaser sowie die der Reibung zwischen den Fasern auf die Knickung von Geweben und ermittelte den Beitrag beider Faktoren quantitativ. Hamilton bestimmte das Biege- und Erholungsverhalten von Strickwaren aus Wolle sowohl unter geometrischen als auch unter rheologischen Gesichtspunkten. Wie die bereits zitierten Autoren weisen auch andere Stellen 8,9 auf die Bedeutung der Relaxation hin und stellen fest, daß während des Relaxationsprozesses das Textilmaterial besonders leicht verformbar ist und daher dieser Relaxationsprozeß faltenfrei im breiten Zustand durchgeführt werden sollte.

In der vorgestellten Literatur\* werden jeweils die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Biege-, Faltungs- bzw. Erholungsverhalten beleuchtet. Dabei bestehen über die Bedeutung der verschiedenen Einflußgrößen teilweise voneinander abweichende Ansichten. Keine Arbeit enthält auch nur annähernd ein vollständiges, d. h. in direkt aufeinanderfolgenden Teilschritten vorstellbares Bild der Faltenentstehung oder der Faltenmarkierungen.

Wir benötigen daher, um Falten aktiv oder kreativ beurteilen zu können, einen Mechanismus für die Faltenentstehung, der auf den Naturgesetzen basiert und der lückenlos vom glatten Textilgut bis zur störend markierenden Falte führt. Der nach diesen strengen Forderungen zu erarbeitende Mechanismus soll gut vorstellbar sein, sodaß es nicht allzu schwer fällt, die Haupteinflußgrößen für die Faltenbildung daraus abzuleiten. Ein solcher Mechanismus muß vorerst die wahren Vorgänge noch nicht erfassen, es "genügt" eine Modellvorstellung, die mit keiner wiederholt gemachten Beobachtung in Widerspruch steht.

Hiermit ist unsere Aufgabe und Problemstellung schon recht klar gegeben: Es ist ein einfaches Minimalmodell der Faltenentstehung aufzustellen.

<sup>\*</sup> W. Rüttiger; Textilveredlung 2, 428-435 (1967)

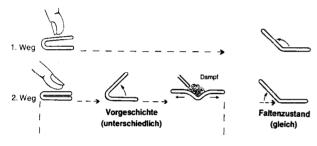
#### 3. Gliederung der Faltenentstehung in abgrenzbare Teilschritte

Die Falte, die störend markiert, kennzeichnet offensichtlich einen bestimmten Zustand des Textilgutes. Dieser Zustand kann durch eine Art Knitterwinkelmessung bestimmt werden. Vorher war das Textilgut faltenfrei, also in einem anderen Zustand. Es hat mindestens eine Zustandsänderung stattgefunden oder über Zwischenstufen mehrere, bis das Textilgut eine permanente Falte zeigte.

Wesentlich für unser Konzept ist die Vorstellung, daß eine Falte grundsätzlich keinen Aufschluß über die Vorgeschichte gibt, sondern daß verschiedene Vorgeschichten zu gleichen Endfalten führen können. Wir können das mit 2 Versuchen beweisen:

- Wir drücken in ein Textilgut eine schwache Falte.
   Wir drücken in ein Textilgut eine starke Falte und beseitigen sie teilweise (befeuchten, erhitzen, bü-
- beseitigen sie teilweise (befeuchten, erhitzen, bügeln), sodaß sie die gleiche Größe wie im ersten Fall erreicht.

Wir gehen nun davon aus, daß dann die beiden Falten einen gleichen Textilgutzustand darstellen können, der trotz des unterschiedlichen Entstehungsweges nicht zu unterscheiden ist (Abb. 1).



Vorgeschichte ist am Textilgut nicht erkennbar, oft aber zuzuordnen

Abb. 1: Falten-Zustandsänderung gegen Vorgeschichte

Natürlich besteht in der Praxis eine gewisse Verknüpfung von Endzustand und Vorgeschichte, weil die Zahl der möglichen Vorgeschichten durch den Veredlungsablauf erheblich eingeschränkt ist. Die trotzdem noch bestehende Schwierigkeit der Fehleranalyse, d. h., am Schautisch eine verbindliche Aussage zu machen, woher die Falten kommen, oder nur zu sagen, ob die Falten vor oder nach der Färbung entstanden sind, stützt unsere These "Zustandsänderung — auf beliebigen Wegen zum gleichen Endzustand" überdeutlich.

Unser Konzept, die Faltenentstehung zu erfassen, besteht nun darin, den gesamten Vorgang als einen Ablauf zu betrachten, der sich aus stets gleichbleibenden Teilschritten zusammensetzt:

- Die Faltenformung ist die primäre Verformung des Textilgutes, die zu einer Falte führt (räumliche Verformung).
- Die Faltenfixierung bewirkt, daß gefaltetes Textilgut nach dem Aufhören der Belastung (gummielastische Verformung) nicht wieder in seinen alten Zustand zurückfedern kann und wieder glatt wird. Die Faltenfixierung ist also eine Zustandsänderung des Textilgutes in die gefaltete Form, die ein voll-

- ständiges Rückfedern verhindert (Teilerholung der Falte und permanent verbleibende Falte).
- Von Überdeckungsfixieren eines faltenfreien Zustandes unter Erhalt von latenten Falten spricht man, wenn die Falten aus dem Textilgut mechanisch herausgezogen werden und dann das Textilgut in diesem Zustand gerade soweit fixiert wird, daß die Ware glatt bleibt. In den Faltenregionen kann noch ein Teil der inneren Spannungen erhalten bleiben (memory-Effekt). Wird dann die Überdeckungsfixierung (Zudeckfixierung) durch Quellung oder Erwärmung aufgehoben, so bildet sich die Falte infolge der turgo-\* oder thermomechanischen Kräfte wieder aus.
- Bei der erzwungenen Erholung durch Lösen eingefrorener Spannungen in der Faltenzone ist ein Auftauen (Strukturerweichen) durch Wärmeeinwirkung oder durch Quellen erforderlich. Zusätzlich muß gewährleistet sein, daß die Ware mit den dabei auftretenden relativ kleinen turgo- und thermomechanischen Rückstellkräften die völlig glatte Lage einnehmen kann (Unterstützung durch Glattstrecken oder Pressen).

In Abbildung 2 sind die vier Stufen der Zustandsänderungen, die in der Veredlung normalerweise



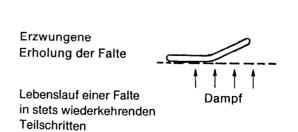


Abb. 2: Falten — vier Teilschritte der Zustandsänderungen

 $<sup>^\</sup>star$  Zunächst als interne Bezeichnung für die mechanischen Effekte eingeführt, die durch die Quellung von Cellulose ausgelöst werden (Turgor = Saftdruck), später von V a l $\mathbf{k}^{\,9a}$  aufgegriffen und verallgemeinert.

durchlaufen werden, nochmals übersichtlich dargestellt. Wir lösen mit diesem Konzept die Faltenentstehung und die Beseitigung der Falten in überschaubare Teilschritte auf, die klar gegeneinander abgrenzhar sind.

Alle Faltenmarkierungen stellen dann fixierte und unvollständig erholte oder wiederaufgetaute latente Falten dar, die am Ende einer Veredlung durch ihre Geometrie oder durch ihre faltenbedingte unterschiedliche Farbstoffaufnahme oder Lichtreflexion sichtbar sind.

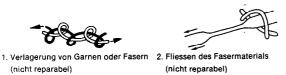
# 4. Die Faltenbildung: Überführen des Textilgutes in den gefaiteten Zustand

In der Veredlung gibt es eine Reihe von Stufen, in denen das Textilgut zwangsläufig gefaltet wird, z. B. in allen Strangveredlungsaggregaten und in allen Ablageveredlungsstufen. Es entstehen andererseits aber auch ungewollt Falten, z. B. bei fehlerhaftem Warenlauf an Kontinueanlagen. In der vorliegenden Analyse soll entsprechend dem ursprünglichen Ziel der Arbeit, der Wirkungsanalyse von Lauffaltenverhinderern\*, nur auf die erste Gruppe von Falten eingegangen werden. Wie reagiert nun das Textilgut auf Verformung?

In den bereits zitierten Arbeiten ist diese Reaktion des Textilgutes wohl weitgehend behandelt worden. Leider zeigen uns diese Untersuchungen alle entweder nur die Phänomenologie aus einer bestimmten Perspektive, oder wir erhalten bei theoretischen Deutungen unzusammenhängende, zum Teil sogar sich widersprechende Bilder.

Eine erste Analyse zeigte nun, daß offensichtlich nur vier klar voneinander abgrenzbare Grundmechanismen vorliegen, mit denen ein textiles Flächengebilde auf äußere Verformungskräfte antwortet (Abb. 3):

Garne oder Fasern verlagern sich und weichen durch gegenseitiges Verschieben den Verformungskräften aus (typisches Beispiel: Zugbeanspruchung



(nicht reparabel)

3. Faserdeformation (irreversibel, aber reparabel)



Grundmechanismen der Reaktion des Textilgutes auf äußere Verformungskräfte

- am Kammzug mit schlechter Haftung). Diese Verformung ist grundsätzlich nicht mehr reparabel.
- Fließen des Fasermaterials in den neuen Zustand (typisches Beispiel: Elastomerfasern, insbesondere unter Dämpfbedingungen).
- Irreversible\*\*, aber reparable (rückführbare) Deformation der Faser (typisches Beispiel: Lagerfalten von PES-Geweben können durch Einlegen in heißes Wasser beseitigt werden).
- Rein elastische Deformation der Faser: das Textilgut springt sofort in die ursprüngliche Form zurück (typisches Beispiel: Gummiband).

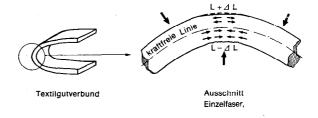
Versuchen wir nun die Bedeutung der einzelnen Mechanismen für die Praxis zu bewerten, so gewinnt man den Eindruck, daß der erste Mechanismus der Faser- oder Garnverlagerung nur zu einem geringen Anteil in der Praxis vorherrschen kann, weil die meisten Falten reparabel sind.

In weit größerem Umfang sind Faserdeformationen im Textilgutverband (Mechanismus 2, 3 und 4) vorherrschend, die zu reparablen Faltenmarkierungen führen.

Es scheint, daß der 3. Mechanismus (die irreversible aber reparable Verformung) in dem zur Diskussion stehenden Veredlungsbereich den Kern der Lauf- und Liegefaltenmarkierungen bildet. Mechanismus 2 (Flie-Ben) führt zu einer grundsätzlich nicht mehr reparierbaren Deformation, ist also ein Fall, der unbedingt vermieden werden muß. Mechanismus 4 (rein elastische Verformung) kann infolge der Spontanerholung keine geometrische Falte hinterlassen.

Die Abbildung 4 veranschaulicht die häufigste der drei Faserdeformationsarten, die irreversible Verformung. Es wäre aber weit gefehlt anzunehmen, daß eine Deformation nach dem 4. Mechanismus (rein elastische Verformung) in der Veredlung nicht stören könnte, weil sich das Textilgut selbständig zurückformt. Auch hier kann es zu Markierungen bei einer Färbung kommen, wenn die Falte während des Färbeprozesses für die Farbflotte nicht ausreichend zugänglich ist, insbesondere bei dichter Packung des Textilgutes.

Von den möglichen Beanspruchungsarten der Einzelfaser im Textilgutverband wird im folgenden zur Vereinfachung stets nur die Einwirkung von Zugkräften



Faltenbildung am Textilgut und irreversible Abb. 4: Faserverformung

<sup>\*</sup> Hier liegt eine Nomenklaturschwäche vor: Lauffaltenverhinderer sind Hilfsmittel, die normalerweise die durch die Ablage entstehenden Falten verhindern, nicht aber die Kontinuelauffalten.

Als irreversibel gilt jede Zustandsänderung, die nur durch Energiezufuhr rückgängig gemacht werden kann (Entropiezunahme).

über die Relation der Zugkräfte zu den anderen Beanspruchungsformen der Abbildung 5.

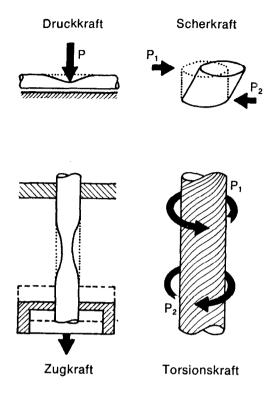


Abb. 5: Die unterschiedlichen Arten der Kräfteeinwirkung auf Textilfasern

Wir wollen zunächst den mechanisch-geometrischen Aspekt der Faltenbildung nach Mechanismus 3 behandeln und dann auf die färberischen Faltenmarkierungen eingehen.

# 5. Probleme beim Erfassen der Faltenfixierung mit den verfügbaren theoretischen Vorstellungen

Eine Falte, die sich nach dem Mechanismus 3 (irreversible, aber reparable Verformung) bildet, beinhaltet bereits gedanklich den Vorgang der Fixierung, denn wäre sie nicht fixiert, läge ja eindeutig eine rein elastische Erholung (Mechanismus 4) vor. Es ist somit die Fixierung einer einmal geformten Falte, welche die tragende Grundlage unserer Veredlungsprobleme darstellt. Hiermit müssen wir uns im wesentlichen auseinandersetzen.

Der Fixiermechanismus ist sicher recht kompliziert, wie die vielen Ansätze zu seiner Klärung zeigen. Es gibt aber noch keine sicheren Anzeichen dafür, daß es sich dabei um viele, jeweils nach Situation verschiedene Mechanismen handelt. Vielmehr gewinnt man bei näherer Analyse den Eindruck, daß alle unsere Fasern als teilkristalline, stark anisotrope Festkörper doch relativ einheitlichen Gesetzen gehorchen. Betrachten wir die bisherigen Deutungsversuche<sup>1</sup> für die hier vorliegende Fixierung, dann sehen wir, daß speziell für die Faltenfixierung direkte Ansätze für die dabei auftretenden Grundvorgänge fehlen.

Wir müssen uns der Theorie der allgemeinen Faserverformung zuwenden, unter die ja auch die Biegung und Faltenfixierung fallen müssen.

diskutiert. In der Literatur ifinden sich gute Angaben Ein recht anschaulicher Ansatz sind die Feder-Bremstopfmodelle 10-12. Obwohl sie viele Bereiche der Kraft-Dehnungsdiagramme hervorragend wiedergeben können, leiden sie für unseren Zweck an einem gravierenden Mangel, der in einer früheren Arbeit 13 bereits aufgezeigt wurde: Jedes mögliche Feder-Bremstopfmodell kann grundsätzlich nur einen stabilen Zustand annehmen. Je nach Anordnung der Federn und Bremstöpfe (parallel, seriell) ist entweder der Grundzustand stabil oder der verformte Zustand. Ein und dasselbe Feder-Bremstopfmodell kann also grundsätzlich nicht 2 Zustände, wie unser Textilgut ("glatt" oder "mit Falte"), annehmen.

> Nach dem Aufhören der äußeren Krafteinwirkung existiert bei diesen Modellen immer nur ein stabiler Zustand. Damit sind alle Feder-Bremstopfmodelle prinzipiell für die Deutung unseres Fixiermechanismus unbrauchbar, so gut sie auch für andere Zwecke geeignet sein mögen. Solche Feder-Bremstopfmodelle werden von verschiedenen Autoren 6,7 bei ihren Deutungen des Biege- oder Faltungs- bzw. des Erholungsverhaltens von Textilmaterial zugrunde gelegt. Die Aussagen dieser Arbeiten können daher nur für bestimmte Teilaspekte berücksichtigt werden.

> Ein völlig anderer Ansatz zur Beschreibung der Vorgänge in einer Faser beruht darauf, die Faser als viskoelastisches Medium (Festkörper? Flüssigkeit?) zu betrachten. Hier liegt ein recht umfangreiches Formelsystem vor, mit dem man Zeitabhängigkeiten (Geschwindigkeiten) von Zustandsänderungen offensichtlich — bis auf das zeitliche Fortschreiten der Relaxation - sehr präzise erfassen kann. Leider sind diese Gleichungssysteme nicht in der Lage, die verschiedenen Endzustände von Verformungen zu erfassen. Diese müssen guasi als Randbedingungen vorgegeben werden. Eine Umkehr dieses Systems, um aus dem Übergangsverhalten die Randbedingungen (die Zustände) zu berechnen, ist uns bisher nicht bekannt geworden. Sehr wahrscheinlich ist das System infolge der Vieldeutigkeit der Umkehrlösungen prinzipiell nicht tauglich, mehrere stabile Textilgutzustände zu erfassen. Normalerweise lassen sich aus solchen Differentialgleichungen bestenfalls mögliche Felder von Zuständen angeben, zwischen denen Übergänge stattfinden, die diesen Gleichungen gehorchen, und nur in extremen Ausnahmefällen lassen sich auch singuläre Zustände angeben.

> Die Differentialgleichungen zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens, wie wir sie teilweise in der Literatur 10, 14 antreffen, gehören somit in die gleiche Kategorie wie die Feder-Bremstopfmodelle. Sie sind in der Faserforschung gern benutzte Denkmodelle, denen die für diese Analyse wesentliche Komponente, die Erfassung verschiedener Zustände, fehlt. Es besteht also auch hier die allen Denkanstößen eigene Gefahr der Einseitigkeit und Irreführung.

# 6. Phänomene bei der Zugbeanspruchung von Cellulosematerial, die ein Modell für die Faltenfixierung

Trotz aller Bemühungen fehlt uns heute noch ein theoretisches Minimalmodell, um die wichtigsten Erscheinungen bei der Faltenentstehung sinnvoll zu charakterisieren.

Eine Schwierigkeit liegt aber bereits darin zu erkennen, welche Erscheinungen bei der Faltenentstehung wichtig und welche unwesentlich sind. Dazu ist sicher eine Bestandsaufnahme erforderlich, um über das vollständige Bild der Erscheinung zu verfügen. Aus Kriterien, die noch zu ermitteln sind, können dann daraus die wichtigsten Phänomene ausgewählt werden.

Aus der sehr umfangreichen und gründlichen Literaturrecherche war es leider bis zum 1. Forum für Verfahrenstechnik der Textilveredlung¹ nicht möglich, ein einigermaßen vollständiges Bild der Phänomene zu erstellen. Wir haben daher eigene Messungen, die, unterstützt und angeregt durch Literaturangaben, im Laufe der letzten Jahre durchgeführt wurden, gesichtet und aufbereitet, um daraus eine Übersicht aufzustellen, von der wir hoffen, daß die wesentlichen Elemente der faltenanalogen Textilgutverformung in ihr enthalten sind.

Es folgt somit eine Zusammenstellung der Vorgänge, die bei einer Beanspruchung und Fixierung bzw. Teilfixierung des Textilgutes auftreten, unter dem Blickwinkel der Faltenbildung.

# 6. 1 Reaktionen des Textilgutes auf Zugbeanspruchungen

Bei der Analyse der Faltenfixierung und auch bei Untersuchungen analoger Fixiervorgänge fällt immer wieder auf, daß zwar einige Vorgänge sehr gründlich untersucht wurden, daß aber andere Effekte, die den Versuchsbedingungen zufolge sehr wahrscheinlich gleichzeitig eintreten, nicht verfolgt wurden, ja oft nicht einmal als mögliche Störgrößen der gefundenen Abhängigkeiten in Betracht gezogen wurden. Die Tabelle 1, erstellt aus einer weiter zurückliegenden Untersuchung 15, gibt einen Überblick.

Eine Charakterisierung des hier vorliegenden komplexen Systems *Textilgut* nach physikalischen und physikalisch-chemischen Größen ist naturgemäß unbefriedigend. Es sollen daher die Zusammenhänge an konkreten Fällen veranschaulicht werden.

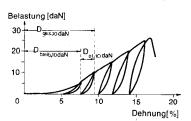
# 6. 2 Das Verhalten des Textilgutes beim Zugversuch im Normklima (Verstreckung, Moduländerung)

In Abbildung 6 wird das bekannte Kraft-Dehnungs-Diagramm gezeigt, in dem nach verschiedenen Belastungsstufen ein Gewebestreifen wieder entlastet wurde. Um die Gesamtwirkung zu veranschaulichen, wurde dabei die nachfolgende Belastung deutlich höher gewählt als die jeweils vorhergehende. Das Belastungsschema entspricht damit qualitativ der wiederholten Faltenverformung mit zwischengeschalteter Faltenerholung (Verlegung).

Wir erkennen daraus das Auftreten einer bleibenden Längung, die laufend zunimmt, daß der elastische Anteil der Dehnung gering ist sowie eine Erhöhung des Yieldpoints (Messungen mit Pendelgerät).

Während in Abbildung 6 der Eindruck entsteht, daß das Kraft-Dehnungs(KD)-Diagramm mit steigender Anzahl von Belastungen immer stärker in ein Elastizitäts-Diagramm übergeht, zeigt Abbildung 7 den "wahren" Verlauf eines KD-Diagramms bei wiederholter Belastung, wenn man die Probe nach jeder Belastung (und damit Längung) nach 5 Minuten wieder wie einen neuen Prüfling einspannt.

(KD-Diagramme sind Verformungsdiagramme, die



Abzugsgeschwindigkeit: 9mm/min Entlasten sofort nach Erreichen der Belastungsgrenze Neue Belastung sofort nach Erreichen der Null-Linie

Abb. 6: Belastungs- und Erholdiagramm eines BW-Gewebes

Tabelle 1: Wichtige Anderungen einer Cellulosefaser beim Einwirken von Zugkräften

Primäre Änderungen Sekundäre Änderungen Zustandsgröße bzw. erste und höhere Ableitungen von Differenzen einer Zustandsgröße: deren direkte Anderung Zustandsgrößen evtl. unter versch. Bedingungen Länge **Deformationsmodul** Bruchdehnung Orientierung (Entropie) (einschließlich E-Modul) (Bruchdehnung vom Grundzustand aus - Vorverstreckung) Sorptions- und Quellungsverhalten Plastische Deformation (Abstandsvergrößerung der Schwer-(Geschwindigkeit, Endniveaus) punkte benachbarter Polymerketten Relaxation in Richtung der Faserachse) 1. Dehnungserholung, Quellungszustand Erholarbeit. Bruchlast (Wassergehalt, Sorption, Mischungs-(unter Normalbedingungen) (an sich konstant für den jeweiligen entropie und -enthalpie, Dichte?) Quellungszustand; Unterschied bei Übergang von einem Q-Zustand gespeicherte Energie beim Vorverstrecken zu einem (Arbeitsvermögen, Erholarbeit, anderen bei der Messung der Wärme, Temperatur) 2. Schrumpfung in Quellungsmitteln Bruchlast)

über die Elastizität grundsätzlich keine Aussage machen können, obwohl die Steigung der KD-Linie vielfach als E-Modul deklariert wird. Der erste Steilanstieg im KD-Diagramm entspricht häufig dem Anteil an elastischer Erholung und wird daher mit größerer Berechtigung als E-Modul bezeichnet; der Knickpunkt im Diagramm gilt als Yieldpoint.)

Der Unterschied in der Form des KD-Diagrammes beruht offensichtlich darauf, daß in Abbildung 6 das Gewebe nach der Entlastung keine Zeit hatte, unter der äußeren Kraft=Null soweit zu kontrahieren, daß der linke flache Ast des Diagrammes (Abb. 7) hätte zustande kommen können. Aus Abbildung 7 ist aber auch zu erkennen, daß diese Zone des KD-Diagrammes sich durch die Mehrfachbelastung deutlich verkleinert: von D  $\sim$  6 % auf D  $\sim$  1,5 %.

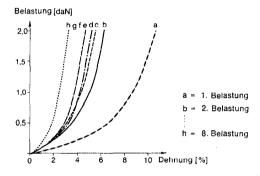


Abb. 7: Zunahme des Deformationsmoduls von BW durch wiederholte Belastung mit gleicher Kraft

Bereits dieser Vergleich zeigt, daß das klassische KDDiagramm kein eindeutiges Kennzeichen des Textilgutes ist. Schon eine Wiederholung einer Messung
am gleichen Prüfling (a nach b; in Abb. 7) reicht aus,
um ein deutlich unterschiedliches Resultat zu liefern.
Aber selbst dieser einfachste Fall von alltäglichen Abb. 8:
Zustandsunterschieden kann mit den bisherigen analogen oder viskoelastischen Fasermodellen nicht mehr
beschrieben werden.

#### 6.3 Der Zugversuch in unterschiedlich quellenden Medien

In einer früheren Arbeit 13 wurde das Kraft-Dehnungs-Diagramm von Baumwolle zum Vergleich in Luft (65 % rel. Feuchte), in Wasser und in Mercerisierlauge gemessen. Das Diagramm in Natronlauge ist relativ flach. In Anschluß an das KD-Diagramm wurde auch noch die Erholung an normaler und an quervernetzter (hochveredelter) Baumwolle gemessen. Auch dabei bestätigte sich die Verdopplung der Dehnbarkeit in NaOH (ca. 20 %) gegenüber Luft oder Wasser, und es zeigte sich eine sehr weitgehende Erholung, insbesondere des vernetzten Materials. Durch cyklische Belastungen konnte noch gezeigt werden, daß ein Baumwollgewebe in Mercerisierlauge offensichtlich über einen recht großen gummielastischen Bereich verfügt.

Diese Messungen zeigen, daß das Textilgut durch die Quellung gegenüber Zugbeanspruchungen erheblich weicher wird, daß es sich nach einer Deformation wesentlich weiter erholt, was einer geringeren Faltenfixierung entspricht. Der Deformationsbereich, in dem vollelastisches (= gummielastisches) Verhalten vorliegt, d. h. keine Fixierung erfolgt, kann eine beachtliche Größe erreichen.

### 6.4 Reaktionen des Textilgutes auf verschiedene Belastungsgeschwindigkeiten

In Abbildung 8 sind 2 KD-Diagramme gezeigt: das eine in Normklima, das andere in Wasser gemessen. Es handelt sich jeweils um die Mittellinie verschiedener, ziemlich dicht beieinanderliegender Messungen, die mit 5 verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten gefahren wurden. Den Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit erkennen wir hier nur an den verschiedenen Endpunkten der KD-Linien (1 bis 5), also am Bruchpunkt. Die Reißfestigkeit ist hier umso höher, je schneller man belastet. Das auffälligste hieran ist jedoch, daß allein eine verringerte Belastungsgeschwindigkeit ausreicht, um den klassischen Satz zu Fall zu bringen, daß die Naßreißfestigkeit der Baumwolle höher sei als die Trockenreißfestigkeit. Auch hier zeigen sich bei noch relativ geringfügigen Abweichungen von der Norm wieder Erscheinungen, die von der allgemeinen Vorstellung über Verformungsmechanismen nicht erfaßt werden.

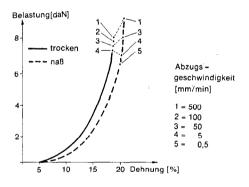


Abb. 8: Abhängigkeit des Kraft-Dehnungs-Verhaltens von der Belastungsgeschwindigkeit für BW

Einen wesentlich aufschlußreicheren Einblick als die Belastungsgeschwindigkeit des Textilgutes gibt jedoch die Abbildung 9. Hier wurden bei der Aufnahme des KD-Diagrammes Haltestufen bezüglich der Belastung eingelegt. (Um eine weite Verformungsspanne zu erhalten, wurde das Gewebe in starker Natronlauge spannungsfrei vorgeschrumpft.) Man erkennt deutlich, daß sich das Textilgut unter der Belastung längt und daß es nach der Haltezeit einen höheren Deformations-

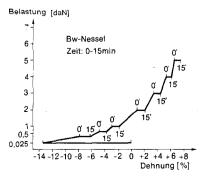


Abb. 9: KD-Diagramm mit Haltestufen zur Verdeutlichung der Zeitabhängigkeit

modul bei der Weiterbelastung zeigt. Dadurch kommt dann offensichtlich die Unabhängigkeit des KD-Diagrammes von der Belastungsgeschwindigkeit zustande. Die Vorgänge in der Haltephase entsprechen, vordergründig gesehen, dem Fixiervorgang der Falte. Wir wollen sie im folgenden detailliert betrachten.

# 6. 5 Die Spannungsrelaxation einer auf konstante Länge gehaltenen Textilgutprobe

Verformt man eine Textilgutprobe, hier also zur Längung oder Dehnung durch eine Zugkraft, und hält die Verformung konstant (konstante Länge), dann nimmt die Zugkraft, die erforderlich ist, die Verformung aufrechtzuerhalten, zuerst schnell, dann langsam ab. Abbildung 10 zeigt das Wesentliche einer solchen Spannungsrelaxation. Das Problem liegt hier darin, daß für das zeitliche Abklingen der vom Textilgut aufrechterhaltenen Zugkraft noch kein Zeitgesetz verfügbar ist, das mit einer oder wenigen Konstanten auskäme. Das gebräuchliche Verfahren legt verschiedene Werte für die Spannungsrelaxation fest (vgl. Abb.  $10: \sigma \infty_1; \sigma \infty_2 \ldots$ ), die als willkürliche Endpunkte einer stufigen Relaxation aufgefaßt werden, und gibt nun die Geschwindigkeitskonstante (Zeitgesetz 1. Ord.) an, mit der der Übergang zur nächsten Stufe erfolgt.

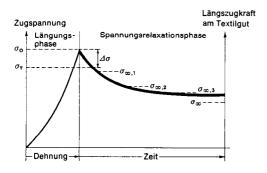


Abb. 10: Die wichtigsten Kenngrößen der Spannungsrelaxation einer Textilgutprobe

Konkrete Meßwerte für die Spannungsrelaxation von Baumwolle in Wasser zeigt Abbildung 11. Der Kurvenverlauf ändert sich beim Übergang von Luft auf Wasser nicht wesentlich. Wir sehen, daß uns hier aus den theoretischen Vorstellungen nicht einmal Kenngrößen wie z. B. ein Relaxationsmodul oder ähnliches zur Verfügung stehen, um die Spannungsrelaxation übertragbar zu charakterisieren.

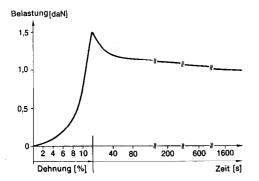


Abb. 11: Spannungsrelaxation im Wasser, RT

Ein Phänomen ganz besonderer Art ist dabei der in Abbildung 12 gezeigte Spannungsrelaxationsbruch. Darunter versteht man das Brechen des Stoffes beim Lagern längs der Faltenkante (Splitting). Dies ist wohl die gravierendste Art einer Faltenmarkierung, die bisher jedoch nur bei speziellem Samt aus Kupferseide beobachtet wurde. Hier ist besonders auffällig, daß der Prüfling eine Belastung von 45 daN aushält, auf ca. 38 daN Zugbeanspruchung relaxiert und bei Wasserzugabe (um eine schnelle Benetzung zu erreichen, wurde dem Wasser Alkohol zugesetzt) auf ca. 29 daN weiterrelaxiert, um dann spontan zu reißen. Der Bruch tritt erst bei einer relaxierten Zugkraft ein, die nur 65 % derjenigen Belastung beträgt, die der Prüfling vorher gut ausgehalten hat. Auch hier zeigt sich die große Vielfalt von Erscheinungen, die in der Realität auftauchen und die von einem theoretischen Deutungsschema her zumindest als möglich einbezogen sein müssen.

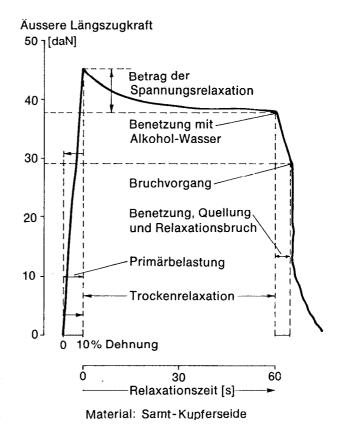


Abb. 12: Spannungsrelaxationsbruch — vorzeitige Auslösung durch Alkohol — Wasser

# 6. 6 Der Inversionseffekt bei der Einwirkung von Natronlauge auf relaxierende Baumwolle

Eine möglicherweise den Cellulosefasern (Bw) vorbehaltene besondere Eigengesetzlichkeit zeigt sich, wenn auf einen relaxierenden Gewebestreifen Mercerisierlauge, also ein starkes Quellungsmittel, einwirkt (Abb. 13). Man erwartet, daß unter der Einwirkung des Quellungsmittels turgomechanische Kräfte (Quellungskräfte) ausgelöst werden, die die vorher angelegte Zugspannung noch überhöhen würden (Quellungskontraktion). Die reale Messung zeigt dagegen den Inversionseffekt, über den schon früher berichtet wurde <sup>16</sup>. Man erkennt, wie nach einem üblichen Rela-

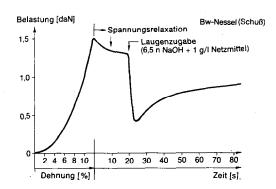


Abb. 13: Der Inversionseffekt beim Mercerisieren unter konstanter Gewebelänge

xationsvorlauf mit Zugabe der Natronlauge die Ware schlagartig weiterrelaxiert, und zwar in erheblichem Ausmaß. Statt der erwarteten Spannungserhöhung tritt zunächst ein Spannungsabbau durch die beschleunigte Relaxation auf, der nur noch ein Drittel der ursprünglich angelegten Zugspannung beträgt. (Man kann sich vorstellen, daß ein solcher Inversionseffekt auch bei thermoplastischen Fasern möglich ist, wenn man die Wärmezufuhr entsprechend steuert. Untersuchungen in dieser Richtung sind uns noch nicht bekannt geworden.) Erst nach einigen Sekunden setzt dann der erwartete turgomechanische Effekt ein. Es baut sich eine Längszugspannung auf.

In Abbildung 14 wurde die Anfangsbelastung verringert. Man erkennt bei gleichartigem Verlauf der Kurve, daß nach ca. 55 Sekunden Quellmitteleinwirkung erst diejenige Kontraktionsspannung aufgebaut wird, die ohne die Laugenzugabe durch Relaxation in Luft erreicht worden wäre. Nach 90 Sekunden Quellzeit wird dann ungefähr eine Kontraktionsspannung erreicht, die der ursprünglichen Belastung entspricht.

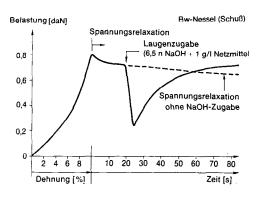


Abb. 14: Der Inversionseffekt beim Mercerisieren unter konstanter Gewebelänge

Da die Frage nach der Auswirkung der Belastung einer Falte häufig im Vordergrund steht, werden in Abbildung 15 Relaxationskurven für den Inversionseffekt bei verschiedenen Belastungen veranschaulicht. (Durch den Abstand der Einzelmeßpunkte ist das Minimum der Kurven dabei nicht ganz präzise erfaßt.)

Wir erkennen, daß nur unterhalb geringer Zugbelastungen die turgomechanischen Kräfte der Baumwollquellung ausreichen, um Kontraktionsspannungen aufzubauen, die über der Ausgangsbelastung liegen.

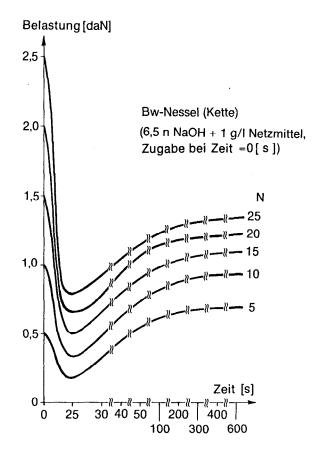


Abb. 15: Spannungsänderung durch Laugeneinwirkung bei unterschiedlicher Anfangsspannung

Angaben über den zeitlichen Verlauf der Kontraktion bei unterschiedlichen Längszugspannungen und bei verschiedenen Temperaturen sind bereits gemacht worden <sup>13</sup>.

Verlängert man die Beobachtungszeit, was in Abbildung 16 erfolgt ist, dann erkennt man recht deutlich, daß bei diesem doch recht einfachen Versuch — Strekken eines Textilgutes und Quellen unter konstanter Länge — offensichtlich ein zweiter Extremwert durchlaufen wird. Im Bereich einer Quell- und Relaxationszeit von 5 bis 10 Minuten stellt sich ein sehr flaches Maximum der Kontraktionskraft ein. Vermutlich wird hier der durch Quellung verursachte turgomechanische Effekt von der normalen Relaxation überlagert, die, nachdem die Hauptquellung abklingt, wieder sichtbar wird.

Wir sehen auch hier, daß durch die in der Praxis

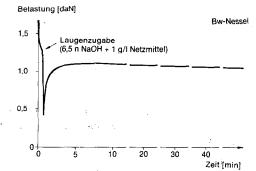


Abb. 16: Inversionseffekt und Gleichgewichtseinstellung in NaOH (konstante Einspannlänge)

Quellen, Verweilen - Vorgänge und Zustandsänderungen im Textilgut ausgelöst werden, die der Praktiker zwar in Einzelfällen kennt, die von der Grundlagenforschung her aber weitgehend unberücksichtigt blieben.

# 6.7 Die beschleunigte Relaxation von Cellulosetextilien durch Wasserquellung zur phänomenologischen Deutung des Inversionseffektes

Der in Abschnitt 6.6 näher beschriebene Inversionseffekt ist offensichtlich ein komplexer Vorgang, der sich einer einfachen theoretischen Deutung entzieht. Die sicherste Aussage bringt eine erweiterte Prüfung, nämlich die Zugabe von Wasser zum Textilgut während der Relaxationsphase (Abb. 17). Wir erkennen, daß Wasser allein bei einem Baumwollgewebe in der Lage ist, die Spannungsrelaxation extrem zu beschleunigen. Man hat den Eindruck, daß durch die Wasserzugabe die Zugspannung des Textilstreifens wesentlich weiter abfällt als bei einem Prüfling mit Konditionierfeuchte, desse Endrelaxationswert wegen des hohen Zeitaufwandes nicht gemessen wurde.

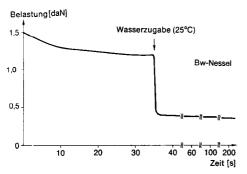


Abb. 17: Beschleunigte Spannungsrelaxation durch Wasserzugabe

Vermutlich löst das Wasser, das schneller als Na und eindiffundiert zunächst durch Öffnen der Wasserstoffbrücken den Relaxationssprung aus, sodaß dann die nachdiffundierende NaOH die kristallinen Zonen in der Faser erreicht und den Kontraktionsprozeß einleitet.

Auch hier haben wir eine direkte Beziehung zur Faltenbildung: Ware, die auf Paletten gefaltet lagert und die infolge Taubildung, z. B. an Plastikabdeckfolien, Wasser aufnimmt, erleidet diese ausgeprägte Relaxation an den herausragenden Falten. Das sind dann Stellen, die offensichtlich bevorzugt zu färberischen Markierungen neigen.

Auch hier zeigt sich wieder eine Erweiterung unserer Zusammenstellung der für die Faltenfixierung zu berücksichtigenden Phänomene und immer noch keine Verdichtung über Vorgänge, die offensichtlich analog ablaufen.

# 6.8 Spontane und retardierte Längung eines Baumwollgewebestreifens unter verschiedenen Quellungsbedingungen

Belastet man einen Baumwollgewebestreifen durch Anhängen eines Gewichtes, das langsam freigegeben wird, dann dehnt sich der Gewebestreifen mit zuneh-

häufig vorkommende Kombination - Verformen, mender Belastung. Wir erhalten zunächst das übliche KD-Diagramm (1. Zone in Abb. 18). Verfolgt man nun die zeitliche Änderung, dann sieht man deutlich, daß die Probe nachlängt, und zwar zuerst rasch, dann langsam. Wir haben hier einen Vorgang, der ähnliche zeitliche Abhängigkeit zeigt wie die Spannungsrelaxation. Man nennt ihn Längenretardation oder, nicht ganz so präzise, Längenrelaxation (2. Zone in Abb. 18).

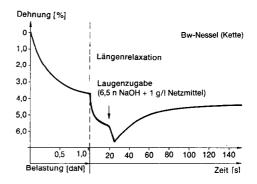


Abb. 18: Der Inversionseffekt beim Mercerisieren unter konstanter Gewebespannung

Quillt nun der Gewebestreifen in Mercerisierlauge, dann läßt sich auch hier der Inversionseffekt beobachten. Die Ware längt bei der Laugenzugabe spontan weiter und beginnt dann zu kontrahieren. Sie leistet hier im Gegensatz zum Inversionseffekt bei der Spannungsrelaxation mechanische Arbeit durch die Quellung; es handelt sich also um einen turgo-mechanischen Vorgang, der freie Energie liefert.

Hier ergibt sich nun der Fall, daß bereits nach einigen Sekunden Quellzeit die Kontraktion so stark ist, daß der Wert, der vor der Quellung herrscht, eingestellt wird. Aus Abbildung 19 ist gut zu ersehen, daß nach längeren Quellzeiten die Kontraktion ganz erheblich über die Anfangslängung zugenommen hat, und zwar eigenartigerweise bei einer Belastung, die bei den Relaxationsversuchen bei weitem nicht zu solch einem Ergebnis führt (vlg. Abb. 15, beidemal Kettrichtung).

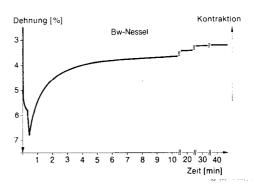


Abb. 19: Inversionseffekt und Gleichgewichtseinstellung in NaOH (konstante Spannung)

Die Belastungsabhängigkeit der durch die Quellung ausgelösten Kontraktion zeigt Abbildung 20. Man erkennt, daß sich ab einer bestimmten Belastung an die Kontraktion wieder eine Längung anschließt (nach

ca. 40 Minuten Quellzeit) und daß ab einer bestimmten Last die Kontraktion praktisch ausbleibt. (Zur Veranschaulichung wurde Schußmaterial gewählt, an dem dieser Effekt experimentell einfacher zu erfassen ist.)

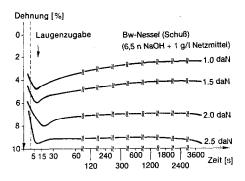


Abb. 20: Längenänderung durch Laugeneinwirkung bei unterschiedlicher Belastung

Die Meßwerte in Abbildung 21 zeigen, daß hier eine gute Analogie zwischen der Längungsretardation und der Spannungsrelaxation vorliegt, indem beide nicht nur einen analogen Inversionseffekt zeigen, sondern auch dadurch, daß beidemal die Wassereinwirkung den Primäreffekt erheblich beschleunigt und vergrößert. Damit kann natürlich die eingangs angegebene phänomenologische Deutung des Inversionseffektes hier direkt übernommen werden.

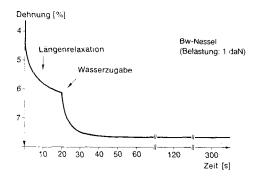


Abb. 21: Beschleunigte Längungsretardation durch Wasserzugabe

Mit all diesen vielen Phänomenen beginnt nun das Bild des Verhaltens unseres Textilgutes unter der Einwirkung von Verformungskräften und Quellungsprozessen vollständig zu werden. Man gewinnt sogar den Eindruck, daß die neueren Untersuchungen über die Heißmercerisage letztlich auch nur noch Vorgänge aufzeigen, die in diesem Spektrum bereits erfaßt sind.

# 6. 9 Eine rein mechanische Auslösung von Zugkräften im Textilgut (umorientierungsmechanische Effekte)

Aus dem Vergleich der KD-Diagramme der Abbildungen 6 und 7 haben wir gesehen, daß zwischen dem spontanen Zurückfedern des Textilgutes (Abb. 6) und der Erholung des Textilgutes (Kriecherholung) ein im KD-Diagramm gut erkennbarer Unterschied besteht. Es ist auch an anderer Stelle<sup>5</sup> schon gezeigt worden, daß sich an die Entlastung des Textilgutes ein Erhol-

vorgang anschließt, der aber nach der bisherigen Erfahrung nur dann zu einer merklichen Kontraktion führt, wenn keine äußeren Kräfte einwirken, also bei spannungsloser Behandlung. Ein ganz analoger Vorgang ist die Knittererholung; auch hier erfolgt nach einer Verformung eine allmähliche, meist unvollständige Rückformung.

Im allgemeinen hat man bei diesen Phänomenen den Eindruck, daß das Textilgut nach einer Verformung in der Lage ist, Kräfte zu entfalten, die weder thermisch (Thermomechanik) noch durch Quellungsvorgänge (Turgomechanik) verursacht sein können. Während es durchaus unserer Anschauung entspricht, daß ein Textilgut die durch die Verformungsarbeit aufgebrachte Energie bei einer Zugbelastung nicht ideal speichert, sondern durch Relaxation dissipiert, so erscheint es schwerer vorstellbar, daß im Textilgut noch Kräfte gespeichert sein sollten, die erst allmählich nach irgendwelchen mysteriösen Gesetzen frei werden, die weder auf Wärmezufuhr noch auf Quellungsänderungen beruhen. Das Ergebnis einer experimentellen Überprüfung zeigt Abbildung 22.

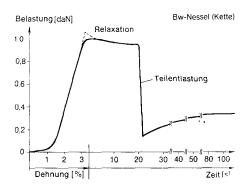


Abb. 22: Positive Spannungsrelaxation nach sehr kleinen Belastungen

Wir erkennen, daß das Textilgut nach einer Verformung und Entlastung eine Zugspannung aufbauen kann, die etwas mehr als  $10\,^{0/6}$  der ursprünglichen Verformkraft beträgt, also deutlich außerhalb der Meßfehlergrenze liegt. Der Gewebestreifen wurde dazu belastet und nach einer Kontrollzeit (20 Sekunden), in der sich die übliche Relaxation einstellte, auf  $15\,^{0/6}$  (= 0,15 daN) entlastet und in dieser Form gehalten. Nach rund 1 Minute Relaxationszeit bildete sich eine Zugspannung von 0,33 daN an dem 5 cm breiten Prüfling; das ist eine Verdoppelung der noch deutlich von Null verschiedenen Entlastungsspannung.

Wir können also festhalten, daß es eine dritte Ursache gibt für Kräfte, die das Textilgut entwickeln kann. Prinzipiell wäre es natürlich denkbar, daß der Prüfling durch die Zugbelastung eine andere Temperatur annimmt und daß er auch seinen Quellungszustand ändert. Dies dürfte aber einerseits nur in einem sehr geringen Umfang erfolgen, und andererseits herrscht ein konstantes Umgebungsmedium, an das sich der Prüfling in den hier diskutierten Zeiträumen stets angleicht.

Wir können daher zunächst einmal davon ausgehen, daß hier weder turgo- noch thermomechanische Effekte vorliegen. Offensichtlich handelt es sich um mechanische Vorgänge, die durch Umorientierungen im Fasermaterial verursacht werden. Interessant ist dabei, daß ein Teil der analogen Modelle (Feder-Bremstopf-Systeme) diese Erscheinung in ihrer Zeitabhängigkeit nicht einmal vorzeichenrichtig wiedergeben können und erst recht nicht die Größenordnung des zu erwartenden Gesamteffektes abschätzen lassen. Diese dritte Komponente des Eigenlebens unseres textilen Materials wollen wir unter dem Arbeitstitel: "Umorientierungsmechanische Effekte" zusammenfassen. Wir hoffen, damit eine gewisse Vollständigkeit beim Erfassen der Erscheinungen, die mit der Faltenentstehung zusammenhängen, erreicht zu haben.

# 6. 10 Zur Korrelation der phänomenologischen Effekte bei der Zugbeanspruchung mit der Faltenfixierung

Nach dieser Bestandsaufnahme, die uns die große Vielfalt der Effekte, die zu berücksichtigen sind, aufgezeigt hat, erhebt sich nun die Frage nach den Vorgängen, die für die Faltenfixierung die Hauptrolle spielen. In Abbildung 23 ist der Versuch gemacht worden, diese Grundbeziehung herzustellen.

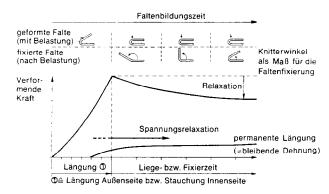


Abb. 23: Der Übergang von der reversiblen zur irreversiblen Falte durch Spannungsrelaxation bzw. Zunahme der bleibenden Längung mit der Fixierzeit

Sie zeigt den einfachsten Fall einer Faltenfixierung, die über eine Krafteinwirkung bei konstanter Quellung und Temperatur des Textilgutes erfolgt.

Wir bilden eine Falte, indem wir eine verformende Kraft auf das Textilgut einwirken lassen (Faltenformung). Das Textilgut liegt dann im verformten Zustand vor, der durch die äußere Kraft aufrechterhalten wird (erzwungene Verformung). Nun treten im Fasermaterial unter Erhalt der (makroskopischen) Form Veränderungen und Umorientierungen ein, die wir über die Spannungsrelaxation an einem Meßgerät sichtbar machen können (Abb. 23, Diagramm). Heben wir die verformende Kraft nach verschiedenen Zeiten auf, z. B. unter Bildungsbedingungen, so ist das Textilgut und damit das Fasermaterial in unterschiedlichen Zuständen fixiert (nach gewissen, meist kurzen Erholzeiten). Diese Zustände sind jahrelang stabil und damit aus der Sicht der Textilveredlungszeiträume echte Zustände und keine Übergänge.

Vordergründig gesehen, korreliert dabei die Faltenfixierung mit der permanenten Längung und der Spannungsrelaxation. Die ganze Problematik dieses Gebietes wird auch daraus erkennbar, daß hier nicht einmal die experimentellen Daten für die verschiedenen Chemiefasern zur Verfügung stehen, obwohl sie meßtechnisch gut zugänglich sind <sup>18</sup>.

In diesem Rahmen konnte nur an Einzelbelegen aufgezeigt werden, welch vielfältige Phänomene zu beachten sind. Offensichtlich gelten sie nicht ausschließlich für hygroskopische Fasern, die hier im Vordergrund standen, sondern auch für thermoplastische, wie uns die allmählich stärker in den Vordergrund tretende Analogie zwischen turgo- und thermomechanischen Effekten zeigt.

# 6. 11 Ableitungen von Forderungen an ein Modell zur Faltenfixierung

Grundsätzlich lassen sich mit statistischen Versuchsplänen und der zugehörigen Mindestzahl an Versuchen die Felder der Einflußgrößen auf die Formfixierung eines Textilgutes weitgehend dicht und bei hohen Versuchszahlen auch relativ sicher abdecken. Damit verfügt man aber dann noch keineswegs über einen tieferen Einblick in das System, sondern nur über eine Art Logarithmentafel, in der man Einzelkonstellationen nachschlagen kann.

Wir benötigen für unsere Arbeit im Veredlungsbereich relativ einfache und vordergründige Informationen: Wie stark ist im gegebenen Fall die Fixierung der gebildeten Falten? Welches ist die Richtung, in die die Haupteinflußgrößen jeweils wirken? Dabei erscheint eine befriedigende qualitative Antwort weit wichtiger als genaue Zahlenwerte, die nur in einem sehr speziellen Einzelfall Gültigkeit haben.

Die Lösung unseres Problems ermöglicht grundsätzlich ein mathematisches Modell, das analog zu unserer Textilfaser ist. Für ein solches Modell gibt es eine Reihe von Grundforderungen:

- Das Modell darf mit keiner Beobachtung im Widerspruch stehen.
- Das Modell muß mehr sein als eine Liste der komprimierten Beobachtungen; es muß Zusammenhänge aufzeigen, die grundsätzlich richtige Prognosen ermöglichen.
- Das Modell muß sich quantifizieren lassen, sodaß in einem späteren Ausbaustadium Vorausberechnungen möglich sind.
- Das Modell muß "anschaulich" sein. Es muß gegenüber der Vielfalt der Beobachtungen einfach vorstellbar und sicher auf die "Realität" übertragbar sein. Man muß also ohne großen Aufwand erkennen können, ob eine Prognose aus dem Modell heraus ein Treffer war oder nicht.

Wesentlich ist dabei, daß auf keine dieser Forderungen zugunsten einer anderen verzichtet werden kann. Aufgrund der experimentellen Befunde läßt sich eine Checkliste aufstellen, um kontrollieren zu können, ob ein Modell, das die Grundforderungen erfüllt, auch für die Faserfixierung geeignet ist:

- Das Modell muß zahlreiche stabile Zustände der Fasern erlauben.
- Jeder Zustand muß eindeutig beschreibbar sein.
- Der Übergang von einem Zustand in einen anderen Zustand muß stetig erfolgen.
- Zustände unter der Einwirkung einer äußeren Kraft müssen sich von Zuständen ohne eine solche Einwirkung unterscheiden.

- Bei zwangsweisem Erhalt einer äußeren Form (äußere Kräfte) müssen im Modell Zustandsänderungen ablaufen können, die der Fixierung (der permanenten Längung, der Relaxation?) entsprechen.
- Für das Modell müssen Zustandsänderungen in ihrem zeitlichen Ablauf variierbar sein (auch solche, die unter konstanter Verformung ablaufen, entsprechend den verschiedenen Fixiermethoden in der Praxis, wie Thermo- und Hydrofixierung, Stabilisierung, Abschreckfixierung, Vernetzungsfixierung).

Die Aufgabe besteht nun darin, unter Zuhilfenahme der Literaturhinweise ein Modell für die Faltenbildung zu schaffen, das die allgemeinen Ansprüche an ein Modell erfüllt, und das mit den noch recht allgemein gehaltenen Forderungen bezüglich des Faltenproblems so wenig wie möglich im Widerspruch steht. Ein solches Modell soll in Teil II erarbeitet werden.

#### Literatur

- Literaturrecherche zum Thema: "Lauf- und Liegefalten", anläßlich des 1. Forums für Verfahrenstechnik der Textilveredlung des Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West e. V., Krefeld, 4. 3. 1977
- D. Fiebig und A. A. Rezk; Text. Prax. 24, 467 und 616 (1969)
- D. Fiebig und D. Bechter; Text. Prax. 31, 1057 und 1199 (1976)
- 4) W. Rüttiger; Text. Res. J. 35, 655 (1965)
- D. C. Prevorsek, R. H. Butler und G. E. R. Lamb; Text. Res. J. 45, 60, 267, 285, 426 und 535 (1975)
- 6) B. M. Chapman; Text. Res. J. 44, 531 (1974); 45, 825 (1975)
- 7) R. J. Hamilton und R. Postle; Text. Res. J. 44, 336 (1974)
- 8) H.-J. Berndt, G. Heidemann, M. L. Kehren und G. Valk; Melliand Textilber. 56, 324 (1975)
- 9) N. N.; Textilbetrieb 95, 72 (1977)
- 9a) G. Valk, M. L. Kehren, H.-J. Berndt; Melliand Textilber. 6, 500 (1976)
- 10) W. Wegener und G. Egbers; Chemiefasern, 793 (1965)
- 11) W. Holzmüller und K. Altenburg; Physik der Kunststoffe, Kap. 28, S. 360, Berlin 1961
- 12) W. E. Morton und Hearle; Physical Properties of Textile Fibers, Kap. 8, S. 407, London 1962
- 13) W. Rüttiger, Melliand Textilber. 51, 1449 (1970)
- 14) Burte und Halsey; Text. Res. J. 17, 465 (1947)
- 15) W. Rüttiger; Vortrag in Ashridge 1962
- 16) W. Rüttiger; Tagungsheft: Symposium Vorbehandlung 1964, Zürich, S. 93—96
- 17) W. Rüttiger; Textilveredlung 2, 428 (1967)
- 18) G. Valk, H.-J. Berndt, G. Heidemann; Chemiefasern 21, 386—398 (1971)

#### Diskussion

Lebensaft: Sie haben vorwiegend mit Baumwolle gearbeitet, ich bin aber überzeugt, daß Sie in Zukunft Ihre Arbeiten auch auf synthetische Gewebe ausdehnen werden, um dieses einmal erstellte wissenschaftliche Gebäude von allen Seiten abzusichern.

**Keller:** Wie läßt sich Ihr Federmodell auf eine Kunstharzfixierung oder eine Thermofixierung anwenden? Was können Sie aus Ihrem Modell für diese Vorgänge ableiten bzw. können Sie angeben, wie und wann man richtig fixieren soll?

Rüttiger: Das ist ein ganzer Fragenkomplex. Also fangen wir beim Fixieren an. Man fixiert hygroskopische Fasern durch Entquellen (Entlaugen, Übertrocknen), nachdem man sie durch Quellen in den zu fixierenden Zustand überführt hat, oder mit weit besserer Permanenz durch eine chemische Quervernetzung. Thermoplastische Fasern fixiert man durch das Abkühlen, nachdem man sie in der Hitze in den zu fixierenden Zustand überführt hat, also durch Einfrieren der Spannungs- und Orientierungszustände analog zum Entquellen.

Aus unserem Modell geht hervor, daß es sehr wesentlich ist, welche Struktur fixiert wird. Man könnte beispielsweise eine reine U-Faser fixieren, die in völlig ungespanntem Zustand vorliegt. An einem solchen Material besteht die Möglichkeit, daß sich unter Belastung über F-Segmente auch S-Segmente bilden und stabilisieren können. Wird die Faser stark nachverstreckt und dann fixiert — das ist das andere Extrem —, z. B. die Kettgarne durch die Schläge auf dem Webstuhl beim Schußeinschlagen oder beim Reißen von Filament zum Erzeugen des Stapelfasermaterials, so liegen bereits viele S-Segmente vor, die fixiert werden. Dadurch werden die Fasern starrer, man erhält einen höheren Verformungsmodul, man fixiert ein völlig anderes Niveau des Faserzustandes.

Der Fixiergrad ist gar nicht so entscheidend wie die Struktur, die fixiert wird. Je nach dem einfixierten Spannungsniveau muß man damit rechnen, daß die Faser schrumpfempfindlicher wird; das tritt dann ein, wenn eine hohe Spannung oder viele S-Segmente einfixiert werden, oder man muß stärker fixieren, damit die Faser doch nicht schrumpft. Im anderen Extrem wird sehr spannungsarm fixiert, die Faser neigt dann stärker zur bleibenden Deformation bei durchaus guten Schrumpfwerten. Das sind meiner Meinung nach die einfachsten und vordergründigsten Folgerungen, die ich aus dem Modell ableiten kann.

Wenn ich in einem konkreten Fall noch nicht weiß, worauf es ankommt, ist die Schrumpfstabilität der wesentliche Faktor. Braucht man aber eine Ware, die nicht aufpoldert, sich nicht verformt und bei der die Formstabilität gegen mechanische Deformation das wichtigste Kriterium ist, dann kann ich die Fixierung nicht in die eine oder andere Richtung steuern.

Im Idealfall kann man die Fixierung dem Problem anpassen. Bei der Routineproduktion wird man für die Fixierbedingungen einen Mittelwert wählen, der bei möglichst vielen Artikeln ausreichende Krumpfwerte und Ablieferungsbreiten ergibt.

van Krimpten: Hat es überhaupt einen Sinn, unter diesen Aspekten an das Aussehen eines Kleidungsstückes während des Tragens zu denken?

Rüttiger: Sie meinen also: Was hat das Erscheinungsbild eines Kleidungsstückes mit diesem Modell zu tun? Gibt es eine Korrelation? Ich möchte dieses Problem historisch betrachten: Die Ritterrüstung ist das Kleidungsstück, das nicht zu Falten neigt und das gegebenenfalls vom Dorfschmied wieder entfaltet wurde.

Faltenbildung in der Kleidung mag bei der modernen Jugend vielleicht wieder eine Chance haben, wenn einmal die Blue Jeans wirklich aussterben sollten. Für mich dagegen ist die Faltenbildung, der Faltenwurf, der Faltenfall Teil unseres Erscheinungsbildes. Die im Anzug entstandenen Falten zeigen die Gestalt und ihre Aktion. Der Faltenwurf wird gerade bei der Damenbekleidung ausgenützt und vor allem von den Modeschöpfern, um immer wieder neue Modelinien zu gestalten.

Eine direkte Korrelation zwischen dem Anwenden des Modells in der Veredlung und dem Aussehen eines Kleidungsstückes ist insofern nicht vorhanden, als der Weg von der Einzelfaser bis zum endgültigen Aussehen des getragenen Kleidungsstückes ein sehr weiter ist. Ich muß für das Erscheinungsbild die Steifheit, die Fülle und — trotz des Modediktates — auch noch den Tragekomfort berücksichtigen.

Den Tragekomfort, soweit es Wärme- und Feuchtigkeitshaushalt betrifft, können wir mit diesem Modell nicht erfassen. Was darüber hinaus Design und modische Kreativität betrifft, erst recht nicht. Aussagen hingegen über die Dauerhaftigkeit der Falten, der Bügel- und Plisseefalten, der Oberflächenstruktur eines Samtes oder einer gerauhten Ware bis zur Bügelfreiheit eines glatten Stoffes können ansatzweise mit diesem Modell versucht werden

Dr. Gert Becker, Lever Sunlicht, Mannheim

In großen Teilen der Welt wird heute bereits bei niedrigen Waschtemperaturen gewaschen. Aber auch in den traditionellen Kochwaschländern ist ein starker Trend zu Waschtemperaturen von 60°C und darunter zu beobachten, bedingt durch die Zunahme synthetischer Gewebe, Mischgewebe und farbiger Artikel in der Haushaltswäsche.

Die Temperatur ist einer der für das Waschergebnis verantwortlichen Hauptfaktoren. Sie beeinflußt nicht nur die physikalischen Eigenschaften des Schmutzes, sondern unter anderem auch die Wirksamkeit der waschaktiven Substanzen, der Bleiche, der Enzyme und der Builder.

Es werden diese Einflüsse diskutiert sowie die Möglichkeiten, auch bei tieferen Waschtemperaturen das gewohnt gute Waschergebnis zu erreichen.

In large parts of the world laundry is washed at low washtemperatures. Even in the traditional boil-wash countries there is a definite trend to wash at temperatures at and below 60 °C. This trend is due to the increased amount of synthetic fabrics and coloured articles in the domestic

The washing temperature is one of the main factors responsible for the washing result. It effects the physical properties of soils as well as the efficiency of surfactants, bleach, enzymes and builders.

Some of these influences will be discussed together with possibilities for improving detergency at low temperatures.

# 1. Einleitung

Ein großer Teil der Welt wäscht bereits vorwiegend bei niedrigeren Waschtemperaturen<sup>1</sup>. Der Nahe und Ferne Osten, Südamerika und Afrika verwenden hauptsächlich Waschtemperaturen von 25 — 45 °C. USA, Kanada und Australien dagegen solche von 50 -70 °C, allerdings unter verschiedenen Bedingungen

Das Waschen bei niedrigeren Waschtempera- Tabelle 1: Aufteilung der Wäschen, die in 4 Wochen durchgeführt wurden, nach Temperaturbereichen (in %)

	1972	1975
Kochwäsche	40	35
60°C-Wäsche	16	18
30°/40° C-Wäsche	38	45
Diverses (keine Angabe, Kaltwäsche etc.)	6	2

Quelle: Waschpanel BRD - Basis: Wäsche total

und Voraussetzungen und damit natürlich mit sehr unterschiedlichen Wascherfolgen.

Aber auch in den traditionellen Kochwaschländern Nord-, Mittel- und Osteuropas ist in den letzten Jahren ein starker Trend zu tieferen Waschtemperaturen, d. h. von 60°C und darunter, zu beobachten, wie (Tab. 1) eine in Deutschland durchgeführte Untersuchung verdeutlicht2. Die Kochwäsche als wichtigstes Waschverfahren ist bereits abgelöst worden, es werden rund 2/3 der Wäsche bei 60 °C und darunter durchgeführt. Grund genug, sich etwas genauer mit der technischen Problematik des Waschens bei tieferen Temperaturen zu beschäftigen.

Zuvor sollen jedoch kurz die Gründe aufgezeigt werden, die in erster Linie für diese Entwicklung verantwortlich sind.

Es sind dies:

- die Faserentwicklung,
- die Entwicklung hin zu farbigen Artikeln und in letzter Zeit
- die Diskussion über mögliche Energieeinsparungen, die den Trend zu tieferen Waschtemperaturen auch bei uns beeinflußt hat.

# 2. Gründe für das Waschen bei tieferen Temperaturen

# 2.1 Fasern

Statt die allgemein bekannte Entwicklung der Faser

Tabelle 2: Gewebeentwicklung (BRD) bei ausgewählten Artikeln

		% aus reiner Baumwolle/Leinen		% aus PES oder PES-Mischgeweben		% aus PAM oder PAM-Mischgeweben		% aus PAC oder PAC-Mischgeweben				
	1972	1973	1975	1972	1973	1975	1972	1973	1975	1972	1973	1975
Bettbezüge	94	92	78	4	6	13	2	2	Φ	Φ	1	1
Kopfkissen	95	92	81	3	5	11	2	2	Ø	$\phi$	1	1
Bettlaken	98	98	69	1	2	3	$\phi$	Φ	Φ	$\phi$	Φ	Φ
Freizeithemden	52	44	38	31	43	48	6	3	1	_	_	-
Pyjamas	51	43	38	8	11	14	8	5	2	_		; <u> </u>
Oberhemden	39	33	29	47	54	54	6	4	2	_	_	_
Nachthemden	49	48	37	14	28	45	26	15	8	_	<u> </u>	_
Strickwaren	5	7	5	10	7	7	6	4	5	61	66	68
Socken/Strümpfe (excl. Feinstrümpfe)	16	14	10	1	1	1	23	18	11	39	46	57

PES = Polyester, PAM = Polyamid, PAC = Polyacryl, Ø = unter 0,5 %; Quelle: GfK Panel

anzugeben, soll die Zunahme der Synthetiks, die ja farbigen Artikeln auf die richtige, d. h. auf eine niedallgemein bei tieferen Temperaturen zu waschen sind. in einzelnen Artikeln der Haushaltswäsche gezeigt werden (Tab. 2)2.

Die Baumwolle liegt noch an erster Stelle, aber ihr Anteil verringerte sich von Jahr zu Jahr bei Bett-, Tisch-, Nacht- und Unterwäsche, bei Ober- und Freizeithemden, bei Blusen, Strickwaren, Socken und Strümpfen (ohne Feinstrümpfe) in nur 4 Jahren (1972 - 1975) von 51 auf 44  $^{6}/_{0}$ .

Polyestermischgewebe sind dagegen bei den meisten Artikeln des täglichen Bedarfs im Vormarsch. Der Anteil von Polyamid ist zwar in Deutschland — abgesehen von wenigen Artikeln - wieder beträchtlich zurückgegangen, er ist aber in England noch immer bei ca. 30 % der Haushaltsartikel anzutreffen.

Polyacrylnitril hat bei Strickwaren und Strümpfen weiterhin steigende Tendenz.

#### 2. 2 Farben

Ebenso nahmen, modebedingt, farbige Artikel zu (Tab. 3)2. Während noch 1970 rund die Hälfte der im Haushalt gewaschenen Artikel weiß waren (die Hälfte davon bestand aus Baumwolle und war prinzipiell

Tabelle 3: Entwicklung des Waschgutes nach Farben (BRD) in Prozenten

	1970	1972	1974
weiß	46	38	33
weiß und bunt	41	46	49
hell- und dunkelbunt	13	16	18

Basis: Wäschestücke - Quelle: Waschpanel

kochbar), sind es 1974 nur noch 33 % gewesen. Diese Entwicklung ist an einzelnen Artikeln in Abbildung 1 dargestellt. Der steile prozentuale Abfall speziell von so traditionell weißen/kochbaren Artikeln, wie es Bettwäsche und Unterwäsche sind, ist klar zu erkennen. Für den Fachmann ist es selbstverständlich, daß bei der Wäsche von Geweben aus Chemiefasern bzw. von

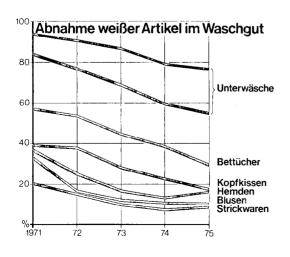


Abb. 1

rigere Waschtemperatur, zu achten ist.

Viele Hausfrauen sind hierbei aber weit großzügiger. Die dann auftretenden, teilweise verheerenden Schädigungen zeigten Versuche, bei denen die Artikel parallel bei 40°C bzw. 80°C mit einem Vollwaschmittel gewaschen wurden. Farb- und Formschädigungen sowie das Auftreten von Knitterfalten sind unvermeidbar.

#### 2.3 Energie

Speziell in den USA, wo der Energieverbrauch, verglichen mit Europa, um den Faktor 2 - 10 größer ist, wird bereits aktiv versucht, Energie im Haushaltsbereich zu sparen. Beim Waschen stellt das Aufheizen auf höhere Temperaturen den Hauptenergieverbrauch dar. Nur rund 10 - 15 % der in einem Waschgang verbrauchten Energie fallen auf die Mechanik und das Umpumpen.

Tabelle 4 gibt eine Energieübersicht in Abhängigkeit von der angewandten Waschtemperatur<sup>3</sup>. Tiefere Waschtemperaturen bedeuten also einen Sparfaktor von 2 — 4. Auch wenn im unteren Temperaturbereich die Waschzeiten verlängert und die Mechanik erhöht würden, so benötigen Waschverfahren bei niedrigeren Temperaturen um 10 — 25 % weniger Energie.

Voraussetzung ist natürlich, daß auch bei tieferen Temperaturen Waschergebnisse erzielt werden, die unseren hohen, gewohnten Standard erfüllen.

Hierfür soll die Temperaturabhängigkeit einiger Parameter, die das Waschergebnis beeinflussen, etwas genauer betrachtet werden.

Tabelle 4: Energieverbrauch beim Waschen (Durchschnittswerte für europäische Trommelwaschmaschinen)

Wasch- temperatur °C	Wasch- programm	Energie kWh	Jahres- verbrauch kWh	Jahres- verbrauch USA kWh
30	Wollwäsche	0,4		
40		0,8		
60	Buntwäsche	1,7	200 — 300	1.500 — 2.300
60	Synthetik	1,4		
95		3,0		

# 3. Schmutz

Der Schmutz der Haushaltswäsche ist eine recht komplexe Mischung organischen und anorganischen Materials unterschiedlicher Zusammensetzung 4,6.

Für unsere Zwecke, d. h., um die Temperaturabhängigkeit seiner physikalischen Eigenschaften zu diskutieren, sei er eingeteilt in:

- Festkörper, Partikeln (z. B. Staub, Ruß, Hautpartikeln etc.),
- fettigen, öligen Schmutz (z. B. Sebum, Cremes, Speiseöl, Schmierstoffe etc.) und in die Restgruppe
- Flecken (d. h. gefärbtes Material aus Nahrungsmitteln, Blut etc., meist bleichbar oder durch Enzyme entfernbar).

#### 3.1 Festkörper

Allgemein wird die Ansicht vertreten, daß höhere Temperatur die Entfernung von Partikeln begünstigt. Sieht man jedoch von der mit steigender Temperatur größeren Wasserlöslichkeit, z.B. von Salzen, Harnstoffen etc., ab, so sind andere Parameter, wie Morphologie und Größe der Partikeln oder die Gewebekonstruktion, entscheidender.

Natürlich erhalten die Partikeln durch steigende Temperaturen eine größere kinetische Energie (kT), aber diese Energiezunahme bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 95 °C beträgt nur 23 °/0 und ist vergleichsweise gering, was auch die Waschergebnisse zeigen 7.

Die hauptsächlichen Kräfte, die die Wechselwirkung kleiner Teilchen mit der Faser bestimmten, sind die Waals'schen und die elektrostatischen Anziehungskräfte sowie Doppelschichtkräfte und entropische Abstoßkräfte.

Der Versuch, Einflüsse der Temperaturen über diese kombinierten Kräfte auf die Entfernbarkeit der Teilchen von der Faser vorherzusagen, scheint für die Praxis recht fruchtlos, vergegenwärtigt man sich die vielen einzelnen Faktoren, wie

- Energiepotentiale,
- Dielektrizitätskonstanten,
- Dicke der Doppelschichten,
- Beiträge der Nullfrequenzen zu den Waals'schen Kräften,
- Ausdehnung der Energieminima und
- ihre, mit der Temperatur variierenden, unterschiedlichen Wirkungsbeiträge.

Empirische Versuche zeigen jedoch, daß die Temperaturabhängigkeiten des Oberflächenpotentials, bedingt durch Adsorption von Tripolyphosphat oder von Tensiden, in erster Linie das Waschergebnis bestimmen können  $^{8-10}$ .

Waschaktive Substanzen mit speziell hohen Affinitäten für die Partikeloberflächen bei tiefen Temperaturen können wenigstens teilweise den Waschkraftabfall bei tieferen Temperaturen ausgleichen.

So ergaben sich bei der Entfernung von Bentoniten bei 25°C bzw. bei 75°C mit Nonylphenol 30 EO keine Unterschiede, denn die Affinität der nichtionischen Tenside war auch bei tieferen Temperaturen hoch.

Ebenso zeigte es sich, daß die Kohlenstoffpartikeln von einer Goldoberfläche in Anwesenheit von Tripolyphosphat am besten bei 50 °C entfernt werden. Das Oberflächenpotential der Kohlenstoffteilchen, bedingt durch die spezifische Adsorption von Tripolyphosphat, weist bei dieser Temperatur ebenfalls ein Maximum auf.

# 3. 2 Fettschmutz

Mit steigender Temperatur wird Fettschmutz von der Faser besser entfernt. Der Verlauf dieser Waschkraft-kurven hängt aber speziell am Schmelzpunkt von der chemischen Struktur des Fettes ab 7,10-12 (Abb. 2).

Bei *nichtpolaren* Verbindungen, wie Octadecan oder Tripalmitin, ist eine starke *Abnahme* unter dem Schmelzpunkt zu beobachten.

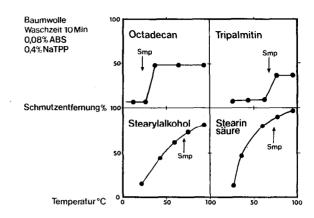


Abb. 2: Temperatureinfluß auf die Entfernung von Fettschmutz

Bei polarem Schmutz wirkt sich die Schmelztemperatur viel weniger aus, die Waschkurve steigt stetig an und wird später über dem Schmelzpunkt des Fettes langsam konstant.

Der Grund liegt in den verschiedenen wirksamen Entfernungsmechanismen. In erster Linie verantwortlich für die Entfernung nichtpolaren Schmutzes ist der sogenannte Umnetzvorgang (roll-up), das Abrollen von Fetttropfen, was nur funktionieren kann, wenn das Fett flüssig ist.

Bei polaren Fetten leistet daneben auch die sogenannte Mesophasenbildung, d. h. die Bildung flüssiger Kristalle durch Interaktion von Tensid und Fett, einen signifikanten Beitrag zum gesamten Waschergebnis, und dieser Mechanismus ist auch bei festem Fett wirksam.

Hierzu muß das Tensid das Fett durchdringen. Unter einer gewissen Temperatur, der sogenannten Penetrationstemperatur  $T_{\text{pen}}$ , findet dieser Vorgang nicht statt, es werden keine Mesophasen gebildet, hier spielen dann mizellenabhängige Vorgänge, z. B. das Aufbrechen der Kristallstruktur, eine Rolle. Abbildung 3 mag dies verdeutlichen.

Unterhalb der Penetrationstemperatur von ca.  $50\,^{\circ}$  C setzt eine signifikante Schmutzentfernung erst ab der kritischen Mizellbildungskonzentration ein, d. h., festes Fett wird in den Mizellen solubilisiert.

Oberhalb der  $T_{pen}$  bildet sich an der Festkörperoberfläche eine flüssige Phase, die sich in Wasser löst, und damit wird dieser Vorgang mizellenunabhängiger.

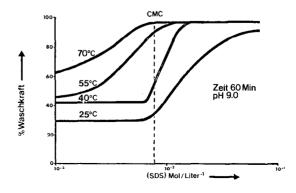


Abb. 3: %-Waschkraft: Palmitinsäure auf BW als Funktion der Natriumdodecylsulfat (SDS)-Konzentration

Natürlich ist die Mesophasenbildung als diffusionskontrollierter Vorgang temperatur- und auch zeitabhängig. Daneben gibt es noch weitere Mechanismen, die die Entfernung festen Fettschmutzes begünstigen, wie

- das Aufbrechen polykristalliner Aggregate, z. B. auch bei nichtpolaren Verbindungen unter dem Schmelzpunkt, und
- die Bildung von Komplexen, z. B. die saure Seifenbildung.

Diese Mechanismen sind aber von vergleichsweise geringer praktischer Bedeutung.

Wenn die physikalische Struktur fettigen Schmutzes betrachtet wird, muß man drei weitere Probleme bedenken:

- Die mögliche Oxidation und Polymerisation während der Lagerung vor der Wäsche, speziell unter feuchtwarmen, luftigen Verhältnissen und unter Einwirkung von Licht. Das Ergebnis ist eine starke Verfärbung und schwierigere Entfernbarkeit des Fettschmutzes<sup>5,13</sup>.
- Die Zunahme des Schmelzpunktes und der Viskosität von dem nicht entfernten Fett nach der Wäsche; in erster Linie hervorgerufen durch die Bildung von Ca-Seifen. Auch dies wird sich besonders bei tieferen Temperaturen in einer schlechteren Waschwirkung der folgenden Wäsche auswirken.
- Die Anreicherung von fettigem Schmutz im Lumen der Baumwolle in Abhängigkeit vom Tragealter des Artikels. Dieser Schmutz ist durch normale Wäsche kaum mehr zu entfernen.

# 3.3 Flecken

Ein bekanntes Beispiel, wie Temperatur Flecken verändern kann, ist Blut, das bei Temperaturen über 60°C denaturiert und sehr viel schwerer entfernt wird <sup>14</sup>. Der Einfluß der Temperatur auf die Bleichbarkeit von Flecken oder ihre Entfernung durch Enzyme wird später noch behandelt.

# 4. Einzelne Komponenten des Waschmittels

Wie wirkt sich nun die Temperatur auf die einzelnen Waschmittelkomponenten aus? Für eine Definition der einzelnen Komponenten und ihrer Rolle im Waschprozeß und ihr Einfluß auf die Waschmechanismen sei auf die Literatur 15-20 verwiesen.

# 4.1 Waschaktive Substanzen (WAS)

Die waschaktiven Substanzen haben zahlreiche und unterschiedliche Aufgaben im Waschprozeß, so daß der reine Temperatureffekt auf die Waschleistung von Tensiden recht schwierig zu separieren und zu durchschauen ist. Wenn *Umnetzung* der bestimmende Mechanismus ist, ist die Waschleistung größtenteils von der Temperatur unabhängig, vorausgesetzt natürlich, das Fett ist flüssig. In diesem Fall ist nicht die Temperatur, sondern die Menge und der Typ der WAS wichtig.

Auf das Zusammenspiel von Temperatur — Tensidadsorption wurde bereits hingewiesen.

In mizellaren Lösungen ist es möglich, Fettschmutz durch sogenannte Solubilisierung, d. h. mizellare Lö-

sung, zu entfernen, und zwar sind die großen Nonionic-Mizellen, z.B. Alkoholäthoxylatmizellen, die bis zu einem gewissen Grad mit steigender Temperatur wachsen, hierfür wesentlich besser geeignet als die kleineren anionischen Mizellen. Am Trübungspunkt der Nonionics ist die Menge des solubilisierten Materials am größten.

Die Solubilisierungsgeschwindigkeit ist direkt abhängig von der Oberfläche der Öltröpfchen, der Zahl der Mizellen und damit von der Menge des nichtionischen Tensids.

Ein weiterer interessanter Aspekt nichtionischer Tenside ist ihre temperaturabhängige unterschiedliche Löslichkeit in der Öl- bzw. Wasserphase; oberhalb des Trübungspunktes zeigen sie eine größere Öllöslichkeit, darunter eine bessere Wasserlöslichkeit.

Während der Wäsche bzw. des Spülprozesses kann es also zu einem  $Flu\beta$  zwischen den Phasen kommen, und bei entsprechend tiefer Oberflächenspannung existieren dann Bedingungen für die spontane Emulsion der flüssigen Fettphase <sup>21</sup>.

Das unterschiedliche Temperaturprofil und damit die unterschiedliche Wirkung von anionischen und nichtionischen Tensiden bei der Entfernung eines polaren organischen Schmutzes veranschaulicht Abbildung 4.

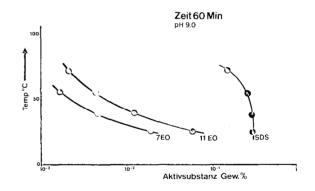


Abb. 4: Temperaturprofil sichtbarer Interaktionen von Alfoläthoxylat und Natriumdodecylsulfat (SDS) mit Stearinsäure

Es wurde nochmals die Tensidkonzentration, bei der zuerst Interaktionen mit der Säure zu sehen waren, als Funktion der Temperaturen aufgetragen. Die Profile der nichtionischen und der anionischen Tenside lassen unterschiedliche Mechanismen vermuten:

- Die Abweichung von der kritischen Mizellbildungskonzentration erfolgt bei Natriumdodecylsulfat bei einer Temperatur, die gut mit der Penetrationstemperatur übereinstimmt, also leistet die Mesophasenbildung einen Reinigungsbeitrag wie bereits diskutiert.
- Die nichtionischen Tenside zeigen dieses Verhalten nicht, es müssen also andere Mechanismen wirksam sein:
  - Wenn die Solubilisierung der Hauptmechanismus ist, so kann man erwarten, daß mit zunehmender Zahl und Größe der Mizellen eine bessere Löslichkeit erreicht wird. Beides geschieht, wenn die EO-Zahl bei gegebener Konzentration reduziert wird.

— Andererseits könnte das Aufbrechen der Kristallstruktur der effektive Mechanismus sein. Hier würde Wasser in die Säure eindringen und eine Gelphase formen, ein Prozeß, der durch das erhöhte W/O-Emulgiervermögen von Nonionics begünstigt würde.

#### 4.2 Builder

Als nächste Komponente sollen die Gerüststoffe oder Builder, also in erster Linie Tripolyphosphat, betrachtet werden.

Die Aufgaben von Buildern in Waschlösungen sind vielfältig; u. a. dienen sie zur Wasserenthärtung und Dispergierung des Schmutzes, sie unterstützen die Schmutzentfernung und schaffen mit Hilfe ihrer Alkalität und Pufferkapazität ein geeignetes Waschmilieu.

Es wurde in einem praktischen System die für eine optimale Waschleistung notwendige Tripolyphosphatmenge (TPP) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, und es ergab sich das in Tabelle 5 dargestellte Bild.

Tabelle 5: Notwendige Tripolyphosphatmenge in Abhängigkeit von der Temperatur

Wasch- temperatur ° C	Na-TPP-Menge g/I	freier Ca++Gehalt Grenzwert (Mol/I)
20	4,04	2,32 · 10-7
40	3,60	5,22 · 10~7
90	2,40	2,99 · 10-6

Bei Raumtemperatur benötigt man für ein optimales Ergebnis rund doppelt soviel TPP wie bei der Kochwäsche bzw. einen um den Faktor 10 kleineren Gehalt an freien Ca<sup>++</sup>ionen.

Die Anforderungen an die Builder sind also um so größer, je tiefer die Waschtemperatur ist. Ein Grund ist in den Löslichkeitsprodukten der Ca-Seifen des Schmutzes zu sehen, die wesentlich stärker temperaturabhängig sind als die Ca-Komplexierung des Sequestriermittels Triphosphat. Wenn speziell bei tiefen Waschtemperaturen diese Reaktionen der Ca<sup>++</sup>ionen mit dem Schmutz nicht verhindert werden, können gewisse Waschmechanismen, wenn überhaupt, so nur mit Schwierigkeiten wirksam werden.

Die Buildermenge, die bei hohen Temperaturen ausreicht, genügt oft bei tiefen Temperaturen in keiner Weise. Diese zusätzliche Menge an Builder ist jedoch nicht ganz einfach zu bestimmen, denn sie ist auch vom Typ und der Menge des in der Wäsche vorhandenen Schmutzes abhängig.

Betrachten wir das Komplexiervermögen verschiedener Builder, so fällt das Ca-Bindevermögen einiger Komplexbildner mit steigender Temperatur stark ab <sup>20</sup> (Tab. 6).

Tripolyphosphat und NTA sind über den ganzen Waschbereich ausgezeichnete Komplexbildner im Gegensatz zu Diphosphat und Zitronensäure, deren Kom-

Tabelle 6: Calcium-Bindevermögen (Menge Substanz, die bei pH 10 zur Auflösung von frisch gefälltem CaCO notwendig ist)

Substanz		gen (mg CaO/g)
No Dishershak	200	90 °
Na-Diphosphat	114	
Na-Triphosphat	158	113
Nitrilotriessigsäure	285	202
Zitronensäure	195	30

Quelle: G. Jacobi, M. J. Schwuger; Waschmittelchemie 1976

plexbildungskapazität bei höheren Temperaturen abnimmt.

Ein drittes Temperaturphänomen ist, denkt man an das in letzter Zeit diskutierte Aluminiumsilikat, die unterschiedliche Ionenselektivität. Bei 20 °C hat Aluminiumsilikat gegenüber Mg-Ionen ein unbefriedigendes Bindevermögen, das sich erst bei höheren Temperaturen verbessert <sup>22</sup>.

Es ist hier nun die Aufgabe des Waschmittelchemikers, den optimalen Buildertyp und die optimale Konzentration je nach Problemstellung zu bestimmen, und zwar in Abhängigkeit von

- Typ und Menge des vorhandenen Schmutzes,
- Faserart und -anteil bei Fasermischungen,
- begleitenden Tensiden und anderen Bestandteilen des Waschmittels etc.

#### 4.3 Bleiche

Verbraucherbefragungen in Deutschland zeigten, daß mit sinkender Temperatur speziell farbige Flecken von Speisen und Getränke, aber auch Flecken, wie Urin und Stockflecken, immer mangelhafter und für die Hausfrau unbefriedigend entfernt werden. Es wird somit für einen wachsenden Anteil der durchgeführten Wäschen ein nicht optimales Waschergebnis erzielt, denn einer der reinigenden Faktoren, an den man in unseren Breiten gewohnt ist, die Perboratbleiche, beginnt erst ab 60/70 °C aktiv zu werden, voll wirksam ist sie nur in der Kochwäsche.

Es kann aber auch bei tieferen Temperaturen die gewünschte Bleichwirkung erhalten werden <sup>23-31</sup>. Einmal ist es möglich, Perborat bei tieferen Temperaturen zu

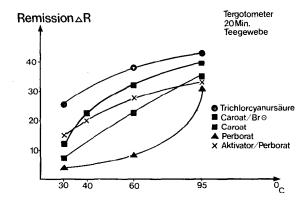


Abb. 5: Bleichwirkung verschiedener Systeme

aktivieren, z.B. mit Hilfe von Metallchelatkomplexen. Allerdings sind nur sehr spezifische Metallchelatkomplexe aktiv, so daß diese Systeme bisher nicht von praktischer Bedeutung sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung kräftiger Oxidationsmittel, wie Peroxomonosulfat, aktive Chlorverbindungen oder organische Persäuren.

Alle diese Systeme sind in der Lage, bereits bei Waschtemperaturen von 40 — 60°C eine Bleichwirkung wie Perborat bei 95°C zu erreichen (Abb. 5).

Aktive Chlorsubstanzen, wie z.B. Trichlorcyanursäure, sind bereits bei 20 — 30°C sehr wirkungsvoll. Sie werden in vielen Ländern, die gewohnheitsmäßig bei tieferen Temperaturen waschen, benutzt. Allerdings ist zu beachten, daß sich in diesen Ländern Faser-, Ausrüstungs- und Farbentwicklungen sowie Waschgewohnheiten in einem langwierigen Prozeß auf die Benutzung von Chlorverbindungen eingestellt haben. Bei unsachgemäßem Gebrauch können sie zu schwerer Schädigung der Wäsche führen.

Der Bleichwirkung der Chlorverbindung am nächsten kommt das System Peroxomonosulfat/Bromid. Aber auch Peroxomonosulfat allein stellt eine attraktive Tieftemperaturbleiche dar. Die Einarbeitung sowohl von Chlorverbindungen als auch von Peroxomonosulfat in Waschmittelformulierungen ist aber problematisch.

Persäuren, eine weitere Alternative, sind in alkalischen Medien meist unstabile und, abhängig von ihrer Struktur, recht reaktive Agentien, so daß ihre direkte Einarbeitung in Waschmittelformulierungen schwierig ist. Eleganter ist daher die Bildung der Persäure in der Waschflotte in situ aus Perborat und sogenannten Aktivatoren, d. h. geeigneten organischen Acylierungsmitteln.

Der allgemeine Bildungsmechanismus einer Persäure ist in Abbildung 6 am Beispiel des Aktivators Tetraacetyläthylendiamin gezeigt.

Abb. 6: Allgemeiner Bildungsmechanismus einer Persäure

Das System Perborat/Aktivator bestätigt auch in praxisnahen Untersuchungen die überlegene Reinigungswirkung speziell bei tiefen Waschtemperaturen. Dabei erweisen sich die Bleichwirkung und die enzymatische Wirkung eines Vollwaschmittels als addit. Sodann bietet dieses System die Möglichkeit, ein stark germizides Milieu während der Wäsche zu schaffen und damit der Forderung nach einer hygienischen Wäsche bei tieferen Temperaturen entgegenzukom-

men. Aufgrund der großen Aktivität müssen bei der Einarbeitung jedoch gewisse Regeln beachtet werden <sup>25</sup>. Zur Zeit wird ein solches Bleichsystem in Bayern in einem Testmarkt geprüft.

#### 4.4 Enzyme

Das Temperatur-Leistungsprofil (Abb. 7) macht Enzyme offensichtlich besonders geeignet für spezifische Schmutzentfernung bei tieferen Waschtemperaturen.

Im allgemeinen werden proteolytische Enzyme im Waschpulver eingesetzt.

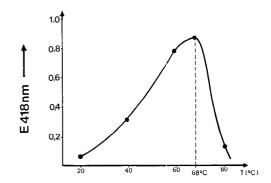


Abb. 7: Temperatur-Leistungsprofil eines proteolytischen Enzyms

Ihre Wirkung ist jedoch nicht nur eng auf die Entfernung proteinhaltiger Flecke beschränkt, sie ist allgemein reinigungsverbessernd zu sehen. Ein Beispiel sind stark verschmutzte Handtücher <sup>6</sup>. Aber es wurden auch Effekte an überwiegend fettverschmutzten Artikeln beobachtet, wie Kopfkissen, Kragen, etc.

Eine Erklärung wäre, daß, wenn auch nur sehr wenig Proteinschmutz vorhanden ist, dieser angegriffen bzw. entfernt wird und damit der gesamte Schmutzverband gelockert wird.

Aber der Effekt ist auch an reinem Fett-Testgewebe zu beobachten, z. B. Linolsäure/Squalen. Hier könnte die Erklärung in einer Verhinderung der Protein-Redeposition aus der Waschlösung liegen, denn es ist bekannt, daß Proteine stark mit ungesättigten Fetten überagieren <sup>32</sup>.

Bei der Wirkung des Enzymes müssen 2 Phasen unterschieden werden. Das Äufbrechen von Proteinen kann sehr wohl bei z. B. 20°C geschehen, und wenn dann eine z. B. 40°C Wäsche selbst ohne Enzyme sich anschließt, erhält man den vollen Enzymeffekt.

Wird aber sowohl Behandlung als auch Nachwäsche bei  $20\,^{\circ}$  C durchgeführt, so wird der Enzymeffekt signifikant geringer.

Es ist also nicht genug, nur das Protein aufzubrechen, sondern die Proteinfragmente müssen auch aus der Schmutzmatrix entfernt werden.

### Diskussion und Zusammenfassung

Es wurde die durch die Faser- und Farbenentwicklung bedingte Zunahme der Wäschen bei tieferen Temperaturen gezeigt. Gerade bei diesen Temperaturen aber hat der Verbraucher größere Waschprobleme. Es wurden einige, das Waschresultat bestimmende Faktoren, wie Schmutz, WAS, Bleiche, Builder usw. diskutiert und ihre Beeinflussung durch die Temperatur erörtert.

Um auch bei tieferen Temperaturen ein voll befriedigendes Waschergebnis zu erzielen, sollten die folgenden Parameter möglichst optimal gestaltet werden:

- Die Waschmaschine: Die Waschzeiten, d. h. die Programme und die Mechanik, können noch optimiert werden. Hier hat bereits eine entsprechende Entwicklung begonnen.
- Die Produktdosierung: Es muß sichergestellt sein, daß genug Tensid in der Lösung ist, um auch Mechanismen wirksam werden zu lassen, die nicht nach der Umnetzung ablaufen.
  - Die geeignete Wahl des Tensides und ausreichende Wasserenthärtung sind weitere zu beachtende Umstände
- Die Wäsche sollte möglichst nicht zu stark verschmutzen und öfter gewaschen werden, so daß weder Aufbau- noch Alterungseffekte die Schmutzentfernung unnötig erschweren.
- Die Gewebestruktur und die Ausrüstung spielen eine große Rolle 33-35. Soil-repellant und soil-release Agentien können helfen. Sie können z. B. bei hydrophoben bzw. energieärmeren Fasern wie Polyester die Oberflächenenergie erhöhen und roll-up Mechanismen wirken lassen. Die Entwicklung ist hier noch nicht abgeschlossen, und ein intensiver Dialog zwischen Faser- und Waschpulverhersteller wäre sicherlich förderlich.
- Enzyme und auch bei tieferen Temperaturen wirksame Bleichmittel sind konkrete chemische Möglichkeiten, bei tiefen Temperaturen die gewohnte Sauberkeit zu erhalten.

Auch hier stehen wir noch am Anfang einer Entwicklung.

Das Unilever-Forschungslaboratorium Port Sunlight stellte einen großen Teil der Resultate zur Verfügung. Hierfür sowie für die nützlichen Diskussionen möchte ich mich bei allen Beteiligten, speziell aber bei Dr. D. J. M. Robb, herzlich bedanken.

#### Literatur:

- 1) H. Bloching: Haushaltswaschmittel; Ciba-Geigy 1975
- Waschpanel 1970—1975, MFJ Lever Sunlicht, IVE Hamburg
- K. F. Ebersbach, G. Layer; Brennst.-Wärme-Kraft 24/ 11 (1971), 25/3 (1973)
- 4) R. Janovic; Tekstil 20, 161, 279 (1971)
- 5) W. C. Powe: Detergency I; ed. W. G. Cutler, R. C. Davis, M. Dekker, Inc., New York 1972
- 6) P. Krings et al: Waschmittelchemie; Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976
- H. Schott: Detergency I; ed. W. G. Cutler, R. C. Davis, M. Dekker, Inc., New York 1972
- 8) T. H. Grindstaff et al; Text. Res. J. 37, 564 (1967)

- F. Tokiwa, T. Imamura, J. Am. Oil Chem. Soc. 46 280 (1969)
- 10) J. Visser; persönliche Mitteilung
- 11) B. A. Scott; J. Apl. Chem. 13, 133 (1963)
- 12) W. C. Powe; J. Am. Oil Chem. Soc. 40, 290 (1963)
- 13) R. E. Wagg. et al: 4th Intern. Congress of Surface Activity (Brüssel) 3, 269 (1964)
- 14) D. Neher, H. Kniese; Fette, Seifen, Anstrichm. 72, 192 (1970)
- 15) A. M. Schwarz; Surf. Colloid Sci. 5, 195 (1972)
- 16) H. Casotti; Galaxia 63, 2 (1975)
- 17) T. Tsunoda et al; Yukagaku 19, 935 (1970)
- 18) F. Tokiura, S. Igarashi; Sen'i Gakkaishi 29, 101 (1973)
- 19) K. Durham ed.; Surface Activity and Detergency, Mac-Nillan & Co Ltd, London 1961
- G. Jakobi, M. J. Schwuger; Waschmittelchemie; Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976
- 21) J. H. Gouda, P. Joos; Chem. Eng. Sci. 30, 521 (1975)
- 22) M. J. Schwuger et al; Tenside 13, 6 (1976)
- 23) G. Becker; Tenside 13, 16 (1976)
- 24) H. Bloching: Waschmittelchemie; Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976
- 25) H. Goy; Seifen, Öle, Fette, Wachse 100, 401 (1974)
- 26) A. H. Gilbert; Deterg. Age 4 (1), 18 (1976)
- 27) L. W. Fine et al; Soap Cosmetics, Chem. Spec. 42, Juli 1974
- 28) L. T. Murray; J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 493 (1968)
- 29) B. L. Davis et al; Deterg. Age 2 (5), 20 (1965)
- 30) W. Langenbeck, K. Oehler; Chem. Ber. 89, 2455 (1956)
- 31) A. Krause; Chem. Ztg. 91, 180 (1967)
- 32) V. P. Rzheckhin, V. N. Krasilnikov; Prikl. Biokhim. Mikrobiol. 1, 658 (1965)
- 33) C. B. Brown et al; Text. Res. J. 38, 735 (1968)
- 34) S. Smith, P. O. Sherman; Text. Chem. Col. 1, 105 (1969)
- 35) J. C. Stewart, C. S. Whewell; Text. Res. J. 30, 903 (1960)

# Diskussion

**Dimov:** Bei den von Ihnen vorgeschlagenen niedrigen Waschtemperaturen müssen Sie doch größere Mengen von Hilfsmitteln zum Waschen einsetzen. Inwieweit haben Sie dabei das Umweltschutzproblem berücksichtigt?

Becker: Je tiefer die Waschtemperaturen sind, um so optimalere sowie auch chemische Bedingungen müssen geschaffen werden. Einerseits muß die Wasserenthärtung möglichst vollständig sein, andererseits müssen auch genügende Mengen Tensid vorliegen.

Dem Umweltschutz wird damit Rechnung getragen, daß strenge gesetzliche Bestimmungen über den biologischen Abbau von Tensiden vorhanden sind.

Ebenfalls gibt es durchaus Überlegungen, das Phosphat in Waschmitteln herabzusetzen und durch andere, komplexierend wirkende, in bezug auf die Eutrophierung weniger kritische Substanzen, zu ersetzen. In Deutschland wird z. B. Aluminiumsilikat als eine solche umweltfreundliche Substanz diskutiert.

Das von mir angesprochene Tieftemperatur-Bleichsystem stellt ebenfalls kein Umweltschutzproblem dar, denn die Voraussetzungen für einen industriellen Einsatz eines Verfahrens ist eine Prüfung auf Umweltbelastung und die bewiesene Unbedenklichkeit für diesen Bereich. Leider werden vom Verbraucher oft die von ihm beeinflußbaren Bedingungen nicht optimal eingehalten. Dazu zählt, daß die Wäsche nicht zu stark verschmutzt wird und daß

liegenbleibt.

van Krimpten: Inwieweit haben Sie bei Ihren Untersuchungen das Energieproblem berücksichtigt? Oft geht man ja dabei im Kreise und verliert auf der einen Seite. was man auf einer anderen Seite gewinnt. Ist bei der neuen Methode der Gewinn an Energie berücksichtigt? Enzyme werden ja bei niedrigen Temperaturen hergestellt und haben keinen hohen Energiebedarf, während aber Komplexbildner sehr viel Energie zu ihrer Herstellung bedürfen.

verschmutzte Wäsche nicht zu lange vor dem Waschen Becker: Das Waschen bei tieferen Waschtenaperaturen spart selbstverständlich Energie (z. B. 25%) ein.

> Auch bei der Benützung von einer Tieftemperaturbleiche und von Enzymen, die die Waschleistung in diesem Temperaturbereich signifikant verbessern bzw. die Benützung tieferer Temperaturen ermöglichen und attraktiv machen, spart man etwa die gleiche Energie ein; denn diese zu-sätzlichen Hilfsstoffe werden in relativ geringer Menge in der Waschmittelformulierung verwendet, so daß die zu ihrer Herstellung benötigte Energie nicht ins Gewicht fällt.

# ING. GOTTFRIED TSCHAMLER

POSTFACH 134 DÖBLINGER GÜRTEL 3

# A-1191 WIEN

**TELEFON 346665** TELEX 07-5364

- TEXTILTECHNISCHES BÜRO
- SCHWEIZER TEXTILMASCHINEN

# Polyesterfilamentgarnen

Dr.-Ing. Reinhardt W. Müller und Prof. Dr. G. Valk, Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West.

Es wird über die Forschungsergebnisse an 12 handelsüblichen Polyamid- und Polyestermultifilamentgarnen (3 aus PA-6, 7 aus PA-66 und 2 aus PES) unterschiedlicher Herkunft hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion berichtet.

Bei diesen Untersuchungen wurde den Parametern: Behandlungsdauer, Behandlungstemperatur, Druck bei der Behandlung, Faserfeinheit, pH-Wert des Behandlungsbades, UV-Lichtbestrahlung, Zusätze zum Behandlungsbad (Metallionenkonzentration), Faservorgeschichte und Fadenzugkraft bei der Behandlung besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

We give a report on the environmental stress cracking of 12 commercial polyamid and polyester fibres (3 of PA-6, 7 of PA-66 and 2 of PES). The fibres are of different origin. During the tests we concentrated our attention on the following significant parameters: time and temperature of treatment, hydrostatic pressure during the treatment, linear density of the fibres, pH-value of the testing bath, UV-radiation, additives to the bath, especially the concentration of metal ions, the prehistory of the fibres and the tension of the fibres during testing.

### 1. Einführung

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens "über Spannungsrißkorrosion an Polyamid- und Polyesterfilamentgarnen wurden insgesamt 32 Filamentgarne namhafter europäischer Hersteller untersucht. Die Ergebnisse von 12 repräsentativ ausgewählten Filamentgarnen (3 aus PA-6, 7 aus PA-66 und 2 aus PES) werden im folgenden dargestellt.

Die Spannungsrißkorrosion ist ein Phänomen, das bei Metallen schon lange bekannt und eingehend erforscht ist. Unter diesem Begriff wird nach DIN 50 900 die Rißbildung in Metallen unter gleichzeitiger Einwirkung bestimmter chemischer Agenzien und äußerer und/oder innerer Spannungen verstanden. Es ist jedoch streng zwischen der Spannungsrißkorrosion und der Spannungsrißbildung zu unterscheiden, die eintreten kann, wenn chemische Reaktionen keine oder eine vernachlässigbar kleine Rolle spielen. Für synthetische Werkstoffe liegt eine entsprechende Norm (DIN 53 449) erst als Entwurf vor.

Buchmann<sup>2,3</sup> hat im Jahre 1940 als erster auf die Möglichkeit der Spannungsrißkorrosion bei PVC-Werkstoffen hingewiesen. Dabei führte er aus, daß beim Gebrauch solcher Materialien ein verstärkter. rißartig verlaufender Angriff stattfinden kann, der in seinen Auswirkungen der Spannungskorrosion der

Spannungsrißkorrosion an Polyamid- und Leichtmetalle und der Laugenrissigkeit von Stählen ähnelt. Die ersten Versuchsergebnisse hierzu wurden 1941 von Matthaes veröffentlicht.

> Während bei Metallen nach dem heutigen Stand der Kenntnis hauptsächlich ein elektrochemischer Prozeß als Ursache angenommen wird, sind diese Vorgänge bei synthetischen Werkstoffen anderer Natur.

> Die nach den grundlegenden Arbeiten 'an Polymethacrylsauremethylester (PMMA) einsetzenden Forschungen beschäftigten sich ausschließlich mit der Spannungsrißbildung bzw. Spannungsrißkorrosion an hochmolekularen Festkörpern der unterschiedlichster. Abmessungen und Formen mit Ausnahme synthetischer Fasern. Die Ursachen der Spannungsrißkorrosion konnten aber in allen diesen Arbeiten nicht völlig geklärt werden.

> Die Bearbeitung zahlreicher Schadensfälle aus der Industrie in unserem Textilforschungszentrum ließ vermuten, daß die Spannungsrißkorrosion auch bei synthetischen Fasern auftritt und zu gravierenden Materialschädigungen führt. So hatten durch Spannungsrißkorrosion geschädigte Polyamid- und Polyesterfasern, wie sie in der Abbildung 1 dargestellt sind, in Artikeln, wie z. B. Nähfäden, Filtersieben. Entwässerungsfilzen in Papiermaschinen und gestrickten Venen, ihre Zugfestigkeit nahezu verloren. ohne daß eine Molekulargewichtsveränderung meßbar





Polyamid-6-Faser

Polyesterfaser

Abb. 1: Durch Spannungsrißkorrosion geschädigte: Polyamid-6-Faser und Polyesterfaser

Wegen der großen technischen Bedeutung der synthetischen Fasern bestand großes Interesse, deren Versagensursachen aufzudecken, da es in der Praxis zu Problemen in der Verarbeitung und Behandlung der hieraus erzeugten Artikel kommt. Ist der Abbaumechanismus einmal bekannt, wird es möglich sein. gezielte Stabilisierungsversuche durchzuführen.

#### 2. Spannungsrißbildung

Bevor auf die eigentliche Spannungsrißkorrosion eingegangen wird, muß zunächst die Spannungsrißbildung erläutert werden, d. h. die Rißbildung ohne die Einwirkung bestimmter chemischer Agenzien.

Hierbei bietet sich eine der vielen Bruchtheorien an. die auf der bekannten Theorie von Griffith 5.6 basieren. Bei einer etwas genaueren Betrachtung wird aber klar, daß die Betrachtungsweise eines homogenen isotropen Festkörpers, von der die meisten Bruchhypothesen ausgehen, für einen hochpolymeren Faserwerkstoff nicht aufrechterhalten werden kann, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines festen Polymeren von der Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur wesentlich beeinflußt werden.

Auf die Strukturen von Fasern soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, sondern es soll auf die einschlägige Literatur, beispielsweise von Zachmann<sup>7</sup> oder Bonert<sup>8</sup> und Hosemann<sup>8</sup>, verwiesen sein.

# 2.1 Spannungsverteilung in einer Faser

Bei einer äußeren Beanspruchung kommt es in hochpolymeren Werkstoffen, die für die Herstellung von synthetischen textilen Fasern verwendet werden, nicht zu einer gleichmäßigen Spannungsverteilung. Ein Beispiel für eine statistische Verteilung der Spannungen auf die einzelnen Kettenmoleküle bei einer äußeren Spannung von 5·10³ N mm ist in der Abbildung 2 dargestellt.

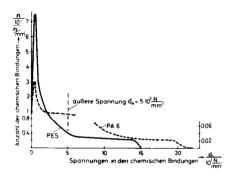


Abb. 2: Verteilung der Spannung in den Kettenmolekülen <sup>10</sup>

Wie auf Grund der IR-spektroskopischen Messungen von Shurkov et al. 10 zu erkennen ist, kommt es in der Faser nicht zu einer gleichmäßigen Spannungsverteilung, sondern einige Polymerketten sind schon bis an ihre Grenze belastet, während andere kaum beansprucht sind. Die belasteten Polymerketten sind eventuell gestreckt und in der Hauptspannungsrichtung ausgerichtet worden. Der Bruch dieser wenigen Ketten, die bis nahe an ihre maximale Tragfähigkeit belastet sind, kann schon bei der geringsten Energiezufuhr geschehen. Bei ihrem Bruch müssen die unmittelbar benachbarten Ketten die Kräfte mitaufnehmen. Die durch den Kettenbruch entstandenen Radikale können dann zum Rißauslöser für andere Ketten werden, deren Versagen schließlich bis zum Bruch der Faser führen kann. Grundsätzlich kann die Faser auf zwei Arten zerstört werden:

- durch Zerstören von Polymerketten, d. h. Aufbrechen von Hauptvalenzkräften, und
- durch Abgleiten der Ketten aneinander, d. h. Auflösen von Nebenvalenzkräften.

Auf den ersten Blick erscheint die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher, da die Nebenvalenzkräfte kleiner sind. Aber bei genauer Betrachtung wird offenbar, daß dies im statistischen Mittel nicht der Fall ist. So kann es z. B. bei einer Kettenverschlingung möglich sein, eher eine Hauptvalenzbindung zu zerstören, da

die Gesamtnebenvalenzbindungskraft größer ist als die einer Hauptvalenzbindung.

Das gleiche gilt auch, falls eine Kette mit einer oder mehreren benachbarten mehr als 20 Wasserstoffbrücken bildet, d. h., die Summe der Nebenvalenzbindungen 20 ( $\sim$ 4  $_{\rm mol}^{\rm keal}$ ) ist größer als eine C-C-Bindung von 80  $_{\rm mol}^{\rm keal}$ . Es wird also in der Wirklichkeit beides möglich sein.

Die Überwindung solcher Kräfte kann nun auf verschiedene Weise geschehen:

- radikalisch und
- -- ionisch.

Die radikalische Zerstörung dieser Bindungen kann mechanisch, thermisch, oxidativ oder durch Strahlung induziert werden. Die ionische Zerstörung kann entweder durch Protonendonatoren bzw. -akzeptoren oder Homolyse induziert werden.

#### 3. Spannungsrißkorrosion

#### 3.1 Crazes

Bei der Deformation eines Polymeren tritt vor der Rißbildung ein Orientierungsphänomen auf, das in der englischen Sprache mit *Craze* 11 bezeichnet wird und im Deutschen vielleicht *Lokaldeformation* genannt werden könnte. Es handelt sich dabei um lokale Deformationen des Polymeren, wobei dieses oberhalb und unterhalb des Deformationsortes durch gestreckte Polymerketten zusammengehalten wird. Das sind dünne, linsenförmige Zonen von ca. 10—50 nm Durchmesser (Abb. 3).

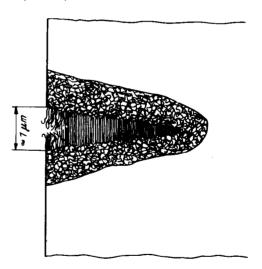


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Crazes

Das Crazewachstum ist in der Hauptebene der Crazes wesentlich größer als normal dazu. K ambour¹² beschreibt das Material im Craze als zusammenhängende Hohlräume, die von Fibrillen aus gestreckten Polymerketten durchzogen sind. Er ermittelte Öffnungsabmessungen von 10—20 nm und Fibrillen von 20—40 nm Durchmesser. Die Fibrillen zeigten an der Oberfläche perlenartige Unebenheiten. Dies wird auf die Reste von zerstörten Polymerketten oder ihre Enden zurückzuführen sein, die sich wieder aufgerollt haben. Den Polymeranteil ermittelte er zu 50—60 %.

#### 3. 2 Mikrorißbildung

Es werden heute zwei Crazebildungskriterien unterschieden:

- mechanische und
- thermische.

Die Crazebildung ist bis heute noch nie direkt beobachtet worden, da sie nicht vom Crazewachstum getrennt werden kann.

Die Crazebildung ist in zwei Schritte zu unterteilen:

- einen elastischen und
- einen plastischen.

Der erste besteht in einer Verstreckung der Polymerketten, was einer Entknäuelung oder einem Geradeziehen der Ketten gleichkommt. Dieser Schritt stellt oberhalb der Glastemperatur  $T_{\rm g}$  einen reversiblen Vorgang dar und wird durch das Ausheilen von Crazes bei Entlastung bestätigt. Der zweite Schritt ist mit einem Aneinandervorbeigleiten oder einem Bruch der Ketten zu erklären. Er ist beim Abgleiten nur teilweise irreversibel. Dies zeigt sich durch eine große Hysterese bei wiederholter Be- und Entlastung.

Neben der Festigkeitsreduzierung, verursacht durch die Probengeometrie und die Verunreinigungen, sind die größten Festigkeitsbegrenzungsquellen die sogenannten Fehlstellen, die durch viskoelastische Bewegungen im Material erzeugt werden. Vermutlich ist das Wachstum der Fehlstellen auf das Brechen von Fibrillen oder auf eine Fehlstellenkonzentration zurückzuführen.

Das bedeutet aber, daß es keinen einfachen oder allgemeinen Unterschied zwischen der Einleitungs- oder Ausbreitungsstufe von Rissen gibt. Unter gleichmäßigen Zugspannungen wird das Wachstum von makroskopischen Fehlstellen mit zunehmender Fehlstellengröße beschleunigt.

Shurkov et al. wersuchten das an einem Modell zu erläutern. Auf Grund von Wärmebewegungen in unter Spannung stehenden Makromolekülen entstehen zwei Endradikale. Diese treten in Wechselwirkung mit den umliegenden Makromolekülen. Als Folge davon bilden sich innere freie Radikale und stabile Endgruppen. Kommt es zur Spaltung innerer freier Radikale, ergeben sich stabile Endgruppen und Endradikale. Nun wiederholt sich das Spiel nach dem Schneeballsystem, und es entsteht ein Mikroriß, der schnell wachsen kann.

#### 3.3 Wirkung von Rißbildungsunterstützern

Wird die Probe aus einem hochpolymeren Werkstoff mit einem dampfförmigen oder flüssigen Medium in Berührung gebracht, so kann es zur eigentlichen Spannungsrißkorrosion kommen. Das Medium diffundiert in die Faser ein. Dabei hängt die Diffusionsgeschwindigkeit neben anderen Parametern auch von der Größe der Hohlräume (hierbei ist von Hohlräumen im Sinne einer Mischung aus Poren- und free-volume-Modell die Rede) in der Probe ab. So wird sie in den Crazes größer sein als in der übrigen Probe, da hier das freie Volumen größer ist. Dadurch werden Quellspannungen hervorgerufen, die dann relaxieren. Es kommt in submikroskopischen Bereichen zu einer Mikroweichmachung und damit unter dem Einfluß von inneren und/oder äußeren Spannungen zu einem

Mikrofließen. Als Folge davon kann es bei kleinen Spannungen zum Ausheilen der Schwachstellen kommen oder bei größeren Spannungen zum Wachsen der Risse, d. h., falls eine chemische Umsetzung stattfindet. zur Spannungsrißkorrosion.

Die Crazebildung und das Spannungsreißen unter Einwirkung eines Fluids sind, wie schon eingangs erwähnt, Probleme, die in der Praxis an hochpolymeren Festkörpern, wie z. B. synthetischen Fasern aus Polyamid oder Polyester, häufig vorkommen. Keines der heute bekannten Polymere ist frei von diesem Problem. Es sind wohl einige Linderungsmittel bekannt, wie z. B. Oberflächenbeschichtungen und Vororientierung des Polymeren. Es gibt aber bis jetzt keine allgemeingültige Lösung dieses Problems. Bei der Durchsicht der Literatur schälen sich hauptsächlich zwei Modellvorstellungen über die Einwirkung eines Fluids auf die Craze- und Rißeinleitung heraus:

- die Rißoberflächenenergiehypothese und
- die Plastifizierungsenergiehypothese.

#### 3. 3. 1 Oberflächenenergiehypothese

Die bekanntesten Vertreter der Oberflächenenergiehypothese sind Stuart et al. <sup>13, 14</sup> und Bergen <sup>15, 16</sup>. Dabei gingen sie davon aus, daß die Benetzung der Hohlraumoberfläche im Craze durch das Fluid die Crazebildungsenergie reduziert.

#### 3. 3. 2 Plastifizierungsenergiehypothese

Maxwell und Rahm<sup>17</sup> haben im Jahre 1949 als erste für die Einwirkung eines Fluids auf die Erniedrigung des Crazebildungs- und des Rißeinleitungswiderstandes die Plastifizierungsenergiehypothese vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, daß das Fluid die Viskosität des glasartigen Zustandes des Polymeren reduziert, sodaß ein Fließen leichter möglich wird.

Welche Hypothese die richtige ist, kann heute noch nicht entschieden werden.

# 3. 4 Thermo- und fotooxidative Schädigung von Polymeren

Außer durch die Einwirkung eines Fluids können Polymere im allgemeinen und Fasern aus Polyamid im speziellen auch durch Licht und Wärme geschädigt werden. Das kann sowohl bei einer spannungslosen als auch bei einer Behandlung unter Spannung geschehen. Als erster wies Schlack 18 (1941) darauf hin. Bevor die Veränderung im mikroskopischen Bereich untersucht wurde, galt die Aufmerksamkeit der Forscher zunächst dem Wechsel der textilen Eigenschaften, wie z. B. der Festigkeit, der Elastizität und der Anfärbbarkeit, da es nicht gelungen war, bei der Einwirkung von Agenzien einen klaren Reaktionsmechanismus zu formulieren. Sippel<sup>19</sup> untersuchte (1957) deshalb zunächst rein phänomenologisch die Auswirkung ultravioletten Lichts von wärme- und energiereicher Strahlung, wie z. B. Röntgenstrahlung, auf die Höchstzugkraft und den Polymerisationsgrad. Dabei äußert er die Vermutung, daß die Anwesenheit von Sauerstoff bei den Versuchen bestimmt, ob ein Abbau oder eine Vernetzung erfolgt. Eine Zerstörung der Molekülkette geht unterhalb einer Wellenlänge von 34 · 10-8 m allein durch das Licht vor sich, oberhalb

dieser Wellenlänge muß der aktivierte Sauerstoff helien.

Sharkey und Mochel $^{20}$  haben in ihrer grundlegenden Arbeit über die chemischen Veränderungen durch fotooxidativen und thermooxidativen Abbau des Polyamid-66 einen Reaktionsmechanismus erstellt. Sie behaupteten, daß der primäre Angriff des Sauerstoffs an der N-vicinalen Methylengruppe erfolgt. Valk und Krüßmann $^{21,22,23}$  gelang es, hierfür den Beweis zu erbringen.

Eine Stabilisierung der Polyamid- und Polyestermaterialien gegen thermo- und fotooxidative Schädigung erfolgt überwiegend durch Einspinnen von Schwermetallsalzen. Über den Mechanismus der Wirksamkeit ist kaum etwas bekannt.

#### 4. Eigene Versuche

Anhand der Versuchsanlage, die in der Abbildung 4 schematisch dargestellt ist, soll nun erläutert werden, wie es uns gelang, die vorstehend aufgeführten Erkenntnisse für die reproduzierbare Herstellung der Spannungsrißkorrosion auszunutzen.

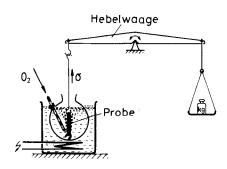


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer Versuchsanlage zur Erzeugung von Spannungsrißkorrosion

Unsere Versuche wurden an allen erwähnten Filamentgarnen durchgeführt. Die dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Polyamid-6- und -66-Filamentgarne. Der Dreihals-Glaskolben steckte in einem elektrisch beheizten Heizpilz. Die gewünschte Temperatur der Pufferlösung im Kolben wurde über einen Zweipunktregler eingestellt. Die Pufferlösung wurde durch einen Sauerstoffstrom von  $10^3 {\rm cm}^3 {\rm O}_2$  pro Minute mit Sauerstoff gesättigt. Die Probe wurde am Boden eingehakt und über eine Hebelwaage gespannt. Zur Kontrolle wurde die Probe entnommen und unter dem Mikroskop auf Spannungsrisse untersucht.

#### 4.1 Behandlungsdauer

Wenn von der Beständigkeit einer Faser gegen eine Behandlung gesprochen wird, so ist eine der bedeutendsten Randbedingungen die Behandlungsdauer. Wir haben den Behandlungsdauereinfluß auf die Höchstzugkraft, auf die Höchstzugkraftdehnung und auf die partielle Zugarbeit, die benötigt wird, um die Faser von 5 % auf 10 % zu dehnen, gemessen (Abb. 5).

Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Lage der KD-Kurve nur im ersten Zeitabschnitt, der Anlaufphase, verändert. Danach ändert sich bis zur Zerstörung durch Spannungsrißkorrosion nur noch die

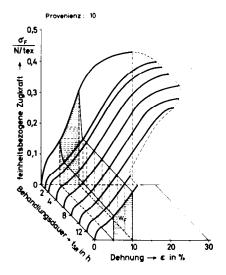


Abb. 5: Kraft-Dehnungsverhalten eines PA-66-Filamentgarnes bei der Prüfung auf Spannungsrißkorro-

Höchstzugkraft und die Höchstzugkraftdehnung, während die partielle Zugarbeit konstant bleibt. Dieses Verhalten der drei genannten Größen soll noch an einigen Beispielen einzeln betrachtet werden (Abb. 6 und 7).

Zunächst verringert sich die Festigkeit nur wenig, dann fällt sie innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne ziemlich schnell ab. In diesem Zeitintervall

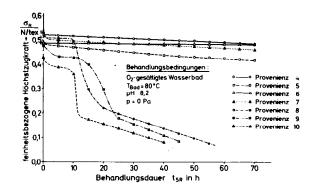


Abb. 6: Die Höchstzugkraft von PA-66-Filamentgarnen unterschiedlicher Provenienz als Funktion der Behandlungsdauer

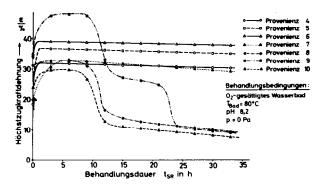


Abb. 7: Die Höchstzugkraftdehnung von PA-66-Filamentgarnen unterschiedlicher Provenienz als Funktion der Behandlungsdauer

konnten unter dem Lichtmikroskop Spannungsrisse beobachtet werden.

Das erste Absinken der partiellen Zugarbeit spiegelt die Weichmacherwirkung des eindiffundierten Fluids wieder. Danach bleibt sie konstant, während sich die Höchstzugkraft verringert. Das zeigt, daß für den endgültigen Bruch, ähnlich wie bei dem Versagen einer Gliederkette, das schwächste Glied oder besser die größte Fehlstelle verantwortlich ist.

#### 4. 2 Behandlungsspannung

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, den Einfluß der Behandlungsspannung zu untersuchen (Abb. 8).

Die Behandlungsdauer bis zum ersten Spannungsriß wird dann festgelegt, wenn mindestens die Hälfte der Einzelfilamente Risse zeigt.

Sobald die Multifilamentgarne während der Behandlung unter Spannung gesetzt werden, verringern sich die Zeiten bis zum Auftreten des ersten Spannungsrisses. Wird das Garn unter einer feinheitsbezogenen Zugkraft von 0,10 N/tex behandelt, so verkürzt sich die Schädigungszeit von ca. 20 Stunden bei spannungsloser Behandlung auf ca. 2 Stunden. Keinen großen Einfluß auf die Beständigkeit hat der Titer.

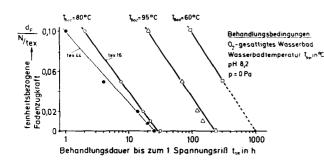


Abb. 8: Einfluß der feinheitsbezogenen Fadenzugkraft und der Badtemperatur während der Behandlung

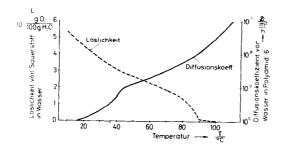


Abb. 9: Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser und Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser in Polyamid als Funktion der Temperatur 24, 25

# 4.3 Behandlungstemperatur

Wesentlich größer ist der Einfluß der Behandlungstemperatur. Es zeigt sich deutlich ein Optimum bei einer Badtemperatur von  $\vartheta_{Bad} = 80\,^{\circ}\,\text{C}$ . Dies erklärt sich aus den Größen der Abbildung 9.

Während die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser in Polyamid mit der Temperatur steigt, sinkt die Löslichkeit von Sauerstoff mit steigender Temperatur.

#### 4.4 Druck

Auf Grund der Ergebnisse lag es nahe, die Löslichkeit des Oxidationsmittels nach dem Henry'schen Gesetz durch Erhöhung des Druckes zu erhöhen. Dies bot außerdem die Möglichkeit, den Druck des Behandlungsbades und damit den Diffusionskoeffizienten zu erhöhen. Die Ergebnisse für einen solchen Fall mit den Randbedingungen sind in der Abbildung 10 dargestellt. Die Behandlungszeiten bis zur Schädigung sinken rapide ab.

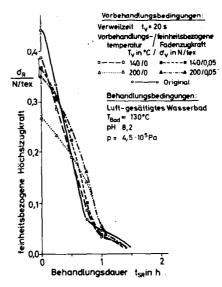


Abb. 10: Einfluß des Druckes im Behandlungsbad auf die Höchstzugkraft

#### 4.5 Einfluß von UV-Licht

Die vorstehenden Ergebnisse deuten auf den Mechanismus von Krüßmann $^{21,22,23}$ hin, d. h. auf eine radikalische Oxidation. Deshalb wurde die Faser gleichzeitig mit UV-Licht bestrahlt (Abb. 11).

An diesen Materialien wurde die Anzahl der Carbonylgruppen vor und nach der Behandlung bestimmt. Sie steigt bis zu  $1500~^6/_0$  bei einer spannungslosen Behandlung.

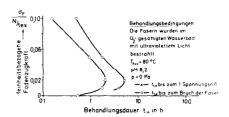


Abb. 11: Einfluß von UV-Licht auf die Schädigung durch Spannungsrißkorrosion

#### 4. 6 Einfluß des pH-Wertes

Alle vorstehenden Versuche wurden bei pH 8,2 durchgeführt. Dieser hatte sich, wie aus der Abbildung 12 zu ersehen ist, als optimal ergeben.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von V a c h o  $n^{26}$  (Abb. 13).

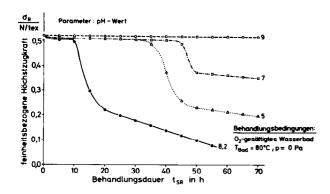


Abb. 12: Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft von PA-66-Multifilamentgarnen als Funktion der Behandlungsdauer bei verschiedenen pH-Werten

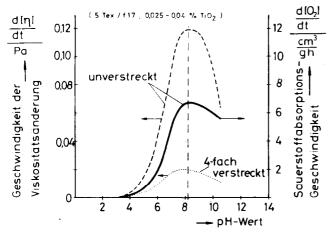


Abb. 13: Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit von PA-66-Multifilamentgarnen als Funktion des ph-Wertos <sup>26</sup>

#### 4.7 Einfluß der Faservorgeschichte

Da wir uns seit vielen Jahren mit der gezielten thermo-mechanischen Vorbehandlung von Fasern beschäftigen, wurde auch ihr Einfluß auf die Spannungsrißkorrosion näher betrachtet (Abb. 14).

Dabei konnte deutlich festgestellt werden, daß alle thermo-mechanisch behandelten Multifilamentgarne, sobald sie unter Spannung behandelt wurden, gegen Spannungsrißkorrosion widerstandsfähiger wurden.

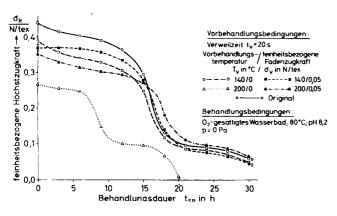


Abb. 14: Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft als Funktion der Behandlungsdauer bei thermo-mechanisch vorbehandelten PA-6-Multifilamentgarnen

Dies gilt nicht für eine spannungslose Korrosionsbehandlung.

Die Existenz des relativen Stabilitätsmaximums bei  $\sigma_F=0.02$  N/tex (Abb. 15) läßt sich anhand einer Modellvorstellung erklären.

Die inneren Quellspannungen begünstigen die Diffusion des Oxidationsmittels, während die äußeren Zugspannungen die Löcher und Poren bis zu einem gewissen Grad zusammenziehen, d. h., das freie Volumen in der Faser wird verkleinert. So wird z. B. aus einem kreisrunden Loch ein schmaler Schlitz. Dadurch wird die Diffusion in die Faser erschwert. Die Folge davon ist eine Verlängerung der Behandlungsdauer bis zur merklichen Schädigung der Faser.



Abb. 15: Die Behandlungsdauer bis zum ersten Spannungsriß als Funktion der feinheitsbezogenen Fadenzugkraft bei thermo-mechanisch spannungslos vorbehandelten PA-6-Multifilamentgarnen

Eine weitere Erhöhung der äußeren Spannungen vergrößert das freie Volumen wieder. Da es im Polyamid in Gegenwart von Wasser zu einer Erniedrigung der Einfriertemperatur bis unter Raumtemperatur kommt, werden Platzwechselvorgänge unter äußerer Spannung begünstigt, was sich in einer größeren Fließbereitschaft des Fasermaterials äußert. Die Fasern werden dann wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit schneller als bei einer spannungslosen Behandlung geschädigt.

#### 4. 8 Zusätze zum Behandlungsbad

Ebenso wie durch eine thermo-mechanische Vorbehandlung kann die Beständigkeit der Garne gegen Spannungsrißkorrosion auch durch Zusätze zum Be-

Tabelle 1: Einfluß von Zusatzmitteln auf die Spannungsrißkorrosion

Zusatzmittel	Menge g/dm³	Behandlungsdauer bis zum 1. Spannungsriß = $t_{SR}$ in h $\sigma_F = 0$ $\sigma_F = 0.01$ $\sigma_F = 0.02$ $\sigma_F = 0.05$ $\sigma_F = 0.1$					
ohne	_	18	23	24	10	2	
Chrom(III)-chl.	10	5	6	17,5	3,25	1,7	
Fe Cl <sub>3</sub>	10	17	18	19	18	3,5	
Cu Cl <sub>2</sub>	ges.	18,5	20,5	29	23,5	18,5	
Mn Cl <sub>2</sub>	ges.	13	18	16,5	6,5	12,5	
Zn Cl <sub>2</sub>	ges.	45	69	44	24	16	
Sulfoxylat	5+10	13	22,5	24	18	8	

handlungsbad, die die Metallionenkonzentration beeinflussen, verändert werden. In der Tabelle 1 sind einige solche Zusätze angeführt und mit den Werten einer Behandlung ohne Zusätze verglichen. Der stark schädigende Einfluß von Chrom(III)-chlorid geht daraus deutlich hervor.

#### 5. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Die Spannungsrißkorrosion ist im pH-Wertbereich von 7—9 eine radikalisch verlaufende Oxidation. die, wie Valk et al.<sup>22,23</sup> gezeigt haben, an der N-vicinalen Methylengruppe beginnt.
- Im pH-Wertbereich von 1—6 kann sie, wie einige ergänzende Versuche gezeigt haben, auch vorkommen. Dann handelt es sich aber wahrscheinlich genau wie oberhalb von pH 9 um eine Hydrolyse. Die vorliegenden Meßergebnisse deuten dies an sie reichen jedoch nicht aus, um diese Hypothese zu beweisen.
- Die Spannungsrißkorrosion beginnt in jedem Fall durch eine Kettenaufspaltung an gespannten Kettenmolekülen mit trans-Konformation, da diese 60 mal reaktiver sind <sup>22</sup> als die, die in gauche-Konformation und im orientierten, nicht-kristallinen Strukturbereich vorliegen.
- Diese Kettenaufspaltung kann durch aufgetaute innere Spannungen ebenso wie durch Spannungen, die durch das Aufbringen einer äußeren Kraft entstanden sind, katalysiert oder auch inhibiert werden. Durch diese Spannungen wird die Einfriertemperatur erniedrigt. Als Folge davon sind Platzwechselvorgänge leicht möglich, sodaß Fehlstellen sowohl wachsen als auch ausheilen können.
- Ähnliches gilt für die Schwermetallionenkonzentration in der Faser. Sie kann in bestimmten Bereichen die Spannungskorrosion beeinflussen, wobei dieses Phänomen temperaturabhängig ist.
- Durch eine Bestrahlung mit UV-Licht wird die Spannungsrißkorrosion bei pH 8,2 stark katalysiert.

Aus Zeitgründen konnte auf die Untersuchungen an PES-Multifilamentgarnen nicht eingegangen werden. Es konnte jedoch im Rahmen der oben erwähnten Arbeiten gezeigt werden, daß es sich hierbei ebenfalls um eine oxidative Schädigung des Fasermaterials handelt.

#### Literatur:

- G. Valk und R. W. Müller; Forsch. Ber. d. Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2622, Westdeutscher Verlag. Köln-Opladen (1977)
- 2) W. Buchmann; Kunststoffe 30, 357 (1940)
- 3) W. Buchmann; Kunststoffe, J. F. Lehmanns Verlag. München-Berlin (1944)
- 4) K. Matthaes; Jahrbuch der deutschen Luftfahrtforschung S. 1656 (1941)
- A. A. Griffith; Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, 221, 163 (1921)
- 6) A. A. Griffith; Proc. Int. Cong. Appl. Mech., Delft, S. 55 (1924)
- 7) H. G. Zachmann, Angew. Chem. 86, 283 (1974)
- 8) R. Bonard; Kolloid Z. Polym. 194, 97 (1964)

- 9) R. Hosemann; Chemiefasern 13, 34, 123, 174, 284, 369 (1963)
- 10) S. N. Shurkov, A. Ya. Savostin und E. E. Tomaschewskii; Dokl. Aka. Nauk. SSR 154, 303 (1967)
- 11) J. A. Sauer, J. Marin und C. C. Hsiao; J. Appl. Phys. 26, 507 (1949)
- 12) R. F. Kambour; J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 7, 1 (1973)
- 13) H. A. Stuart, G. Markowski und D. Jeschke; Kunststoffe 54, 618 (1964)
- 14) G. Markowski, H. A. Stuart und D. Jeschke; Materialprüfung 6, 236 (1964)
- 15) R. L. Bergen; SPE J. 18, 667 (1962)
- 16) R. L. Bergen; SPE J. 24, 77 (1968)
- 17) B. Maxwell und L. F. Rahm; Ind. Eng. Chem. 41, 1988 (1949)
- 18) P. Schlack; Erfinder (3. 2. 1941), DRP 737 943, IG-Farben
- 19) A. Sippel; Melliand Textilber. 38, 898 (1957)
- 20) W. H. Sharkey und W. E. Mochel; J. Am. Chem. Soc. 81, 3000 (1959)
- 21) H. Krüßmann; Dissertation RWTH Aachen (1969)
- 22) G. Valk, G. Heidemann, S. Dugal und H. Krüßmann; Angew. Macromol. Chem. 10, 135 (1970)
- 23) H. Krüßmann, G. Valk, G. Heidemann und S. Dugal; Angew. Chem. 81, 226 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 215 (1969)
- 24) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München (1951), 3. Aufl., 18. Bd., S. 417
- 25) E. O. Schmalz und H. Grundke; Faserforsch. Textiltech. 20, 377 (1969)
- 26) R. N. Vachon, L. Rebenfeld und H. S. Taylor; Text. Res. J. 35, 473 (1965)

#### Diskussion

Ruzek: In welchen pH-Bereichen ist eine maximale Schädigung bei Polyesterfasern zu erwarten?

**Müller:** Im pH-Bereich von 7 bis 9; so genau wie bei Polyamid kann ich es leider nicht angeben.

Beyreuther: Ich möchte zunächst eine ergänzende Bemerkung machen. Sie sagten, daß die Spannungsrißkorrosion bei Metallen schon lange bekannt ist und nun bei organischen Hochpolymeren durch Ihre Arbeiten in sehr umfangreicher Weise experimentell und theoretisch untersucht wurde.

Die Spannungsrißkorrosion gibt es auch bei einem anderen Faserstoff. Eine Arbeit darüber stammt aus unserem Hause aus dem Jahr 1971 und wurde in der Zeitschrift "Faserforschung und Textiltechnik" veröffentlicht. Sie behandelt den anorganischen Faserstoff Glasseide. Die phänomenologisch orientierten Arbeiten zeigten an sich ganz ähnliche Erscheinungen, wie Sie sie in Abbildung 1 darstellen. Der Spinnprozeß von Glasseide ist im Vergleich zum Polymerspinnprozeß dadurch gekennzeichnet, daß noch viel schärfere Temperaturgradienten bei der Abkühlung des Faserstoffes auftreten. Die Schmelztemperatur liegt etwa bei 1200 bis 1250 °C. Offensichtlich lösen dort die Eigenspannungen, die bei der Abkühlung entstehen, diese Spannungsrißkorrosionen aus, wenn man die Faser später mit irgendeinem Mittel, Wasser reicht dazu nicht aus, man muß schon Salpeter- oder Flußsäure nehmen, behandelt. Bei diesen Untersuchungen an Glasseide beobachteten wir in der Regel schraubenlinienförmige Gebilde als Korrosionserscheinungen. In Ihrer Abbildung 1 war dies ja ähnlich. Weshalb in der Regel oder fast ausschließlich schraubenlinienförmige Strukturen, also mikroskopisch sichtbare Strukturen entstanden, haben wir zu erklären versucht: Ein zylinderförmiger Körper, wie der Faden, kann praktisch eine gewickelte Platte sein, deren Kanten dem geringsten Zwang folgen, also einer Schraubenlinie. Auch bei einer angeschlagenen Glasplatte verlaufen die Bruchlinien diagonal über das Glas. Würden Sie dieser Erklärung zustimmen oder gibt es für Sie andere Begründungen, warum diese Risse schraubenlinienförmig verlaufen?

Müller: Im wesentlichen stimme ich Ihnen zu. Diese Arbeiten sind mir bekannt, aber auch die von Wieser aus Aachen an Glasseide. Die ersten Arbeiten zur Spannungsrißkorrosion an hochpolymeren Werkstoffen gehen auf Buchmann im Jahr 1940 zurück, der damals Flugzeugkanzeln aus Polyacryl untersuchte.

Die Erklärung für den schraubenförmigen Verlauf dieser Schädigung habe ich in meiner Arbeit lösen können, habe es hier aber nicht erwähnt. Schraubenlinienförmige Risse treten immer dann auf, wenn die Faser eine ausgeprägte Kern-Mantel-Struktur hat, d. h., wenn durch den Abkühlprozeß in den Randzonen eine andere Orientierung als im Kern vorliegt. Aus meinen Messungen ergab sich, daß bei einer spannungslosen Behandlung, d. h., wenn keine starken Spannungen eingefroren wurden, die Risse immer parallel zur Faserachse verliefen, beispielsweise wie eine Knackwurst beim Kochen aufplatzen würde. Sobald aber die Faser unter Spannung gesetzt wurde, veränderte sich die Lage der Risse. In unserem relativen Stabilitätsmaximum bei 0,02 Newton/tex verliefen diese Risse unter einem Winkel von 45 ° ± 5 °. Wenn man die Spannung weiter erhöhte, und zwar über 0,05 Newton/tex, lagen die Risse quer zur Faserlängsachse. Ich habe versucht, dies mit Hilfe der dem Maschinenbauer bekannten Kesselformel abzuleiten, und es läßt sich recht gut reproduzieren, wenn man annimmt, daß das eindiffundierte Wasser oder ein anderes Fluid eine Quellspannung in der Mantelstruktur hervorruft.

**Wick:** Haben Sie den Einfluß von Textilhilfsmitteln auf die Spannungsrißkorrosion untersucht? Das wäre ein sehr praxisnahes Gebiet.

Müller: Ich habe in einer Tabelle ein Sulfoxylat erwähnt, im Handel ist es unter einem anderen Namen erhältlich. Aus Wettbewerbsgründen habe ich aber nur diesen einen Namen in meiner Arbeit angeführt.

Köb: Heißt das, daß solche Mittel möglicherweise angreifen?

Müller: Ja.

Wagner: Können Sie sich vorstellen, daß — bezogen auf Polyester — der Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren, wie sie in der Polykondensation verwendet werden, auch auf die Spannungsrißkorrosion unterschiedlichen Einfluß hat?

Müller: Das kann ich mir sehr gut vorstellen, aber ich habe hierzu keine Ergebnisse. Die 32 Multifilamentgarne, die wir untersuchten, waren uns im handelsüblichen Zustand geliefert worden. Wir haben eine Atomabsorptionspektroskopieuntersuchung durchgeführt, um die Zusatzstoffe zu charakterisieren. Es ließ sich aber an Hand dieser keine Aussage machen.

**Blaschke:** Welchen Einfluß hat die Glastemperatur, die bei Polyamid und Polyester sehr unterschiedlich ist, auf die Spannungsrißkorrosion?

Könnten Sie, wenn die Messungen einerseits mit normalem sauerstoffhältigen Wasser und andererseits mit sauerstofffreiem Wasser durchgeführt werden, einen Unterschied in der Spannungskorrosionszeit feststellen?

**Müller:** Sobald das Wasser mehrfach gekocht ist oder destilliertes Wasser verwendet wird, verlängern sich die Zeiten ganz erheblich.

Die Spannungsrißkorrosion tritt immer dann auf, wenn die Glastemperatur überschritten wird. So sinkt sie bei Polyamid im Wasser bis unter die Raumtemperatur ab.

Blaschke: Ist das also kein chemischer, sondern ein rein physikalischer Vorgang? Kann man das nur als Effekt auf die Diffusionsgeschwindigkeit ansehen ohne Einfluß von chemischen Phänomenen?

Müller: Das kann man nicht so genau trennen. Wenn wir von einem Strukturmodell sprechen, denken wir immer an ein Dreiphasenmodell mit einem kristallinen Anteil, einem rein amorphen Anteil und einem Anteil, der noch nicht kristallisiert, aber schon ausgerichtet ist. Dieser letzte Anteil ist aufgelockert, sehr gut zugänglich für die Diffusion, und sobald hier Spannungen freigesetzt werden, werden im verstärkten Maße auch chemische Reaktionen ermöglicht. In diesem Bereich liegen die vicinalen Methylengruppen in trans-Konformation vor und sind dort 60mal reaktiver als in gauche-Konformation.

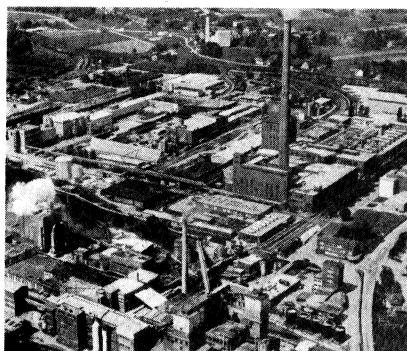
Blaschke: Reaktiver wogegen? Bei gekochtem Wasser haben Sie ja keinen Sauerstoff mehr. Das Wasser könnte zwar hydrolytisch arbeiten, doch könnte man den Einfluß des Wassers durch irgendwelche katalytische Hydrolyseabfangprozesse auf Null bringen. Dann dürfte die Spannungskorrosion nicht eintreten. Sie tritt aber doch ein.

Müller: Herr Professor Klöpffer wies in seinem Vortrag darauf hin, daß Sauerstoff immer mit dabei ist. Sie können ihn auch beim Spinnprozeß nicht ganz ausschließen. Sie können keine Behandlung durchführen, um den in der Faser gelösten Sauerstoff vorher zu entfernen. Das würde wohl theoretisch Ihren Vorstellungen entsprechen, ist aber in der Praxis nicht durchführbar.

**Blaschke:** Das würde aber heißen, daß im Prinzip auch eine Spannungskorrosion ohne chemischen Einfluß möglich wäre.

Müller: Nein, dann ist es eine Spannungsrißbildung. Sie müssen zwischen Spannungsrißbildung und Spannungsrißkorrosion unterscheiden. Zur Korrosion gehört immer die chemische Umsetzung. Sonst haben Sie nur ein Aufreißen von Ketten auf Grund mechanischer Spannungen oder ein Abgleiten von Ketten aneinander. In der Praxis wird beides vorkommen, denn eine C-C-Bindung hat ungefähr eine Bindungsenergie von 80 kcal/mol, eine Wasserstoffbrückenbindung von 4 kcal/mol. Wenn sich 20 Wasserstoffbrücken ausbilden, erhält man ungefähr die Festigkeit einer C-C-Bindung.

# Wußten Sie, daß 85 % aller österreichischen Textilfasern aus Lenzing, Oberösterreich, kommen? DIE NATÜRLICHE CHEMIEFASER









In Lenzing steht die größte Viskosefaserfabrik Europas. Unsere Viskosefasern sind aus 100 % reiner Cellulose — wie die Baumwolle.

**»Hochmodul 333«** ist auch aus reiner Cellulose und hat besonders gute Trageeigenschaften — vor allem ist sie körperfreundlich und ganz und gar natürlich.

Auch »Lenzing acryl« ist — wie der Name schon sagt — eine Lenzinger Faser, und »Trevira« wird von der Austria Faserwerke Ges.m.b.H. in Lenzing erzeugt.

Rund 4.000 Menschen sind in unseren Lenzinger Werken beschäftigt.

Die guten österreichischen Textilfasern für Ihre Kleidung und Heimtextilien kommen aus Lenzing!

Wir exportieren rund 2/3 unserer Textilfasern in die ganze Welt, denn Lenzing-Fasern sind gute österreichische Qualität.

Neben Chemiefasern erzeugen wir Zellstoff, technische und graphische Papiere, Kunststoff-Folien und -Gewebe, Schnitt- und Profilholz, Maschinen, Natriumsulfat.

### CHEMIEFASER LENZING AKTIENGESELLSCHAFT

A-4860 Lenzing - Telefon: (07672) 2511 - Telex: 026-606 lenfa a

#### Anwendung der Infrarotstrahlung zur Ermittlung der Temperatur textiler Faserstoffe

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. e. h. Walther Wegener, Dr.-Ing. Liberto Coll-Tortosa; Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen (Direktor Prof. Dr.-Ing. Lünenschloß, F.T.I.)

Die Grundlage der Infrarotstrahlungstheorie zur Bestimmung des Emissionsgrades textiler Faserstoffe in Abhängigkeit von ihrer Fadentemperatur wird beschrieben. Mit Hilfe von zwei Gesamtstrahlungspyrometern wird die emittierte Bestrahlungsstärke der Fadenprobe und eines schwarzen Strahlers ermittelt. Die auftretenden Meßfehler können durch Berechnung korrigiert werden.

The basis of the infra-red radiation theory for the determination of the degree of emmission of textile fibres depending on their temperature is described. By means of two total radiation pyrometers, the degree of radiation emmitted by the fibre sample and a black radiator is determined. Any occurring measuring faults can be corrected by calculation.

#### 1. Einleitung

Eine erfolgreiche Anwendung der Infrarotstrahlung zur Bestimmung der Fadentemperatur setzt die Grundkenntnisse der Infrarotstrahlung voraus und erfordert Erfahrungen, um Fehlschlüsse bei der Betrachtung der Meßergebnisse zu vermeiden. Darüber ist bis heute, was die Anwendung textiler Faserstoffe betrifft, wenig bekannt.

In letzter Zeit wurde über Meßergebnisse berichtet, die bei der Torsionstexturierung ermittelt worden waren <sup>1-5</sup>. In den meisten der bisher durchgeführten Arbeiten werden zwar Werte der Fadenoberflächentemperatur angegeben, aber auf das bei der Erfassung der von der Fadenoberfläche emittierten Infrarotstrahlung bestehende Problem wird nicht näher eingegangen. Für die Praxis und für eine erfolgversprechende Anwendung dieses Verfahrens ist es wesentlich, die dem Meßsystem eigene Problematik der Infrarotstrahlung zu erkennen und deren Gesetzmäßigkeiten sowie die für die verwendeten Faserstoffe spezifisch vorkommenden Strahlungsmerkmale systematisch zu verfolgen.

#### 2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Abhandlung soll die Emission und Absorption nicht-schwarzer Körper ausführlich beschrieben werden. In diesem Zusammenhang ist eine entsprechende Meßtechnik zu entwickeln, um den Emissionsgrad der in der Texturierung verwendeten Faserstoffe zu bestimmen. Die zwischen der Garnoberfläche und den Umgebungsgegenständen, insbesondere dem Heizungssystem, bestehende gegenseitige Strahlungsbeeinflussung und ihre Wechselwirkungen sollen ebenfalls bestimmt werden.

#### Begriffe und Symbole

λ [cm]	. Wellenlänge der Strahlung
ε,, (λ)	. Spektraler Emissionsgrad einer Polyamidfolie
ρ. (λ)	. Spektraler Reflexionsgrad einer Polyamidfolie
τ (λ)	. Spektraler Transmissionsgrad einer Polyamid-
F	folie
τ (λ)	. Spektraler Transmissionsgrad der Pyrometer-
	optik
ε,	. Emissionsgrad des Fadens
ε <sub>ω</sub>	Emissionsgrad der Schutzwand
E	Fehlerbehafteter Emissionsgrad
-err	Continue to Destrophium gast Sako
Eλ,θ [W·cm ]	Spektrale Bestrahlungsstärke Vom schwarzen Kürper ausgestrahlte Gesamtbe-
E <sub>∂s</sub> [w·cm ]	
•	strahlungsstärke
E <sub>A A A</sub> [W·cm <sup>-2</sup> ]	Innerhalb des Wellenlängenbereiches 🗛 erfaßte
•	Restrablungsstärke
E- (W·cm <sup>-2</sup> )	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{ extbf{F}}$
20 <sub>F</sub> (** 0 )	von der Fadenoberfläche emittierte Bestrah-
-2	lungsstärke
E <sub>Fqes</sub> [W.cm ]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{ m F}$
•	von der Fadenoberfläche emittierte gesamte
	Bestrahlungsstärke
E_ [W·cm <sup>-2</sup> ]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{ m F}$
r	von der Fadenoberfläche emittierte Eigen-
	strahlung
22,	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{ m F}$
Ewges [W.Cm ]	
	von der Schutzwand ausgestrahlte gesamte
2	Bestrahlungsstärke
E <sub>w</sub> [W.cm <sup>-2</sup> ]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{ m F}$
	von der Schutzwand emittierte Eigenstrahlung
E (W·cm <sup>-2</sup> ]	von der Schutzwand emittierte Eigenstrahlung Während der Ermittlung des Emissionsgrades g
E <sub>Feff</sub> [W·cm <sup>-2</sup> ]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{\mathrm{F}}$
E <sub>Feff</sub> [W·cm <sup>-2</sup> ]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{\mathrm{F}}$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene
	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{\rm F}$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke
θ (K)	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{\rm F}$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur
θ [K]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers
θ [K]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$
θ [K]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_{\rm F}$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur
θ [K]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur
θ [K]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche
θ [K]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$
θ <sub>1</sub> [κ]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung
θ [K] θ <sub>s</sub> [K] θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K] θ <sub>B</sub> [K]	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur
θ [K]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur wandoberflächentemperatur
θ [K]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur
θ (K) θ <sub>s</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>b</sub> (K) θ <sub>Fo</sub> (K) θ <sub>w</sub> (K)	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$
θ (K) θ <sub>s</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>b</sub> (K) θ <sub>Fo</sub> (K) θ <sub>w</sub> (K)	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$
θ (K) θ <sub>s</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>b</sub> (K) θ <sub>Fo</sub> (K) θ <sub>w</sub> (K)	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des Schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Be-
θ (K) θ <sub>s</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>b</sub> (K) θ <sub>Fo</sub> (K) θ <sub>w</sub> (K)	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Temperaturverhältnis $\Theta_{FO}/\Theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta\lambda,\Theta}$ zur Gesamtbestrahlungs-
θ [K] θ <sub>s</sub> [K] θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K] θ <sub>b</sub> [K] θ <sub>ro</sub> [K] η Γ <sub>θ</sub> [κ] η	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 0 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 10 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 20 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 30 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 40 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 50 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 60 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 60 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 61 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 62 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 63 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 64 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 65 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 75 zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta \lambda}$ 76 zur Gesamtb
θ [K] θ <sub>s</sub> [K] θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K] θ <sub>b</sub> [K] θ <sub>ro</sub> [K] η Γ <sub>θ</sub> [κ] η	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{OS}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des
θ (K) θ <sub>S</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>B</sub> (K) θ <sub>W</sub> (K) η <sub>E</sub> (Φ) P <sub>E</sub> (Φ)	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{OS}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$
θ (K) θ <sub>S</sub> (K) θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> (K) θ <sub>B</sub> (K) θ <sub>W</sub> (K) η <sub>E</sub> (Φ) P <sub>E</sub> (Φ)	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{OS}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$
θ [K] θ <sub>s</sub> [K] θ <sub>hu</sub> , θ <sub>ho</sub> [K] θ <sub>b</sub> [K] τ <sub>θ</sub> Γ <sub>θ</sub> Γ <sub>θ</sub> Γ <sub>θ</sub> Γ <sub>ψ</sub>	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{OS}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche
θ {K}  θ {K}  θ {K}  θ {K}  θ {K}  θ {K}  θ {FO {K}  Γ {Θ {E {%}  PE {%}  F {F {Cm²}  F {FO {Cm²}  F {	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestärke $\epsilon_G$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche
θ {K} θ <sub>s</sub> {K} θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K] θ <sub>B</sub> {K} θ <sub>Fo</sub> {K} η η η γ <sub>e</sub> [%] γ <sub>e</sub> [ω] γ <sub>e</sub> [ω] γ <sub>e</sub> [ω] γ <sub>e</sub> [ω]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfadten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungstärke Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche Flächenverhältnis $F_F/F_W$
θ {K}  θ <sub>s</sub> {K}  θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K]  θ <sub>E</sub> {K}  σ <sub>Fo</sub> {K}  η  τ <sub>θ</sub> ρ <sub>E</sub> , θ [%]  Γ <sub>E</sub> [cm <sup>2</sup> ]	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungsstärke Elativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche Flächenverhältnis $F_F/F_W$
θ (K) θ <sub>s</sub> (K) θ <sub>hu</sub> , θ <sub>ho</sub> [K] θ <sub>b</sub> (K) θ <sub>w</sub> (K) η τ <sub>θ</sub> ρ <sub>E</sub> (%) Γ <sub>E</sub> (m <sup>2</sup> ) Γ <sub>F</sub> (cm <sup>2</sup> )	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_F \circ \theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta\lambda,\Theta}$ zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Omega S}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche Flächenverhältnis $F_F \circ F_W$ Schnittdicke der Polyamidfolie Universelle Strahlungskons inte
θ [K].  θ <sub>S</sub> [K].  θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K].  θ <sub>B</sub> [K].  θ <sub>W</sub> [K].  η <sub>E</sub> .  Γ <sub>Θ</sub> [‰].  Γ <sub>Θ</sub> [‰].  Γ <sub>W</sub> [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [w].	Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche Während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur in Kern der Fadenwicklung Padenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{Fo}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{0S}$ Relativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche Flächenverhältnis $F_F/F_W$ Schnittdicke der Polyamidfolie Universelle Strahlungskons inte
θ [K].  θ <sub>S</sub> [K].  θ <sub>Au</sub> , θ <sub>Ao</sub> [K].  θ <sub>B</sub> [K].  θ <sub>W</sub> [K].  η <sub>E</sub> .  Γ <sub>Θ</sub> [‰].  Γ <sub>Θ</sub> [‰].  Γ <sub>W</sub> [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [cm²].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [w].  Γ <sub>E</sub> [w].	während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vom Infrarotstrahlungsmesser wahrgenommene Bestrahlungsstärke Körpertemperatur Temperatur des schwarzen Strahlers während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene unmittelbare Umgebungstemperatur der Fadenoberfläche während der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ vorhandene Temperatur im Kern der Fadenwicklung Fadenoberflächentemperatur Wandoberflächentemperatur Strahlungsminderungsfaktor Temperaturverhältnis $\theta_{FO}/\theta_W$ Relativer Anteil der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungsstärke $E_{\Delta k, \Theta}$ zur Gesamtbestrahlungsstärke Elativer Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades $\epsilon_F$ Fadenfläche Schutzwandfläche Flächenverhältnis $F_F/F_W$

## 3. Berührungslose Messung der Temperatur textiler Faserstoffe

Wird ein Körper durch irgendeine Energieart aufgeheizt, so entsteht in Abhängigkeit von der erreichten Körpertemperatur Strahlungsenergie, die sich in die Umgebung geradlinig fortpflanzt und beim Auftreffen auf Materie in Wärme umgewandelt wird. Diese Art der Strahlungsenergie heißt *Infrarotstrahlung*, und sie unterscheidet sich von anderen Strahlen nur durch ihre Wellenlänge, die zwischen 0,8 µm und 800 µm liegt.

Wenn die Infrarotstrahlung auf einen Körper trifft, dringt ein Teil dieser Strahlung in den Körper ein, während der Rest in den Raum reflektiert wird. Der in den Körper eindringende Teil der Infrarotstrahlung durchläuft teilweise unverändert die Körpermasse, während der Rest der eingedrungenen Strahlen von der Körpermasse absorbiert und in eine andere Energieform — in Wärme — umgewandelt wird. Der

Absorptions- und Durchlässigkeitsanteil hängt von der Art des Stoffes, seiner Form und von der Wellenlänge der Strahlung ab <sup>6</sup>. Körper, die bei einer bestimmten Temperatur die größtmögliche Infrarotstrahlungsenergie aussenden, werden schwarze Körper genannt.

Ein schwarzer Körper absorbiert jede auf ihn treffende Strahlung und reflektiert sie infolgedessen nicht

Die von einem schwarzen Körper ausgestrahlte Emergie ist durch die Temperatur eindeutig festgelegt. Ihre spektrale Bestrahlungsstärke E  $\lambda,\,\Theta$  verteilt sich nicht gleichmäßig auf alle Wellenlängen der Infrarotstrahlung, sondern sie ist eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  und wird durch das Planck'sche Infrarot-Strahlungsgesetz angegeben. Es lautet:

$$E_{\lambda,\theta} = C_1 \cdot \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left[C_2/(\lambda \cdot \theta)\right] - 1} \quad \left[W \cdot cm^{-3}\right] \quad , \tag{1}$$

wobei die universellen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  folgende Werte

$$C_1 = 3,74 \cdot 10^{-12} \ [W \cdot cm^2]$$
 und  $C_2 = 1,438 \ [cm \cdot K]$ 

haben". In der Abbildung 1 ist die spektrale Bestrahlungsstärke  $E_{\lambda,\,\Theta}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  und der Temperatur  $\Theta$  wiedergegeben, und zwar für den in der Texturierung allgemein maximal auftretenden Temperaturbereich.

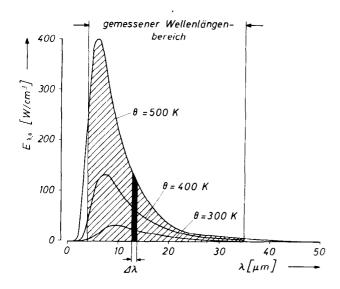


Abb. 1: Spektrale Bestrahlungsstärke E  $\lambda$ ,  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  und der Körpertemperatur  $\Theta$ 

Bei der Wellenlänge  $\lambda=0$  ist die spektrale Bestrahlungsstärke E  $\lambda$ ,  $\Theta$  auch gleich 0. Entlang einer Isotherme nimmt die spektrale Bestrahlungsstärke E  $\lambda$ ,  $\Theta$  zuerst bei kleinen Wellenlängen bis zu einem maximalen Wert schnell zu und fällt dann langsam ab, wobei für die größeren noch erfaßbaren Wellenlängen der Wert 0 nicht erreicht wird. Erst bei der Wellenlänge  $\lambda=\infty$  ist die spektrale Bestrahlungsstärke E  $\lambda$ ,  $\Theta$  wiederum gleich 0.

Durch Integration entlang des spektralen Infrarotwellenbereichs ergibt sich die vom schwarzen Körper ausgesandte Gesamtbestrahlungsstärke E  $\Theta_{\rm S}$  in Abhängigkeit von der Körpertemperatur  $\Theta$ . Sie lautet nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz:

$$E_{\theta s} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} E_{\lambda,\theta} \cdot d\lambda = C_s \cdot (\theta/100)^4 \left[ W \cdot cm^{-2} \right] , \qquad (2)$$

wobei die Strahlungskonstante  $C_s$  des schwarzen Körpers den Wert

$$C_s = 5.775 \cdot 10^{-4} \ W \cdot cm^{-2} \cdot K^{-4}$$
 (3)

besitzt 6

Bei dem in dieser Abhandlung verwendeten Meßsystem sind sowohl die Empfindlichkeit des Strahlungsempfängers (Bolometer-Zelle) als auch die Durchlässigkeit der Pyrometeroptik innerhalb des spektralen Wellenlängenbereichs von  $\lambda = 0.6 \, \mu \text{m}$  bis 35  $\mu \text{m}$ von der Wellenlänge \(\lambda\) unabhängig. Anhand der im Meßsystem durchgeführten Strahlungsmodulation durch einen zu diesem Zweck angebrachten Schwinger tritt jedoch eine Strahlungsbehinderung im Wellenlängenbereich  $\lambda = 0.6 \, \mu \text{m}$  und  $\lambda = 4 \, \mu \text{m}$  auf, so daß der effektiv erfaßte Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 4 \, \mu \text{m} \text{ und } \lambda = 35 \, \mu \text{m} \text{ liegt. Die in Abhängigkeit}$ von der Wellenlänge λ der Infrarotbestrahlung bestehende Durchlässigkeit τ (λ) des verwendeten Meßsystems ist der Abbildung 2 zu entnehmen<sup>7</sup>. In der Abbildung 1 ist dieser Wellenlängenbereich schraffiert.

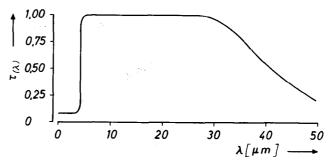


Abb. 2: Spektraler Durchlässigkeitsgrad  $\tau$  ( $\lambda$ ) der Pyrometeroptik in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ 

Durch eine entsprechende Integration der spektralen Bestrahlungsstärke E  $_{\lambda,\,\Theta}$  für diesen schraffierten spektralen Bereich ergibt sich der Anteil der Bestrahlungsstärke E $_{\Delta\lambda,\,\Theta}$ , der mit dem in dieser Abhandlung zur Verfügung stehenden Meßsystem erfaßt wurde. Er lautet:

$$E_{d\lambda,\theta} = \int_{\lambda = 4\mu m}^{35\mu m} d\lambda = \int_{\lambda = 4\mu m}^{35\mu m} \frac{\lambda^{-5}}{\exp[C_2/(\lambda + \theta)]^{-1}} \cdot d\lambda \left[W \cdot cm^{-2}\right]. \tag{4}$$

Der relative Anteil p $_{E,\Theta}$  der erfaßten effektiven Bestrahlungsstärke  $E_{\triangle \lambda,\Theta}$  zur Gesamtbestrahlungsstärke  $E_{\Theta s}$  wird durch die Beziehung

$$p_{E,\theta} = (1 - \frac{E_{d\lambda,\theta}}{E_{\theta s}}) \cdot 100 \qquad \left[\%\right]$$
 (5)

definiert.

In der Abbildung 3 ist der ermittelte relative Anteil  $p_{E,\Theta}$ , der mit dem Meßsystem erfaßten Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur  $\Theta$  graphisch dargestellt. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß für einen Temperaturbereich zwischen  $\Theta=256$  K und  $\Theta=522$  K über 90 % der Gesamtbestrahlungsstärke  $E_{\Theta}$ . erfaßt wird. Daraus folgt, daß das beschriebene Pyrometer zur Messung der in der Texturierung vorkommenden Temperaturen, die zwischen der Raumtemperatur und 220 °C liegen, mit ausreichender Genauigkeit als Gesamtstrahlungspyrometer bezeichnet werden darf.

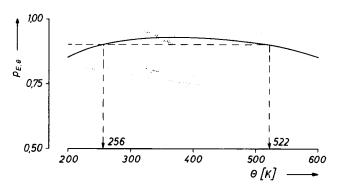


Abb. 3: Prozentualer Anteil  $p_{E,\Theta}$  der mit dem Pyrometer erfaßten Bestrahlungsstärke  $E\triangle \lambda,\Theta$  in Abhängigkeit von der Körpertemperatur  $\Theta$ 

Wie bereits erwähnt, drückt das Planck'sche Gesetz die maximale Infrarotstrahlung aus, die ein Körper für eine bestimmte Wellenlänge bei einer gegebenen Temperatur ausstrahlen kann. Solche Körper heißen schwarze Körper. Durch das Verhältnis der Bestrahlungsstärke E $_{\Theta_F}$  eines grauen Körpers (Faserstoffe) zur Gesamtbestrahlungsstärke E $_{\Theta_8}$  eines bei gleicher Temperatur vorkommenden schwarzen Körpers wird das Emissionsverhältnis gebildet, das sich ausschließlich auf die Eigenstrahlung des Körpers bezieht. Das Emissionsverhältnis, Emissionsgrad  $\epsilon_F$  genannt, ist demnach durch den Ausdruck

$$\varepsilon_F = \frac{E_{\theta_F}}{E_{\theta s}} \tag{6}$$

gegeben.

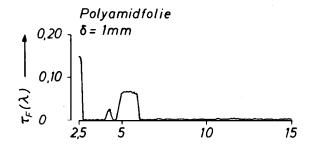
Die textilen Faserstoffe verhalten sich normalerweise wie modifizierte graue Körper. In der Abbildung 4 sind die mit einem Spektrometer der Firma Leitz, Wetzlar, ermittelten Werte des Emissionsgrades  $\varepsilon_F$  ( $\lambda$ ), des Reflexionsgrades  $\rho_F$  ( $\lambda$ ) und des Transmissionsgrades  $\tau_F$  ( $\lambda$ ) für eine Polyamidfolie mit einer Schnittdicke von 1 mm in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  graphisch dargestellt  $^7$ .

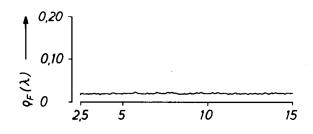
Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist das Absorptions- und Reflexionsvermögen von Polyamid weitgehend von der Wellenlänge  $\lambda$  unabhängig, wobei darauf hinzuweisen ist, daß zwischen einem Wellenlängenbereich von  $\lambda=4~\mu m~$  bis = 6  $\mu m$  mit einem Durchlässigkeitsgrad von maximal  $\tau_F(\lambda)=0,065$  zu rechnen ist.

Die in einem grauen Körper herrschende Temperatur  $\Theta$  ist aus dem in der Gleichung (3) dargestellten Stefan-Boltzmann'schen Gesetz

$$\theta = \left(\frac{E_{\theta s}}{C_s}\right)^{1/4} \cdot 100 = \left[\frac{E_{\theta F}}{\varepsilon_F C_s}\right]^{1/4} \cdot 100 \quad [K]$$
 (7)

zu ermitteln, wobei die vom Körper ausgesandte Bestrahlungsstärke E $_{\Theta F}$  mit dem Infrarotstrahlungsmeßsystem erfaßt werden kann. Hierzu wird die Kenntnis des Emissionsgrades  $\epsilon_F$  der Faserstoffe, deren Temperatur ermittelt werden soll, vorausgesetzt.





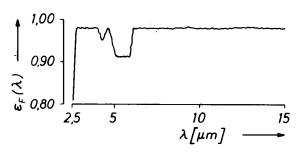


Abb. 4: Spektraler Emissionsgrad  $\varepsilon_{\mathbf{F}}$  ( $\lambda$ ), spektraler Reflexionsgrad  $\rho_{\mathbf{F}}$  ( $\lambda$ ) und spektraler Durchlässigkeitsgrad  $\tau_{\mathbf{F}}$  ( $\lambda$ ) einer Polyamidfolie in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ 

#### 4. Ermittlung des Emissionsgrades

Bei metallischen Werkstoffen ist die Ermittlung des Emissionsgrades, verglichen mit der bei textilen Faserstoffen, relativ einfach. Bei Metallen wird der Emissionsgrad durch das Verhältnis der aus der unbehandelten Körperoberfläche emittierten Bestrahlungsstärke zu der aus der mit schwarzem Lack geschwärzten Oberfläche emittierten Bestrahlungsstärke bestimmt <sup>8, 9</sup>. Mit diesem Verfahren ist eine relativ große Genauigkeit zu erzielen, wenn der Körper, dessen Temperatur ermittelt werden soll, eine gute Wärmeleitfähigkeit hat und daher keine Störung der in der Körperoberfläche bestehenden Temperatur durch die

Lackierung vorliegt. Dies ist für den Fall der textilen Faserstoffe problematisch, da sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Betriebstemperaturen, bei denen sie behandelt werden, relativ gering sind.

Voruntersuchungen der auf einer heizbaren Hülse gewickelten Fadenprobe ergaben, daß das Schwärzen der Fadenwicklungsoberfläche mittels eines speziellen schwarzen Lackes die in der Wicklungsoberfläche bestehende Temperatur sehr beeinträchtigt, so daß die so ermittelten Werte der Bestrahlungsstärke nicht reproduzierbar sind.

Eine einwandfreie Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist zu erreichen, wenn für die Bestimmung der Bestrahlungsstärke auf ein Schwärzen der Fadenprobe verzichtet wird und eine Isolierung der Fadenprobe mit der freien Umgebungsluft erfolgt. In der Abbildung 5 ist das Blockschaltbild einer solchen Versuchsanordnung zur Ermittlung des Emissionsgrades, insbesondere von textilen Faserstoffen, dargestellt.

Die Fadenprobe wird auf einen Heizkolben gewickelt und ist von einer rohrförmigen Schutzwand umgeben. In einem an den Luftdurchlauferhitzer angeschlossenen Rohr erfolgt das Aufheizen entlang der Fadenprobe durch eine Luftströmung, so daß die Fadenprobe bis auf die Prüftemperatur zu bringen ist. Sowohl die Temperatur des Heizkolbens als auch die des Durchlauferhitzers können mit Hilfe entsprechender Leistungstransformatoren eingestellt werden. Eine Kontrolle der im Kern der Wicklung und an der Wicklungsoberfläche herrschenden Temperatur ist durch die am Heizkolben und an der Wicklungsoberfläche angebrachten Thermoelemente B, Au und Ao gegeben. Zur Erzeugung der vom schwarzen Körper bei der jeweiligen Prüftemperatur emittierten Bestrahlungsstärke wird ein in der Abbildung 5 dargestellter schwarzer Strahler vom Typ SW 10 der Firma Heimann GmbH., Wiesbaden-Dotzheim, verwendet. Die Temperatur des schwarzen Strahlers ist mit Hilfe eines Thermoelementes zu erfassen. Die Ermittlung der von der Fadenprobe und vom schwarzen Strahler

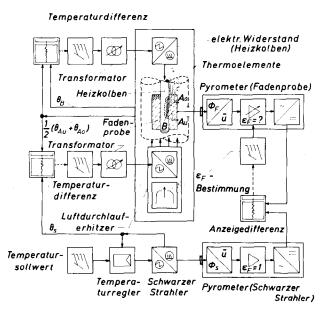


Abb. 5: Blockschaltbild der zur Bestimmung des Emmissionsgrades  $\epsilon_F$  textiler Faserstoffe verwendeten Meßtechnik

emittierten Bestrahlungsstärke erfolgte mit zwei Gesamtstrahlungspyrometern vom Typ KT 13, die ebenfalls von der Firma Heimann GmbH. zu beziehen sind. Zur Registrierung der in den Thermoelementen gebildeten Spannungen und der an den Gesamtstrahlungspyrometern entstehenden Zeitsignale werden Linienschreiber verwendet.

Der Sollwert der Prüftemperatur wird am schwarzen Strahler eingestellt. Es bildet sich zwischen den am schwarzen Strahler und an der Oberfläche der Fadenprobe herrschenden Temperaturen eine auf dem Schreiber zu registrierende Temperaturdifferenz von

$$\Delta\theta_{s} = \theta_{s} - \frac{1}{2} \cdot (\theta_{Au} + \theta_{Ao}) \quad [K]$$
 (8d)

aus. Der Ausgleich dieser Temperaturdifferenz erfolgt durch Handsteuerung des am Durchlauferhitzer angeschlossenen Regeltransformators bis auf den Wert Null. Damit ist allerdings noch nicht gesagt, daß die unmittelbar an der Fadenprobenoberfläche herrschende Temperatur mit den in den Thermoelementen Au bzw. Ao gebildeten Temperaturen identisch sein muß, da sich starke Temperaturgefälle bis zum Kern der Fadenaufwicklung ausbilden können und es schwierig ist, die Thermoelemente genau an der Wicklungskörperoberfläche anzubringen. Diese Störung war indes zu beseitigen, indem die Lötstelle der entsprechenden Thermoelemente Au und Ao etwas außerhalb der Aufwicklungsoberfläche gelegt wurde. Die zwischen der im Kern der Fadenaufwicklung und den unmittelbaren Umgebungsluftschichten bestehende Temperaturdifferenz

$$\Delta\theta_B = \theta_B - \frac{1}{2} \cdot (\theta_{Au} + \theta_{Ao}) \ [K] \tag{8b}$$

konnte mittels Temperaturkompensation durch Aufheizen des Heizkolbens aufgehoben werden. Die am Heizkolben durchgeführte Temperaturkompensation erfolgte durch Handsteuerung des ihm angeschlossenen Regeltransformators.

Unter diesen Gegebenheiten besteht zwischen dem auf die Fadenprobe und dem auf den schwarzen Strahler gerichteten Pyrometer eine Anzeigedifferenz, wenn bei beiden Meßgeräten der Emissionsgrad gleich eins eingestellt wird. Die Ermittlung des gesuchten Emissionsgrades  $\epsilon_{\rm F}$  der untersuchten Faserstoffe erfolgt durch Handsteuerung des Einstellungsknopfes des auf die Fadenprobe gerichteten Pyrometers, bis die im Linienschreiber dargestellte Anzeigedifferenz gleich Null ist.

Nach der bereits beschriebenen Meßtechnik ist es demnach möglich, die auf der Fadenprobenoberfläche gebildete Temperatur genau einzustellen und unter Kontrolle zu halten. Auf diese Weise waren ferner die Bedingungen zu schaffen, die bei einer definierten Temperatur ausgesandte Bestrahlungsstärke ohne Störung des auf der Fadenprobenoberfläche gebildeten Temperaturfeldes als Folge einer vorgenommenen Schwärzung ihrer Oberfläche oder der Luftströmungseinflüsse zu ermitteln.

Dieses Verfahren ist jedoch mit Fehlern behaftet, da die auf dem Heizkolben aufgewickelte Fadenprobe dem Einfluß der von der Schutzwand ausgesandten Infrarotstrahlung unterliegt, die nach Rückstrahlung mit der Fadenwicklungsoberfläche vom Pyrometer erfaßt wird und demzufolge die Meßergebnisse beeinträchtigt. Der Einfluß der Fremdstrahlung auf die Endergebnisse des Emissionsgrades bleibt, wie nachfolgend untersucht wird, relativ gering, da der Reflexionsgrad der Faserstoffe, insbesondere der in dieser Arbeit verwendeten Polymeren, sehr klein ist (Abb. 4).

Die von der Fadenwicklung ausgesandte Gesamtinfrarotstrahlung läßt sich nach dem Gesetz des zwischen
der Wand und der von ihr umschlossenen Fadenwicklung bestehenden Strahlungsaustausches berechnen
Daraus können die Meßfehler, die durch auf die Fadenprobe auffallende Fremdkörper entstanden sind,
berechnet werden. Aus der Abbildung 6 ist die Anordnung der Fadenwicklung, die der Schutzwand und
der zwischen Schutzwand und eingeschlossener Fadenwicklung bestehende Strahlungsaustausch zu ersehen.

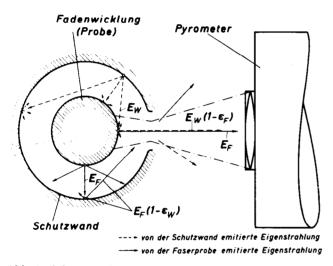


Abb. 6: Schematische Darstellung der zur Bestimmung des Emissionsgrades  $\epsilon_F$  textiler Faserstoffe verwendeten Probetechnik und Bezeichnungen der von der Schutzwand ausgesandten und von der Fadenprobe reflektierten Infrarotstrahlung

Es wird vorausgesetzt, daß jede von der Fadenaufwicklung ausgesandte Strahlung auf die Schutzwand fällt. Demgegenüber stößt nur ein Teil  $r_F = F_F/F_W$  der von der Wand ausgehenden Strahlung auf die Fadenprobe, während der Rest (1- $r_F$ ) an anderer Stelle wieder auf die Schutzwand fällt. Die von der Fadenprobe emittierte gesamte Bestrahlungsstärke  $E_{Fges}$  ist aus der Eigenstrahlungsemission  $E_F$  und aus dem Rückstrahlungsanteil  $r_F \cdot E_{Wges}$  der von der Schutzwand ausgesandten gesamten Bestrahlungsstärke  $E_{Wges}$  zusammengesetzt. Sie lautet:

$$E_{Fges} \cdot F_F = E_F \cdot F_F + E_{Wges} \cdot (1 - \varepsilon_F) \cdot F_W \cdot r_F \quad [W]$$
 (9)

Die von der Schutzwand ausgehende gesamte Bestrahlungsstärke  $E_{Wges}$  setzt sich wiederum aus der Eigenstrahlung  $E_{W}$ , aus der Rückstrahlung der auf die Schutzwand auffallenden gesamten Fadenstrahlung  $E_{Fges}$  und aus dem Rückstrahlungsanteil  $(l-r^F) \cdot E_{Wges}$  der von der Wand ausgehenden und erneut auf diese auffallende Gesamtbestrahlungsstärke  $E_{Wges}$  zusammen. Sie lautet:

$$E_{Wges} \cdot F_{W} = E_{W} \cdot F_{W} + E_{Fges} \cdot (1 - \varepsilon_{W}) \cdot F_{F}$$

$$+ E_{Wges} \cdot (1 - \varepsilon_{W}) \cdot F_{W} \cdot (1 - r_{F}) \quad [W]$$
(10)

Aus den Gleichungen (9) und (10) ergibt sich die von der Fadenprobe ausgehende gesamte Bestrahlungsstärke

$$E_{Fges} = E_F * (1 - \varepsilon_F) \cdot \frac{E_W * r_F \cdot E_F \cdot (1 - \varepsilon_W)}{\varepsilon_W * r_F \cdot \varepsilon_F \cdot (1 - \varepsilon_W)} \qquad [W \cdot cm^{-2}] \tag{11}$$

Bei der bisherigen Untersuchung wurde angenommen, daß die gesamte Fadenprobe vollständig von der Schutzwand eingeschlossen war. Dies trifft nicht zu, da sich gegenüber der Meßfläche, auf die das Pyrometer gerichtet ist, die Wandöffnung befindet und eine Schwächung der von der Schutzwand ausgesandten gesamten Bestrahlungsstärke auftritt (Abb. 6). Die vom Infrarotstrahlungsmesser erfaßte effektive Bestrahlungsstärke ist daher durch den gegenüber der in der Gleichung (11) dargestellten Beziehung leicht abweichenden Ausdruck

$$E_{Feff} = E_F * \eta \cdot (1 - \varepsilon_F) \cdot \frac{E_W * r_F \cdot E_F \cdot (1 - \varepsilon_W)}{\varepsilon_W * r_F \cdot \varepsilon_F \cdot (1 - \varepsilon_W)} \qquad [W \cdot cm^{-2}]$$
 (12)

beschrieben, wenn der Strahlungsminderungsfaktor  $\gamma_i$ eingeführt wird.

Durch Einsetzen der aus dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz abgeleiteten Ausdrücke

$$E_{Feff} = \varepsilon_{eff} \cdot C_s \cdot (\theta_{fg}/100)^4 \qquad [W \cdot cm^{-2}] , \qquad (12a)$$

$$E_F = \varepsilon_F \cdot C_s \cdot (\theta_{fg}/100)^4 \qquad [W \cdot cm^{-2}] \quad und \qquad (12b)$$

$$E_W = \varepsilon_W \cdot C_s \cdot (\theta_W / 100)^4 \quad [W \cdot cm^{-2}] \tag{12c}$$

in die Gleichung (12) ergibt sich für den ermittelten tehlerhaften Emissionsgrad  $\varepsilon_{\rm eff}$  die Beziehung:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_F + \eta \cdot (1 - \varepsilon_F) \cdot \frac{\varepsilon_W \cdot (r_\theta)^{-4} + r_F \cdot \varepsilon_F \cdot (1 - \varepsilon_W)}{\varepsilon_W \cdot r_F \cdot \varepsilon_F \cdot (1 - \varepsilon_W)}$$
(13)

wobei r $_{\Theta}$  aus dem Temperaturverhältnis der Fadenoberflächentemperatur  $\Theta_{\text{Fo}}$  zur Schutzwandtemperatur  $\Theta_{\text{W}}$  gegeben ist. Der bei der experimentellen Ermittlung des Emissionsgrades  $\epsilon_{\text{F}}$  auftretende relative Meßfehler  $p_{\tilde{\epsilon}}$  beträgt

$$p_{e} = \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{F}}{\varepsilon_{F}} = \frac{\eta \cdot (1 - \varepsilon_{F})}{\varepsilon_{F}} \cdot \frac{\varepsilon_{W} \cdot (r_{e})^{-4} * r_{F} \cdot \varepsilon_{F} \cdot (1 - \varepsilon_{W})}{\varepsilon_{W} \cdot r_{F} \cdot \varepsilon_{F} \cdot (1 - \varepsilon_{W})} \cdot 100 \left[\%\right]. (14)$$

In den Abbildungen 7 und 8 sind die nach der Gleichung (14) berechneten Werte des relativen Meßfehlers  $p_{\epsilon}$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Fadenoberflächentemperatur  $\Theta_{\mathbf{Fo}}$  zur Schutzwandtemperatur  $\Theta_{\mathbf{W}}$ , vom Emissionsgrad  $\epsilon_{\mathbf{F}}$  und von den Parametern  $\eta_l$  bzw.  $\epsilon_{\mathbf{W}}$  graphisch dargestellt.

Wie aus den Versuchsergebnissen der Abbildung 7 hervorgeht, wird der relative Meßfehler  $p_{\epsilon}$  mit zunehmendem Strahlungsminderungsfaktor  $\eta$  größer. Bei gleicher Fadenoberflächentemperatur  $\Theta_{Fo}$  verursacht eine Verringerung der Schutzwandtemperatur  $\Theta_{W}$  einen kleineren relativen Meßfehler  $p_{\epsilon}$  (Abb. 7 und 8). Eine Zunahme des Emissionsgrades  $\epsilon_{F}$  verringert die Rückstrahlung der von der Schutzwand auf

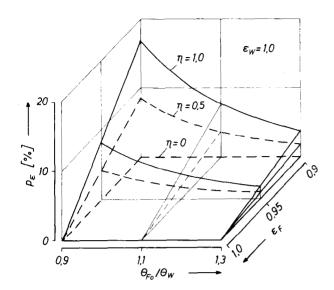


Abb. 7: Der bei der Bestimmung des Emissionsgrades Ep auftretende relative Meßfehler pe in Abhängigkeit vom Temperaturverhältnis  $\Theta_{Fo}/\Theta_{W}$ , vom Emissionsgrad & F und vom Strahlungsschwächungsfak-

die Fadenprobe auffallenden Infrarotstrahlung und demzufolge den vom Pyrometer erfaßten Fremdstrahlungsanteil, so daß der auftretende Meßfehler pe mit zunehmendem Emissionsgrad ε<sub>F</sub> kleiner wird (Abb. 7 und 8).

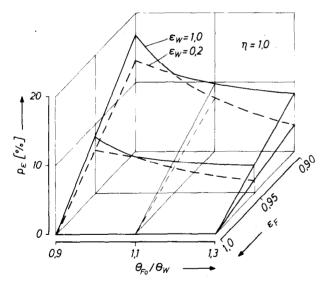


Abb. 8: Der bei der Bestimmung des Emissionsgrades 3F auftretende relative Meßfehler p $\epsilon$  in Abhängigkeit vom Temperaturverhältnis  $\Theta_{Fo}/\Theta_{W}$ , vom Emissionsgrad  $\epsilon_F$  und vom Emissionsgrad  $\epsilon_W$ 

Die Meßergebnisse des Emissionsgrades  $\epsilon_{\mathbf{r}}$  hängen ferner von der Fähigkeit der Schutzwandoberfläche ab, die Infrarotstrahlung zu emittieren. Die Verwendung einer mit starken Emissionsstrahlungseigenschaften behafteten Schutzwand (Abb. 8,  $\epsilon_{W}=1,0$ ) hat gegenüber einer mit geringeren Emissionsstrahlungseigenschaften behafteten Schutzwand den Vorteil, daß die auf sie auffallende Strahlung absorbiert temperatur bei diesem Versuchsaufbau erfährt. Die und nicht in die Fadenprobe zurückgeworfen wird. thermische Behandlung des Fadens bewirkt eine Ver-

Schutzwandtemperatur  $\Theta_{W}$  kleiner als die Fadenoberflächentemperatur  $\Theta_{F_0}$  ist, den niedrigsten Meßfehler (Abb. 8,  $\varepsilon_{\mathbf{W}} = 1$ ;  $\Theta_{\mathbf{Fo}}/\Theta_{\mathbf{W}} \ge 1$ ). Im Gegensatz hierzu werden günstigere Meßergebnisse erzielt, wenn bei einem Temperaturverhältnis  $\Theta_{Fo}/\Theta_{W} < 1$ , in dem die Schutzwandtemperatur  $\Theta_{\mathrm{W}}$  größer als die Fadentemperatur  $\Theta_{Fo}$  ist, eine Schutzwand aus einem Material mit möglichst geringen Absorptionseigenschaften verwendet wird (Abb. 8,  $\varepsilon_{\rm W}=0.2$ ;  $\Theta_{\rm Fo}/\Theta_{\rm W}$  1).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der niedrigste Meßfehler bei der Ermittlung des Emissionsgrades ε<sub>p</sub> erreicht wird, wenn bei der Versuchsdurchführung die Schutzwandtemperatur  $\Theta_{\mathbf{W}}$  gegenüber der Fadenoberflächentemperatur  $\Theta_{\mathbf{Fo}}$  niedrig gehalten wird und die nach innen liegende Schutzwandoberfläche mit einem speziellen schwarzen Mattlack, beispielsweise dem von der Firma 3 M Company, Düsseldorf, hergestellten schwarzen Metallack Velvet Coating, überzogen wird. Dann liegt der Meßfehler pa unterhalb der 2 %-Fehlergrenze.

In der Abbildung 9 sind für die untersuchten Polyamidfäden die mit dem beschriebenen Meßverfahren ermittelten Ergebnisse des Emissionsgrades  $\epsilon_F$  in Abhängigkeit von der Fadenoberflächentemperatur  $\vartheta_{Fo}$ graphisch dargestellt. Um den Einfluß der Fadentemperatur auf den Emissionsgrad  $\epsilon_F$  zu ermitteln, wurde die Fadenprobe zunächst aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Die experimentell bestimmten Meßergebnisse des Emissionsgrades ε<sub>F</sub> sind mit Hilfe der Gleichung (13) korrigiert und die Werte in die Abbildung 9 eingetragen, womit auf die Größenordnung der auftretenden Meßfehler hingewiesen wird.

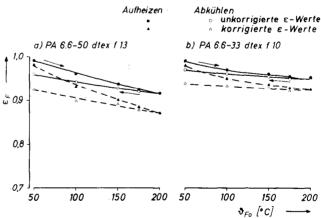


Abb. 9: Der Emissionsgrad ε<sub>F</sub> in Abhängigkeit von der Fadenoberflächentemperatur  $\vartheta_{Fo}$  beim Aufheizen und beim anschließenden Abkühlen der Fadenprobe für zwei unterschiedliche Polyamid-6.6-Multifilgarne

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, erfolgt für die beiden untersuchten Faserstoffe mit zunehmender Fadenoberflächentemperatur  $\vartheta_{Fo}$  eine Verringerung des Emissionsgrades  $\epsilon_F$ . Die Ursache für ein solches Verhalten ist offensichtlich in der Schrumpfbehinderung zu suchen, die die Fadenprobe mit zunehmender Prüf-Dies ergibt für einen Temperaturbereich, in dem die knäuelung der in den nicht oder wenig geordneten

Bereichen liegenden Molekülketten, wobei der mittlere Orientierungsgrad der Moleküle abnimmt  $^{11-13}$ . Da sich die Fadenprobe auf einem starren Heizkolben befindet, können die dort aufgewickelten Fadenschichten nicht schrumpfen, so daß der Vorgang der Entropiezunahme auf Kosten der Auflösung der zwischenmolekularen Bindungen erfolgt und demzufolge zwischenmolekulare Verschiebungen entstehen. Bei diesen Gegebenheiten werden sich mit zunehmender Fadentemperatur stärker ausgeprägte Glättungs- bzw. Mikroentfaltungseffekte in der Filamentenoberfläche bilden, die offensichtlich für die mit zunehmender Fadentemperatur auftretende Abnahme des Emissionsgrades  $\varepsilon_{\rm F}$  verantwortlich sind (Abb. 9).

Bei einer Abkühlung der Fadenprobe werden an den in wenig oder nicht geordneten Bereichen liegenden Kettenmolekülen neue Verhakungsmöglichkeiten mit benachbarten Molekülsegmenten nach dem Prinzip der minimalen potentiellen Energie geschaffen  $^{14}$ , die den rückläufigen Vorgang der Entropieabnahme zum Teil behindern, so daß ein Restschrumpf im Faden verbleibt. Dies könnte der Grund für die während des Abkühlungsvorgangs im Vergleich zum Aufheizvorgang niedrigeren Werte des Emissionsgrades  $\epsilon_{\rm F}$  sein (Abb. 9).

#### 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Abhandlung wurden die Grundlagen der Infrarotstrahlungstheorie zur Ermittlung der aus der Fadenoberfläche ausgesandten Infrarotstrahlung beschrieben. Bei der Durchführung der analytischen Untersuchung der Infrarotstrahlung wird der Begriff der Gesamtstrahlungspyrometrie definiert und für den mit den verwendeten Pyrometern geprüften Temperaturbereich berechnet. Außerdem ist eine Meßtechnik entwickelt worden, mit welcher der Emissionsgrad textiler Faserstoffe in Abhängigkeit von der Prüftemperatur festgestellt wird. Bei ihrer Verwendung ist die Fadenprobe dem Einfluß von Fremdstrahlung ausgesetzt, so daß die Notwendigkeit besteht, den auftretenden maximalen Meßfehler zu berechnen, damit die Meßwerte des Emissionsgrades angenähert korrigiert werden können.

Es wurde die Temperatur der Fadenoberfläche in Abhängigkeit vom Emissionsgrad ermittelt. Mit zunehmender Fadentemperatur nimmt der Emissionsgrad ab. Nach der maximalen Erwärmung der Fadenprobe und anschließender Abkühlung bis auf die Raumtemperatur wird der ursprüngliche Wert des Emissionsgrades nicht wieder erreicht. Die Ursache für das irreversible Verhalten des Emissionsgrades ist vermutlich darin zu sehen, daß bei der Abkühlung die ursprünglich, das heißt vor der Erwärmung des Fadens, vor-

handenen strukturellen Konfigurationen nicht wiederkehren.

Die Verfasser danken Herrn Dipl.-Ing. A. Weghmann für seine Mitarbeit.

#### Literatur:

- W. Wegener, J. Lünenschloß, L. Coll-Tortosa: Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem Verlauf von Temperatur, Drehung und Querschnittsverformungen der Einzelfäden in der Heizstrecke beim Trennzwirnverfahren; Chemiefasern Text. Ind. 23/75, 1082-1089 (1973)
- J. Lünenschloß, L. Coll-Tortosa: Der Einfluß der Kühlstrecke und der Spindelausführung auf die Fadentemperatur und die Eigenschaften der Falschdrahtkräuselgarne; Text. Prax. 28, 667-670 (1973)
- T. Egambaram, E. M. Afify, A. El-Shiekh: Heat Transfer in False-Twist Texturing; Text. Res. J. 44, 803-812 (1974)
- W. Wegener, L. Coll-Tortosa: Die Eigenschaften der mit hohen Geschwindigkeiten nach dem Trennzwirnverfahren hergestellten Kräuselgarne; Text. Prax. 29, 1688-1690 (1974)
- 5) J. Lünenschloß, E. Kirschbaum: Die Temperaturmessung am laufenden Faden beim Falschdrahttexturieren mit hohen Geschwindigkeiten; Chemiefasern Text. Ind. 25/77, 937-940 (1975)
- 6) Gröber, Erk, Grigull: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung; Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1963
- Von der Firma Heimann GmbH., Wiesbaden-Dotzheim, zur Verfügung gestellte Unterlagen
- J. Lünenschloß, D. Pfeifle, H. Rottmayr: Berührungslose Temperaturmessung des Spinnläufers mit Hilfe eines Infrarotmikroskops; Melliand Textilber. 52, 1117-1125, 1237-1244 (1971)
- J. Lünenschloß, K. Krößwang, Z. Modi: Die berührungslose Messung der Nadeltemperaturen an laufenden Nähmaschinen; Wirkerei, Strickerei, Tech. 23, 462-468 (1973)
- 10) F. Bosnjakovic: Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen; Band 11: Technische Thermodynamik, 1. Teil, 6. Auflage; Verlag Theodor Steinkopf, Dresden 1972
- W. Wegener, L. Coll-Tortosa: Der Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf den Schallmodul hochpolymerer Faserstoffe; Text. Prax. 21, 806-809 (1966)
- 12) W. Wegener, L. Coll-Tortosa: Nachweis struktureller Ungleichmäßigkeiten nicht texturierter und texturierter Endlosgarne mittels Schallgeschwindigkeitsmessungen am laufenden Faden; Wirkerei Strickerei Tech. 18, 363-370 (1968)
- 13) W. Wegener, L. Coll-Tortosa: Eigenschaften der Kräuselgarne in Abhängigkeit von den Maschineneinstellungen einer Hochleistungs-Falschdrahtmaschine; Schweizer Arch. 38, 103-119 (1972)
- 14) W. Wegener, G. Egbers: Dynamometrisches Verhalten und Struktur von auf Dauerstand beanspruchten unbehandelten und behandelten Polyamid-6-Fäden; Chemiefasern 16, 64-67, 137-140, 215-217, 304-310 (1966)

## Medizinische Aspekte des Brennverhaltens ist bisher nur in wenigen Ländern und nur annähernd erfaßt. Die einzigen bisher bekannten umfassenden

Dr. Waltraut von Kothen,
P. D. Dr. Bernd Domres und
Dir. Prof Dr. L. Koslowski;
Chirurgische Universitätsklinik, Tübingen

Das in letzter Zeit wachsende Interesse an den Verletzungen bei Brandunfällen und das Bestreben, diese durch schwerbrennbare Textilien zu verringern, führte zu einer Reihe von Untersuchungen, die zeigten, daß vor allem die Kombination verschiedener Bekleidungstextilien sehr wesentlich ist für die Intensität der Verbrennungen. Vor allem die äußere Bekleidungsschicht ist von ausschlaggebender Bedeutung.

Es wurden die in der Haut erreichten Temperaturmaxima bestimmt und die Zeit, in der sie erreicht wurden. Die schützende Wirkung der Wolle vor Verbrennungen konnte bewiesen werden.

The recently growing interest in injuries caused by fire accidents and the attempts to reduce them by producing flame retardant textiles, has led to a number of tests which have shown that, above all, the combination of different clothing materials is decisive for the intensity of the burnings. Above all, the outer layer of clothing is of utmost importance.

The maximum temperatures in the skin have been determined and the time in which they were reached. The protection by wool against injuries by fire could be proved.

#### Einleitung

Durch die zahlreichen Untersuchungen und Veröffentlichungen der letzten Jahre wurde die Bedeutung der Gefährdung von Unfallopfern, deren Kleidung in Brand geriet, mehr und mehr auch der Öffentlichkeit bewußt gemacht. Dabei gilt dem menschlichen Verhalten besonderes Interesse, da feststeht, daß 80 % aller Verbrennungsunfälle selbstverschuldet sind.

Menschen verschiedener Altersgruppen sind für unterschiedliche Gefahrensituationen besonders disponiert, weil sich die Art ihrer Aktivitäten im Laufe des Lebens mehrfach ändert 1. Vier Altersgruppen wurden unter diesen Gesichtspunkten untersucht und man fand, daß Kinder bis zu 12 Jahren besonders gerne mit Streichhölzern und Kerzen spielen, Männer bis zum 65igsten Lebensjahr oft leichtsinnig mit brennbaren Flüssigkeiten und Gasen umgehen, Hausfrauen häufig ihre Kleidung an Heiz- und Küchengeräten, besonders auch an Grillgeräten, entzünden und ältere Menschen über 65 Jahre, beiderlei Geschlechts, vor allem durch das Anzünden und Rauchen von Zigaretten u. ä. gefährdet sind. In diesem Zusammenhang ist eine der häufigsten Unfallsursachen mit dem nachweislich schwersten Folgen das Rauchen im Bett. Der tragische Tod der bekannten Schriftstellerin Ingeborg Bachmann (gest. 17. 10. 1973) ist dafür ein trauriger Beweis.

Die Häufigkeit von Kleiderbränden bei Brandunfällen

ist bisher nur in wenigen Ländern und nur annähernd erfaßt. Die einzigen bisher bekannten umfassenden Untersuchungen über Textilbrände sowie über die Anzahl der dabei verletzten oder getöteten Menschen sind in den USA durchgeführt worden. Dabei ergab sich, daß jährlich rund 200.000 Menschen im Zusammenhang mit entflammbaren Textilien Verletzungen erleiden und 12.000 davon sterben<sup>2</sup>.

Für die Bundesrepublik Deutschland gibt das Statistische Bundesamt in Wiesbaden in der Todesursachenstatistik von 1972 in den verschiedenen Rubriken insgesamt 1200 Tote durch Brandunfälle, Verbrennungen und Verbrühungen an. Da international in den Statistiken mit 2,4—12  $^{0}/_{0}$  Toten gerechnet wird, läßt sich bei einer entsprechenden Hochrechnung die Anzahl der Verbrennungsverletzten insgesamt mit bis zu 50.000 pro Jahr ermitteln  $^{3}$ .

Für den Einzugsbereich von Zürich hat Martin<sup>4</sup> in einer Zehnjahresstatistik 1320 Brandunfälle mit 168 Todesopfern untersucht. Dabei fand er bei 441 Unfällen die Mitbeteiligung von brennender Kleidung; 114 der 168 Todesopfer waren bei Kleiderbränden umgekommen.

Blum<sup>5</sup> hat 220 Fälle von im Kantonspital Zürich behandelten Verbrennungspatienten untersucht und festgestellt, daß die Mortalität bei Unfällen mit primären Kleiderbränden (d. h., die Kleidung wurde unmittelbar entzündet) mit 43 % wesentlich höher lag als die sekundärer Kleiderbrände mit einer Letalitätsrate von 28 %. Auch Tyrell<sup>6</sup> und Colebrook et al. fanden für primäre Kleiderbrände eine doppelt so hohe Mortalität wie bei anderen Verbrennungsunfällen.

#### Fragestellung

Zu den Schutzfunktionen der Haut (definiert als Epidermis + Corium = Cutis) für den Körper gegenüber der Außenwelt gehört es, daß sie ein schlechter Wärmeleiter ist. Die Tiefe der Haut- und Gewebsschädigungen bei Verbrennungen hängt daher nicht nur von der Höhe der einwirkenden Temperaturen, sondern auch davon ab, wie lange diese Einwirkung dauert <sup>8-11</sup>. Eine länger anhaltende Wärmeübertragung kann, auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, zu tiefen thermischen Läsionen der Haut und der von ihr bedeckten Körpergewebe führen. Bei Verbrennungen mit 60 °C wurden bereits nach 20 Sekunden erhebliche Gefäßschäden beobachtet <sup>12</sup>. Das bedeutet, daß in dieser kurzen Zeit die Haut bereits einen wesentlichen Teil ihrer Schutzfunktion verloren hat.

Unter diesen Aspekten wurde untersucht, welche Temperaturen in der Haut (= intracutan) und unter der Haut (= transcutan) beim Abbrennen verschiedener Bekleidungstextilien und ihrer Kombinationen entstehen <sup>19</sup>.

## Besonderheiten des Brandrisikos von Bekleidungstextilien

Mediziner und Textilfachleute stimmen darin überein, daß das Brennverhalten von Bekleidungstextilien einen großen Einfluß auf ein Unfallsgeschehen mit Verbrennungen haben kann. Obwohl leicht entflammbare Textilfasern ähnliche Entzündungstemperaturen haben, wie Papier, Pappe, Holz und Kunststoffe aus

Polyamiden oder Polyester, sind sie wegen ihrer viel Funktionen der Haut größeren spezifischen Oberfläche und der damit verbundenen höheren Abbrenngeschwindigkeiten gefährlicher als kompakte Materialien. Besonders leichte und lose gewebte Stoffe aus Zellulose, Viskose und Baumwolle können aus diesen Gründen sogar mit der Geschwindigkeit einer Stichflamme abbrennen 13.

Bei den aus thermoplastischen Fasern hergestellten Bekleidungstextilien (z. B. Polyester, Polyamid, Polyacryl) liegt die Gefahr nicht im Abbrennen, sondern im Abschmelzen und Abtropfen des Materials. Diese Faserschmelze besitzt noch einen hohen Energiegehalt und führt durch die längere Wärmeübertragung zu tiefen, schwer heilenden Brandverletzungen.

Auch die Bildung toxischer Gase und die Rauchentwicklung gehören in das Bild der Brandunfälle mit Textilien. Als Hauptursache für Vergiftungen gilt die Bildung von Kohlenmonoxid, aber auch andere, hochgiftige Gase können freigesetzt werden. So produzieren beispielsweise Wolle, Baumwolle, Seide und Nylon u. a. auch Formaldehyd, Acetessigsäure und Cyanwasserstoff 9, 14.

#### Die Entflammbarkeit von Bekleidungstextilien

Da alle organischen Stoffe, also auch die meisten Für unsere Versuche verwendeten wir Textilproben handelsüblichen Textilien, bei Temperatureinwirkungen von über 600°C brennen, Flammen aber eine Hitze von 800-1200°C entwickeln können, so ist es sicher, daß alle Textilien unter entsprechenden Bedingungen brennen.

Die Entflammbarkeit eines Textils und seine Brandgefährlichkeit sind wesentlich abhängig von der Höhe der Selbstentzündungstemperatur. Da das Material umso gefährlicher ist, je niedriger dieser Wert liegt, so ist z. B. Baumwolle mit einer Selbstentzündungstemperatur von 400°C gefährlicher als Wolle, die sich erst bei 590 °C selbst entzündet 15.

Die Prüfung des Brennverhaltens von Bekleidungstextilien kann u. a. auch durch den Oxygentest erfolgen, bei dem der LOI (Limiting Oxygen Index) ermittelt wird. Dieser LOI gibt Auskunft darüber, wie hoch in einer Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre der Sauerstoffanteil sein muß, damit die Textilfaser gerade noch weiterbrennt. Der LOI für handelsübliche Textilfasern liegt zwischen 18 und 38. (Eine Textilfaser brennt umso leichter, je niedriger ihr LOI ist.) Wolle hat z. B. einen LOI von 25, Baumwolle von 19, Viskosezellwolle von 20, Polyacrylnitril von 18 und die schwerbrennbare Textilfaser Nomex von 28 15.

Um ein Material zu entflammen, ist es notwendig, ihm zuerst die dazu benötigte Energie von außen zuzuführen. E i n s e l e 16 gibt diese Energiemenge mit 920 cal/g unter Hinweis darauf an, daß dieser Energiebetrag für einzelne Textilien erheblich nach oben oder unten abweichen kann. Die Wärmeabgabe an die Umgebung beträgt anschließend 1000-3000 cal/g.

Chouinard 17 teilt mit, daß festgestellt wurde, daß z. B. bei Stoffen mit einem Gewicht von 95 g/cm² für Polyester eine Hitzeentwicklung von 22 cal/cm² und für Polyacryl von 41 cal/cm² erreicht wurde. Bei Hitzeeinwirkungen auf die Haut treten aber bereits ab 2 cal/cm² Verbrennungen zweiten Grades auf.

Sie ist das Körperorgan, das auf Grund seiner anatomischen Lage als Grenzorgan den Körper gegenüber der Umwelt vor Fremdeinwirkungen schützt und gleichzeitig den Austritt körpereigener Substanzen verhindert. Für die Aufrechterhaltung der Körperwärme besitzt sie die Eigenschaften eines Isolators, der gleichzeitig den Körper vor übermäßiger Wärmeeinwirkung schützt. Damit stellt sich automatisch die Frage nach ihrer Wärmeleitfähigkeit bzw. der Wärmeleitzahl. Diese ist definiert als physikalische Größe, die der Bestimmung der Isolierfähigkeit eines Werkstoffes dient. Für die gesunde Haut wurde eine durchschnittliche Wärmeleitzahl von  $\lambda = 9.12 \cdot 10^{-4}$  cal cm<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> grad-1 gemessen. Wird aber diese Wärmeleitfähigkeit der Haut durch strukturelle Veränderungen (Verletzungen u. ä.) erhöht, so verliert sie ihre Isolierfähigkeit gegenüber dem Organismus<sup>8,9</sup>. Diese Veränderungen treten bei Hitzeeinwirkungen immer dann ein, wenn in den Körpergeweben Temperaturen von mehr als 50 °C erzeugt werden 9.

#### Material und Methoden

#### 1. Textilien

aus handelsüblichen Textilfasern, wie Wolle, Baumwolle, Viskosezellwolle und Polyacrylnitril. Diese Faserarten wurden vom Institut für Textiltechnik Reutlingen 14 zu Gestricken mit folgenden gemeinsamen Merkmalen verarbeitet:

- Gesamtkonstruktion: Stapelfasergarne
- Flächenkonstruktion: Gestricke mit rechts/rechts-Bindung
- Flächengewichte: je 200 g/m²

Diese einheitliche Sonderanfertigung der Textilproben ermöglichte es uns, Vergleichsuntersuchungen anzustellen.

#### 2. Haut

Es wurde frische Schlachthaut vom Schwein (unabgebrüht) verwendet. Das Unterhautfettgewebe wurde sorgfältig entfernt. An seiner Stelle wurde bei den Versuchen als Hautunterlage mageres Muskelfleisch vom Schwein genommen, das gleichmäßig in 2 mm starke Scheiben geschnitten war.

#### 3. Meßanordnung

Es wurde eine modifizierte Wheatstone'sche Meßbrücke verwendet. Als Thermomeßsonde diente ein variabler, beweglicher NTC (Negative Temperature Coeffizient)-Widerstand, der als Temperaturfühler in eine Injektionskanüle eingebaut war. Zur Aufzeichnung der Meßdaten diente ein Meßwertschreiber, bei dem durch Eichung die Kennlinie des NTC-Widerstandes berücksichtigt wurde (entworfen und hergestellt von Dr. R. E. Müller, Techn. Universität Stuttgart).

#### 4. Versuchsanordnung (Abb. 1)

Für die Messung des Temperaturanstieges in der Haut beim Verbrennen der Versuchstextilien wurde eine Plexiglasschiene (5 cm breit, 50 cm lang) in einem

Winkel von 45 schräggestellt = Modifikation des  $45^{\circ}$  Tests nach DIN 54 335. Auf dieser Schiene wurde jeweils ein Hautstück (5 x 5 cm) befestigt — 20 cm vom unteren Ende der Schiene entfernt — und dann unter der Haut die Meßsonde angebracht. Über der Hautprobe wurde ein kleines Drahtgestell so befestigt, daß die darüber liegenden Textilien immer einen gleichmäßigen Abstand von 6 mm zur Haut hatten. Diese Anordnung war notwendig, um für das Brennen der Textilien genügend Sauerstoff zu erhalten, da auf eine künstliche  $O_2$ -Zufuhr verzichtet wurde.

Zur Entzündung der Textilgestricke wurde ein handelsüblicher Bunsenbrenner verwendet, dessen innerer Flammenkegel bei 20 mm Länge konstant gehalten wurde. Es wurde immer die untere Kante beflammt, damit nur die durch das Abbrennen der Textilien entstehende Wärme auf die Haut einwirken konnte.

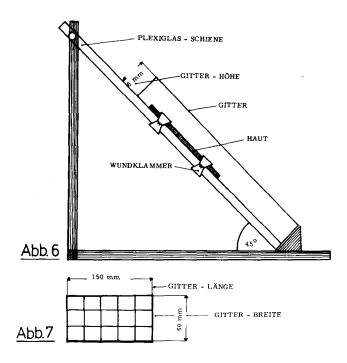


Abb. 1: Versuchsanordnung

#### Versuchsdurchführung

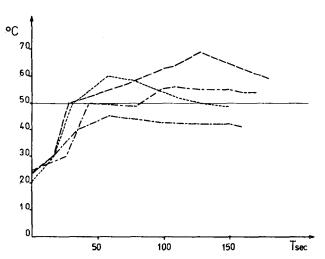
Je nach der Entflammbarkeit der Textilproben wurde der Bunsenbrenner nach 15 Sekunden weggenommen (Baumwolle, Viskosezellwolle) oder bis zum vollständigen Abbrennen bzw. Schmelzen des Textils (Wolle, Polyacryl) belassen.

#### Diskussion der Ergebnisse

Bei unseren Versuchen erstellten wir Temperatur-Zeit-Kurven, die während des Abbrennens der Textilgestricke über die Meßsonde vom Meßwertschreiber aufgezeichnet wurden.

Bei Baumwolle zeigte sich ein rascher Temperaturanstieg bis zu einem Maximum von 58,3°C und ein ebenso rascher Abfall unter die kritische Grenze von 50°C. Bei Viskosezellwolle war der Temperaturanstieg langsamer, das Temperaturmaximum bereits bei 45,1°C erreicht und der Temperaturabfall langsam. Beim Abbrennen einer Lage Baumwolle über 2 Lagen Polyacryl wurde das Temperaturmaximum erst nach

128 Sekunden erreicht, es lag aber mit 69,2 °C höher als das der Baumwolle (alleine) mit 58,3 °C (Abb. 2).

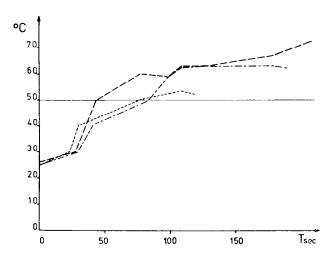


Die Erklärung dafür ist die, daß Baumwolle leicht brennt und eine hohe Verbrennungstemperatur erreicht, die auf die darunterliegenden Polyacrylschichten übertragen wird. Polyacrylnitril schrumpft jedoch, bevor es selbst brennt. Dadurch entsteht eine fast kompakte Masse, die zuerst viel Wärme speichert und dann, wenn sie selbst brennt, zusätzlich weitere Wärme entwickelt. Beim Verbrennen dieser Textilkombination bestimmt also das Baumwollgestrick vor allem die Höhe des Temperaturmaximums in der Haut, während die Polyacrylschichten die Zeitdauer der transcutanen Wärmeübertragung beeinflussen.

Verbrennt man eine Lage Viskosezellwolle über 2 Lagen Polyacryl, so findet sich im Vergleich zur Temperatur-Zeit-Kurve der Viskosezellwolle (allein) ein initial verzögerter Temperaturanstieg, dem aber ein rascher Anstieg auf 50 °C folgt. Das Temperaturmaximum liegt mit 56 °C niedriger als bei der Baumwoll-Polyacryl-Kombination mit 69,2 °C und wird zeitlich früher erreicht. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß zwar die Polyacrylgestricke auch hier die zeitliche Dauer der Wärmeübertragung bestimmen, daß aber nicht nur das Temperaturmaximum, sondern auch die Dauer der Wärmeübertragung auf die Haut vom Brennverhalten des zuerst entzündeten Textilmaterials abhängig ist (Abb. 2).

In einem weiteren Versuch wurde eine Lage des Viskosezellwollgestricks so gelegt, daß die Bindung des Gestricks quer zur Abbrennrichtung lag. Nach einem relativ langsamen Temperaturanstieg auf 30°C steigt die Kurve rasch auf 40°C an. Das intracutane Temperaturmaximum von 53,3°C wird nach 108 Sekunden erreicht. Es zeigt sich, daß beim Entflammen eines quer zur Flammenausbreitungsrichtung gelegten Gestrickes die Wärmeübertragung verzögert wird, der Temperaturanstieg insgesamt aber höher ist (Abb. 3).

Werden zwei Lagen eines Gestrickes aus Viskosezellwolle so angeordnet, daß die untere Lage quer und die obere längs der Flammenausbreitungsrichtung liegt, so wird erst nach 158 Sekunden ein Temperaturmaximum von 63,5 °C erreicht. Offenbar wirkt sich hier die Kombination der unterschiedlichen Lagen der Gestricke aus, die die Abbrenndauer verzögert und zu einer länger anhaltenden Wärmeübertragung führt (Abb. 3).



Verbrennt man eine Kombination eines querliegenden Baumwollgestricks über zwei ebenfalls querliegenden Gestricken aus Polyacrylnitril, so erfolgt der Temperaturanstieg von 30°C auf 50°C viel rascher als bei der Viskosezellwolle. Ab 50°C verläuft der Kurvenanstieg dann flacher, und das Temperaturmaximum wird erst nach 218 Sekunden erreicht (Abb. 3).

Bei einem weiteren Versuch, ausschließlich mit Viskosezellwolle, erhielten wir folgende Ergebnisse:

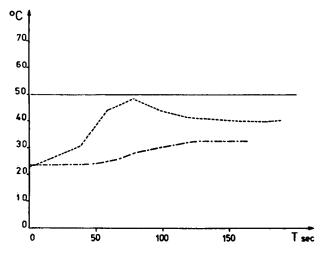
- Zwei Schichten in L\u00e4ngsrichtung erreichen: 50,0 °C nach 118 Sekunden.
- Zwei Schichten in Querrichtung erreichen: 50,6 °C nach 148 Sekunden.
- Zwei Schichten: oben quer unten längs: 47,4 °C nach 108 Sekunden.
- Zwei Schichten: oben längs unten quer: 48,0 °C nach 158 Sekunden.

Demnach ergibt sich beim Verbrennen von zwei Schichten in Querlage eine zeitliche Verzögerung von 30 Sekunden, während die Temperaturdifferenz nur 0,6°C beträgt. Noch größer wird die Zeitdifferenz, wenn eine Querschichte unter einer Längsschicht liegt. Hier beträgt die Zeitdifferenz gegenüber der umgekehrten Anordnung sogar 50 Sekunden bei einer Temperaturdifferenz von ebenfalls nur 0,6°C. Die Verzögerung ist zeitlich also dann am größten, wenn die Querschicht unmittelbar auf der Haut liegt.

Um festzustellen, welche Temperaturen in der Haut durch die abgetropfte Faserschmelze von thermoplastischen Fasern entstehen, haben wir zuerst Messungen in der Umgebung der Faserschmelze vorgenommen und dann direkt unter dem Hautareal, auf das die Schmelze abgetropft war. Dabei konnten wir feststellen, daß sich in der Umgebung der Schmelze nur eine geringe Erwärmung bemerkbar machte. Gegenüber der Ausgangstemperatur von 20°C betrug das Temperaturmaximum nur 26°C. Im Faserschmelzebereich war der Temperaturanstieg zwar ebenfalls langsam, erreichte aber ein Temperaturmaximum von 44,6°C, das weit über 20 Sekunden unverändert anhielt. Als Versuchsgestrick wurde Polyester verwendet.

Zur Prüfung der oft zitierten Schutzwirkung von Wolle gegenüber Hitze- und Flammeneinwirkungen wurde unter gleichen Bedingungen eine Hautprobe ungeschützt der Flamme des Bunsenbrenners ausgesetzt und eine andere vergleichbare Hautprobe mit einem Wollgestrick bedeckt.

Bei der ungeschützten Haut wurde intracutan ein Temperaturmaximum von 48,2 °C erreicht, in der mit Wolle bedeckten Haut dagegen nur eines von 32,3 °C (Abb. 4).



#### Kasuistik

Wir haben festgestellt, daß bei Verbrennungen mit Bekleidungstextilien ab der Entflammung durchschnittlich 10—20 Sekunden vergehen, ehe die Wärme-übertragung in die Haut dort zu Temperaturen von 50—60°C führt, die thermische Schädigungen verursachen. Bei Gestricken, die quer zur Flammenausbreitungsrichtung lagen, konnten Verzögerungen des Temperaturanstiegs bis zur kritischen Grenze von 50 Sekunden beobachtet werden. Dieser Zeitgewinn von 50 Sekunden kann für das Opfer eines Brandunfalles lebensrettend sein.

Die Analyse eines Unfalles mit brennender Kleidung, das Opfer wurde in unserer Klinik behandelt, bestätigt die Bedeutung der Reihenfolge, in der unterschiedliche Bekleidungstextilien übereinander getragen werden. Es handelte sich um ein 6jähriges Mädchen, dessen Kleidung beim Spielen Feuer gefangen hatte. Das Kind erlitt tödliche Verbrennungen mit einem Vollhautverlust von 80 %.

Die Kleidung (Abb. 5) bestand aus einem kittelähnlichen Überkleid aus Zellwolle, gemischt mit etwas Baumwolle, einem Pullover, der 29 % Wolle, 35 % Polyacryl und 36 % Polyamid enthielt, einer Strumpfhose aus Polyacrylnitril (Nr. 3) und baumwollener Unterwäsche (Nr. 1 und 2).

In Kenntnis des Brennverhaltens der einzelnen Textilien und der Schichtung, in der sie übereinander getragen worden waren, läßt sich zu den Unfallsursachen und -folgen feststellen, daß der kurze Kontakt mit dem Feuer genügt hatte, um das aus Zellwolle und Baumwolle bestehende lose Oberbekleidungsstück zu entflammen, das dann praktisch als sekundäre Zündquelle für die übrigen Kleidungsstücke diente, wobei das Polyacryl ebenfalls zum Brennen und das Polyamid zum Schmelzen gebracht wurde. Zusätzlich hat die im Pullover enthaltene Wolle das heiße Schmelzmaterial des Polyamids, das sonst vielleicht abgetropft wäre, im Gestrick festgehalten und so die Höhe und Dauer der Wärmeübertragung stark gefördert. Zusätzlich muß man noch den Einfluß der Zersetzungstemperatur der Textilien berücksichtigen, die die Geschwindigkeit des Abbrennnes noch beschleunigt, sodaß auch die baumwollene Unterwäsche des Kindes brannte.

In der "Wool Science Review" 40, 28—42 (1971) wird von 2 Arbeitern berichtet, die durch eine Stichflamme einen Brandunfall erlitten hatten. Der eine Arbeiter trug nur geringe Brandverletzungen davon, er hatte über einem baumwollenen Unterhemd ein Nylonhemd getragen. Der zweite Arbeiter hatte ein Nylonunterhemd angehabt und darüber ein Baumwolloberhemd, er erlitt tödliche Verbrennungen. Bei ihm hatte sich das Baumwolloberhemd rasch entzündet und das darunterliegende Nylonunterhemd zum Schmelzen ge-

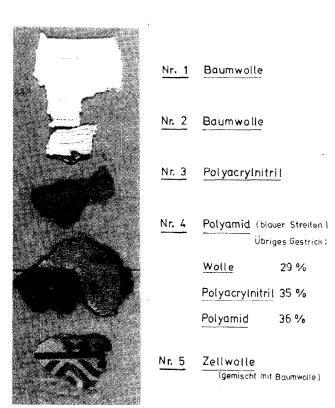


Abb. 5: Reste der verbrannten Kleider nach einem Unfall; die Faseranalysen wurden von Dr. U. Einsele, Universität Stuttgart, durchgeführt.

bracht, während bei dem ersten Arbeiter das Nylonoberhemd schon vor dem Entflammen schmolz und die Entzündung des Baumwollunterhemdes verhinderte.

Bei diesem Unfall ist auch zu beachten, daß Baumwollunterwäsche meist ein Gestrick ist, das eine wesentlich dichtere Konstruktion aufweist als ein Baumwollstoff für Oberhemden.

#### Zusammenfassung

Die transcutane Wärmeübertragung beim Verbrennen einzelner, definierter Textilgestricke sowie die ihrer Kombinationen miteinander, wurde in verschiedenen Versuchsanordnungen in Hautproben gemessen. Dabei entwickelte Baumwolle eine sehr hohe Verbrennungstemperatur, die sich entsprechend auf das intracutane Temperaturmaximum auswirkte. Bei Viskosezellwolle lag die Verbrennungstemperatur nicht so hoch, obwohl sie besonders leicht entflammbar ist und rasch abbrennt. Demgemäß ist die Wärmeübertragung in die Haut von kürzerer Dauer und weniger intensiv.

Das Brennverhalten von Textilkombinationen ist anders als das der jeweiligen Textilien alleine. Verbrennt man über der Hautprobe drei Textillagen, von denen z. B. die oberste aus Baumwolle und die beiden unteren aus Polyacrylnitril bestehen, so bestimmt das Baumwollgestrick durch die Höhe seiner spezifischen Verbrennungstemperatur sowohl die Höhe des intracutanen Temperaturmaximums als auch die Dauer der Wärmeübertragung in die Haut, während die Acrylschichten vor allem die Dauer der transcutanen Wärmeübertragung beeinflussen. Das Brennverhalten des zuoberst liegenden und zuerst entflammten Textils wirkt sich also auf den Gesamtablauf der Verbrennung am stärksten aus.

Auch der Verlauf der Gewebekonstruktion bei den für unsere Versuche verwendeten Textilgestricken beeinflußte die Dauer der Wärmeübertragung in die Haut. Die quer zur Flammenausbreitungsrichtung verlaufenden Gestricke verzögerten die Wärmeübertragung im Vergleich zu den längs verlaufenden Konstruktionen. Der verzögernde Einfluß war dann am größten, wenn die Querschicht unter der Längsschicht, also der Haut am nächsten lag.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse von intracutanen Temperaturmessungen in 2,2 mm Tiefe beim Abbrennen von Textilgestricken aus unterschiedlichem Fasermaterial erhielten wir folgende Werte für die Zeiten, in denen die Temperaturmaxima erreicht wurden (Abb. 6):

_	Viskosezellwolle	nach 128 Sekunden mit 47,1 ° C
	Baumwolle	nach 108 Sekunden mit 53,3 $^{\rm o}{\rm C}$
	Polyacrylnitril	nach 158 Sekunden mit 35,0 $^{\rm o}$ C
_	Polyester	nach 68 Sekunden mit 26,0 °C

Textilien aus thermoplastischem Material, wie z. B. Polyester, beginnen schon vor der Entstammung zu schmelzen und brennen nicht selbständig weiter. Die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit und das Temperaturmaximum in der Umgebung eines Faserschmelzbezirkes sind nur wenig erhöht (Abb. 6). Messungen im Hautareal direkt unter der Faserschmelze ergaben ein hohes intracutanes Temperaturmaximum und eine

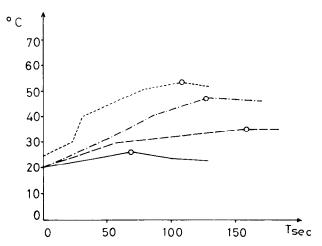


Abb. 6: Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten:
Hautdicke: 2,2 mm
Viskosezellwolle (— . — . — . —)
Baumwolle (- - - - - - - -)
Polyacrylnitril (— — — —)
Polyester (— — — )

langanhaltende, gleichmäßige Wärmeübertragung. Beide Faktoren zusammen führen zu tiefen, umschriebenen Haut- und Gewebsverbrennungen. Der Einfluß des Brennverhaltens von Textilien und Textilkombinationen auf die intracutane Temperatur wird umso geringer, je höher die Isolierfähigkeit der Haut durch die Zunahme ihrer Dicke wird.

Eine Vergleichsuntersuchung von ungeschützt verbrannter Haut und solcher, die vorher mit einem Wollgestrick bedeckt worden war, ergab, daß in der mit Wolle bedeckten Haut nur eine geringe Temperaturanstiegsgeschwindigkeit zu verzeichnen war und daß das erreichte Temperaturmaximum nur 32,3 °C gegenüber 48,2 °C bei der ungeschützten Haut betrug. Damit bestätigt sich die praktische Erfahrung, daß Wolle und Wollstoffe für ihre Träger die Gefahren eines Kleiderbrandes wesentlich verringern.

Zur Minderung des Risikos von Kleiderbränden kann eine zweckmäßige Kleidung viel beitragen. Wie die geschilderten Unfälle zeigen, ist die Kombination der Bekleidungstextilien wichtig, aber auch Gewicht und Gewebekonstruktion der Stoffe spielen eine Rolle. Das würde bedeuten, daß z. B. beim Hantieren mit feuergefährlichen Materialien nie Kleidung aus dünnen, leichtentflammbaren Stoffen getragen werden sollte, sondern nur dichtgewebtes, festes Material. Aus ein und derselben Faser kann ein zum hauchdünnen Gewebe verarbeiteter Stoff stichflammenartig verbrennen, während ein dichter, schwerer Stoff aus demselben Material ausgesprochen schwerbrennbar sein kann.

#### Literatur:

- L. B. Buchbinder: Study of relationship between acitivity reaction, garment parameter patterns and injury severity for fire incidents involving apparel; Washington, National Bureau of Standards 1974; als Manuskript vervielfältigt
- 2) H. Tovey: Statistical studies on fire incidents involving textiles. 14. ICT Dornbirn 24. 26. Sept. 1975; als Manuskript vervielfältigt
- L. Koslowski, B. Domres, W. Heller, R. Hettich, K. Schmidt und W. von Kothen: Neuere Entwicklungen in der Forschung und Behandlung von Verbrennungen; Med. Welt 28, 1495 — 1504 (1977)
- 4) E. P. Martin: Die Gefährdung des Menschen durch brennbare Textilien; CIBA-Rundschau 4, 2-3 (1969)
- D. E. Blum: Verbrennungen Erfahrungen bei der stationären Behandlung von 220 Fällen im Kantonspital Zürich 1957 — 1966; Med. Diss. Zürich 1967
- 6) E. A. Tyrell: Fire accidents involving the ignition of sleepwear worn by children under the age of 3; Washington, National Bureau of Standards 1974; als Manuskript vervielfältigt
- 7) L. Colebrook, V. Colebrook, J. P. Bull, D. M. Jackson: The prevention of burning accidents. A survey of the present position. Br. Med. J. **Suppl. 4980,** 1379—1386 (1956)
- 8) B. Domres: Veränderungen des Kohlehydratstoffwechsels nach experimentellem Verbrennungstrauma; Med. Hab. schr. Tübingen 1977
- 9) L. Koslowski: Die Verbrennungskrankheit; Dtsch. Med. Wochenschr. 88, 233-239 (1963)
- 10) L. Koslowski und V. Weber: Experimentelle Untersuchungen zur Toxinwirkung bei Verbrennungen im Schrifttum der letzten 100 Jahre; Arbeitsmed., Sozialmed., Arbeitshyg. 3, 61-63 (1970)
- 11) P. Matter: Körperschädigung als Folge von Textilbränden; Spinner, Weber Textilveredlung 89, 15-16 (1971)
- 12) F. D. Foley: Pathology of cutaneous burns; Surg. Clin. North Am. 50, 1201-1210 (1970)
- 13) E. L. Finley und C. T. Butts: Kleiderschnitte und Brennbarkeit. Fire Flammability 4, 145-155 (1973)
- 14) E. H. Coleman: Gaseous combustion products from plastics; Plastics 24, 416-418 (1959)
- 15) G. Egbers, P. Ehrler, W. Schauler: Reutlinger Fasertafel 1974. Hrsg. Institut für Textiltechnik Reutlingen; Leinfelden: Konradin 1974; gedruckte und vervielfältigte Schautafel
- 16) U. Einsele: Über Wirkungsweise und synergistische Effekte bei Flammschutzmitteln für Chemiefasern;
   14. ICT — Dornbirn 24. — 26. Sept. 1975; als Manuskript vervielfältigt
- 17) M. P. Chouinard, C. D. Knodel, H. W. Arnold: Wärmeübertragung bei brennbaren Textilien; Melliand Textilber. 55, 226-232 (1974)
- 18) M. Birky und K. Yeh: Persönliche Mitteilung an M. P. Chouinard; Washington, National Bureau of Standards 1974
- W. von Kothen: Kleiderbrände und Verbrennungen; Med. Diss. Tübingen 1976

#### INSERENTENVERZEICHNIS

	Selte
AUSTRIA FASERWERKE Ges. m. b. H., 4860 Lenzing	115
Chemiefaser Lenzing AG, 4860 Lenzing	
Faserverkauf I	71
Faserverkauf II	124
Lenzing PTFE	21
Lenzing Allgemein	172
Wilhelm Höhnel KG, 4021 Linz/Donau	140
KSB Österreich Ges. m. b. H., Wien	96
Österreichische Chemische Werke Ges. m. b. H., 1151 Wien	13
Semperit AG, 1041 Wien	52
Sprecher & Schuh Ges. m. b. H., 4020 Linz	37
Robert Streit — Moderne Bürotechnik, 3300 Amstetten	85
Ing. Gottfried Tschamler, 1191 Wien	180
ZEISS Österreich, Ges. m. b. H., 1096 Wien	81

Wir laden nur jene Firmen ein, in dieser Hauszeitschrift zu inserieren, die wir auf Grund jahrelanger Zusammenarbeit mit unserem Unternehmen unseren Freunden und Lesern gewissenhaft weiterempfehlen können.

DIE REDAKTION