

LENZINGER BERICHTE

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Die Bedeutung von Faserhohlraumstrukturen für das Färben — neue Untersuchungen Prof. Dr. H. Krässig, Dr. G. Faltlhansl, Dr. H. Schmidt, Chemiefaser Lenzing AG	5
Neue Entwicklungen bei spinngefärbten Viskosefasern Rupert Rauchenzauner, Chemiefaser Lenzing AG	14
Herstellung, Eigenschaften und Einsatzgebiete der Viskose-Modalfasern (Type HWM) Dr. Jürgen Lenz, Chemiefaser Lenzing AG	19
Über die Herstellung von Fasern und Folien aus Regeneratcellulose Doz. Dr. Erich Treiber, Schwedisches Holzforschungsinstitut, Schweden	24
Die Auflösung von Cellulose in einem Gemisch aus Chloral und aus aprotischen Lösungsmitteln Adel El-Kafrawy, Albin F. Turbak, ITT Rayonier Inc., Whippany, USA	36
Schwerentflammbare Arbeits- und Schutzbekleidung mit Lenzing Viskose FR-Fasern Dr. Dipl.-Ing. Dominik Mach, Chemiefaser Lenzing AG	46
Inserentenverzeichnis	53

Die Bedeutung von Faserhohlraumstrukturen für das Färben* — neue Untersuchungen

Prof. Dr. Hans Krässig, Dr. Günther Falthansl, Dr. Heinrich Schmidt
(Herrn Professor Kratky zum 80. Geburtstag gewidmet)

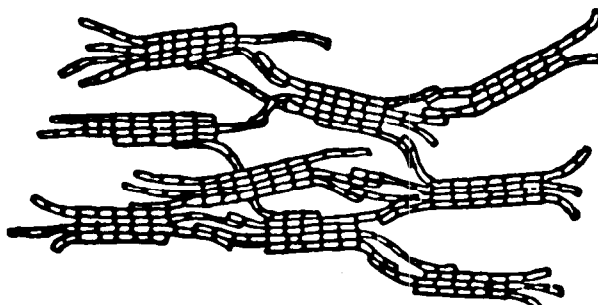


Abb. 1: Fransenfibrillarmodell

Als Folge der verschiedenen Herstellungsverfahren bei Chemiefasern unterscheidet sich deren Struktur in vielfältiger Form, was sich auch auf das Färben textiler Erzeugnisse entsprechend auswirkt. Welchen Einfluß hier nun im besonderen die in der Faser vorhandenen Hohlraumdimensionen bzw. die Größenverteilungen der Hohlräume auf die Färbegeschwindigkeit haben, untersuchen die Autoren mit dem Ziel, Aussagen über die Faktoren zu bekommen, die über den Ordnungs- und Orientierungsgrad hinaus das Färbeverhalten bestimmen.

As a result of the different processes used for the production of man-made fibres, the structure of fibers widely differs which in turn affects the dyeability of textiles. The authors are examining the influence which pore-space in the fibre and size-distribution of pore-space in particular have. It is their objective to gain information about factors other than degree of order and orientation which determine dyeability.

Seit zwei Jahrzehnten beschäftigen sich die Autoren mit der Frage der Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften von Fasern, speziell von Cellulose-regeneratfasern. In Übereinstimmung mit den weitgehend qualitativen Aussagen früherer Bearbeiter zu dieser Fragestellung war es möglich zu zeigen, daß viele mechanische Eigenschaften anhand molekularer und feinstruktureller Charakteristika weitgehende, mathematisch erfaßbare Erklärungen finden.¹

Die Anwendung der Röntgenweit- und Kleinwinkelstreuung sowie der Einsatz der Elektronenmikroskopie, die Zuhilfenahme von Deuteriumaustausch und dessen Verfolgung mittels Infrarotspektroskopie und Dichroismusuntersuchungen haben es in den letzten Jahren ermöglicht, eine erweiterte Strukturkenntnis über den inneren Aufbau von Cellulosefasern zu erhalten.²

In der Auswertung der Untersuchungsergebnisse lehnten wir uns an die Vorstellungen von H e a r l e³ über den fransenfibrillaren Charakter des Faseraufbaus an, wie dieser in Abbildung 1 schematisch wiedergegeben ist.

Des weiteren gingen wir von der Vorstellung aus, die in den fünfziger Jahren erstmals von R a n b y und R i b i⁴ postuliert worden ist, daß die weniger geordneten Bereiche an der Oberfläche der Elementarkristallite bzw. der Elementarfibrillen lokalisiert wären. Unter Benutzung

dieser Modellvorstellungen, die in Abbildung 2 veranschaulicht werden, war es anhand der Ergebnisse möglich, auch für physikochemische Eigenschaften, wie die Zugänglichkeit bei chemischen Reaktionen oder die Wasserversorption, plausible Erklärungen zu finden.

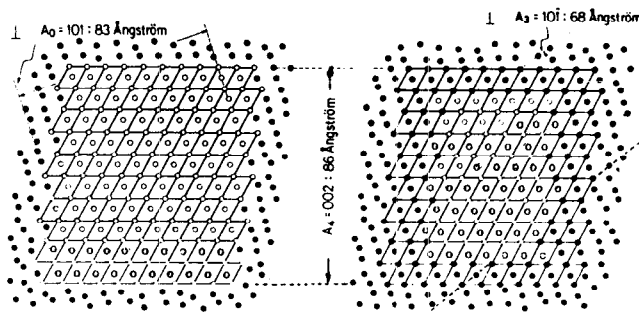


Abb. 2: Modell der Kristallinität und der Zugänglichkeit der Fibrillen einer Hochnaßmodulfaser:
links: in kristallinen Bereichen 226 Moleküle (o), in amorphen Bereichen 124 Moleküle (●), Kristallinität in Prozenten = $226 \times 100/350 = 64,6$
rechts: nicht zugängliche Bereiche 98 Moleküle (o), in D₂O zugänglichen Bereichen 252 Moleküle (●), Nicht-zugänglichkeit in Prozenten = $98 \times 100/350 = 28,0$

Einige Beispiele der hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die sich aus den Röntgenweitwinkeluntersuchungen ergebenden Kristallitdimensionen erlauben im Zusammenhang mit der Vorstellung, daß der wohlgeordnete Kern der Kristallite bzw. Fibrillen von einer *verwackelten* Elementarzellschicht umgeben ist, die Ableitung eines Ordnungs- oder Kristallinitätsgrades. Die so abgeleiteten Werte hierfür sind mathematisch wohlfundiert und stimmen überdies sehr wohl mit den Ordnungs- oder Kristallinitätsgraden überein, die sich aus der Anwendung konventioneller Auswertemethoden ergeben.

Die Ergebnisse zeigen weiter, daß unsere Strukturuntersuchungen, unter dem Aspekt jener Vorstellung ausgewertet, daß bei chemischen Umsetzungen oder Austauschvorgängen auch die äußere Elementarzellschicht des wohlgeordneten Kristallit- bzw. Fibrillenkerns zugänglich ist, gute Erklärungen für den Deuteriumaustausch und die Wasserversorption ergeben.

Es lag nahe, in diesem Zusammenhang auch das Färbeverhalten der in den vorher geschilderten Studien miteinbezogenen Fasern einer näheren Betrachtung zu unter-

* Vortrag anlässlich des 12. Kongresses der Internationalen Föderation der Vereine der Textilchemiker und Coloristen (10. bis 13. Juni 1981) in Budapest

Tabelle 1: Kristallit-Dimensionen, Kristallinität und Zugänglichkeit von Cellulosefasern

Faserart	Rel. Dimensionen in Å			% Moleküle:			% D ₂ O-Austausch	H ₂ O-Adsorption	
	101	10 $\bar{1}$	002	geordnete Bereiche	amorphe Bereiche	zugängl. Bereiche		theor. %	gef. %
Baumwolle	200	155	230	83	17	47	—	7,8	8,1
Fortisan	140	100	160	80	20	54	53,5	9,0	9,6
Hochnaßmodul	80	70	85	65	35	69	72,0	11,5	12,4
Polynosic	95	80	100	70	30	60	61,5	10,0	10,9
norm. Viskosefaser	90	75	95	67	33	65	66,5	10,8	11,6

Bemerkungen:

- Die relativen Kristallitdimensionen wurden aus den Halbwertbreiten der aufgelösten, äquatorialen Weitwinkelstreubanden nach Scherrer ermittelt
- Die theoretische Wassersorption wurde unter der Annahme berechnet, daß jede zugängliche Glukoseneinheit 1,5 Mole Wasser bindet.

ziehen. Hierbei traten gleich zu Beginn Diskrepanzen auf, wie es die Zusammenstellung in Abbildung 3 zeigt, die uns anregen, nach den Faktoren zu suchen, die über den Ordnungs- und Orientierungsgrad hinaus das Färbeverhalten bestimmen. Speziell die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme der Polynosicfaser mit ihrem relativ hohen Ordnungs- bzw. Kristallinitätsgrad und ihrem hohen Orientierungsgrad war durch diese Strukturcharakteristika allein — im Vergleich zu der jener der wesentlich weniger gut strukturierten Hochnaßmodul- und Normalviskosefasern — nicht erklärbar.

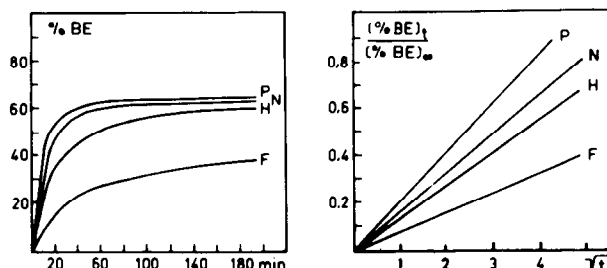


Abb. 3: Baderschöpfung (links) und Anfangsfärbegeschwindigkeit (rechts):

Polynosicfaser:

max.BE = 64%, V_a = 2,04—Crl = 70%, f_r = 0,680

Normale Viskosefaser:

max.BE = 62%, V_a = 1,64—Crl = 67%, f_r = 0,407

Hochnaßmodulfaser:

max.BE = 61%, V_a = 1,34—Crl = 55%, f_r = 0,600

Fortisanfaser:

max.BE = 48%, V_a = 0,80—Crl = 80%, f_r = 0,795Crl = Kristallinitätsindex; f_r = Orientierungsfaktor

Porosität und Färbbarkeit

Ausgehend von der Überlegung, daß bei Färbvorgängen der Farbstoff in der Faser nicht durch den Festkörper, sondern durch mit Wasser bzw. mit Farbstofflösung gefüllte Poren diffundiert, hatte bereits 1950 Crank folgende Beziehung vorgeschlagen:

$$D_{app} = V \frac{d(c_i)}{d(c_a)} D_e$$

Darin bedeutet V das relative Porenvolumen. Crank hatte dabei auch die oftmals beobachtete Beeinflussung des Färbeablaufs durch die Konzentration berücksichtigt, indem er das Verhältnis der Konzentration des Farbstoffs in den mit Farbflotte gefüllten Poren (c_i) und der Konzen-

tration des auf der Faser absorbierten Farbstoffs (c_a) mit in die Beziehung aufnahm.

Letztere sagt aus, daß die scheinbare Diffusionskonstante D_{app} desto größer sein wird, je größer der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Fasersubstrates ist. Da die Hohlräume in der Faser nicht gerade, sondern labyrinthartig gewinkelt sind und der Weg eines Farbstoffmoleküls von der Faseroberfläche in das Innere der Faser länger ist als die Faserdimensionen erwarten ließen, haben Crank⁵ einerseits und Standing, Warwick und Willis⁶ andererseits die effektive Diffusionskonstante durch einen Porositätsfaktor (P) und einen Labyrinthfaktor (b) korrigiert.

$$D_e = D \frac{P}{b}$$

Der Labyrinthfaktor (b) ist von untergeordneter Bedeutung. In einem isotropen Textilmaterial beträgt b = $\sqrt{3}$ = 1,7, und die Abweichung ist bei anisotropem Material gering. Die Porosität ergibt sich bei Textilfasern aus der Quellung, gemessen unter Färbebedingungen. Zu diesem Zweck mißt man die Wasseraufnahme des Fasersubstrates bei der Färbetemperatur.

Neben den Textilfachleuten haben sich auch einige Arbeitskreise, deren Interessen überwiegend von der Faser ausgingen, mit dem Problem der Beeinflussung des Färbeverhaltens durch die Struktur bzw. durch Hohlräume beschäftigt. Speziell das Färbeverhalten von Cellulosefasern hat hier immer das Interesse engagierter Fachleute gefunden. Zu erwähnen wären hier die Arbeiten von Albrecht, Kiessing und Ruck⁷ sowie die Veröffentlichungen von Budereck und Sarafan⁸.

Nach unseren positiven Erfahrungen, mit dem Bemühen, physikochemische Eigenschaften, wie Deuteriumaustausch und Wassersorption, aus Strukturdaten abzuleiten und zu erklären, lag es nahe zu versuchen, dadurch Aussagen über das Porenvolumen zu erhalten.

Celluloseregeneratfasern

Im Prinzip standen uns drei Möglichkeiten zur Verfügung:

- die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens bzw. der Querschnittsquellung unter Färbebedingungen,
- die Ableitung von Kennzahlen (das Hohlraumvolumen betreffend),
- die Hohlraumdimensionen aus Röntgenweit- und Kleinwinkeluntersuchungen.

Das Wasserrückhalteverhalten bei Färbebedingungen

konnte uns keinen Aufschluß über das unerwartete Verhalten der Polynosicfaser geben.

Wir wandten uns daher der Ableitung von Kennzahlen für das Hohlraumvolumen und für die Hohlraumdimensionen aus Röntgenweitwinkeldaten zu. Hierbei gingen wir von der Vorstellung aus, daß man aus der mittleren Abweichung der Faserbausteine von der Faserachse und aus Information über deren Länge nach einfachen geometrischen Überlegungen relative Werte für die Hohlraumquerschnittsfläche und das Hohlraumvolumen ableiten können müßte.

Die mittlere Abweichung der Faserbausteine von der Faserachse war uns durch Untersuchungen der azimuthalen Streuverteilung in den Streubögen der äquatorialen Röntgenweitwinkeldiffraktionen zugänglich. Die Länge der Elementarkristallite konnten wir durch Röntgenkleinwinkelstreuung an partiell abgebauten Faserproben, entsprechend einem Vorschlag von K i e s i g⁹, ermitteln, wie die Abbildung 4 zeigt.

lichste Methode der Quecksilberporosimetrie war uns wegen des Fehlens der hierzu nötigen Einrichtung verschlossen. Aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung lassen sich aber gleichfalls Anhaltspunkte über Hohlraumcharakteristika ableiten.

Zu diesem Zweck wurde die äquatoriale Kleinwinkelstreuung der in die Untersuchung miteinbezogenen Cellulosefasern mit Hilfe einer Kratky-Kleinwinkelkamera untersucht. Die in der Abbildung 5 aufgezeichneten Ergebnisse zeigen mit Annäherung an den Primärstrahl ein kontinuierliches Ansteigen der Intensität der Kleinwinkelstreuung gemäß der Gesetzmäßigkeit:

$$I = k/\vartheta^{-3}$$

Die untersuchten Cellulosefasern lassen deutlich Unter-

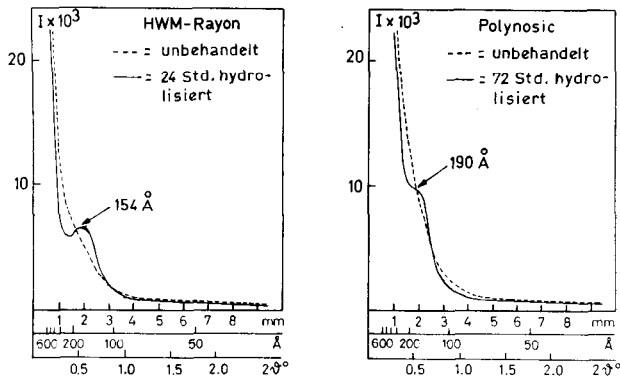


Abb. 4: Beispiele der Bestimmung der Kristallitlängen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung an verschieden stark abgebauten Faserproben

Aus diesen Strukturdaten leiteten wir relative Maßzahlen für die Hohlraumquerschnittsflächen und die Hohlraumquerschnittsdurchmesser ab, die eine nur unvollständige Orientierung zwischen den fibrillaren Faserbausteinen erwarten lassen. Diese Maßzahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Um das Ergebnis dieser Ableitung zu untermauern, haben wir nach einer Möglichkeit der direkten Bestimmung von Maßzahlen für die Größe und das Volumen von in den Fasern vorliegenden Hohlräumen gesucht. Die gebräuch-

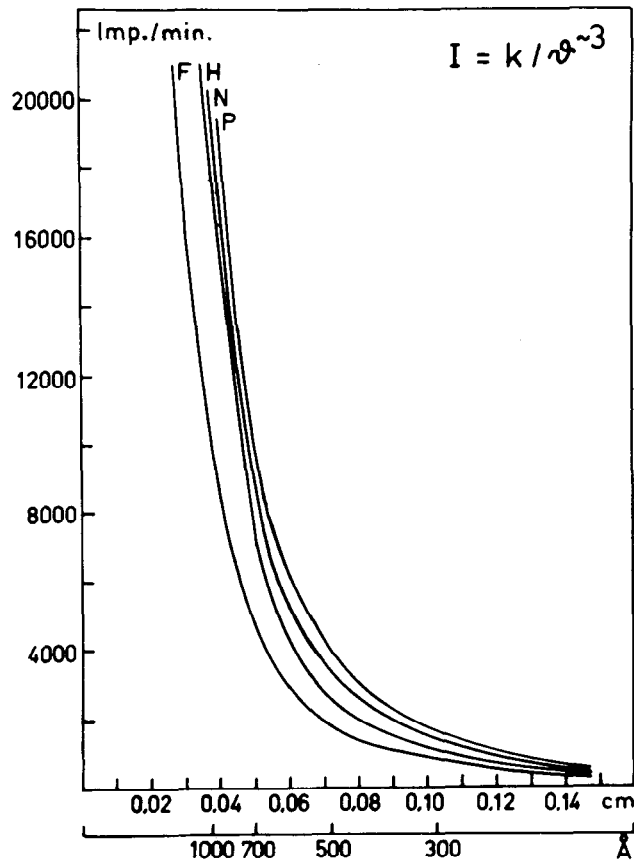


Abb. 5: Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung von Cellulosefasern

Tabelle 2: Abschätzung der Hohlraumdimensionen und des Hohlraumvolumens aus Röntgenstrukturdaten

Faser	Orientierungs-		Kristallitlänge Å	rel. Hohlraumquerschnitt		rel. Hohlraumvolumen	Wasserrückhaltemögen (ohne Quellung)
	faktor-f _r	grad		Fläche Å ²	Durchmesser Å		
Polynosic	0,680	27°20'	189	8220	90	0,52	68%
Norm. Viskose	0,407	38°55'	156	7550	86	0,57	82%
Hochnaßmodul	0,600	31°05'	154	6090	78	0,54	74%
Fortisan	0,795	7°55'	160	1760	41	0,12	10%
Baumwolle	—	—	—	—	—	0,10	7%

Bemerkungen: Hohlraumquerschnittsfläche = Kristallitlänge x (Kristallitlänge x sinus Orientierungsgrad) ²

Hohlraumquerschnittsdurchmesser = Wurzel aus Fläche

schiede hinsichtlich des Verlaufs der Intensitätskurven ihrer Kleinwinkelstreuung erkennen. Zur Ableitung von Kennwerten, die die relativen Unterschiede bezüglich der Hohlraumanzahl und der inneren Oberfläche betreffen, wurden aus der Beziehung $\log I = \log k - 3 \log m$ (Präparate zu Zählerabstand 20,8 cm) der k-Wert bei 300 Å und aus dem äußeren Kurvenauslauf nach P o r o d in der Beziehung $l m^3 = k_1 + k_2 m^3$ der Ordinatenabschnitt k_1 bestimmt¹⁰.

In Abbildung 6 ist diese Ableitung des k-Wertes als relatives Maß für die Hohlraumanzahl und die des k_1 -Wertes als relatives Maß für die innere Oberfläche bildlich dargestellt. Nach dieser Auswertung besitzt die untersuchte Polynosicfaserprobe die relativ größte Hohlraumanzahl und die größte innere Oberfläche, gefolgt von der jeweils untersuchten Normalviskosefaserprobe, Hochnaßmodulfaserprobe und Fortisanfaserprobe.

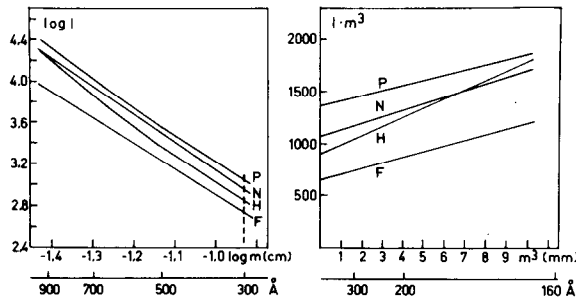


Abb. 6: Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung von Cellulosefasern:
 $\log I = \log k - 3 \log m$ $l m^3 = k_1 + k_2 m^3$
 Rel. Hohlraumanzahl (bei rel. innerer Oberfl.: 300 Å):

Polynosic	k = 1,75	Polynosic	$k_1 = 1360$
Norm.Viskose	k = 1,36	Norm.Viskose	$k_1 = 1080$
Hochnaßmodul	k = 1,11	Hochnaßmodul	$k_1 = 900$
Fortisan	k = 0,85	Fortisan	$k_1 = 660$

Die aus der äquatorialen Röntgenkleinwinkelstreuung abgeleiteten Kennwerte bestätigen die aus dem Orientierungsgrad und der Kristallitlänge abgeleiteten Hohlraumkennwerten, wie es die in Tabelle 3 wiedergegebene Zusammenfassung zeigt, in der diesen Hohlraumcharakteristiken auch die gefundenen Anfangsfärbegeschwindigkeiten gegenübergestellt sind.

Wie die Abbildung 7 in anschaulicher Weise zeigt, wird die Farbstoffaufnahme durch die Hohlraumdimensionen, die Hohlraumanzahl und die innere Oberfläche bestimmt. Das Ergebnis erklärt das besondere Färbverhalten der in die Untersuchungen mit einbezogenen Polynosicfaserprobe.

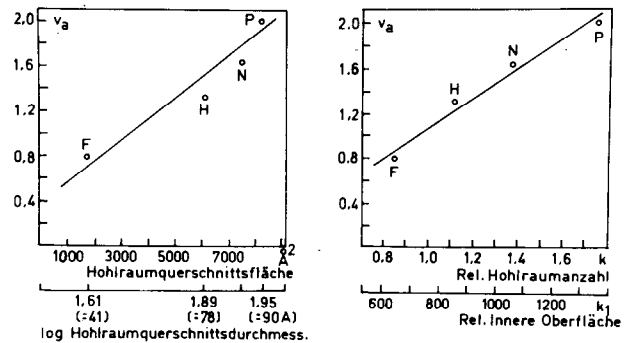


Abb. 7: Hohlraumcharakteristika und relative Anfärbegeschwindigkeit cellulosischer Chemiefasern

Polyacrylnitrilfasern

Die von B a y e r erstmals aufgezeigte Möglichkeit der Erzeugung poröser, wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern gab auch uns Anlaß, derartige Fasern unterschiedlicher Herstellungsart und unterschiedlichen Wasserrückhaltevermögens auf ihre Färbegeschwindigkeiten und deren Beeinflussung durch Hohlraumanteil und Hohlraumdimensionen hin zu untersuchen. Zum Zeitpunkt des Beginns unserer diesbezüglichen Untersuchungen waren uns die inzwischen veröffentlichten Arbeiten von F l a t h und M o r i t z¹¹ sowie von Z o l l i n g e r und Mitarbeitern¹² noch nicht bekannt.

Die Tabelle 4 gibt Aufschluß über die von uns in die Untersuchungen einbezogenen, normalen wasserretentiven, trocken- bzw. naßgesponnenen Polyacrylnitrilfasern und ihr Färbverhalten, charakterisiert durch die Fasersummenzahl als Maß für das Farbstoffbindevermögen und durch die relative Färbegeschwindigkeit.

Neben der Bestimmung der Fasersummenzahl und der relativen Färbegeschwindigkeit ermittelten wir auch die Baderschöpfung und die anfängliche Färbegeschwindigkeit. Bei den Färbeforschungen kam der Farbstoff Astrozonblau FRR zur Anwendung.

Tabelle 3: Hohlraumcharakteristika und Färbegeschwindigkeit von cellulosischen Chemiefasern

Faser	Relative ¹		Relative ²		Relative Anfangsfärbegeschwindigkeit (v_a)
	Hohlraumquerschnittsfläche Å^2	Durchmes. Å	Hohlraumanzahl (k) bei 300 Å	Innere Oberfläche (k_1)	
Polynosic	8220	90	1,75	1360	2,04
normale Viskose	7550	86	1,36	1080	1,64
Hochnaßmodul	6090	78	1,11	900	1,34
Fortisan	1760	41	0,85	660	0,80

1) aus Röntgenweitwinkeluntersuchungen
 2) aus Röntgenkleinwinkeluntersuchungen

Tabelle 4: Färbeverhalten normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern

Nr.	Faserprobe Herstellungsart	SAG mäq/kg	WRV %	S _F	V _{rel.}
1	Trockengesponnen: normale PAN-Faser	42	3	2,0	1,6
2	wasserretentive PAN-Faser	50	20	1,9	2,0
3	wasserretentive PAN-Faser	41	23	1,9	2,7
4	Naßgesponnen: normale PAN-Faser	50	3	0,22	0,25
5	wasserretentive PAN-Faser	50	35	0,81	0,42
6	wasserretentive PAN-Faser	50	44	1,66	0,45
7	norm. PAN-Faser (hohe SAG)	100	5	1,46	1,16
8	wasserretentive PAN-Faser	100	35	3,28	1,88
9	wasserretentive PAN-Faser	100	53	4,62	5,91

S_F = Fasersummenzahl, ermittelt als Maß für das Farbstoffbindevermögen nach einer von der Bayer AG empfohlenen Methode
 V_{rel.} = relative Färbegeschwindigkeit, bezogen auf Dralon X-100 (V = 1,4)

Die Abbildungen 8 und 9 veranschaulichen die Ergebnisse dieser Färbeuntersuchungen an den untersuchten trocken- bzw. naßgesponnenen, normalen und wasserretentiven Polyacrylnitrilfasern.

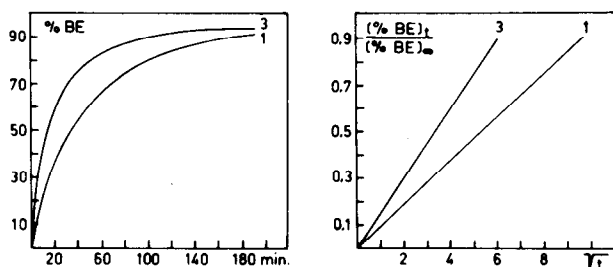


Abb. 8: Baderschöpfung (links) und Anfärbegeschwindigkeit (rechts) trocken- und naßgesponnener normaler bzw. wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern
 1 = normale Polyacrylnitrilfaser: SAG = 42 mäq/kg Faser; WRV = 2–4%
 3 = wasserretentive Polyacrylnitrilfaser: SAG = 41 mäq/kg Faser; WRV = 22–24%

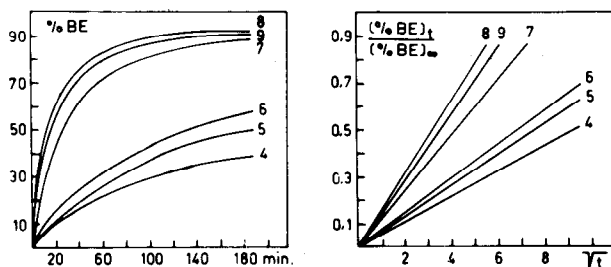


Abb. 9: Baderschöpfung (links) und Anfangsfärbegeschwindigkeit (rechts) naßgesponnener normaler bzw. wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern:
 4 = normale PAN-Fasern: SAG = 50 mäq/kg, WRV = 3%, 7 = 100 mäq, 5%
 5 = wasserretentive PAN-Fasern: SAG = 50 mäq/kg, WRV = 35%, 8 = 100 mäq, 35%
 6 = wasserretentive PAN-Fasern, SAG = 50 mäq/kg, WRV = 44%, 9 = 100 mäq, 53%

Die vorher beschriebenen Ergebnisse der Untersuchungen des Färbeverhaltens trocken- und naßgesponnener, normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern — wobei im Falle der naßgesponnenen Fasern auch solche aus Polymeren mit unterschiedlichem Gehalt an sauren farbaaffinen Gruppen zum Einsatz kamen — lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- * Innerhalb der nach der gleichen Spinnmethode und aus dem gleichen Polymer ersponnenen Fasern unterschiedlichen Wasserrückhaltevermögens steigt die Färbegeschwindigkeit mit zunehmender Wasserretention an, wie dies bereits von Flaith und Moritz¹¹ sowie von Zollinger et al.¹² beobachtet worden ist.
- * Für die nach verschiedenen Spinnverfahren bzw. aus Polymeren unterschiedlichen Gehalts an farbaaffinen Gruppen ersponnenen Serien von Faserproben bestehen große Unterschiede in der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei an sich gleichem Wasserrückhaltevermögen.

Letzteres kann also nicht als generelles Maß für die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme angesehen werden.

Die in Abbildung 10 zusammengefaßten Ergebnisse der Bestimmung der Fasersummenzahl und der relativen Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme in ihrer Beziehung zum Wasserrückhaltevermögen bestätigen und veranschaulichen diese Schlußfolgerungen.

Bezüglich der Veränderungen der Fasersummenzahl mit zunehmendem Wasserretentionsvermögen zeigen die Ergebnisse ein deutlich unterschiedliches Verhalten von trocken- und naßgesponnenen Fasern. Beim Trockenspinnen ändert sich offensichtlich das Farbstoffbindevermögen kaum. Demgegenüber ergibt die Erzeugung erhöhten Wasserrückhaltevermögens im Falle des Naßspinnens ein deutlich besseres Farbstoffbindevermögen. Die Schaffung von Hohlräumen verändert wahrscheinlich das Kollabierverhalten und die Ausbildung einer dichten Faserstruktur während des Trocknungsvorganges.

Der unterschiedliche Gehalt des Faserpolymeren an farbaaffinen Gruppen hat einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme.

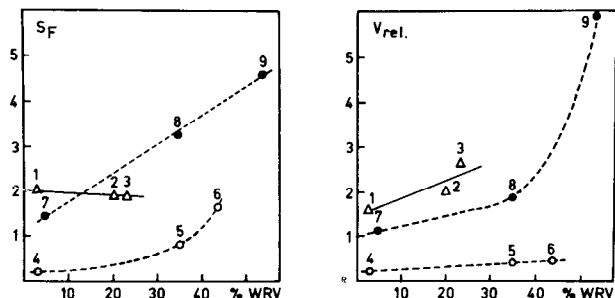


Abb. 10: Beziehung zwischen Wasserrückhaltevermögen (WRV) und Färbeverhalten für normale und wasserretentive Polyacrylnitrilfasern:
 1,2,3 = trockengesponnene Faser mit normalem SAG
 4,5,6 = naßgesponnene Faser mit normalem SAG
 7,8,9 = naßgesponnene Faser mit erhöhtem SAG

Es lag aufgrund dieser Beobachtungen nahe, die Faser- und Hohlraumstruktur näher zu untersuchen, um zu prüfen, inwieweit zusätzliche Kenntnisse über Struktur und Hohlraumunterschiede zu einem allgemeineren Verständnis des beobachteten Färbeverhaltens der auf verschiedene Weise bzw. aus Polymeren verschiedenen Sulfonatgruppengehalts ersponnenen Fasern beitragen könnten.

Wir setzten auch hier röntgenographische Untersuchungsmethoden im Weit- und vor allem Kleinwinkelbereich ein.

Die Untersuchungen des Weitwinkelstreuerverhaltens ergaben erwartungsgemäße Unterschiede bezüglich der Kristallinität und Orientierung. Mit zunehmendem Wasserrückhaltevermögen ist sowohl bei trocken- als auch bei naßgesponnenen Fasern stets ein deutlich feststellbarer Rückgang der Kristallinität und des Orientierungsgrades feststellbar. Da uns jedoch bislang die exakte Bestimmung der Kristallitlänge aus meridionaler Kleinwinkelstreuung nicht zufriedenstellend gelang, mußten wir auf die Errechnung von Hohlraumkennwerten aus dem Orientierungsgrad und der Kristallitlänge, die sich bei Cellulosefasern erfolgreich erwies, vorläufig verzichten.

Aus diesem Grund konzentrierten wir uns auf die Bestimmungen von Hohlraumcharakteristiken aus der äquatorialen Kleinwinkelstreuung der Faserproben.

Die Grafik der Abbildung 11 (links) gibt das Kleinwinkelstreuerverhalten der trockengesponnenen Fasern und von zwei naßgesponnenen Fasern im gleichen Intensitätsmaßstab wieder. Es ist leicht zu erkennen, daß ein grundsätzlicher Unterschied in der Intensitätsverteilung zwischen unterschiedlich ersponnenen Fasern besteht, der besonders evident ist für hoch wasserretentive, naßersponnene Faserproben. Diese weisen offensichtlich bedeutende Hohlraumteile geringerer Porenweite auf, die in trockenersponnenen wasserretentiven Fasern weitgehend fehlen. Des weiteren ist beachtenswert, daß alle wasserretentiven Fasern in ihrer äquatorialen Kleinwinkelstreuung deutliche Maxima aufweisen, aus denen Fibrillenquerdimensionen ableitbar sind. Zum besseren Erkennen, daß solche Maxima auch bei naßgesponnenen wasserretentiven Fasern vorliegen, ist deren Kleinwinkelstreuung in der Grafik der Abbildung 11 (rechts) in einem anderen Intensitätsmaßstab aufgezeichnet worden. Demgegenüber zeigen trocken- und naßversponnene normale

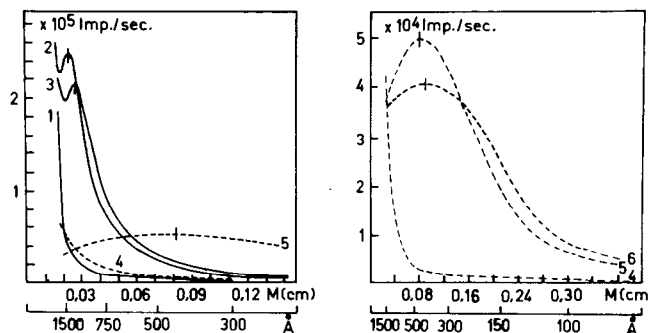


Abb. 11: Röntgenkleinwinkelstreuung verschieden gesponnener normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern
 1,2,3 = trockengesponnene Fasern
 4,5,6 = naßgesponnene Fasern

Tabelle 5: Struktur- und Hohlraumcharakteristika normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern

Faser Nr.	SAG mäk/kg	WRV %	Fibrillendicke Å	Durchschußlänge (l ₁) d. Hohlräume Å	Hohlraumkonzentration (w ₁) %	Innere Oberfläche m ² /kg	v _a
1	42	3	> 2000	81	0,7	3,4	0,96
2	50	20	1090	169	5,0	10,0	—
3	41	23	1075	178	5,3	10,0	1,55
4	50	3	> 2000	17	0,5	9,3	0,53
5	50	35	405	72	9,6	44,0	0,66
6	50	44	375	59	11,1	67,0	0,73
7	100	5	> 2000	24	0,5	6,5	1,19
8	100	35	325	60	13,5	75,0	1,56
9	100	53	295	63	11,3	59,0	1,43

1) trockengesponnen: 1 = Normalfaser, 2,3, = wasserretentive Fasern
 2) naßgesponnen: 4,7 = Normalfasern, 5,6,8,9 = wasserretentive Fasern

Polyacrylfasern jedoch ein Kleinwinkelstreuverhalten, das solche Maxima im Bereich der Auflösbarkeit der verwendeten Kratkykamera nicht erkennen läßt. Eventuell vorliegende Fibrillen bzw. Fibrillenaggregate dürfen Dicken oberhalb 1500 bis 2000 Å aufweisen. Die Kleinwinkelstreuung nimmt für diese Fasern mit zunehmender Annäherung an den Primärstrahl kontinuierlich zu, wie dies bei Cellulosefasern für die äquatoriale Kleinwinkelstreuung zu beobachten ist.

Die Tabelle 5 faßt die aus der äquatorialen Kleinwinkelstreuung nach P o r o d¹¹ ableitbaren Struktur- und Hohlraumkennwerte der untersuchten, verschiedenen ersponnenen, normalen und wasserretentiven Polyacrylnitrilfasern zusammen. Die Auswertung ergab Auskünfte über die Dicke der Fibrillen bzw. der Fibrillenaggregationen, die mittleren Hohlraumdurchmesser (Durchschußlänge l_1), die Hohlraumkonzentration (w_1 in %) und die innere Oberfläche (in m^2/kg).

Die Ergebnisse zeigen, daß die trockengesponnenen, wasserretentiven Fasern eine weitaus größere Fibrillarstruktur besitzen als die von uns naßgesponnenen, wasserretentiven Fasern. Die Hohlräume sind in den trockengesponnenen, wasserretentiven Fasern weitaus größer, weniger zahlreich und ergeben eine deutlich niedrigere innere Oberfläche im Vergleich zu den analogen Hohlraumkriterien der untersuchten naßgesponnenen, wasserretentiven Fasern.

Wie die Abbildung 12 zeigt, besteht eine eindeutige und für alle untersuchten Fasern offensichtlich allgemein gültige Beziehung zwischen dem sich aus dem Kleinwinkelstreuverhalten ergebenden Hohlraumanteil (in %) und dem Wasserrückhaltevermögen.

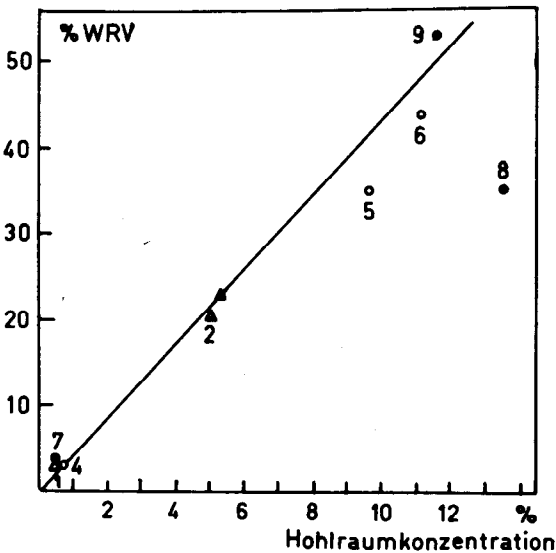


Abb. 12: Beziehung zwischen Hohlraumkonzentration und Wasserrückhaltevermögen normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern

Die beste Beziehung zu dem auf verschiedene Weise bestimmten Färbeverhalten von all den aus dem Kleinwinkelstreuverhalten abgeleiteten Hohlraumkennwerten ergibt sich für den Hohlraumdurchmesser (Durchschußlänge l_1). Dies gilt sowohl für die (nach den von der Firma Bayer empfohlenen Methoden) bestimmten Fasersummenzahlen (S_F) und relativen Färbegeschwindigkeiten

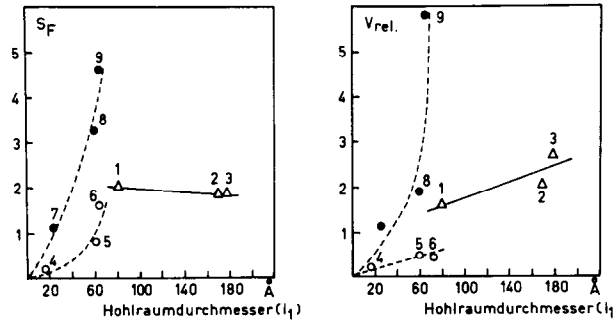


Abb. 13: Hohlraumdimensionen und Färbeverhalten von normalen und wasserretentiven Polyacrylnitrilfasern:
 1,2,3 = trockengesponnene Fasern mit normalem SAG
 4,5,6 = naßgesponnene Fasern mit normalem SAG
 7,8,9 = naßgesponnene Fasern mit erhöhtem SAG

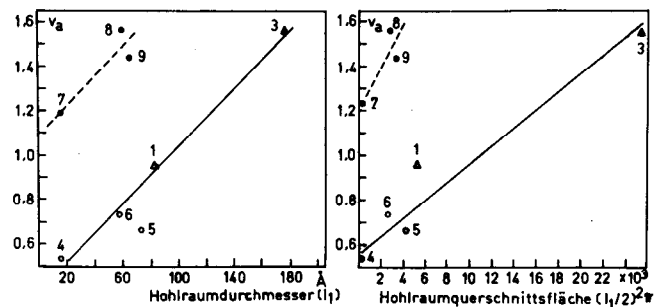


Abb. 14: Beziehung zwischen Hohlraumcharakteristika und der Anfangsfärbegeschwindigkeit normaler und wasserretentiver Polyacrylnitrilfasern

(V_{rel}) als auch für die aus der im Färbeverlauf eintretenden Baderschöpfung abgeleiteten Anfangsfärbegeschwindigkeiten (v_a), wie das die Abbildungen 13 und 14 zeigen.

In der Beziehung Färbeverhalten zu Hohlraumdurchmesser, siehe Abbildung 13, ist das Färbeverhalten trocken- und naßgesponnener Polyacrylnitrilfasern aus Polymeren mit niedrigem Gehalt an Sulfonatgruppen stark angereichert und differenziert sich deutlich von dem Färbeverhalten der aus einem Polymeren mit erhöhtem Sulfonatgruppengehalt naßgesponnenen Fasern. Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Beziehung zwischen dem Hohlraumdurchmesser bzw. der Hohlraumquerschnittsfläche und der Anfangsfärbegeschwindigkeit (Abb. 14).

Der die Färbegeschwindigkeit bestimmende Zutritt der Färbeflotte zum Inneren der Faser scheint uns nach diesen Ergebnissen nicht so sehr durch den Hohlraumanteil und das damit in Beziehung stehende Wasserrückhaltevermögen bestimmt zu sein, sondern vor allem durch die Hohlraumdimensionen und sicherlich auch durch die Dimensionsverteilung der Hohlräume. Dies gilt speziell dann, wenn man nach generell gültigen Gesetzmäßigkeiten für verschieden ersponnene und daher strukturell unterschiedliche Fasern sucht.

Zum Problem der Diffusionskonstanten

Das Färbeverhalten von normalen und wasserretentiven Polyacrylnitrilfasern in Abhängigkeit von ihrem Hohlraumanteil ist in jüngster Vergangenheit von verschiedenen Autoren, die bereits vorher zitiert worden sind^{11,12}, unter-

sucht worden. Dabei hatte sich ergeben, daß die Porosität zu einer Beschleunigung der Farbstoffdiffusion führt. Bei Berücksichtigung des Hohlraumanteils, entsprechend dem Porenmodell von Weisz und Zollinger¹³, ergaben sich reale Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-7} cm²/s, die der Diffusion in Flüssigkeiten sehr nahe kommen.

Da es sich bei den von Zollinger et al.¹² untersuchten Fasern um solche einheitlicher Polymerzusammensetzung handelt, die durch Trockenspinnen erhalten worden waren, erschien uns die Frage interessant, inwieweit die Diffusionskoeffizienten eines kationischen Farbstoffs beim Färben naßgesponnener Polyacrylnitrilfasern verschiedenen Gehalts an stark sauren Gruppen (SAG) durch die Spinnertechnologie und den Gehalt an farbauffinen Gruppen beeinflußt werden.

Hierzu wählten wir von den in dieser Studie untersuchten Fasern zwei Fasertypen aus, die aus einem Polymeren mit niedrigem SAG-Gehalt (50 mäs/kg) naßgesponnen worden waren, und einen dritten Fasertyp, der aus einem Polymeren mit doppelt so hohem SAG-Gehalt (100 mäs/kg) in gleicher Weise erhalten worden war. Bei den ausgewählten Fasertypen aus dem Polymeren mit niedrigem Sulfonatgruppengehalt war das Wasserrückhaltevermögen einmal auf niedrigem Niveau (3 bis 6 %) und einmal auf hoher Stufe (44 %) eingestellt. Bei dem Fasertyp aus einem Polymeren mit erhöhtem Sulfonatgruppengehalt betrug das Wasserrückhaltevermögen 53 %.

Die Färbungen wurden analog zu den Untersuchungen von Zollinger et al.¹² mit dem Handelsfarbstoff Maxilonblau 5G (C.I. Basic Blue 3) durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse und die Berechnung des scheinbaren und des realen Diffusionskoeffizienten (D_{app} bzw. D_{real}) erfolgte nach der von diesen Autoren angewandten Methode:

$$D_{app}^{1/2} = \frac{L}{a \cdot t^{1/2}} \cdot \frac{[c_f]_t}{[c_f]_{t=\infty}} \quad D_{real} = D_{app} \cdot \frac{b}{\gamma \cdot n \cdot P} \cdot \frac{[c_f]_{t=\infty}}{[c_0]}$$

Darin sind:

- γ und n Faktoren, die die Unterschiede in der Farbstoffadsorption bei verschiedener Polymerzusammensetzung oder verschiedenen Farbstoffen berücksichtigen,
- b Labyrinthfaktor (für statistische Anordnung und Krümmung = $\sqrt{3}$),
- P Porosität (Wasserrückhaltevermögen in % owf),
- c_0 Farbstoffkonzentration in der Färbelösung (mäs/l),
- c_f Farbstoffkonzentration auf der Faser zur Zeit: $t = \infty$ (mäs/kg),
- a für kreisförmigen Faserquerschnitt = 2,
- L Faserradius.

Die von uns gefundenen Ergebnisse für die scheinbaren und realen Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Sie zeigen für die scheinbaren Diffusionskoeffizienten ein Ansteigen sowohl mit steigendem Wasserrückhaltevermögen als auch mit steigendem Sulfonatgruppengehalt.

Die Größenordnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten ergab sich zu 10^{-12} cm²/s. Die aus der Weiszschen Gleichung errechneten realen Diffusionskoeffizienten liegen bei 10^{-8} bis 10^{-9} cm²/s. Sie sind damit deutlich kleiner als die von Zollinger et al.¹² gefundenen Werte und liegen weiter gegen den Bereich der Diffusion in Festkörpern.

Wir haben versucht, anstelle des Wasserrückhaltevermögens den aus Kleinwinkelstreuungsuntersuchungen erhaltenen Hohlraumdurchmesser als den das Eindringen des Farbstoffs in die Faser bestimmenden Faktor in der Weiszschen Gleichung zu verwenden. Hierbei ergaben sich folgende relative Diffusionskoeffizienten:

- $0,11 \times 10^{-8}$ cm²/s für die naßgesponnene Normalfaser mit üblichem SAG-Gehalt,
- $0,13 \times 10^{-8}$ cm²/s für die naßgesponnene Faser mit üblichem SAG-Gehalt, aber mit erhöhtem Wasserrückhaltevermögen,
- $1,94 \times 10^{-8}$ cm²/s für die hoch wasserretentive, naßgesponnene Faser aus einem Polymeren mit erhöhtem SAG-Gehalt.

Aus dieser Betrachtungsweise resultiert auch die an sich erwartete Reihung des Diffusionskoeffizienten, die das in Tabelle 6 gezeigte Ergebnis vermissen ließ.

Aus dem Ergebnis dieser sicherlich begrenzten Versuche wäre zu schließen, daß bei den von uns untersuchten, naßgesponnenen, normalen und wasserretentiven Fasern der Farbstoffmolekültransport nicht ausschließlich über eine Diffusion in der Faserhohlraumflüssigkeit erfolgt. Die deutliche Zunahme des Diffusionskoeffizienten des Farbstoffs mit zunehmender Konzentration an Färbepätzen weist auf die Mitwirkung eines *Weiterreichmechanismus* von einem Färbepatz zum nächsten in der festen Phase hin.

Die Autoren möchten sich bei Kratky, Schurz, Sekura und Wrensch für die sich über viele Jahre erstreckende, fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Faserstrukturrecherchen recht herzlich bedanken. Die hier berichteten Ergebnisse stammen aus Untersuchungen, die am Institut für physikalische Chemie an der Universität Graz durchgeführt worden sind.

Tabelle 6: Scheinbare und reale Diffusionskoeffizienten von Maxilonblau 5G bei der Färbung von PAN-Fasern

Nr.	Faser	SAG mäs/kg	WRV %	D_{app} cm ² /s	D_{real} cm ² /s
4	normale Faser	50	3 (6)	$0,45 \cdot 10^{-12}$	$0,87 \cdot 10^{-8}$ ($0,43 \cdot 10^{-8}$)
6	wasserretentive Faser	50	44	$0,97 \cdot 10^{-12}$	$0,17 \cdot 10^{-8}$
9	wasserretentive Faser	100	53	$6,90 \cdot 10^{-12}$	$2,30 \cdot 10^{-8}$

WRV = Wasserrückhaltevermögen (DIN 53814)

Literatur

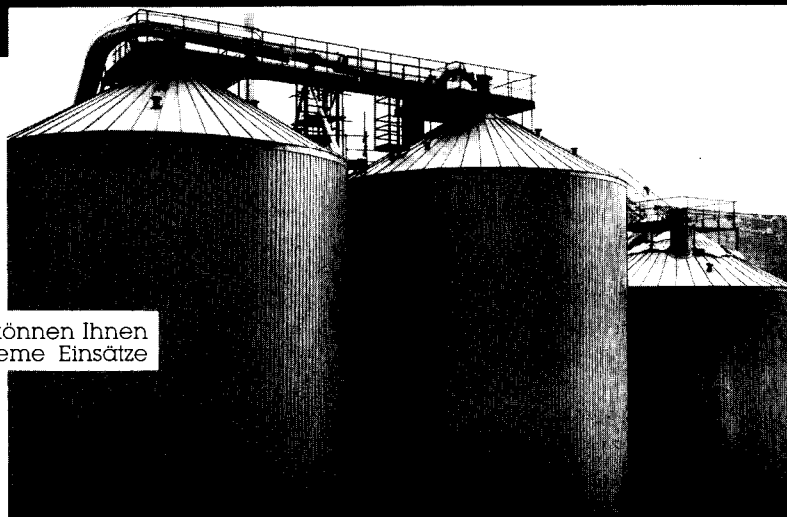
- 1) Krässig, H., W. Kitchen; J. Polym. Sci. **51**, 123 (1961)
- 2) Krässig, H.; Kolloid-Z. u. Z.f. Polym., 259 (1981) 1
- 3) Hearle, J.W.S.; Fiber Struct. (Herausgeber: J.W.S. Hearle u. R.H. Peters) Butterworth - The Text.Inst., London-Manchester 1963
- 4) Ranby, B.G.; Acta Chem. Scand., **3**, 649 (1949)
Ranby, B.G., E. Ribí; Experientia, **6**, 12 (1950)
- 5) Crank, J.; J.Soc. Dyers Col., **66**, 366 (1950)
- 6) Standing, H.A., J.O. Warwicker, H.F. Willis; J. Tex. Inst., **38**, T 335 (1947)
- 7) Albrecht, W.: »Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen Meßdaten an Cellulose regeneratfasern bestimmter Herstellungs- und Nachbehandlungsweise«
Kiessing, H.: »Untersuchungen über die Konstruktion von Cellulose regeneratfasern und -fäden (Elektronenmikroskopie, Röntgenographie, Schallgeschwindigkeit)«
Ruch, H.: »Über Dichtemessungen und deren Interpretation« — Vorträge, gehalten beim Rundgespräch für Cellulosechemiker: »Zusammenhänge zwischen Strukturen und technischen Eigenschaften von Cellulosehydrat-Produkten« am 23. Juni 1969, in Baden-Baden; vgl. Das Papier, 23.Jg., **12**, 861—876 (1969)
- 8) Brederbeck, K., A. Sarafan; Das Papier, 34 Jg., **12**, 568 (1980)
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **95** (1981), 13—33 (1982)
- 9) Kiessing, H.; Phys. Verhandl., **5**, 87 (1954); Kolloid-Z., **52**, 62 (1957); Das Papier, **12**, 117 (1958)
- 10) Guinier, A., G. Fournet: »Small Angle Scattering of X-Rays«, New York 1955
Porod, G., Makromol Chemie, **35**, 1 (1960); Determination of General Parameters by Small Angle X-Ray Scattering, in H. Brumberger (Editor), Small Angle Scattering, New York 1967
Kratky, O.; Pure Appl. Chem., **12**, 483 (1966); Lenzinger Ber., **34**, 9 (1972)
- 11) Flath, H.-J., R. Moritz, J. Badawieh; Textiltechnik, **78**, 103 (1978)
Flath, H.-J., R. Moritz; Textilveredlung, **15**, 57 (1980)
- 12) Aviv, G., Sh. Chen, S. Fisichella, U. Meyer, H. Zollinger, J. Züricher; Textilveredlung, **16**, 89 (1981)
- 13) Weisz, P.B., H. Zollinger; Mell. Textilber., **48**, 70 (1967)
DK 677.4:677.014.87:677.016.4

Die Korrosion beißt sich die Zähne aus.

Bei Hartgummi Schutzauskleidungen von Semperit. Die überall dort angewendet werden, wo chemisch aggressive Medien erzeugt, gelagert oder transportiert werden.

Sembonit-Schutzauskleidungen kommen in der chemischen Industrie, in der Kunstfaser-, Papier- und Textilindustrie, im Anlagen-, Apparate- und Kesselbau, der Stahl- und Galvanoindustrie bishin zur Lebensmittelindustrie zum Einsatz.

Und gibt es spezielle Probleme, können Ihnen unsere Techniker auch für extreme Einsätze optimale Lösungen anbieten.



Gummierte Bleichlaugenbehälter in Zellstoff- und Papierfabriken

SEMBONIT 

Hartgummi-Schutzauskleidungen
von Semperit.

Nähere Informationen bei: Semperit Aktiengesellschaft
Abteilung Auskleidungen
Eduard-Sueß-Straße 19
A-4020 Linz-Wegscheid
Tel. (073 2) 81 011-19/335 (Durchwahl)

Neue Entwicklungen bei spinngefärbten Viskosefasern

Rupert Rauchenzauner, Chemiefaser Lenzing AG, A-4860 Lenzing, Austria

Die Spinnfärbung von Viskosefasern soll und kann die herkömmlichen Färbemethoden weder ersetzen noch verdrängen. Sie kann aber für viele Einsatzgebiete eine hervorragende Ergänzung darstellen.

Es werden Möglichkeiten aufgezeigt, spinngefärbte Spezialfasern auf verschiedenen Gebieten einzusetzen. Nachteilig wirkt sich die Limitierung der unteren Produktionsmenge aus. Der günstige Preis, umweltfreundliche und energiesparende Färbung, gute Echtheiten und exakte Anschlußlieferungen sind jedoch überzeugende Vorteile.

Spin-dyeing of viscose fibres neither can nor shall replace or oust the conventional dyeing methods. However, it can be an excellent supplementation for many applications.

This paper shows how special spun-dyed fibres can be used in various fields. The limit of minimum production is of disadvantage. The favourable price, the fact that this dyeing method is congenial to the environment and energy-saving, the high fastness level obtained and the precise matching of subsequent deliveries, however, are convincing advantages.

Wie schon bekannt¹, hat man nachgewiesen, daß bereits 1920² die Grundlagen für die Spinnfärbung von Viskosefasern erarbeitet worden sind. Wenn es dennoch 30 Jahre gedauert hat, bis sich die produktionsreife Spinnfärbung auch industriell durchgesetzt hat, so lag das vor allem an den Farbpigmenten, deren Eigenschaften für diesen Einsatz noch nicht optimiert waren.

In der Zwischenzeit haben aber die Farbpigmente im Hinblick auf ihre chemische Konstitution und ihren Reinheitsgrad einen so hohen Standard erreicht, daß nicht nur eine Normierung vom coloristischen Standpunkt aus ermöglicht worden ist, sondern auch alle anderen Fasereigenschaften dem heutigen hohen Leistungsprofil von Viskosefasern entsprechen. Weiters soll gezeigt werden, welche neuen Möglichkeiten spinngefärbte Viskosefasern dem textilen Verarbeiter bieten und in welchen Einsatzgebieten sie mit Erfolg Verwendung finden, wobei auch dem wirtschaftlichen Aspekt einige Bemerkungen gewidmet werden.

Die Anforderungen an spinngefärbte Viskosefasern sind vielfältig. Sie sollen:

- in der Verarbeitung, aber auch im Konsumbereich alle guten Eigenschaften der ungefärbten Viskosefasern besitzen und in allen nichttextilen Einsatzgebieten, e.g. in Non-Wovens, Hygieneartikeln etc., den ungefärbten Viskosefasern gleichwertig sein,
- in allen Feinheitstufen (Titern) von etwa 1,7 - 20 dtex und in allen Schnittlängen, die zu den betreffenden Titern passen, angeboten werden,

- von Lieferung zu Lieferung gleiche textile und coloristische Eigenschaften aufweisen,
- bezüglich der Echtheitseigenschaften ihrer Farbstoffe mindestens die Qualität der konventionellen badge-färbten Viskosefasern besitzen und sie im Bedarfsfalle sogar noch übertreffen,
- jeden Wunsch bezüglich Farbton und Farbtiefe befriedigen,
- so preisgünstig sein, daß das Endprodukt aus ihnen gegenüber gleichwertiger Ware, die nach dem Flocken-, Garn- oder Stückfärbverfahren hergestellt worden ist, einen Preisvorteil bietet,
- in den Gebrauchswerteigenschaften durch die verwendeten Farbpigmente keine Veränderungen erfahren, vor allem auch nicht im Langzeiteinsatz.

Daß all diesen »großen« Erwartungen auch noch eine Fülle von »kleinen« Wünschen nachfolgt, ist zwangsläufig zu erwarten. So wünscht der Kunde:

- verbindliche Muster aus spinngefärbten Viskosefasern nicht nur in Flocken- und Garnform, sondern auch als textiles Gut,
- Echtheitseigenschaften, die nur für einen ganz engen Einsatzbereich zu erarbeiten sind und die von keiner nationalen oder internationalen Normierung erfaßt werden,
- Farbtöne unter den unterschiedlichsten Beleuchtungsarten (Wellenlängenverteilungen des Lichtes) abmischen zu können und nicht auf die Metamerie Rücksicht nehmen zu müssen, was natürlich den naturgesetzlichen Gegebenheiten nicht entspricht,
- Lichtbeständigkeiten über Zeiträume, in welchen nicht nur die Viskosefaser als cellulolisches Produkt selbst schon schwer geschädigt ist, sondern sogar auch wesentlich höhere Polymere kaum noch Gebrauchswerteigenschaften besitzen,
- für Misch- und Kombinationspartner aus dem Faser- und Kunststoffbereich vortreffliche Migrationseigenschaften, manchmal sogar gegenüber Materialien, die niemals in Kombination mit Viskosefasern zum Einsatz kommen,
- für medizinische bzw. hygienische Einsatzbereiche für die Farbpigmente eine physiologische Unbedenklichkeitsbescheinigung.

Alle diese genannten Anforderungen an die spinngefärbte Viskosefaser beweisen, daß ein ganz wichtiger Unterschied zwischen der Verarbeitung von spinngefärbter und nichtgefärbter Viskosefaser gegeben ist.

Während die ungefärbte Viskosefaser in den Garnspinnereien nach vorgegebenen Garnnummern, Drehungen und eventuell auch Zwirncharakteristiken verarbeitet wird, wobei der Garnhersteller den Einsatz seines Materials nicht kennt (*Lohnspinnereien*), ist der endgültige Verwendungszweck der spinngefärbten Viskosefaser fast immer schon dem *Lohnspinner* ausreichend bekannt. Er kann die Brücke zwischen dem Faserproduzenten und dem Endverbraucher darstellen und mit der Assistenz des Faserherstellers in jeder Weise rechnen. Diese Partner (Faserhersteller, textile Verarbeiter, Endverkäufer) müssen das *Anforderungsprofil* an die zum Einsatz kommende spinngefärbte Viskosefaser so ansetzen, daß die an die Faser gestellten Anforderungen auf den Bedarfsfall abgestimmt werden können.

Für den Möbelstoffsektor wäre es unsinnig, weil kosten-

intensiv, eine physiologische Unbedenklichkeit zu verlangen. Die Auflage dagegen, das optische Verhalten bei Tages- und Kunstlicht bei seiner Rezeptierung für die spinngefärbte Viskosefaser zu berücksichtigen, ist sehr sinnvoll.

Dieses einfache Beispiel zeigt, daß es kaum jemals möglich ist, durch ein und dieselbe Farbspinnrezeptur mehr als einen Kundenwunsch zu erfüllen. Nur eine Reihe von Versuchsrezeptierungen kann jeden einzelnen Kundenwunsch befriedigen.

Die Praxis hat auch gezeigt, daß es auf die Dauer nicht zugänglich ist, dem Verarbeiter von spinngefärbten Viskosefasern gleichsam einen Farbkatalog von *Standardfarben* aufzuzwingen; vielmehr entspricht es den Marktanforderungen, dem Verarbeiter und dem Konsumenten die Farbauswahl und die Entscheidung über sonstige Parameter zu überlassen.

Der Faserproduzent hat einfach der Vorlage entsprechende Bemusterungen anzubieten. — Daß diese Bereitschaft des Faserherstellers einen hohen Aufwand an permanenten Rezeptierungen und Abmusterungen unter den verschiedensten lichttechnischen Bedingungen nach sich zieht, ist nicht zu leugnen.

Ein Viskosefaserunternehmen, das sich auf dem Spinnfärbesektor engagiert, hat daher eine kleintechnische Anlage zu betreiben, in welcher die Kundenwünsche schnell, repräsentativ und dem jeweiligen Stand der Farbpigmenttechnik entsprechend erfüllt werden können. Es muß aber auch ein Stab bestgeschulter Kräfte zur Verfügung stehen, um das Fachgespräch zwischen Faserhersteller, Garnspinner und End-User so gestalten zu können, daß das Notwendige präzisiert und in der Rezeptierung ausgewertet werden kann.

Die Verarbeitbarkeit spinngefärbter Viskosefasern

Eine ganz wesentliche Eigenschaft der *natürlichen* Viskosefasern ist ihr hygroskopisches Verhalten, das sie für den Trage- und Wohnkomfort besonders geeignet erscheinen läßt.

Die spinngefärbten Viskosefasern stehen heute in der gesamten Typenvielfalt der nichtgefärbten Fasern zur Verfügung.

Es bedurfte jedoch besonderer Problemlösungen, um die Verarbeitungsbedingungen der spinngefärbten Viskosefasern jenen der nichtpigmentierten Fasern gleichzusetzen. Verschiedene Arbeitsbedingungen wären für den Verarbeiter unerträglich und würden die Verwendbarkeit der spinngefärbten Fasern wesentlich beeinträchtigen. Dies soll am Haft-Gleitverhalten von Viskosefasern demonstriert werden.

Neben *Titer und Schnitt* kann der Faserhersteller Kräuselungsgrad, Avivage oder Faserquerschnitt variieren. Dem Garnhersteller dagegen stehen Klimawahl und Feinabstimmung seines Produktionsablaufes, der sehr maschinenparkorientiert ist, neben langjährigen Erfahrungen zur Verfügung, die das Haft-Gleitverhalten von Viskosefasern zu einem gut beherrschbaren Thema werden ließen.

Durch die Einlagerung der Farbpigmente in den Celluloseverband werden aber erhebliche Veränderungen im Fasergebilde bewirkt:

- Die mit den Pigmenten in die Viskose eingebrachten

Dispergiermittel und Wasser beeinflussen die Regeneration der Cellulose im schwefelsauren Spinnbad.

- Die Faserquerschnitte verändern sich gegenüber pigmentfreien Viskosefasern nur unwesentlich, doch stellen Pigmente an der Faseroberfläche Einflußfaktoren für das Haft- und Gleitverhalten dar.
- Diese *oberflächenwirksamen Pigmenteinlagerungen* wirken nicht nur proportional ihrer Oberflächendichte, sondern je nach ihrer Form, d.h., Pigmente mit sphärischer Form erzeugen eher einen *Kugellagereffekt* (fördern also das Gleitverhalten), während Farbpigmente mit stark kristallinen Formen eher das Haftvermögen erhöhen. Farbpigmente mit Flächenstruktur (die meisten Ruß- und Graphitpigmente) bewirken je nach ihrer Lage zur Oberfläche sowohl einen Haft- als auch einen Gleiteffekt.

Vielfach herrscht auch in Fachkreisen die Auffassung, daß bloß mit einer geschickten Avivageauswahl das rechte Haft-Gleitverhalten von Viskosefasern *in den Griff* zu bekommen ist. Dies ist sicherlich teilweise richtig, aber im Falle der spinngefärbten Viskosefasern ist das Haft-Gleitvermögen von der Avivageseite her allein nicht zu optimieren. Hiefür bedurfte es der großen Anstrengungen der Pigmenthersteller, die nicht nur den Farbkörper, sondern auch die Pigmentgröße und die Pigmentform so weit *gezüchtet* haben, daß die Gleichförmigkeit von Farbcharge zu Farbcharge für den Faserhersteller gegeben ist. Dieser konnte nun entsprechende Maßnahmen erarbeiten, um die Haft-Gleit-Eigenschaften seiner spinngefärbten Viskosefasern konstant halten zu können.

Die Farbpigmente sind im Gegensatz zur Faserzellulose nicht hygroskopisch. Je mehr Pigmente in der Faser eingelagert sind, umso geringer ist das Wasseraufnahmevermögen. Für Pastelltöne zeigen sich kaum noch merkbare Auswirkungen. Bei satten Farbtönen, vor allem aber auch bei Schwarz ist dies verarbeitungstechnisch schon von Belang und erst recht bei der Graphitfasertypen, die doch zu mehr als einem Drittel ihrer Masse aus nichthygroskopischem Graphit besteht. Es ist daher dem Raumklima im Verarbeitungsbetrieb besonderes Augenmerk zuzuwenden.

Sonstige Verarbeitungskriterien

Während durchwegs auch die für nichtgefärbte Viskosefasern gültigen Verarbeitungsbedingungen gelten, gibt es einige besondere Gesichtspunkte:

- gute Abschirmung der Maschinen voneinander, wenn mehr als eine Farbe verarbeitet wird; der Faserflug kann unweigerlich Reklamationen schaffen;
- exakte Lagerführung und Disposition bei ähnlichen Farben, um Verwechslungen zu vermeiden;
- bei tiefen Farbtönen können Leistungsabstriche auftreten; speziell mattierte Fasern zeigen diese Tendenz;
- bei Verwendung eines Batteurs sollte z.B. in der Dreizylinderspinnerei die Kalandervalzenbelastung nicht über 2000 kg liegen, um Faserschädigungen zu vermeiden.

Schon diese Hinweise zeigen, daß die Verarbeitung von spinngefärbten Viskosefasern für den Fachmann eher problemarm ist; zumindestens sind die Besonderheiten unschwer beherrschbar.

Spinngefärbte Viskosefasern in Mischung mit anderen Faserarten

Die ungefärbten Viskosefasern werden üblicherweise in Reinverarbeitung und in Mischung mit anderen Faserarten eingesetzt.

Nach dem vorher Gesagten liegt es auf der Hand, überall dort spinngefärbte Viskosefasern einzusetzen, wo ungefärbte Viskosefasern im hundertprozentigen Einsatz Verwendung finden. Die Kombination *spinngefärbte Viskosefaser* mit anderen Faserarten ist aus vielen Gründen problemgeladen.

Spinngefärbte Viskosefasern in Mischung mit weißen Fasern ergeben auch bei sehr gleichmäßiger Verteilung der Komponenten ein sehr unruhiges Warenbild. Allerdings sind durch solche Mischungen sehr attraktive Effekte zu erzielen (z.B. Melé), die speziell wegen der hohen Echtheiten und der Migrationsbeständigkeiten der Farbpigmente interessant erscheinen.

Man greift aber auch dort zu solchen Mischungen, wo der Mischpartner einem Polymersystem angehört, welches sich mit cellulosischen Faserarten nur schwierig oder gar nicht im Kombinationsverfahren färben läßt.

Die Zukunft wird hier einiges bieten, da nun auch synthetische Faserarten spinngefärbt angeboten werden und im Garnherstellungsprozeß selbst mit spinngefärbten Viskosefasern gemischt werden können.

Spinngefärbte Modalfasern

Die Modalfaser, welche durch die Anwendung vollkommen neuer chemischer und apparativer Technologien eine höher polymere Celluloseregeneratfaser darstellt, hat sich der Herstellung in spinngefärbter Version jahrelang widersetzt.

Die zur Herstellung von Modalfasern erforderlichen Modifizier, das sind ionogene Netzmittel mit exakt ausgewogener Konstitution, erwiesen sich als unverträglich mit den Dispergatoren der Pigmente. Seit etwa einem Jahr ist es aber gelungen, eine geschlossene Farbpalette von spinngefärbten Modalfasern vorzustellen.

Ob der bisherige Markt der *normalen* spinngefärbten Viskosefasern im Baumwolltiterbereich generell von der spinngefärbten Modalfaser abgelöst werden wird, läßt sich heute noch nicht beurteilen. Nicht nur die Brillanz der Farben eröffnet vollkommen neue Einsatzgebiete, so z.B. im Velourbereich, sondern überall dort, wo das sogenannte *Arbeitsvermögen* der Fasern deutlich zum Tragen kommt, bietet sie Vorteile.

Ihr visuell-optischer Effekt ist reizvoll, da auch die Schnittfläche im Flor *gefärbt* ist. Neben der Einstellung der Farbe in Tiefe und Ton hat sich zusätzlich daher die *Abmusterung im Flor (Pol)* eingebürgert.

Im Uniform- und Drilllichsektor, in welchem die Mischung Modal-Polyester häufig zu finden ist, bieten spinngefärbte Fasern insofern Vorteile, als mechanische Beanspruchung des Materials (*Scheuerung*) zwar nach wie vor eine Substanzabtragung, aber keine gleichzeitige Aufhellung der Farbtiefe bewirkt, wie das bei den vielen badgefärbten Materialien der Fall ist.

Die Verarbeitung der spinngefärbten Modalfasern benötigt keine technologischen Änderungen in Spinnerei, Weberei und Ausrüstung gegenüber den weißen Modalfasern. Die hohen Maschinenleistungen bleiben ebenso erhalten wie die vorzüglichen Gebrauchseigenschaften der Endprodukte.

Spinngefärbte Viskosefasern für den nichttextilen Bereich

Der Mut zur Farbe, der sich auch hier durchzusetzen beginnt hatte lange Zeit chemische und toxikologische Widersacher.

Im Non-Woven-Bereich sind es vor allem die Bindemittel, die thermischen Belastungen und das eher unruhige Warenbild, die der Farbigkeit entgegenstehen. Ist aber der Non-Woven-Hersteller bereit, mit dem Viskosefaserproduzenten zu kooperieren, so sind seine Probleme am ehesten durch die Verwendung spinngefärbter Viskosefasern zu lösen. Es stehen heute Farbpigmente zur Verfügung, die die chemischen und thermischen Anforderungen durchaus erfüllen können. Ein Beweis dafür ist der medizinische Bereich. In der Operationssphäre ist das Faservlies aus spinngefärbter Viskosefaser nicht mehr wegzudenken. Auch haben manche Non-Woven-Produzenten bereits erkannt, welche Vorteile *die eigene Hausfarbe* ihrer Produkte bietet, nicht zuletzt auch aus wirtschaftlicher Sicht.

Auf dem Hygienesektor sind Versuche im Gang, in Anlehnung an das Krankenhaus und den Arztbereich ein buntes Programm zu erstellen. Bloß die Kosmetik hat es verstanden, die Pastellfarben in ihren Bereich einzubeziehen - und gewann dadurch an Bedeutung.

Pigmente sind - wenn dies gewünscht wird - in physiologischer Hinsicht unbedenklich auswählbar. Klinische und soziologische Untersuchungsergebnisse bestätigen diese Aussage.

Anschlußproduktionen aus coloristischer Sicht

Immer wieder wird darauf hingewiesen, daß es für den Faserverarbeiter aus markttechnischen Gründen schwierig ist, exakte Mengen für die jeweils gewünschte Farbe zu prognostizieren. Andererseits haben nicht nur der Garnspinner und der Weber ihre Rentabilitätsschwelle im Hinblick auf das einzelne Produktionsvolumen, sondern auch der Viskosefaserhersteller. Für alle Produktionsstufen liegt die untere Mengengrenze bei etwa 5000 kg. Unterschreitungen stellen für alle Beteiligten Belastungen dar, die nur in Sonderfällen vertretbar sind.

Der Produzent von spinngefärbten Viskosefasern strebt natürlich für eine Farbtype größere Orders an und bemüht sich, seine Anlagen, die zwischen 20 und 50 Tagestonnen erzeugen können, möglichst lange kontinuierlich zu betreiben.

Von coloristischer Seite her ist es problemlos, immer wieder dieselben Farbtypen zu erspinnen, die exakt zueinander passen. Dennoch wird der Verarbeiter gut tun, eher in einem einzigen Block seinen Bedarf erspinnen zu lassen oder zumindest die einzelnen Produktionen überlappend zu verarbeiten.

Um diese *Anschlußlieferungen* farbtechnisch exakt aufeinander abzustimmen, werden nicht nur die Anbotmuster, sondern auch alle vorangegangenen Produktionen der gleichen Type mit der neuen Produktion verglichen und visuell und farbmetrisch abgemustert.

Echtheitseigenschaften der spinngefärbten Viskosefasern

Folgende Echtheitsansprüche, in internationalen Normen ausgedrückt, sind zu befriedigen:

Echtheiten	Norm-Höchstnote ISO 105 1978	prakt. Höchst- note b. spinn- gefärbten Viskosefasern
Lichtecktheit 1/1	8	6 — 8
Waschechtheit Prüf. 4	5	5
Bügelechtheit	5	5
Schweißechtheit sauer/alkalisch	5	5
Bleichechtheit (Hypochlorit, Chlorit, Peroxid; Ausnahme: Kupferfarbstoffe)	5	5
Reibechtheit (helle Färbung)	5	4 — 5
(tiefe Färbung)	5	4
Trockenreinigung	5	4 — 5

Neben diesen Echtheitsdaten sind beispielsweise noch folgende Anforderungen gestellt worden und beherrschbar:

- Einsatz auf dem Gebiet der Lebensmittelverpackung (= toxisch unbedenklich!)
- Beständigkeit gegenüber heißen Fetten bis 180° C
- Unbedenklichkeit als carcinogene Substanzen gemäß den Bestimmungen der OSHA³
- Allergie und Hautverträglichkeit

Je höher und vielfältiger die Echtheitsanforderungen gestellt werden, umso enger wird die Auswahl an geeigneten Farbpigmenten und umso schwieriger wird die Erfüllung der vorlagegetreuen Farbgebung. Daß daher die Farbkostenzuschläge mit den Echtheitsansprüchen proportionell steigen, ist von der Badfärbung her bekannt und trifft auch für die spinngefärbte Viskosefaser zu.

In Kooperation mit den Pigmentproduzenten bietet sich hier ein hohes Fachpotential an, das genutzt werden sollte. Auch für spinngefärbte Viskosefasern gilt der alte Spruch der Färber: »Farbe ist nicht bloß Farbe.«

Metamerie - ein Problem?

Die Frage ist nur dann mit einem Ja zu beantworten, wenn man ihr mit unfachlicher, also emotionaler Einstellung, gegenübertritt.

Selbstverständlich ist es notwendig, Farbvorlage und Farbnachstellung im Normlicht miteinander zu vergleichen oder die Lichtbedingungen, unter welchen die Farbegalität gewünscht wird, zu präzisieren. Das ist aber nicht nur für spinngefärbte Fasern notwendig, sondern auch für badgefärbte Materialien bzw. auch für Auf- und Anstrichfarben usw.

Während die Farbidentität zu vergleichender Proben in anderen Bereichen (Anstrichstoffe, Druckwerke usw.) heute meist mit Hilfe von farbmetrisch arbeitenden Geräten üblich ist, werden spinngefärbte Viskosefasern zwar auch nach objektiven Methoden untersucht, es wird aber

von den Verarbeitern durchwegs noch die visuelle Abmusterung bevorzugt. Dieses Verhalten ist deshalb verständlich, weil die Wechselwirkung der textilen Darbietung des Materials mit der Farbe niemals in physikalische Kenndaten eingepackt werden kann, die dem Empfinden des menschlichen Auges gerecht werden. Eine einhellige Abmusterungsvereinbarung zwischen den Abmusterungspartnern ist aber in jeder Weise erforderlich.

Zur Kostenfrage

Es besteht kein Zweifel, daß die spinngefärbte Viskosefaser — eine entsprechende Typengröße vorausgesetzt — wesentlich preisgünstiger ist als Ware aus der Flockenfärbung nach dem Naßfärbeverfahren. Aber auch das Garn- bzw. Stückfärben kann, wenn die Echtheiten jenen der spinngefärbten Ware entsprechen, hier nicht Schritt halten.

Dennoch wäre es vermessen, das Naßfärben durch das Spinnfärben ersetzen zu wollen. Beide Verfahren haben qualitative und wirtschaftliche Berechtigung, und es wäre ein großer Irrtum, die beiden Färbeprozesse gegeneinander auszuspielen. Vielmehr ergänzen sie einander und ermöglichen Einsatzgebiete, die nach dem anderen Färbeverfahren nur sehr aufwendig oder gar nicht zu befriedigen wären, zu erfassen.

So wird sicherlich der Möbel- und Autotextilbereich eine Domäne der spinngefärbten Fasern sein, ebenso wie Flor- und Non-Woven-Artikel, aber es werden auch Unternehmen, die einen speziellen Artikel entwickelt haben, den Vorzug in Anspruch nehmen, der aus der *maßgeschneiderten* spinngefärbten Viskosefaser resultiert. Daß letztlich die Umweltschutzgesetze die badgefärbten Produkte gegenüber der Pigmentfärbung mit ihrer umweltfreundlichen Technologie benachteiligen, hat einige Verarbeiter von Viskosefasern veranlaßt, erst nach Parallelkalkulationen *spinngefärbt* gegenüber *badgefärbt* zu ordern.

Die neuesten Entwicklungen

Neben den spinngefärbten Modalfasern ist die Spinnfärbung von flammgehemmten (flame retardant) Viskosefasern sehr interessant. Nicht nur beeinträchtigen manchmal Badfärbesysteme die Flammhemmung, sondern ihre Einsatzbereiche können oft mit reaktiv einheitlichen Farbtönen gestaltet werden, weil sie vornehmlich in den Dekor-, Uniform- und Arbeitstextilbereich gehen.

In allerletzter Zeit sind auch Viskosefasern mit sogenannten *Leuchtpigmenten* ersponnen worden. Dieser Typus stellt eine Erweiterung der coloristischen Palette in den Bereich der Möglichkeit.

Literatur

- 1) Teige, W.; Chemiefasern, 9, 632 (1981)
- 2) Wilson; DE-PS 181.902
Steindorf u. Giloy; DE-PS 360.001
- 3) Fed. Reg. Vol., 39, Jan. 29 (1974)
Fed. Reg. Vol., 40, Mai 18 (1975)
Occupational Safety and Health Administration

Herstellung, Eigenschaften und Einsatzgebiete der Viskose-Modalfasern (Type HWM)

Dr. Jürgen Lenz, Chemiefaser Lenzing AG, 48 60 Lenzing

Anhand einer Gegenüberstellung der textilmechanischen Daten von Modalfasern des HWM-Typs zu Polynosicfasern werden die spezifischen Vorteile der Modalfasern herausgestellt. Die Prozeßparameter bezüglich Zellstoff, Viskosebereitung, Spinnbedingungen und Nachbehandlungsrezeptur werden erläutert und ihr Einfluß auf die Faserfeinstruktur und die Produkteigenschaften wird diskutiert. Weiters wird gezeigt, daß die Modalfasern sowohl in Reinverarbeitung wie auch in Mischungen mit Polyester bzw. Baumwolle die Gebrauchstüchtigkeit und den Tragekomfort der daraus hergestellten Gewebe entscheidend verbessern. Schließlich wird zu den Neuentwicklungen auf diesem Gebiet Stellung genommen.

In a comparison of the mechanical textile data of modal fibres of the HWM type with polynosic fibres, the specific advantages of modal fibres are pointed out. The process parameters for pulp, viscose preparation, spinning conditions and finishing recipes are explained and their effect on fibre structure and product properties is discussed. Moreover, it is shown that modal fibres, both pure and blended with polyester or cotton, improve wearability and wearing comfort of the fabrics produced from them considerably. Finally, recent developments in this field are commented on.

Einleitung

Nachdem auf dem Chemiefasermarkt jahrelang die synthetischen Fasern dominierten, erleben wir gegenwärtig eine Renaissance der Viskosefasern. Diese Tatsache ist mehreren Umständen zu verdanken:

- Die Rohstoffbasis für Viskosefasern, das Holz, ist in einem gewissen Sinne unerschöpflich, da aus ökologischen Gründen auf der Erdoberfläche immer Wälder wachsen werden.
- Der Verbraucher hat den angenehmen Tragekomfort der Naturfasern, welcher auch den Viskosefasern eigen ist, wiederentdeckt.
- Bis in die jüngste Zeit wurden neue Viskosefasertypen mit interessanten Eigenschaften entwickelt, wodurch die Einsatzbereiche dieser Fasern auch bei gehobenen Ansprüchen des Verbrauchers ständig erweitert werden konnten.

Unter den neuen Fasertypen verdienen die Modal- bzw. Hochnaßmodulfasern besondere Beachtung, da sie Viskosefasern auf dem Sektor der waschbaren Textilien mit Baumwolle konkurrenzfähig machen.

Nach der BISFA-Definition von 1970 handelt es sich bei Modalfasern um Fasern aus regenerierter Cellulose, die durch einen Prozeß erhalten werden, welcher eine hohe Festigkeit und einen hohen Naßmodul gewährleistet. Nach der zur Zeit noch gültigen Vorschrift soll die Faser in feuchtem Zustand eine Zugfestigkeit von mindestens 22,5 cN/tex aufweisen, wobei unter dieser Belastung die Dehnung im nassen Zustand nicht höher als 15 % sein darf. Die Festigkeit in konditioniertem Zustand liegt bei guten Modalfasern immer oberhalb von 35 cN/tex, der Naßmodul in der Definition von B a n d e l bei 100—110 cN/tex. Diese Zahl drückt die Belastung aus, die eine Dehnung von 5 % erzeugt, multipliziert mit 20.

In der Tabelle 1 findet sich eine Gegenüberstellung der textilmechanischen Daten einiger wichtiger Viskosefasern des Baum-

Tabelle 1: Textilmechanische Daten von verschiedenen Viskosefasertypen

Provenienz	Festigkeit (cN/tex)		Bruchdehnung (%)		Modul (cN/tex/100 %)	
	kond.	naß	kond.	naß	kond.	naß
Viscolen	26	14	15	16	400	68
Hochmodull 333	36	23	13	15	450	100
Baumwolltype *)	27	17	17	18	370	64
HWM-Faser *)	38	23	17	18	350	90
Polynosicfaser *)	38	31	11	11	550	220

*) Europäische Herkunft

wolltyps, wie sie in unserem Laboratorium in jüngster Zeit gemessen wurden. Wie man aus der Tabelle ersieht, werden die Modalfasern durch zwei Typen repräsentiert: die HWM-Fasern und die polynosischen Fasern.

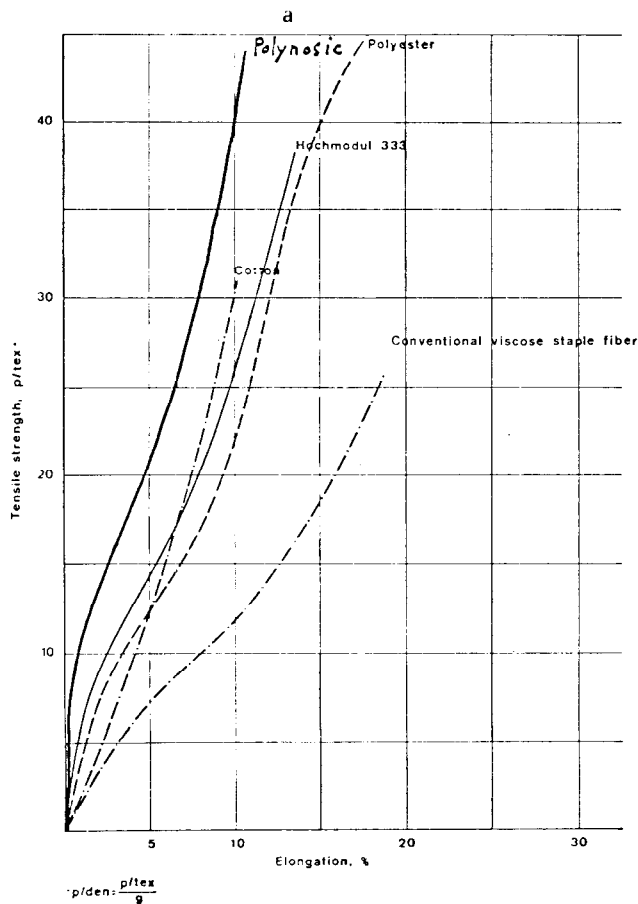
Die Abgrenzung der Modalfasern vom HWM-Typ zu denjenigen vom Polynosic-Typ ist durch ihre unterschiedliche Alkaliresistenz gegeben. Nach einer Definition der Association Internationale Polynosic, Genf, soll die Naßdehnung einer Polynosicfaser nach ihrer spannungsfreien Behandlung in 5%iger Natronlauge bei einer Belastung von 4,5 cN/tex unter 8 % liegen. Dieser Wert liegt bei HWM-Fasern üblicherweise bei 12 %⁻¹. Die praktische Bedeutung dieses Tests ist sehr umstritten. Auch die Modalfasern vom HWM-Typ sind unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mercerisierbeständig, wie später noch im einzelnen dargelegt werden wird.

Die Tabelle 2 gibt einen Vergleich der wesentlichsten Merkmale der Modalfasern vom HWM- bzw. Polynosic-Typ. Als Ergänzung zu Tabelle 2 zeigt die Abbildung 1 den Spannungs-Dehnungsverlauf einiger wichtiger Fasertypen. Ein Vergleich der textilmechanischen Daten von Fasern des HWM- bzw. Polynosic-Typs weist folgende Vorteile der HWM-Fasern aus:

Tabelle 2: Textilmechanische und chemische Daten von Modalfasern

	HWM	Polynosic
Faser DP	350 — 400	450 — 500
Festigkeit (cN/tex)		
kond.	35 — 37	38
naß	20 — 24	27 — 31
Bruchdehnung (%)		
kond.	13 — 14	10 — 11
naß	14 — 16	11 — 12
Schlingenfestigkeit (cN/tex)	9 — 12	5 — 7
Naßmodul (cN/tex/100 %)	90 — 120	220
Naßdehnung nach Behandeln mit 5%iger NaOH bei 4,5 cN/tex	12 — 13	4 — 5
Wasserrückhaltevermögen (%)	70	60

COMPARISON OF STRESS-STRAIN CURVES OF DIFFERENT SPUN FIBERS (conditioned)



COMPARISON OF STRESS-STRAIN CURVES OF DIFFERENT SPUN FIBERS (wet)

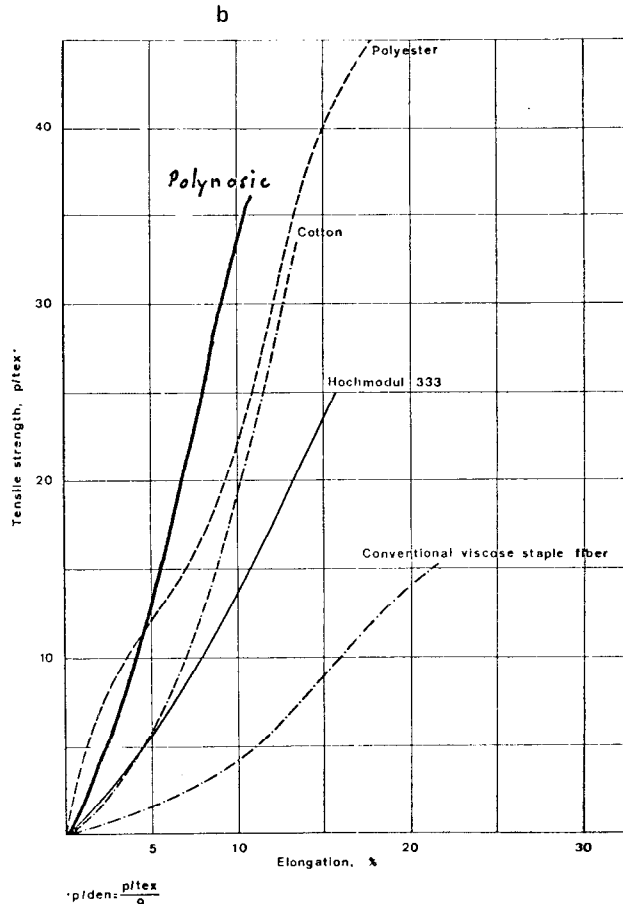


Abb. 1: Vergleich von Zug-Spannungs-Kurven von verschiedenen erspinnenen Fasern: a) konditioniert — b) naß

- eine geringere Sprödigkeit, sichtbar an der höheren Schlingengefestigkeit,
- eine bessere Übereinstimmung im Kraft-Dehnungsverhalten mit den wichtigsten Mischungspartnern Baumwolle und Polyesterfasern,
- höhere Abriebfestigkeit durch eine geringere Defibrillierungstendenz.

Diese Eigenschaften wie auch der Umstand, daß die Herstellungskosten von HWM unter denen von Polynosic liegen, mögen dazu geführt haben, daß in den letzten Jahren eine Verschiebung zugunsten der HWM-Fasern eingetreten ist.

Während die Entwicklung der polynosischen Fasern bekanntlich auf die japanische Toramomenfaser zurückgeht, verdanken die HWM-Fasern ihre Entstehung dem Super-Reifencord-Verfahren. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verspinnung einer modifikatorhaltigen Viskose in ein Spinnbad des Cordtyps. Doch beginnen wir mit dem Zellstoff. Grundsätzlich ist die Verwendung eines hochveredelten Zellstoffs mit einem hohen DP nicht erforderlich. Der α -Wert kann auf jeden Fall unter 95 % liegen. In Lenzing verwenden wir mit gutem Erfolg einen Buchenholzzellstoff mit den in Tabelle 3 zusammengestellten Qualitätsdaten. Es muß jedoch erwähnt werden, daß der Einsatz von Zellstoffen mit hohem α -Wert Möglichkeiten zur Chemikalieneinsparung in sich birgt. Der zulässige α -Gehalt des Zellstoffs muß in Zusammenhang mit dem Gehalt der Maischlauge an Hemicellulose gesehen werden. Damit während der Maischalkalisierung durch Herauslösen der β - und η -Cellulose aus dem Zellstoff ein ausreichender Veredelungseffekt eintritt, sollte der Gehalt der Lauge an Hemicellulosen ein gewisses Niveau nicht überschreiten.

Ein weiterer Prozeßparameter zur Steuerung der Kettenlängenverteilung ist der DP-Abbau während der Vorreife der Alkalicellulose. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, kann man einen Zellstoff mit einem DP einsetzen, der auf dem für Normaltypen üblichen Niveau liegt. In der Vorreife läßt man nur einen geringen Abbau zu und erhält sich so eine günstige Molekulargewichtsverteilung. Für die Viskosezusammensetzung hat dieses Vorgehen natürlich zur Konsequenz, daß die Cellulosekonzentration wesentlich niedriger liegt als bei Normalviskose. Bei einem Cellulosegehalt der Viskose von 5 — 7 % liegt die Spinnviskosität bei 70 — 90 Kugelfallsekunden. Das Verhältnis von Cellulose zu Ätznatron soll in der fertigen Viskose mindestens bei 1 : 0,9, eher aber bei 1 : 1 liegen. Eine Erniedrigung des Alkaliverhältnisses, eine Größe, die

Tabelle 3: Analysendaten vom Zellstoff

R19	Lenzing	%	95,7
R18	Zellch.IV/39/67	%	95,2
R10	Zellch.IV/39/67	%	90,2
Alphacellulose	Zellch.IV/29/51	%	92,3
Betacellulose	CCA 10/41	%	4,1
Gammacellulose	CCA 10/41	%	3,6
Holzgummi	Zellch.IV/9/67	%	2,5
Pentosane	Zellch.IV/35/71	%	3,3
Kupferzahl	Zellch.IV/8/70	—	1,0
Asche	Zellch.IV/40/67	%	0,07
Kupferviskosität	Zellch.IV/30/72	mPas	24,6
DP	—	—	800 — 850
Weißgrad	Eirepho	%	91,7
Dichlormethanextrakt	Zellch.IV/43/67	%	0,3
Eisen	—	mg/kg	4

sich in den Kosten stark niederschlägt, hat eine gravierende Einbuße in den Festigkeitswerten zur Folge. Die dritte Viskosekennzahl, die Schwefelkohlenstoffkonzentration, kann kaum unter 35 %, bezogen auf Cellulose, abgesenkt werden. Diese Bedingung zielt auf einen Spinn- η -Wert von 55 — 58 ab, welcher eine unerläßliche Voraussetzung für eine ausreichende Verstreckung im Plastifizierungsbad darstellt. Aus diesem Grund wird die Viskose auch nur sehr schonend nachgereift. Der Reifegrad der spinnfertigen Viskose ist nicht meßbar, d.h., er liegt über 50⁰ Ho.

Für die Lösung des Xanthogenats kann aus wirtschaftlichen Gründen eine hemicellulosehaltige Natronlauge verwendet werden. In der regenerierten und getrockneten Faser soll der Hemicellulosegehalt jedoch höchstens 10 % betragen².

Eine schwierige Frage bilden Art, Konzentration und Zeitpunkt der Zugabe des Modifikators. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über einige im Handel erhältliche Modifikatortypen. Die richtige Wahl des Modifikators ist für die Optimierung des Verfahrens von großer Bedeutung. Das heißt, daß die Prozeßparameter auf den Modifikatortyp abgestimmt werden müssen.

Tabelle 4: Modifikator Typen

Zusammensetzung	Struktur
Dimethylamin + Polyglykol	$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
Methylcyclohexylamin + Polyglykol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_3$
Fettaminäthoxylat	$\text{R-N} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H} \end{cases}$
Aminoxäthylat	$[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H}]_2 \text{N} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{R}$
Fettalkoholäthoxylat	$\text{R-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_x \text{H}$
Polyoxyalkylenglykol	$\text{HO-(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_x \text{H}$
Äthoxyliertes Polypropylenoxid	$\text{HO} \begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{O)}_x (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y \text{H}$

Der Modifikator kann schon in der Lösestation der Viskose eingesetzt werden. Er beschleunigt dann unter Umständen die Lösung von Xanthogenat in Lauge. Man riskiert damit allerdings ein gelegentliches Ablösen von Ablagerungen von den Innenwänden der Rohrleitungen und Kessel, was zu Spinn Schwierigkeiten führen kann. In dieser Hinsicht ist es günstiger, den Modifikator der fertigen Viskose unmittelbar vor der Spinnmaschine zuzudosieren. Die Konzentration des Modifikators soll bei 2—4 %, bezogen auf den Cellulosegehalt der Viskose, liegen. Der Modifikator entfaltet seine Wirkung unmittelbar nach dem Austritt der Viskose aus der Spinn Düse im Zusammenwirken mit dem Zinksulfat im Spinnbad.

Nach der sogenannten Verstopfungstheorie soll eine Komplexverbindung aus Modifikator und Zinksulfid das Eindringen von Säure in den koagulierten Faden durch Verstopfung der Poren der Cellulosehaut verhindern. Durch diesen Vorgang wird die Regenerierung der Cellulose verzögert und eine höhere Orientierung der Moleküle im Plastifizierungsbad ermöglicht. So wird es auch verständlich, daß die Säurekonzentration im Spinnbad möglichst niedrig gehalten werden muß. Entsprechend liegt auch die Natriumsulfatkonzentration niedriger als bei dererspinnung mittelfester Baumwolltypen. Durch eine Herabsetzung der Natriumsulfatkonzentration auf Werte unter 120 g/l kann die Dehnung gesenkt und damit der Naßmodul erhöht werden³.

Von großer Bedeutung ist die Abstimmung des Zinksulfatgehalts auf Art und Menge des Modifikators. Im allgemeinen liegt die Zinksulfatkonzentration bei Werten zwischen 50 und 60 g/l. Mit

diesem Parameter kann insbesondere die Schlingenfestigkeit beeinflusst werden.

Es ist verständlich, daß ein Spinnen bei niedriger Säurekonzentration die Gefahr des Auftretens von Fadenverklebungen mit sich bringt. Diese Gefahr besteht besonders bei Verwendung von Kombinationsdüsen mit Lochzahlen von über 30 000. Man hilft sich im allgemeinen durch eine Herabsetzung der Spinn geschwindigkeit. Aber auch ein Anheben der Spinnbadtemperatur auf 40⁰ C kann das Auftreten von Fadenverklebungen zurückdrängen.

Es wurde gelegentlich vorgeschlagen, dem Spinnbad 1 — 4 g/l Formaldehyd zuzusetzen. Man ist hiervon aus Gründen des Arbeitnehmerschutzes und der Verunreinigung des Spinnbades durch Trithian wieder abgekommen. Statt der Zugabe des Formaldehyds zum Spinnbad wurde auch der Zusatz von Verbindungen zu Viskose empfohlen, welche im sauren Medium Formaldehyd abspalten⁴. Auch durch den Formaldehydzusatz soll die Schlingenfestigkeit verbessert werden.

Über eine Abzugsgalette wird der koagulierte und nur teilweise regenerierte noch plastische Fadenstrang von blaßgelber Farbe in ein zweites Bad geleitet, wo er bei 95⁰ C um über 100 % verstreckt wird. Hier erfolgt unter der orientierenden Wirkung der Verstreckung die endgültige Regenerierung der Viskosefäden. Die Streckfähigkeit des Kabels im Sekundärbad ist proportional dem Spinn- η -Wert. Aus diesem Grund nimmt der Naßmodul mit steigendem Spinn- η -Wert zu. Die optimale Säurekonzentration liegt in der Größenordnung von 10 — 15 g/l Schwefelsäure. Eine salzfreie Schwefelsäure soll den höchsten Naßmodul ergeben, doch lassen sich auch mit einem verdünnten Spinnbad gute textile Daten erzielen. Mit dem Spinnkabel wird nämlich laufend Spinnbadflüssigkeit in das Plastifizierungsbad eingeschleppt und am Ende dieses Bades wieder ausgetragen. So wird durch das Ein- und Ausschleppen von Badflüssigkeit eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration an Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat aufrechterhalten, welche für die Zersetzung des Cellulosexanthogenats verantwortlich ist.

Die gesammelten Spinnkabel werden nun als Maschinenkabel auf die gewünschte Stapellänge geschnitten und in verdünnter Schwefelsäure vollständig regeneriert. Die Fasern werden zu einem Vlies aufgeschwemmt und mit heißem Wasser säurefrei gewaschen. Das Vlies wird anschließend mit einer Natriumsulfidlösung entschweifelt, abermals gewaschen, mit verdünnter Natriumhypochloritlösung gebleicht, ausgewaschen, entleert, avierviert, abgepreßt und getrocknet.

Das komplexe Zusammenwirken der verschiedenen Spinnparameter eröffnet mehrere Möglichkeiten, Fasern des HWM-Typs zu erhalten. Man wird immer bestrebt sein, die unter den gegebenen Verhältnissen wirtschaftlichste und für eine gleichmäßige Qualität der Fasern sicherste Spinnrezeptur zu ermitteln. Es soll hierbei immer das Ziel sein, eine Faser mit einer ausgewogenen Kombination der technisch bedeutsamen Eigenschaften zu produzieren. Keines der wichtigen Merkmale soll zu Lasten anderer Kriterien überbewertet werden.

Eine Faser vom HWM-Typ ist trotz ihres hohen Naßmoduls abriebfest und flexibel. Diese Tatsache ist auf die Besonderheiten ihres Strukturzustandes zurückzuführen. Nach Krässig sind die Kristallite in den Modalfasern kleiner als in den polynosischen Fasern⁵. Hierdurch wird die relativ hohe Reißfestigkeit, bezogen auf den DP, erklärt. Die enger geknüppte Netzstruktur sowie die weniger weit getriebene Orientierung der Faserbausteine führt zu einer geringeren Sprödigkeit, da sie den Hochnaßmodulfasern eine größere Freiheit verleiht, angreifenden Kräften auszuweichen⁶.

Wenn wir noch einmal die wesentlichen Merkmale einer HWM-Faser zusammenfassen, so sind dies im konditionierten Zustand die hohe Reißfestigkeit bei noch relativ hoher Reißdehnung, eine gute Schlingenfestigkeit, Knotenfestigkeit und Abriebbeständigkeit. Im nassen Zustand sind es ein hoher Modul und ein geringer Quellwert. Bekanntlich sind diese beiden Eigenschaften verantwortlich für das gute Maßhalten von Geweben aus Modalfasern beim Ausrüsten und in den Haushaltswäschen.

Verarbeitungseigenschaften und Einsatzgebiete der Hochnaßmodulfasern

Wie eingangs schon erwähnt, eignet sich die Modaltypen, außer zur reinen Verspinnung, besonders für Mischungen mit Baumwolle und Polyester. Aus Mischgespinnsten, bestehend aus HWM-Fasern und kardierter Baumwolle, werden Gewebe mit seidigem Lüster und weichem Griff erhalten. Die Qualität tendiert in die Richtung einer gekämmten Baumwolle. Durch die Aufwertung des Faserstapels verbessert sich mit zunehmendem Prozentsatz an HWM die Garnleichmäßigkeit und die Reißfestigkeit des Garns. Durch einen, verglichen mit dem Spinnstapel der Baumwolle, 2 — 3 mm längeren Schnitt wird die Garnqualität noch weiter verbessert. Für den Gewebeausfall ist zu berücksichtigen, daß die Garne mit zunehmendem HWM-Anteil glatter und weniger füllig werden.

Bei der Verspinnung mit Polyesterfaser sollte man nicht erst bei der ersten Streckenpassage, sondern schon vor der Karde mischen. Die Schnittlängen beider Komponenten sollten exakt übereinstimmen. Das günstigste Mischungsverhältnis im Hinblick auf Strapaziereigenschaften und Tragekomfort scheint uns 1/3 Polyesterfaser und 2/3 HWM-Faser zu sein.

Die Reinverarbeitung von Modalfasern empfiehlt sich für feinfädige, nicht zu leichte Gewebe in engbindiger Webart. Die Gewebe haben einen weichen Griff und fließenden Fall, sind aber bezüglich Deckkraft und Körper gegenüber Baumwollgeweben etwas im Nachteil. Positiv ist die ausgezeichnete Reaktivität gegenüber der Harzausrüstung sowie die gute Brillanz und Waschechtheit der Färbungen zu werten.

Farbaffinität und Harzaufnahme werden durch ein Laugieren mit kalter Natronlauge von 6 bis 8° Be verbessert. Mit dieser Behandlung wird der Quellwertunterschied zwischen normaler Viskosefaser und Modalfaser ausgeglichen. Bei Artikeln aus reiner HWM-Type erübrigt sich ein Mercerisieren, da durch den Einsatz von glänzenden und mattierten Typen der Gewebeglanz nach Wunsch gesteuert werden kann. Mischungen aus Baumwolle und HWM-Type werden mit Natronlauge von 30° Be bei 8 — 14° C und einer Verweilzeit von 30 — 90 Sekunden mercerisiert. Man sollte allerdings ein Überdehnen und eine Zwischenlagerung in laugegetränktem Zustand vermeiden. Auch sollte das Flächengewicht der zu mercerisierenden Ware nicht unter 150 g/m² liegen.

Für die Färberei kommen folgende Farbstoffklassen in Frage: Substantivfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Naphthol- und Küpenfarbstoffe. Die Echtheiten sind, wie schon erwähnt, sehr gut.

Einen deutlichen Vorteil gegenüber Baumwolle bietet die HWM-Type hinsichtlich ihrer Harzausrüstung. Wie bereits ausgeführt wurde, ist die HWM-Faser weniger spröde als andere Modalfasertypen. Dieser Umstand wirkt sich in einem geringeren Festigkeitsverlust bei der Hochveredlung aus. So ist es möglich, durch Zumischen von HWM-Fasern zur Baumwolle den durch die Ausrüstung hervorgerufenen Scheuerfestigkeitsverlust zu vermindern. Die ausgerüsteten Gewebe zeigen ein seidiges Aussehen und einen weichen Fall. Selbstverständlich sind sie normal sanforisierbar. Hinsichtlich der sonst noch üblichen Ausrüstungsschritte, wie Entschlichten, Abkochen, Bleichen und Sengen, bieten die HWM-Fasern keinerlei Besonderheiten. Die Ausrüstung von Mischgeweben aus Modal- und Polyesterfasern unterscheidet sich nicht von den Verfahren, welche bei Polyester-Baumwoll-Mischungen angewendet werden.

Abschließend sollen nun die Gebrauchseigenschaften der HWM-Fasern, d.h. ihr Verhalten beim Waschen und Tragen, behandelt werden.

Während Gewebe aus normalen Viskosefasern während des Waschens einen von Wäsche zu Wäsche zunehmenden, sogenannten progressiven Schrumpfung erfahren, sind Gewebe aus Modalfasern unter den Bedingungen der Haushaltswäsche bekanntlich formstabil. Diese qualitätsentscheidende Eigenschaft ist eine Folge des hohen Naßmoduls. Je leichter die Fasern im nassen Zustand gedehnt werden, desto größer wird

die Desorientierung der Fasern im Gewebe während des Durchknetens und Walkens in der Haushaltswäsche. Der zweite den Schrumpfung vermindern Faktor der Modalfasern besteht in dem im Vergleich zur Viskosefaser niedrigeren Quellwert. Dieser wirkt sich in einer geringeren Dickenquellung im feuchten Zustand aus, was gleichbedeutend ist mit einem niedrigeren Flächenschrumpfung der Gewebe während des Waschens⁷.

Die höhere Zugsteifigkeit ist andererseits natürlich auch für die bessere Formbeständigkeit während des Tragens verantwortlich. Ein spezieller Vorteil von Modalfasern des HWM-Typs ist ihr erhöhter Widerstand gegen mechanische Beschädigungen im Verlauf wiederholter Wäsche- und Trockenbehandlungen⁸. Die hohe Gebrauchstüchtigkeit von HWM-Fasern kommt besonders deutlich in Mischungen mit Polyester zum Tragen. Bekanntlich zeigen pflegeleicht ausgerüstete Baumwollhemdenstoffe schon nach 20 Wäschen zum Teil erhebliche Schäden. Dieselben Artikel weisen, wenn sie aus 67 % HWM und 33 % Polyester hergestellt worden sind, in Trageversuchen noch nach 120 Wäschen keinerlei Schäden auf. Die Maßstabilität beim Waschen beträgt $\pm 1\%$. Vorteile liegen auch in der Knittererholung, Pflegeleichtigkeit und besseren Farbbeständigkeit⁹.

Das Wasserrückhaltevermögen, ein Kriterium für den Tragekomfort, liegt bei diesem Mischungsverhältnis nur um 25 bis 35 % unter dem Wert von Geweben aus 100 % HWM-Fasern mit Kunstharzausrüstung und ist gleich oder sogar besser als das Wasserrückhaltevermögen von Geweben aus 100 % Baumwolle mit Kunstharzausrüstung.

Es sei noch eine Bemerkung zur Vergrauung gemacht. Die prozentuale Abnahme des Weißgrades befindet sich hier im Bereich von Geweben aus 100 % Baumwolle.

Die hohe Garnleichmäßigkeit wirkt sich bei diesen Geweben stets in einem optisch schönen Warenausfall mit repräsentativem Aussehen aus.

Der einzige Nachteil aller Fasermischungen mit Modalfasern ist die im Vergleich zur Baumwolle geringere Flächendeckung, die zunächst nur durch eine dichtere Gewebekonstruktion zu kompensieren ist. Die Entwicklungsbemühungen der Viskosefaserhersteller konzentrieren sich daher zur Zeit auf die Schaffung von baumwollähnlichen HWM-Typen mit besserer Flächendeckung. Man spricht bereits von Viskosefasern der dritten Generation. Folgende Typen verdienen besondere Beachtung:

- die Hohlfaser unter dem Namen VILOFT, die ein durchgehendes, rundes Lumen aufweist,
- die hochgekräuselte Faser unter dem Namen PRIMA,
- die Faser mit einem dreigelappten Querschnitt unter dem Namen AVRIL III.

Tabelle 5: Textilmechanische Daten von neuen Fasertypen

Type	Titer (dtex)	Festigkeit (cN/tex)		Bruchdehnung (%)		Naßmodul (cN/tex/100 %)
		kond.	naß	kond.	naß	
Hohlfaser	1,6	24,5	13,5	12,5	13,7	100
gekräuselte Modalfaser	1,4	32,0	21,5	13,5	14,5	103
3gelappte, moderne Viskosefaser	1,7	32,0	20,0	14,0	18,0	76

Prima und Avril III werden als Modalfasern angeboten. Die Messungen der textilmechanischen Daten in unserem Laboratorium zeigen jedoch, daß die Modifikationen die Modaleigenschaften teilweise etwas beeinträchtigen. Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die von uns ermittelten Meßdaten der neuesten uns zur Verfügung stehenden Muster. Die Reaktionen der Kundschaft geben noch kein klares Bild über den Erfolg dieser neuen Entwicklung. Die Zukunft wird zeigen, ob es mit diesen Typen gelingt, Einbrüche in die Domänen der Baumwolle zu erzielen.

In vielen Bereichen haben sich Modalfasern des HWM-Typs

jedoch schon heute einen festen Platz erobert. Zunächst seien Artikel genannt, in denen die reine Modalfaser verwendet werden kann. Hierzu gehören die Kinderbekleidung, der DOB-Sektor, Damenblusen, Freizeitbekleidung und Heimtextilien, technische und beschichtete Gewebe. Die Mischung von HWM- und Polyesterfasern findet man bei Hemden- und Blusenstoffen, Kleider- und Regenmäntelstoffen, Arbeitsbekleidung sowie neuerdings auch bei Bett- und Tischwäsche.

Die ständig zunehmende Nachfrage nach HWM-Fasern beweist, daß nach dieser Type vom Markt her ein echter Bedarf besteht.

Literatur:

- 1) Girard F.; Chemiefasern/Text.Ind. 20, Okt. 1970
- 2) DPS 20 34 012, Chemiefaser Lenzing AG
- 3) ÖP 287 905, Chemiefaser Lenzing AG
- 4) Treiber; Faserforsch. Textiltech., Bd. 29, H.9, S. 605 (1978)
- 5) Krässig H.; Tappi, Bd. 61, Nr. 3, S. 93 (1978)
- 6) Krässig H.; Lenzinger Ber., Heft 24, S. 66 (1967)
- 7) Wooding; Lenzinger Ber., Heft 18, S. 23 (1965)
- 8) Herzog; Lenzinger Ber. Heft 31, S. 22 (1971)
- 9) Herzog; Lenzinger Ber., Heft 42, S. 167 (1977)



AUSTRIA FASERWERKE Gesellschaft m.b.H. A-4860 Lenzing

Herstellung und Vertrieb von Polyester-Stapelfasern sowie -Konverterkabeln und -Konverterzügen



Über die Herstellung von Fasern und Folien aus Regeneratcellulose

Doz. Dr. Erich E. T r e i b e r, Stockholm, Schwedisches Holzforschungsinstitut, Schweden
(Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 80. Geburtstag gewidmet)

Die verschiedenen, derzeit bekannten Verfahren zur Herstellung von Regeneratcelluloseprodukten - in erster Linie Fasern - werden im Hinblick auf die Herstellung von besseren Produkten (Qualitäten) besprochen. Im Zusammenhang mit der Diskussion über einen Ersatzprozeß für den klassischen Viskoseprozeß werden das Kupferverfahren, der Fortisanprozeß und die Versuche mit wasserfreien Celluloselösungsmitteln beleuchtet. Auf die Herstellung und Eigenschaften von Modalfasern, gekräuselten Modalfasern und Semi-Modalfasern wird näher eingegangen.

Different processes known today for the production of regenerated cellulose products - mainly textile fibers - are discussed with regard to manufacture of improved product qualities. In connection with the current discussion concerning a substitute for the classical viscose process, the manufacture of improved copper rayon and Fortisan are outlined and experiments with new non-aqueous cellulose solvents are mentioned. Production and properties of modal fibers, crimped modal fibers and semi-modal fibers are treated in greater detail.

Bekanntlich erfolgt die Verformung eines geeigneten hochmolekularen Ausgangsmaterials zu Fasern und Folien gewöhnlich durch einen Spinn- bzw. Gieß-, Walz- oder Blasprozeß aus einer Lösung oder Schmelze. Die Transformation des polymeren Materials in ein praktisch ein- oder zweidimensionales Gebilde setzt also die Löslichkeit oder Schmelzbarkeit des Polymeren oder einer geeigneten Vor- oder Zwischenstufe voraus. Beim normalen Faserspinnen aus Spinnköpfen erfolgt die Verfestigung zum (primären) Faden durch Abkühlen der Schmelze (Schmelzspinnverfahren), durch Verdampfen des Lösungsmittels (Trockenspinnen) oder durch Koagulation (Naßspinnen). Die angestrebten textilmechanischen Eigenschaften werden durch eine *Nachbehandlung* der Faser, die in der Hauptsache auf eine Verstreckung der Faser hinausläuft, erreicht. In manchen Fällen wird auch eine Umwandlung, wie z.B. Verseifung, Karbonisierung u.dgl. des fadenbildenden Polymeren beim Spinnen, Verstrecken oder Nachbehandeln vorgenommen.

Bei der Cellulose stehen wir vor der Aufgabe, die natürlichen Faserzellen (Zellwände) — so weit es nach der Beseitigung unerwünschter Begleitsubstanzen, wie Lignin und Hemicellulosen, notwendig ist — in Fäden und Folien umzuformen. Erschwerend hierbei ist die Tatsache, daß die Cellulose unsmelzbar ist und infolge starker Wasserstoffbrückenbindungen offenbar auch nicht wirklich gelöst werden kann. Daher wird die Cellulose trocken oder naß aus geeigneten Lösungen von Cellulosederivaten oder Cellulosekomplexen versponnen.

Da wir uns im wesentlichen nur auf Regeneratcellulosefäden beschränken wollen, kommen zunächst folgende klassische Verfahren in Betracht:

- das Kupfer- oder Bembergverfahren — eine Acetatfaserherstellung mit anschließender Verseifung, und
- das Viskoseverfahren.

Das Kupfer- oder Bembergverfahren

Das von Max F r e m e r y und Johan U r b a n in den neunziger Jahren technisch entwickelte Kupferverfahren macht Gebrauch von einer Beobachtung S c h w e i z e r s im Jahre 1853, nach der sich Cellulose in Kupferoxidammoniak zu einer viskosen Lösung löst, aus der sie in Fadenform wieder abgeschieden werden kann. Wie wir heute wissen, erfolgt die Lösung der Cellulose in Cuoxam (Tetraminkupfer-II-hydroxid / $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2$), das durch Auflösen von Kupferhydroxid in Ammoniak bereitet wird, in Form einer Komplexverbindung.

Über die Art der Komplexverbindung des Cuoxam mit Cellulose ist viel gearbeitet worden^{1,2}. T r a u b e und H o e l k e s k a m p² fanden im Komplex ein Molverhältnis von Cell.³: Cu : NH₃ = 1 : 1 : 2. D. A. C l i b b e n s⁴ formuliert im Gegensatz zur Anionen-Konfiguration nach T r a u b e, H e s s und G r a l e n den Komplex, im wesentlichen elektrisch neutral, in der Weise, wie sie auf A r c h i p o w⁵ zurückgeht (Abb. 1).

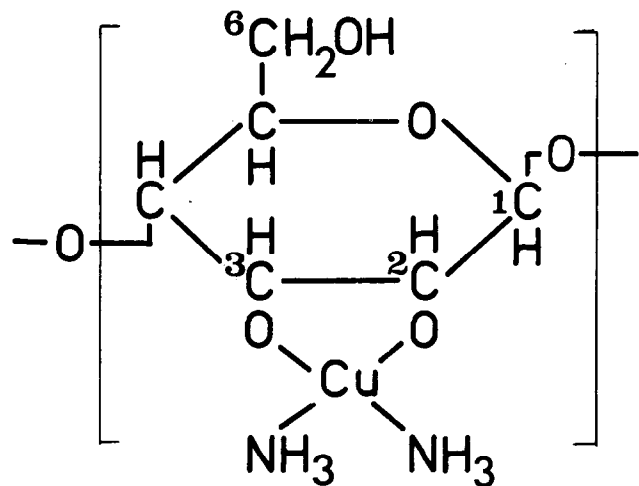


Abb. 1: Strukturformel des Cellulose-Cuoxam-Komplexes

Der Komplex wird also durch koordinative Bindungen zwischen dem Metall und den beiden sekundären Hydroxylgruppen im Glucosering der Cellulose gebildet⁶, wobei die OH-Ionen im stark alkalischen Lösungsmittel als Akzeptor für die beiden freigesetzten Protonen wirken. Die Auflösung erfolgt über die Stufen:

- Aufspaltung der H-Brücken durch Ersatz der Protonen,
- Gitteraufweitung und unbegrenzte Quellung, unterstützt durch Hydratation (Solvatisierung) bis zur Auflösung, die bei technischen Lösungen in einem Zerteilungsspektrum bis herab zur quasimolekularen Lösung resultiert.

Allgemeiner versucht D a n i l o v⁷ den Komplex folgenderweise zu formulieren:



Die fertige Spinnlösung enthält 7—9% Cellulose, 6—8% Ammoniak und etwa 3,5% Kupfer. — Einen wesentlichen Fortschritt in der Verspinnung der Cellulose-Cuoxamlösung brachte das Streckspinnverfahren

Tabelle 1: Festigkeiten verschiedener Cellulose-Cuoxam-Fasern

Erzeugnis	Erzeugungsjahr	DP	Titer dtex	Reißfestigkeit cN/dtex		Bruchdehnung, %	
				kondit.	naß	kondit.	naß
Kupferreyon (Elberfelder Glanzstoff)	1902—1910	280	6,5	1,26	0,40	14,2	14,0
Kupferreyon Hanau	ca. 1912	280	9,3	1,50	0,84	27,8	34,8
Kupferzellwolle	1936	—	—	1,51—2,17	0,98—1,32	17—20	17—30
Cuprama SK	ca. 1939	540	4,8	1,50	1,05	45,0	42,0
Cuprama (glanz.)	ca. 1939	550	4,2	2,22	1,10	21,8	43,5
Kupferreyon (glanz.)	ca. 1939	500	1,4	2,47	1,50	12,5	18,8
Cupra (Japan), Stapelfaser	1964	—	—	2,57—3,02	1,78—2,22	14—16	25—28
Filament	1964	—	—	1,60—2,40	0,98—1,69	10—17	15—27

ren nach Thiele (Trichterspinnverfahren), das dadurch gekennzeichnet ist, daß die aus einer Spinnbrause mit weiten Düsenöffnungen (ca. 0,8—1 mm) austretenden dicken Fäden durch strömendes Wasser auf etwa 1/3000 des ursprünglichen Querschnittes verstreckt werden. Dadurch werden Fäden von sehr feinem Titer (bis ca. 0,5 dtex und darunter), akzeptabler Festigkeit und mit seidenartigem Aussehen und gutem Griff erhalten.

Kupferstapelfasern werden analog hergestellt. Nach dem Austritt aus dem Spinntrichter werden die Fadenstränge weiter verstreckt, auf Stapel geschnitten, im Härtebad entkupfert und fertiggewaschen. Hierbei tritt eine Schrumpfung auf, die der Faser eine Kräuselung und damit einen wollähnlichen Charakter verleiht.

Da das Kupfer fast restlos (bis zu etwa 99,7%) und das Ammoniak zu einem hohen Prozentsatz (ca. 90%) zurückgewonnen werden, ist der Prozeß umweltfreundlich. Ferner sind die Prozeßanlagen im Vergleich zum Viskoseprozeß einfacher⁹. Man hat daher beispielsweise in der Sowjetunion sowie in Japan versucht, eine geeignete Technologie für einen Viskose-Ersatzprozeß auszuarbeiten.

Soll das Verfahren den Viskoseprozeß ersetzen, so muß der Kupferprozeß eine ähnliche Palette von Fasern mit analogen Eigenschaften liefern wie der Viskoseprozeß. Daher kommen den früheren wie auch gegenwärtigen Bemühungen, die Festigkeit von Cuoxam-Spinnfasern zu verbessern, entsprechende Aufmerksamkeit zu (Tab. 1). Eine eingehende Beschreibung über Wege zur Herstellung hochfester Regeneratcellulosefäden nach dem Kupferverfahren wurde von Fried⁹ gegeben.

Beim Thieleschen Trichterspinnverfahren wird die Kupfer-spinnlösung durch Wasser zu einem feinen Faden ausgezogen, der sich allmählich unter Bildung eines *Cupricellosats* (Blaufaden) der Zusammensetzung: $C_{12}H_{18}O_{10} \cdot Cu^{10}$ verfestigt, der dann bei der Absäuerung in Cellulose II übergeht. Eine nennenswerte Verstreckung tritt in diesen Phasen nicht mehr auf.

Wie von der Herstellung hochfester Regeneratcellulosefäden nach verschiedenen anderen Verfahren bekannt, muß die durch Verstreckung hervorgerufene Orientierung und Ordnung in einem plastischen Gelzustand erfolgen, in dem die Cellulose aus der betreffenden *Celluloseverbindung* noch nicht völlig regeneriert ist.

Daher wird die Erzeugung eines streckfähigen Blaugeladens angestrebt, was man durch koagulierende Salze (ein- und zweiwertige Metallionen) in Gegenwart von Cu^{2+} und NH_3 in den Gleichgewichtskonzentrationen erreicht.

Tabelle 2: Reißfestigkeits- und Bruchdehnungswerte verschiedener hochfester Fasertypen

Fasertyp	Reißfestigkeit: cN/dtex		Bruchdehnung %	
	kondit.	naß	kondit.	naß
Hochfestes Bemberg-Versuchskupferreyon ^{8,10}	2,6—4,6	1,8—3,9	8—11	5—11
Fortisan 36	6,81	5,28	7,2	8,5
Fortisan (Garn)	6,2	5,3	6	6
Mittel- u. hochfeste Viskosespinnfasern	2,7—3,7	1,9—2,8	16—25	18—30
Superkord Tenasco 105 (1957)	4,5(5,3) [*]	3,6	11	24
Super-IV-Kord	5,8 [*]	—	—	—
Glanzstoff EHM-Hochmodulkord	7,5	6,2	5,4	6
Lilienfeldtype: BX-Faser	6,0	4,0	13	13,5
Modalfaser:				
— HWM-Stapelfaser	3,2—4,5	2,25—2,8	10—15	12—18
— Polynosic-Faser	4,0—5,0	2,8—3,5	7—13	8—14

*)OD-Festigkeit

Diese Methode ist weitaus wirksamer als die spinntechnisch einfachere Art, nämlich die Anwendung eines sauren Spinnbades mit den entsprechenden Ammonium-, Kupfer- und Natriumsalzen, wie beispielsweise das Salpetersäurebad von Galbraich¹¹, das nur Faserstoffe mit einer Festigkeit von ca. 1,6 cN/dtex ergibt. Während das Salpetersäurebad eine Verstreckung bis zu 60% und ein Weinsäurebad etwa bis 100% zuläßt, ergeben koagulierende Salze einen Blaugelfaden mit 200—300% Verstreckbarkeit; bei Zusatz von CaCl₂ konnten an Modellfäden sogar 800% erreicht werden^{9,12}. Erzielbare Festigkeiten zeigt die Tabelle 2.

Bemerkung zur Herstellung hochfester Faserstoffe

Die Festigkeit von Fasern wird nach P a p k o v stark von zwei Arten von Defekten beeinflusst. Es sind dies:

- Makrodefekte an der Oberfläche und im Fadeninneren (Hohlräume, Einschlüsse), die die Festigkeit um 25 bis 50% verringern können, sowie
- Submikrodefekte.

Beim Naßspinnen treten sowohl Entmischungs-, Kollabierungs- und Dehydrierungsvorgänge auf, die infolge der Geschwindigkeit des Ablaufs solcher Prozesse und des Vorliegens eines Glaszustandes des zunächst erhaltenen Sols zu inneren Spannungen führen. Zur Realisierung hoher Festigkeiten ist eine sehr gute und stabile Orientierung bei einem Minimum an Makro- und Submikrodefekten erforderlich. Die Erzielung einer hohen Orientierung kann z.B. durch die Selbstorientierung von starkkettigen Polymeren (flüssig-kristalline System) erleichtert werden, da für die Ausrichtung einer bereits geordneten Domäne nur niedere Verstreckungsgrade notwendig sind und eine thermische Desorientierung kaum stattfindet. Während flüssigkristalline Spinnlösungen von halbstarren Polymeren, wie etwa Cellulose, infolge der notwendigen hohen Polymerkonzentration technisch schwer beherrschbar sind, kann die Gelphase des spinnenden Fadens als flüssig-kristalline Phase angesprochen werden — allerdings mit dem Nachteil einer geringen Vororientierung und eines glasartigen Zustandes mit geringer Beweglichkeit der Makromolekülketten. Es ist daher notwendig, das System aus dem Glaszustand durch Erwärmen und/oder Quellen herauszuführen; es tritt dann durch die Kettenstreckung eine Selbstdehnung in Richtung der Vororientierung auf, falls eine vorzeitige Kristallisation verhindert wird. Dies kann bei Cellulose durch Vorliegen bzw. intermediäres Beibehalten von schwer kristallisierbaren, partiell substituierten Cellulosederivaten teilweise erzielt werden.

Fortisan® — verseiftes Celluloseacetat (Acetatstreckreyon)

Die erste superfeste Regeneratfaser, die während des Zweiten Weltkrieges von der Celanese Corporation of America hergestellt wurde, war eine hochverstreckte, verseifte Acetat-Faser unter dem Namen Fortisan. Die Faser wurde während des Krieges — auch während des Koreakrieges — als Fallschirm- und Ballonseide, für Schutzanzüge und in Laminaten und anderen technischen Artikeln benutzt. Kennzeichnend für die Faser, die feintitrig (meist 0,85 bis 1,7 dtex; feinere Titer bis unter 0,1 dtex sind technisch herstellbar) erzeugt wird, sind eine sehr hohe Reißfestigkeit (bis über 6,25 cN/dtex) und ein sehr hoher Elastizitätsmodul bei geringer Dehnung (etwa 6—8%) durch Ausbildung einer sehr gut geordneten übermolekularen Textur (Kristallinitätsindex bis zu

0,86; Kristallitgröße etwa 50 x 180 Å), die achsenparallel ausgerichtet ist (Tab. 2). Diese Eigenschaften haben dazu geführt, daß Fortisan im Rahmen vieler röntgenoptischer Untersuchungen der Regeneratcellulose als Test- oder Vergleichsprobe verwendet worden ist. Ferner zeigt die Faser eine hohe relative Naßfestigkeit (70—80%), verminderte Wasseraufnahme und erhöhte Bakterienbeständigkeit. Gewebe aus Fortisan besitzen eine sehr gute Dimensionsstabilität, allerdings bei etwas zu geringer Scheuerfestigkeit.

Die Verstreckung des Acetatfadens erfolgt in heißen Quellbädern oder in Wasserdampf unter Druck, wodurch der Acetatfaden so plastisch wird, daß er bis zur 20fachen Ausgangslänge verstreckt werden kann¹³. Die Gleichmäßigkeit des fertigen Produkts wird verbessert, wenn der an und für sich quellungsfördernde Restacetongehalt im frischen Faden < 1% ist. Zusätze zur Spinnlösung und/oder zum Streckbad zur Verbesserung der Plastifizierung sind bekannt. Ein technisches Problem ist die Ein- und Ausschleusung des Fadens in die Druckkammer und aus der Druckkammer, in der die Plastifizierung und Verstreckung erfolgt.

Die Rückverseifung erfolgt in verdünnten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen einer Base; bevorzugt kommen leicht flüchtige Basen (Ammoniak, Amine) zur Anwendung.

Das Viskoseverfahren

Das Viskoseverfahren bietet durch den Naßspinnprozeß des Cellulosexanthogenats mit oder ohne Zusatz von Modifikatoren vielfältige Möglichkeiten zur Fasermodifizierung. Neben allgemeinen und trivialen Modifizierungen, wie Titer, Glanz, Spinnfärbung, Stapellänge bei Spinnfasern u.dgl., sowie Querschnittsmodifizierungen sind durch besondere Maßnahmen folgende Eigenschaften der Viskosefasern variiert worden: Verbesserung der physikalischen Fasereigenschaften, wie Festigkeit, Dehnung, Schrumpf, Quellverhalten und Naßmodul, sowie zusätzliche Griffvarianten bei Spinnfasern durch Änderung der Kräuselung, Faseroberfläche und des Faserquerschnitts. Durch Einspinnen von geeigneten Substanzen oder durch Pfröpfung der Cellulose können Spezialeigenschaften, wie Flammhemmung, bakterizide Eigenschaften, hohe Flüssigkeitsaufnahme (Quellfasern), Änderung der Farbstoffaufnahme, Ionenaustauscher-Eigenschaften u.dgl., erzielt werden.

Zwei Zielsetzungen waren ausschlaggebend für die Weiterentwicklung der Viskosefaser, und zwar das Bestreben, ein geeignetes Fasermaterial für Reifenkord und eine baumwollähnliche Spinnfaser herzustellen. Der Wunsch nach hohen Festigkeiten hat schon früh zu entsprechenden Versuchen geführt, deren Anfang in den Patenten von Lilienfeld dokumentiert ist. Dem Verfahren gemäß werden hochpolymere (DP \approx 850) und somit hochviskose Viskosen mit einem Alkaliverhältnis > 1 und einem Spinn- γ -Wert > 40 in Schwefelsäure von > 55% gesponnen; der Faden wird in Luft hochverstreckt und in einem Natriumsulfat-Schwefelsäurebad relaxiert. Trotz der erzielbaren Feinfädigkeit (Titer ca. 0,5 dtex) ist die Faser zu spröde, so daß sich auch spätere Entwicklungen, wie die BX-Faser (Tab. 2), nicht am Markt halten konnten.

Die Verweilzeit des sich im sauren Spinnbad bildenden Fadens, die weniger als 1 Sekunde beträgt, gestattet es bei den üblichen Spinnverfahren nicht, daß der Gelfaden sich

während seines Laufes durch das Spinnbad vollkommen zersetzt; im allgemeinen verläßt er das Spinnbad mit einem Rest- γ -Wert von etwa 10. In diesem Zustand erfolgt die Verstreckung in der Luft.

Um einen hinreichend plastischen verstreckbaren Gelzustand zu erreichen, wurde zunächst im Müllerbad II die Säure des Müllerbades I durch einen Überschuß an Neutralsalz abgepuffert. Einen wesentlichen Fortschritt brachte weiters die Erkenntnis, daß die Sulfate mehrwertiger Metalle — in praxi Zink und Magnesium — stärker zersetzungsverzögernd wirken als die einwertigen Kationen von Natrium und Ammonium. Beim Spinnen in starker Schwefelsäure nach L i l i e n f e l d wird offenbar das entstehende Cellulosegel durch die starke Schwefelsäure plastifiziert, so daß sich auch dieses Spinnverfahren in das allgemeine Modell einordnen läßt.

Es ist einleuchtend, daß ein Spinnbad (A-Bad) mit vorwiegend koagulierenden Eigenschaften einen besser verstreckbaren Faden liefert. Trotzdem ist die Verstreckbarkeit in Luft (A-Bad) meist auf Werte unter 80% beschränkt. Erst bei Verwendung eines plastifizierenden (quellenden) Streckbades (B-Bad), z.B. Heißwasserbad, Wasserdampfbad oder heiße, verdünnte Schwefelsäure, werden höhere Verstreckungen erhalten (Abb. 2), die sich weiter steigern lassen durch den Einsatz von Modifikatoren in der Viskose, Formaldehyd im Spinnbad u.dgl., also Zusätze, die den Zerfall des Cellulosexanthats weiter verzögern. (Beispielsweise läßt sich ein Gelfaden, gesponnen aus einer Viskose 10/6,2/32 mit 1—2% Modifiiergehalt, in Luft um maximal 60—80% verstrecken, während im B-Bad die Streckgrenze bei 92—120% liegt.)

Die Erkenntnis, daß höhere Zn-Gehalte im Spinnbad und die Anwendung eines Heißwasserstreckbades¹⁴ beim Spinnen weniger abgereifter Viskosen hohe Verstreckun-

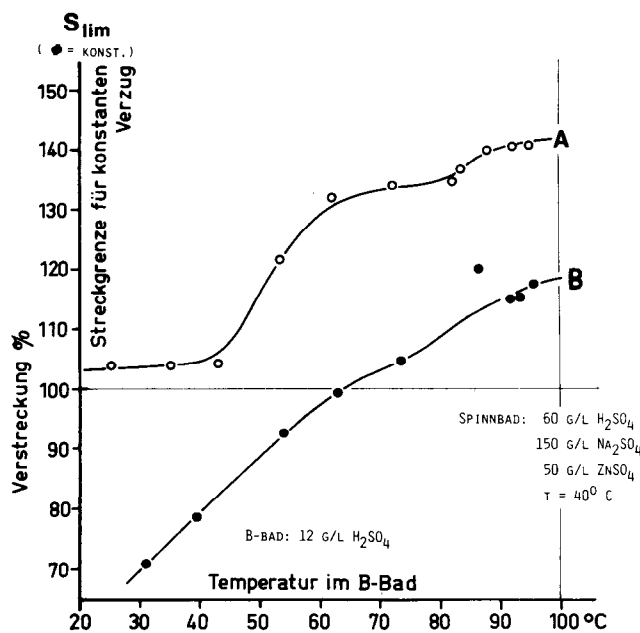


Abb. 2: Abhängigkeit der Verstreckungsgrenze (S_{lim}) von der Temperatur des Streckbades (B-Bad) für eine Modifizerviskose A und eine gewöhnliche Viskose B (Viskose A: 7,6/7,0/38; $\eta = 85$ s KFZ; 1% PEG 1550 + 1% DMA; Spinngamma = 43 Viskose B: 9,5/5,7/33; $\eta = 85$ s KFZ; Spinngamma = 30, $^{\circ}Ho = 7,8$)

gen zulassen, die Festigkeiten bis zu 3,5 cN/dtex bei ausreichenden Dehnungswerte ergeben, war der Anstoß zur Entwicklung der Reifenkordgarne. Mit der Entdeckung der Modifikatoren¹⁵ durch N.L. Cox und durch die Ausarbeitung des Modifier-Spinnprozesses ist nicht nur der Weg zur Entwicklung des Superkords geöffnet worden, sondern sind auch die heutigen Wege zur Herstellung hochfester Spinnfasern und Modalfasern vom HWM-Typ (Hochnaßmodulfasern) bereitet worden.

Die andere Entwicklung, um baumwollähnliche Spezialfasern zu bekommen, wenn wir vom technisch nicht genutzten Lilienfeld-Verfahren und den Weiterentwicklungen, die seinerzeit zu den Fasern, wie *Sedura*, *Durafil* und *BX*, geführt haben, absehen, ist vom Tachikawa-Verfahren ausgegangen. Grundgedanke hierbei ist die Verspinnung eines hochsulfidierten Cellulosexanthats mit hohem Cellulose-DP in sehr milde, kalte Spinnbäder (etwa 10 g H_2SO_4 im Liter, $< 35^{\circ}C$) mit geringer Abzugsgeschwindigkeit und hoher, meist stufenförmiger Verstreckung in einem heißen B-Bad von etwa derselben Zusammensetzung wie der des Spinnbades.

Dieses Verfahren ist ein Vorläufer der Herstellungsmethoden für polynosische Fasern mit hohem Naßmodul. Die hierzu abgewandelten Verfahren sind im wesentlichen durch etwas stärker koagulierende Spinnbäder und etwas leichter handzuhabende Viskosen gekennzeichnet, wodurch sowohl die Spinnengeschwindigkeit wie auch die Spinnbarkeit und schließlich die Regenerierbarkeit des Spinnbades etwas verbessert werden.

Im Gegensatz zur Standard-Polynosicfaser, der hochfesten und hochdehnbaren Polynosicfaser hat die in den Eigenschaften ähnliche HWM-Faser (Hochmodulfaser nach dem Modifizerverfahren) sich als eine anpassungsfähige, ökonomische und somit als erfolgreichere Entwicklung erwiesen.

Modifizierte HWM-Fasern werden aus Viskosen mit 5—7,5% Cellulose, einem Alkaliverhältnis von 0,9—1, CS_2 -Eintrag $\geq 34\%$ sowie einem Modifiiergehalt von 2—4% und einer Spinnviskosität von etwa 60—80 Kugelfallsekunden gesponnen. Säure- und Glaubersalzgehalt im Spinnbad sind verhältnismäßig niedrig, der Zinksulfatgehalt beträgt etwa 50 g/l und die Temperatur $< 45^{\circ}C$. Das Streckbad ist ein schwach saures Bad (z.B. 12 g H_2SO_4/l) von $> 90^{\circ}C$, in welchem die Fäden um 100—120% verstreckt werden¹⁶.

Vom Modifier wird gewünscht, daß er billig sei, eine hohe Verstreckbarkeit ermögliche und entsprechend gute Festigkeiten und hohen Naßmodul bei ausreichender Schlingenfestigkeit ergäbe. Ein billiger Modifikator mit sehr positivem Einfluß auf die Streckgrenze ist Dimethylamin. In der Reihe der stickstofffreien Modifikatoren ergibt beispielsweise Berol Visco 399 eine gute Verstreckbarkeit (Tab. 3). Gemäß den Kordspinnversuchen ergibt

Tabelle 3: Modifikatoreinfluß auf Verstreckung und Festigkeit

0,5% PEG 1550 + 0,5% Aminmodifikator, und zwar:	Streckgrenze %	Festigkeit (kondit.) bei 90% Verstreckung cN/dtex
Methylcyclohexylamin	109	3,1
Berol Visco 344	114	2,9
Dimethylamin	120	2,9

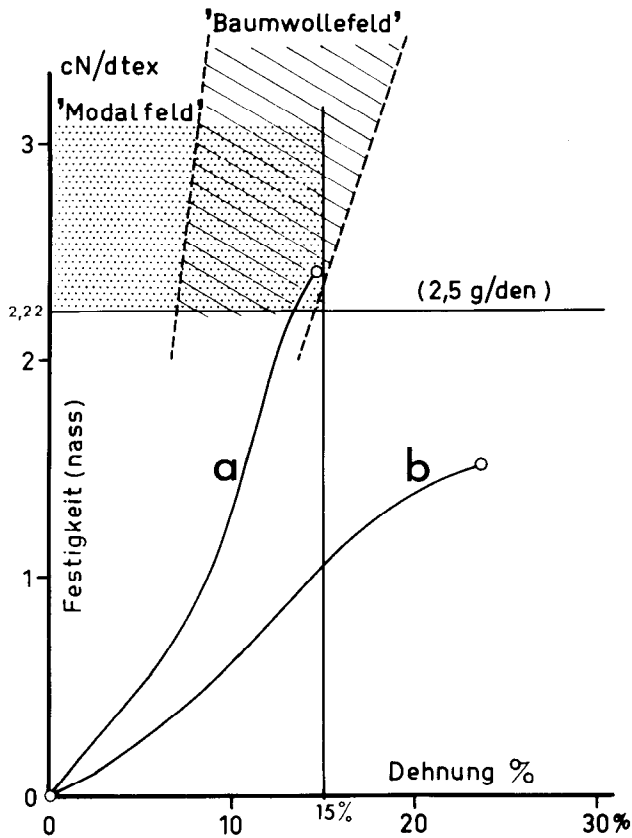


Abb. 3: Zugkraft-Dehnungsdiagramm (schematisch) für Modalfasern (a) und gewöhnliche Viskosespinnfasern (b)

die Modifizermischung Ethomeen-Carbowax im Verhältnis 1 : 1 eine hohe Reißfestigkeit.

Die Charakterisierung (modifizierter) HWM-Fasern hat allmählich und erst spät verbindlichere Formen angenommen. Soll die Bezeichnung Modalfaser für diese neue Faser mit baumwollähnlichen Eigenschaften anwendbar

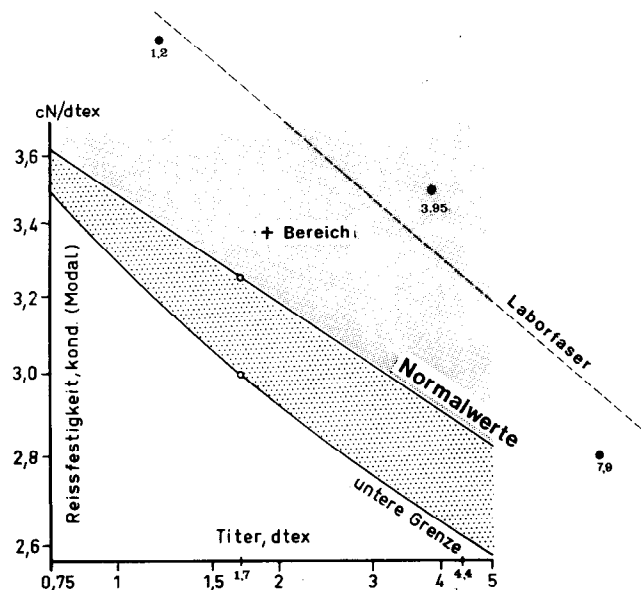


Abb. 4: Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit (kond.) von handelsüblichen Modalfasern und der Faserfeinheit sowie für eine Versuchsfaser in den Feinheiten: 1,2; 3,95 und 7,9 dtex

sein, so muß nach ISO die Zugkraft bei 15% Dehnung im naßen Zustand 2,25 cN/dtex betragen. Damit liegt auch der Endpunkt der Kraft-Dehnungskurve im *Modal*feld bzw. im *Baumwollefeld* (Abb. 3). Diese ISO-Definition besitzt zwei Nachteile: einmal wird ein wichtiges Charakteristikum dieser Faser, nämlich der Naßmodul, der für die erstrebte Dimensionsstabilität zuständig ist, nicht weiter spezifiziert und zum anderen wird auf den Einfluß des Titors auf die Fasereigenschaften keine Rücksicht genommen (Abb. 4). Den wichtigen Zusammenhang zwischen dem Schrumpf eines textilen Gewebes bei der (Haushalts)-Wäsche und dem Naßmodul der betreffenden Viskosestapelfasern zeigt das Diagramm in Abbildung 5. Auch auf die Bedeutung der herabgesetzten Quellung (60–70%) sei hingewiesen¹⁷.

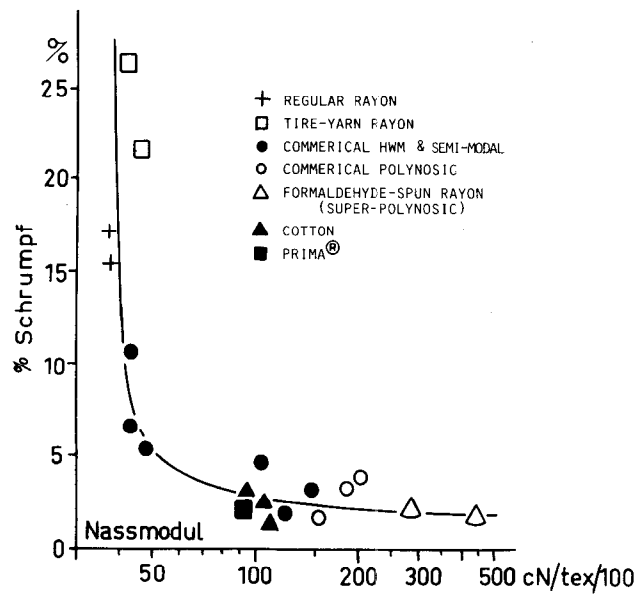


Abb. 5: Schrumpfung eines Viskosefasergewebes in Abhängigkeit vom Naßmodul der verwendeten Viskosestapelfaser nach Angaben von Da u I¹⁸

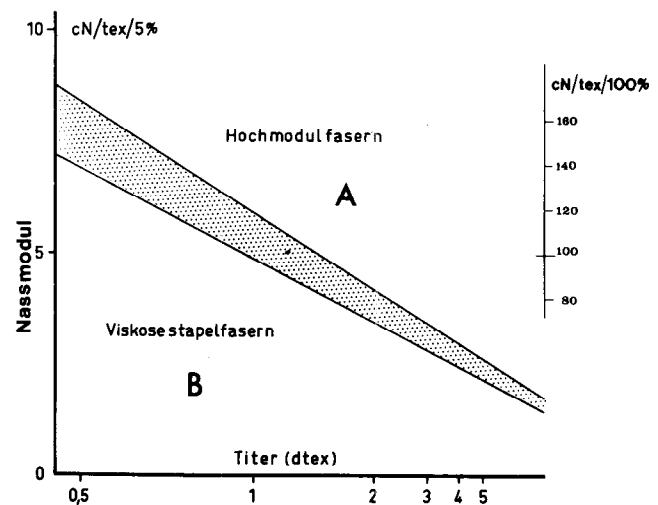


Abb. 6: Abhängigkeit des Naßmoduls von der Faserfeinheit nach den Angaben von Puchegger und Ernst. Dieser universelle Zusammenhang zeigt, daß die in Feld A liegenden Modalfasern durch den gerasterten Trennbereich klar abtrennbar sind von normalen Viskosestapelfasern (Feld B)

Wie Puchegger und Ernst¹⁹ zeigen konnten, besteht die in Abbildung 6 veranschaulichte einfache Aufspaltung in den Eigenschaftsbereich A der Modalfasern und den Bereich B der Normal-Viskosefasern in Abhängigkeit vom Titer. Ferner besteht noch eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Schlingenfestigkeit und der Quadratwurzel aus dem Naßmodul (Abb. 7). Die Bedeutung der Schlingenfestigkeit in Relation zur Faser- und Garnfestigkeit bei der Gütebeurteilung hebt auch Segö²⁰ hervor.

Die Modalfasern sind wertvolle Mischungspartner für Polyesterfasern und Baumwolle und, richtig verarbeitet, ergeben sich Gewebe, die viele der geschätzten Baum-

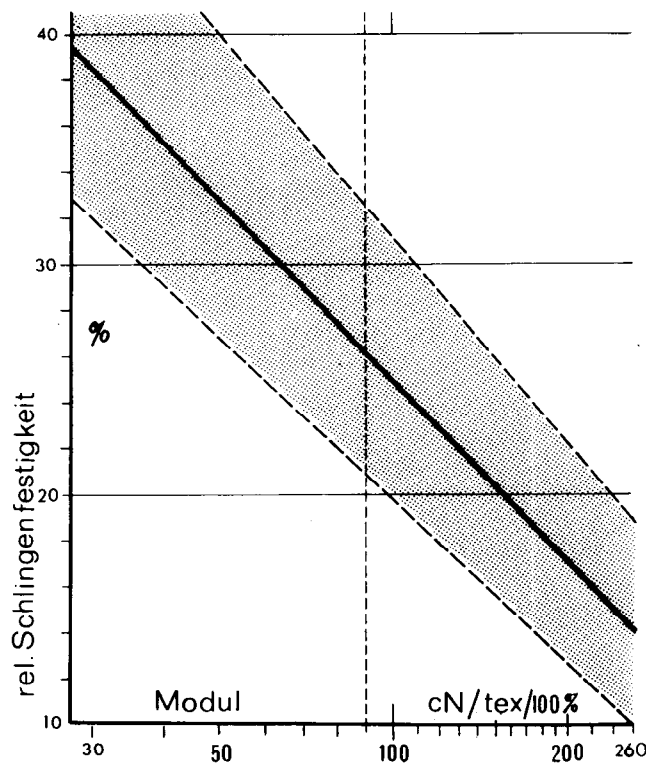


Abb. 7: Zusammenhang zwischen Naßmodul und relativer Schlingenfestigkeit unter Zugrundelegung der Untersuchungen von Puchegger und Ernst. Die Schlingenfestigkeit ist ein wichtiger Parameter der Gebrauchstüchtigkeit einer Faser

wollgewebeeigenschaften aufweisen. In gewissen Bereichen werden Eigenschaften erzielt, die sogar besser sind als die analogen Eigenschaften eines Baumwollgewebes.

Es ist von berufener Seite viel über Anlässe und Notwendigkeiten geschrieben worden, die HWM-Fasern so weiterzuentwickeln, daß noch baumwollähnlichere Hochleistungsfasern auf den Markt kämen, die sowohl für Industrienationen wie auch für die Entwicklungsländer entsprechende Bedeutung besäßen. Mehrere Entwicklungsarbeiten in Richtung hochgekräuselter Modalfasern und andere modifizierte Viskosefasern mit größerer Deckkraft und baumwollähnlichem Griff (*cotton-feel*) sind bekanntgeworden²¹ und zum Teil auch bereits auf dem Markt. Die bekanntesten *neuen Fasern* hier sind Prima, Avril II und Avril III sowie die Hohlfaser Vitloft (Tab. 4).

Eine chemische Kräuselung der Faser kann auf verschiedene Weise erzielt werden. Eine Herabsetzung des Modifiziergehaltes (<3%) in Kombination mit geeigneten Spinnbedingungen führt zu hinreichender Kräuselung. Generell kann man sagen, daß Maßnahmen für hohe Kräuselung und Erzielung ausgeprägter HWM-Eigenschaften jedoch kontradiktionär sind und daß man daher meist Kompromisse schließen muß, was sich vielfach darin äußert, daß gekräuselte Modalfasern etwas geringere Festigkeiten und Naßmoduli aufweisen als nichtgekräuselte Typen (Tab. 4).

Nach Literaturangaben²² über die Herstellung von Rayonier Prima-Fasern (gekräuselte Modalfasern mit Baumwollcharakter) enthält die dazu notwendige Viskose mit einer Cellulose von DP 400—600 (Viskoseviskosität 80—100 Kugelfallsekunden) meist Dimethylamin und PEG (Carbowax 1540) als Modifier, jedoch in geringerer Menge (0,8 bis \leq 1,5% per Komponente, bezogen auf Cellulose), CS₂ ca. 30—32%, Cellulosegehalt 7—7,5% und NaOH 6—7,5%. Der Salzpunkt liegt bei 4—6. Die Spinnbadtemperatur ist 35—45°C, und die Säurekonzentration ist niedrig (ca. 5%). Der Stapelschnitt erfolgt sauer und die Entschwefelung (und Relaxierung) alkalisch. Der erhaltene Faserquerschnitt ist nieren- bis schwach hantelförmig.

Wie wir gemäß unserem Patentanspruch²³ zeigen konnten, wird eine sehr kräftige und federelastische Kräuselung erreicht, wenn ein Teil der üblichen Modifikatoren (vorzugsweise geeignete Berol-Produkte) in der Viskose durch spezielle, kräuselungsgebende *Modifikatoren*, die sich vorwiegend vom Cyclohexanon oder -pentanon ableiten, ersetzt wird. Auch hier gilt es, die totale Modifizierkonzen-

Tabelle 4: Werte bekannter, modifizierter Viskosefasern bezüglich Festigkeit, Dehnung und Naßmodul

	Prima	Avril II crimped fiber 40	Avril III multilobal natural HWM	Hohlfaser Vitloft	I.P. Hohlfaser gekräuselt, Versuchsfaser
Titer, dtex	1,7	1,7	1,7	1,6	1,4
Festigkeit, cN/dtex					
— kond.	3,1—3,5	3,55	3,1—4,2	2,5	2,7
— naß	2,0—2,4	1,95	2,0—2,1	1,4	1,5
Dehnung, %					
— kond.	13—16	24	16,5	12—15	8
— naß	14—17	31	22,5	13,7	14
Naßmodul: cN/tex/100%	90—140	75—90	130	100	140

tration relativ niedrig zu halten und geeignete Spinnbedingungen (Viskose- und Spinnbadzusammensetzung) zu wählen. Da der geringe Modifiereinsatz meist geringe Streckgrenzen zur Folge hat, ist die richtige Wahl der eigentlichen Modifikatoren und der Streckbedingungen (Temperatur, B-Badzusammensetzung) wichtig. Es ist dann möglich, beim Spinnen aus Clusterdüsen (12 000—13 000 Loch) Verstreckungen von 110—125% im B-Bad durchzuführen, die bei einer Kräuselung von bis zu 10 Bogen/cm bei einem Kräuselungsgrad von $\leq 12\%$ eine Festigkeit von etwa 3,2 cN/dtex kond. (2,3 cN/dtex naß) und einen Naßmodul von 100—120 cN/tex/100% ergeben. Die relative Schlingenfestigkeit ist ca. 20% und die Alkali-resistenz ($R_{6,5}$) 85%. Der Faserquerschnitt ist sehr schwach gelappt (Abb. 8).

Durch die Entwicklung neuer Hochleistungs-Verarbeitungssysteme ist ein zunehmender Markt für Viskosefasern mittlerer Festigkeit entstanden. Mittel- und hochfeste Baumwolltypen sind durch Spinnen von etwas unreiferen Viskosen mit Modifizierzusatz und höherem Zinksulfatgehalt (40—50 g/l) im Spinnbad schon seit längerem hergestellt worden (Tab. 5).

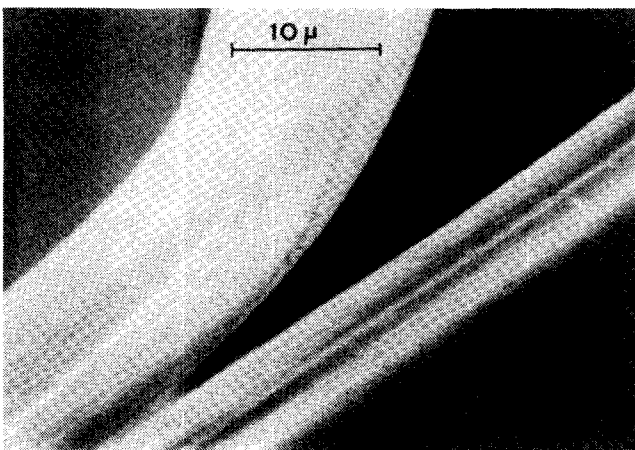


Abb. 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der im Laboratorium hergestellten Kräuselmodalfaser (SCT-Faser)

Bei neueren Typen, die gelegentlich als Semi-Modalfasern oder intermediate HWM-Fasern bezeichnet werden, ist bei gleichbleibenden oder besseren Festigkeiten die Dehnung herab- und der Naßmodul hinaufgesetzt worden.

Das herrschende Interesse an diesen Fasern hat ein näheres Studium derselben motiviert, und unabhängig von gleichgearteten Arbeiten und Beobachtungen der Berol-Kemi AB²⁴ haben wir gefunden, daß aus weitgehend normalen Viskosen, wie sie für normale Stapelfasern verwendet werden, unter Zusatz von etwa 1% Modifizier (total), bezogen auf Cellulose, in Spinnbädern mit mäßigem $ZnSO_4$ -Gehalt Kräuselfasern von etwa Semimodal-Charakter erhalten werden. Diese Beobachtung ist besonders im Hinblick auf die Ökonomie und geringe Umweltbelastung des gesamten Prozesses interessant.

Unsere empfohlene Viskosezusammensetzung ist 9,5—10% Cellulose, 6,3—6,8% NaOH und 33—34% CS_2 . Falls der Zellstoff kein artifizielles Viskosehilfsmittel enthält, soll der Alkalicellulose beim Zerkleinern 0,2—0,35% Berol Visco 385 oder eine Mischung von 385 mit Berol Visco 44 oder 32 zugegeben werden. Als Modifikatoren werden 0,5% PEG 1550 und 0,5% DMA + 0,15% Methylcyclohexylamin angewandt; Spinnviskosität 50—80 Sekunden Kugelfallzeit; Spinn- $\gamma < 42$. Das Spinnbad enthält 80 g/l H_2SO_4 , 250—260 g/l Na_2SO_4 , 15—20 g/l $ZnSO_4$ und 0,15 g/l Berol Spin 656. Die Badtemperatur beträgt 38—50° C. Das Faserkabel wird im B-Bad etwa 75—90% heißverstreckt.

Laboratoriumsfasern nach unserem Standardrezept besitzen bei einem Titer von 2,3 dtex eine Reißfestigkeit von 2,9—3,0 cN/dtex kond., 1,8—1,9 cN/dtex naß; die Dehnung ist $< 18\%$ kond. und $< 19\%$ naß. Die relative Naßfestigkeit beträgt 62—65%, und der Naßmodul liegt bei 75—85 cN/tex/100%. Die Fasern sind gekräuselt. Beim Spinnen aus Düsen mit 20 000—40 000 Löchern werden 0,1—0,2 cN/dtex an Festigkeit verloren.

An Beispielen hochfester Viskosefasern haben wir versucht, die Möglichkeiten zur zielgerichteten Beeinflussung textilmechanischer Eigenschaften aufzuzeigen. An Hand unseres gegenwärtigen Wissens können viele Aspekte der Bereitung der Spinnlösung und des Naß-Spinnens heute als hinreichend geklärt angesehen werden,

Tabelle 5: Vergleich von Baumwolle und modifizierten Viskose-Spinnfasern

	Baumwolle	Viskosespinnfasern		
		mittelfeste Baumwolltype	hochfeste Baumwolltype	Semi-Modal
Festigkeit, cN/dtex				
— kond.	2,1—2,9 (<5,3)	2,4—2,8	< 3,5	3,1—4,0
— naß	2,3—3,1 (<5,5) ¹⁾	1,6—1,8	< 2,6	1,8—2,65 ²⁾
Dehnung, %				
— kond.	9—12	19—20	19—20	12—18
— naß	10—14	21—23	< 27	15—25
Quellwert, %	35—40	90—95	ca. 65	60—75

1) Naßmodul: 105—175 cN/tex/100%

2) Naßmodul: 52—75 cN/tex/100%

und sogar eine quantitative Beschreibung erscheint vielfach möglich, wodurch eine bessere Prozeßmodellierung in den Bereich der Möglichkeit rückt. Wie Philipp²⁵ richtig unterstreicht, sind jedoch unsere Kenntnisse auf den Sektoren: Alkalisierung, Beeinflussung des Löseprozesses sowohl von seiten des Zellstoffs als auch der Prozeßparameter und Faserstrukturbildungsprozesse am spinnenden Faden, immer noch unbefriedigend. Für eine Optimierung des Spinnprozesses ist neben den bereits früher angeführten Faktoren noch die Berücksichtigung der Fließeigenschaften der Viskose²⁶, der Düsenkonstruktion²⁷ usw. wichtig.

Spezialfasern

Verschiedene Spezialfasern können bekanntlich durch die genannte Variabilität des Viskoseprozesses hergestellt werden. Beispiele solcher Entwicklungen sind verschiedene Arten von Hohlfasern, an denen auch wir in den Jahren 1966—1974 gearbeitet haben und worüber auch von uns in der Literatur berichtet worden ist²⁸. Ein anderes Beispiel sind hochquellende Viskosefasern, die durch chemische Modifizierung, durch Zugabe von hochquellenden Polymeren zur Viskose oder andere Verfahren (z.B. Querschnittsmodifizierung; Vertreter: SI-Fasern) hergestellt werden. Auch in unserem Laboratorium haben wir eine bakterizide Quellfaser mit einem Quellwert von ca. 180% entwickelt. Eine wichtige Variante in der großen Palette der Viskosefasern sind Fasern mit flammhemmenden Eigenschaften, die nun auch auf den Markt kommen²⁹. Der langsame Terraingewinn beruht auf dem Umstand, daß ca. 20—25% Flammschutzmittel zugegeben werden müssen, was zu einer 1,5 bis 2fachen teureren Faser von merkbar geringerer Festigkeit führt. Der Festigkeitsverlust läßt sich jedoch durch Spinntechnologien, ähnlich jenen zur Herstellung hochfester Viskosefasern, teilweise kompensieren. Auch Fasern mit modifizierter Anfärbbarkeit sind herstellbar³⁰.

Diese kurze und keineswegs vollständige Übersicht illustriert nochmals abschließend die große Variabilität des Viskoseprozesses. — Welche Möglichkeiten und Grenzen zur Erweiterung der bereits breiten Produktpalette von Regeneratcellulosefasern zeichnen sich ab?

Wie Albrecht³¹ betont, sorgt die Konkurrenz zwischen den Fasern dafür, daß Chemiefasern mehr und mehr eigenschaftsgerecht eingesetzt werden. Da die meisten Fasern sich auf verschiedene Weise modifizieren lassen, ergeben sich breite und überschneidende Einsatzspektren. Bei den Viskosefasern, die über eine besonders breite Palette verfügen, scheint der Markt die praktischen Modifizierungsmöglichkeiten nun zu beschneiden.

Möglichkeiten der Fasermodifizierung durch Pfropfung, Compoundierung u.dgl. diskutiert Philipp²⁵, wobei er feststellt: Die bisher erzielten Ergebnisse unterstreichen, daß durch verschiedene Modifizierungswege das Eigenschaftsbild von Celluloseregeneratfasern im weiten Umfang variiert werden kann, daß aber diesen Variationsmöglichkeiten durch bestimmte polymerimmanente Eigenschaften der Cellulose, wie ihre Hydrophilie und ihre mäßig hohe Thermostabilität, doch gewisse Grenzen gesetzt sind. Außerdem hat sich immer wieder gezeigt, daß eine polymerchemische Modifizierung des Cellulosemoleküls doch recht aufwendig ist und sich nur dann als ökonomisch tragfähig erweist, wenn der Effekt nicht durch andere, einfachere und billigere Verfahren erreicht oder der Bedarf durch andere Faserstoffe befriedigt werden kann.

Unkonventionelle Spinnbadsysteme

Schon früh wurden auch andersgeartete Spinnbäder zur Verspinnung der Viskose angewandt in der Hoffnung, Fasern mit besseren oder neuen Eigenschaften zu gewinnen. Bei mehrbadigem Spinnen wurden neben alkalischen Bädern milde (saure) Bäder aus Ammonium- und Natriumsulfat mit wenig Schwefelsäure oder schwefeliger Säure mit den genannten Kationen als Sulfite wie beim Vorläufer der Avrifasern Phosphate verwendet. In der Patentliteratur werden eine Reihe organischer oder anorganischer Säuren und deren Salze als Spinnbadchemikalien genannt, ohne daß eines dieser Systeme eine praktische Bedeutung für die Technik erlangt hätte. Schwierigkeiten mit Zinkionen in Abwässern und die Tatsache, daß eine Aufarbeitung im Sinne eines Recyclings des Glaubersalzes zu Natronlauge und Schwefelsäure technisch nicht einwandfrei gelöst ist, haben der Frage nach anderen Spinnbadsystemen eine neue Perspektive gegeben.

So haben Dimov und Mitarbeiter³² Salzsäure und Metallchloride als A-Badkomponenten untersucht. Da die meisten Chloride gut wasserlöslich sind, sind neben Natriumchlorid eine Reihe weiterer Chloride einsetzbar, wie z.B. CaCl_2 , welches Zinkionen in billiger und umweltfreundlicher Weise ersetzen könnte. Da HCl als starke Säure kräftig zersetzend auf das Xanthat wirkt, sind geringe Säurekonzentrationen (meist < 20 g/l) im Spinnbad geboten. Da in der Arbeit Einzelheiten über ein technisches Spinnen fehlen, haben wir einige Spinnversuche angestellt.

Bei den bisherigen Versuchen wurde verifiziert, daß HCl wesentlich stärker zersetzend auf das Cellulosexanthat wirkt als die Schwefelsäure und daß sich die brauchbaren Konzentrationswerte daher etwa von 8—10 g/l bis zu 18—20 g/l erstrecken. Besonders mit den Konzentrationen 12 und 18 g HCl/l wurde eine Reihe von Spinnversuchen durchgeführt. Der NaCl-Gehalt lag hierbei zwischen 100 und 200 g/l, vornehmlich aber um 160 g/l. 5—50 g/l CaCl_2 ersetzen das Zink des Müllerbades, wobei ein höherer CaCl_2 -Zusatz die Dehnung geringfügig anzuheben scheint. Die höchste von uns erreichte Dehnung bei der gewählten Verstreckung von 80% betrug 23% kond. und 25% naß. Die Quellung der Faser ist 100—125%. Im übrigen ist ZnCl_2 (10—15 g/l) viel wirksamer als CaCl_2 . Die höch-

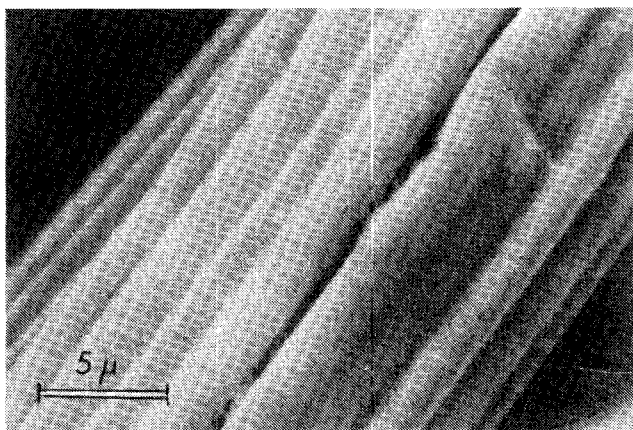


Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der im Text beschriebenen Versuchsfaser, gesponnen in einem Spinnbad aus HCl, NaCl und ZnCl_2

sten Festigkeiten, etwa jener normaler Zellwolle entsprechend, wurden mit einem Bad der Zusammensetzung 18 g/l HCl, 160 g/l NaCl und 10 g/l ZnCl₂ erhalten (Festigkeit: kond. = 2,1—2,4 cN/dtex; naß = 1,2—1,3 cN/dtex; Dehnung: 11—13% kond.; 9—10% naß). Die relative Naßfestigkeit ist < 60%. Hingegen ist der Naßmodul mit 120—130 cN/tex/100% relativ hoch, betreffend die Oberflächenstruktur (Abb. 9). Die Verstreckung des Faserkabels wurde bei allen Versuchen auf ca. 80% eingestellt; Streckgrenzen im heißen B-Bad wurden je nach Viskose- und Spinnbadzusammensetzung zwischen 90 und 150% beobachtet.

Nazarin und Rogovin³³ haben den Ersatz der Schwefelsäure durch Orthophosphorsäure aus der Überlegung heraus studiert, daß Phosphorsäure ein großtechnisches Produkt ist und eine schwache, pufferbare Säure darstellt. Das beim Spinnen sich bildende Natriumphosphat ließe sich in der Landwirtschaft verwenden, und Zusätze wie etwa Ca(H₂PO₄)₂, die zweiwertige Ionen enthalten, könnten eine dem Zink ähnliche Wirkung entfalten, ohne jedoch von der Umweltseite her bedenklich zu sein. Während ein A-Bad aus Phosphorsäure/prim. Natriumphosphat (196 g/l Säure, 100—300 g/l Salz; t = 45° C) aus einer Viskose 8,5/6,5 Fäden mit niedriger Dehnung und Schlingenfestigkeit ergibt, erhöht dagegen ein Zusatz von Ca(H₂PO₄)₂ diese beiden Parameter. Auch zeigte sich ferner, daß sowohl der Rest- γ -Wert wie auch die primäre Faserquellung etwas den Verhältnissen beim Müllerbad entsprachen. Hingegen sind die Faserquerschnitte rund und lassen keine Mantelstruktur erkennen. Auch hier hat sich Zinkphosphat viel wirksamer als Calcium- oder Magnesiumphosphat erwiesen.

Verformung niedrigsubstituierter, stabiler Cellulose-derivate

Versuche, Fäden aus Hydroxyethylcellulose, Cyanoethylcellulose und anderen niedrigsubstituierten Celluloseethern herzustellen, wurden verschiedentlich geprüft. Die erzielbaren Festigkeiten, besonders im nassen Zustand, befriedigen jedoch nicht.

Nichtwäßrige Celluloselösungen

Ein neuer Prozeß, basierend auf nichtwäßrigen Celluloselösungen, müßte Fasern liefern, die eigenschaftsmäßig den Viskosefasern ähnlich sind. Wünschenswert sind Fasern, die Modalfasereigenschaften aufweisen und somit Baumwolle in Fasermischungen ersetzen können. Der Prozeß zur Bereitung der Spinnlösung soll chemisch und apparatetechnisch einfach sein, so daß die Investitionskosten in den notwendigen Anlagen entsprechend gering sind. Dies schließt natürlich auch die Rückgewinnung der Chemikalien für die Auflösung der Cellulose und der Spinnbadchemikalien (Spinnbadregenerierung) ein. Der Prozeß soll schließlich frei von umweltgefährdenden Abfällen sein.

Eine intensive Beschäftigung mit nichtwäßrigen Lösungsmittelsystemen hat auch unsere Kenntnisse über den Lösemechanismus stark erweitert. Eine Auflösung findet nur statt, wenn die Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose und dem lösewirksamen Agens größer ist als die Stärke der H-Brücken zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose — wenn also eine ausreichende Triebkraft für die Adduktbildung vorhanden ist und wenn das entstandene Addukt oder Derivat ausreichend solvatisiert wird. Den chemischen Reaktionsmechanismus derartiger Löseprozesse in nichtwäßrigen

Medien kann man sich nach Philipp³⁴ stark schematisch etwa so vorstellen, daß primär eine Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose und einer oder mehreren Komponenten des Lösungsmittelsystems stattfindet, die zur Sprengung des H-Brückensystems führt (Abb. 10). Abhängig vom eingesetzten Lösungsmittelsystem liegen nach Sprengung der H-Brücken verschieden stark ausgebildete Bindungen zwischen Cellulose und bestimmten Lösungsmittelbestandteilen vor, die von einer losen Additionsverbindung bis zur hauptvalenzmäßigen Derivatbildung reichen. Diese Produkte — bei Veresterung oder Verätherung genügen bei gleichmäßiger Substituentenverteilung oft schon DS-Werte von 0,2 bis 0,5 — werden von einer stark polaren Lösungsmittelkomponente solvatisiert und schließlich gelöst.

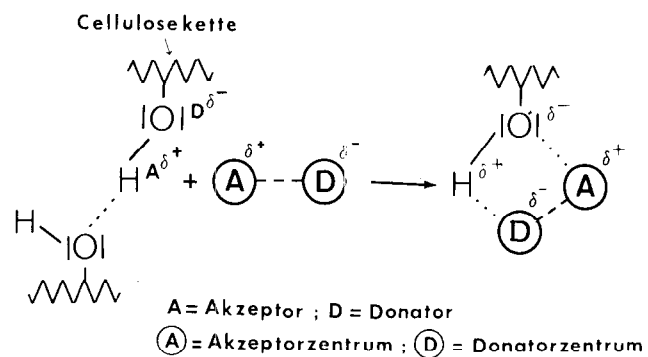


Abb. 10: Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Cellulose-Lösungsmittel-System nach Philipp

Eine systematische Einteilung der Lösungsmittelsysteme kann entweder nach der Zahl der stofflichen Komponenten sowie der Natur der mit Cellulosehydroxylgruppen in Wechselwirkung tretenden funktionellen Gruppen der aktiven Lösekomponente oder nach dem Verhalten der Cellulose erfolgen, wobei die Cellulose sich wie eine Base oder Säure verhält oder als Komplex oder Derivat in Lösung gehen kann³⁵. Es erfolgt beispielsweise die Lösung der Cellulose im bekannten System Dimethylsulfoxid (DMSO)-Paraformaldehyd in Form einer Hemiacetalverbindung $^{\circ}\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ (Methylolcellulose)³⁶ und das In-Lösung-Gehen der Cellulose im System Dimethylformamid (DMF)/N₂O₄ in Form des Cellulosenitrits³⁷, betreffend N-Methylmorpholin-N-oxid³⁸.

Am einfachsten lassen sich industriell erwartungsgemäß Einkomponentenlösungsmittel handhaben. Die Zahl der bis heute bekannten Einkomponentenlösungsmittel ist jedoch gering. Im Mittelpunkt des Interesses stehen zur Zeit bestimmte (tertiäre) Aminoxide, wie N-Methylmorpholin-N-oxid. Aus jenem Lösungsmittel konnte American Enka³⁶ im Laboratorium Fäden mit vielversprechenden Eigenschaften spinnen (Tab. 6). Bei den aktuellen Temperaturen (90—120°C) sind Cellulosekonzentrationen bis zu 15—30% möglich, womit man sogar in das Gebiet flüssigkristalliner Phasen kommt⁴². Aus solchen Lösungen können Fasern mit interessanten Eigenschaften hergestellt werden. Die Bildung des Fadens erfolgt durch eine Art Extrusionsprozeß mit anschließender Verstreckung und Auslösung des Lösungsmittels.

Ein weiteres Celluloselösungsmittel ist Triäthylamin-N-oxid in DMF, das Celluloselösungen bis zu 10% Cellulose

Tabelle 6: Textile Kenndaten von Versuchsfasern, gesponnen aus nichtwäßrigen Lösungsmittelsystemen

	N-Methyl- morpholin- -N-oxyd (Lit. 39)	DMF/N ₂ O ₄ (Lit. 25)	DMSO/CH ₂ O _x (Lit. 41)
Reißfestigkeit, cN/dtex			
— kond.	1,2—4,1	1,5—3,2	1,1—2,6
— naß	0,4—3,2	1,3—2,1	0,5—1,9
Dehnung, %			
— kond.	7—14	5—23	5—28
— naß	7—16	10—15	6—26
Naßmodul, cN/tex/100%	70—245	120—300	35—180

zuläßt.⁴⁴ — Ein anderes interessantes System ist N-Äthylpyridiniumchlorid/Pyridin⁴⁵ oder DMF. Mit letztgenanntem System haben Aaltonen und Mitarbeiter⁴⁶ bei einer Konzentration von 5% Cellulose in der Spinnlösung Fasern gesponnen. Die erhaltenen Fasern hatten eine Festigkeit von 1,2 cN/dtex bei 10% Bruchdehnung.

In DMF/N₂O₄ lassen sich 6—12%ige Spinnlösungen mit hoher Reinheit herstellen, die meist nur eine einzige Filtration benötigen. Das Spinnen erfolgt meist in Wasser/DMF-Gemischen. Spinnen in höheren Alkoholen gibt unrunde Fasern bis Hohlfasern. Ein Pilot-plant-Prozeß (ZPR12) arbeitet in der UdSSR⁴⁰.

Das System DMSO/(CH₂O)_x ergibt, wie auch Tabelle 6 ausweist, Fasern mit etwas schlechteren Festigkeiten. Als Spinnbad kommen Wasser, Alkohol oder Gemische in Frage. Zugaben von N oder S enthaltenden Substanzen, wie NH₃, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃ u.dgl., verbessern die Festigkeiten bis auf etwa 2,6 cN/dtex. Während die Waschstabilität der aus DMF/N₂O₄ gesponnenen Fasern, ausgedrückt durch S_{6,5}, relativ schlecht ist, entsprechen die aus DMSO/(CH₂O)_x erhaltenen Fasern den Stabilitätseigenschaften von HWM-Fasern.

Zusammenfassung

Es kann festgestellt werden, daß auch bei diesen Systemen das Hauptproblem beim Spinnen darin besteht, einen geeigneten Gelzustand und eine geeignete Verzögerung in der Ausbildung einer kohärenten übermolekularen Struktur während der Verstreckung aufrechtzuerhalten (z.B. durch ein alkoholisches Spinnbad anstelle eines wäßrigen), so daß geeignete hohe Festigkeitswerte, insbesondere im nassen Zustand, und hohe Dehnungswerte erzielt werden. Es ist auffallend, daß sowohl beim Spinnen von Viskosen in schwefelfreien Spinnbädern wie auch von Celluloselösungen in organischen Lösungsmitteln meist geringe Dehnungs-, Naßfestigkeits- und Scheuerfestigkeitswerte erhalten werden.

Immerhin zeigen die Daten in Tabelle 6, daß es offenbar nicht aussichtslos erscheint, aus solchen Systemen

brauchbare Fasern zu erzeugen. Größere Pilot-plant-Anlagen werden in Zukunft auch eine Antwort darauf geben, wie die Garn- und Gewebeeigenschaften, insbesondere die Gebrauchseigenschaften (Trageigenschaften usw.), solcher Textilien aussehen werden.

Herstellungstechnisch kann zu den bisher untersuchten nichtwäßrigen Spinnssystemen gesagt werden, daß wohl die Bereitung der Spinnlösung sehr einfach ist, jedoch die Rückgewinnung und Wiederverwendung (Kreislauf-führung) der Chemikalien oft mit Schwierigkeiten, erheblichem Aufwand und Risiken verbunden ist. Die Rückgewinnung und Kosten der Lösungsmittelkomponenten sind ebenfalls oft unbefriedigend. Wenn auch äußere Umweltprobleme wahrscheinlich nicht auftreten, so sind die innerbetrieblichen Milieuprobleme oft zumindest gleich groß, im allgemeinen wahrscheinlich sogar erheblich größer, wie beim Viskoseprozeß⁴⁷.

Solange nicht ein besseres Lösungsmittelsystem gefunden wird, ist kaum anzunehmen, daß eines der bisher gefundenen Systeme den klassischen Viskoseprozeß ersetzen kann.

Literatur

- 1) Jolley, L.J.; J.Text.Inst., **30**, T 22 (1939)
Traube, W.; Ber., **54**, 3224 (1921); **63**, 2083 (1930)
Arkhipov, M.I., A.B. Pakshver, N.I. Podbornova; J.Appl. Chem. (USSR), **23**, 181 (1950)
- 2) Hoelkeskamp, F.; Das Papier, **16** 102 (1962); **18**, 201 (1964)
- 3) (C₆H₁₀O₅)
- 4) Rev. Text. Prog., **3**, 31 (1951)
- 5) Arkhipov, M.I., W.P. Charitonova; J.Appl.Chem. (USSR), **22**, 761 (1949), **24**, 733 (1951)
- 6) Elsabee, M.Z., S.M. Mattar, G.M. Habashy; J.Polym. Sci., A-1, **14**, 1773 (1976)
- 7) Danilov, S.N., M.G. Okun; J.allg.Chem., **24**, 2153 (1954)
- 8) Pummerer, R.: »Chemische Textilfasern, Filme und Folien«, F. Enke Vlg., Stuttgart 1953
Hoelkeskamp, F., Melliand Textilber., **42**, 1215 (1961)
- 9) Frind, H.; Kolloid-Z., **179**, 110 (1961)
- 10) Hoelkeskamp, F.; Das Papier, **18**, 201 (1964)
Deuel, H., H. Neukom; Makromol. Chem., **4**, 97 (1949)
- 11) Korneva, A.T., L.A. Nazarina, V.I. Samojlov, L.S. Galbrajch, Z.A. Rogovin; Sowj. Beitrag zu Faserforsch. Textiltech., **17**, 585 (1980)
- 12) Anon.; Man-Made Text., **34**, 44 (1960) 10
- 13) Sippel, A.; Text. Prax., **7**, 574 (1952)
- 14) Serkov, A.T., G.A. Budnickij, V.N. Pokrovskij; Sowj. Beitrag zu Faserforsch. Textiltech., **4**, 139 (1967)
- 15) Klare, H., A. Gröbe; Österr. Chem. Ztg., **65**, 218 (1964)
Götze, K.; Ibid., **65**, 209 (1964)
- 16) Treiber, E.; Lenzinger Ber., **18**, 1 (1965); Faserforsch. Textiltech., **29**, 605 (1978)
Lenz, J.; Textiltechnik, **30**, 358 (1980)
- 17) Wooding, C.R.; Lenzinger Ber., **18**, 23 (1965)
- 18) Daul, G.C.; Chem. Tech., 83 (1981)
- 19) Ernst, A.: »Die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten von Modalfasern«, 20. ICT-Dornbirn, 25.9.1981; veröffentlicht in den Lenzinger Ber., Heft 52 (1982)

- 20) Szegő, L.; Kolor. Ert., 9 (1970)
- 21) Muller, T., F.P. Barch, G.C. Daul; Text.Res.J., **46**, 184 (1976); M.J. Welch, C.R. Wooding; Chemiefasern/Text.Ind., **30/82**, 492 (1980); G.C. Daul; Chem.Tech. 83 (1981); J.E. Ford; Textiles, **9**, 2 (1980); M.P. Godsay; Tappi Conference Papers: 5th Intern.Diss.Pulps 1980, Vienna, S. 67 (1980); H.T. Adishesha; Berita Selulosa, **14**, 15 (1978)
- 22) Dykes, J.B., T.E. Muller; Man-Made Text. India, **20**, 245 (1977)
- 23) PCT Int.Appl. 8000,979 (15. Mai 1980) — Schwed. Patent 7811741-3, vom 11.2.1982
- 24) Söderberg, W., I. Uneback: »Modifiers For Improved Rayon Staple Fibers«, Berol-Kemi AB, Stenungsund, Schweden
- 25) Philipp, B., D. Bartsch, H. Schleicher: Formeln—Faserstoffe—Fertigware Inform., **34** (1981)3
- 26) Fischer, K., H. Sendner, M. Wilke, R. Schnabel; Acta Polym., **31**, 527 (1980)
- 27) Schwab, M.; Chemiefasern/Text.Ind., **27/79**, 767 (1977); J.A. Vinogradov, A.S. Borisov, V.D. Fichman; Sowj. Beiträge Faserforsch. Textiltech., **17**, 628 (1980); A.P. Neverov, E.A. Paksver, G.A. Lobanova; ibid. 626; I.N. Kotomina, A.T. Serkov; Sowj. Beiträge Faserforsch. Textiltech., **18**, 129 (1981)3
- 28) Treiber, E., D. Dumbleton; Das Papier, **26**, 817 (1972); E. Treiber, D. Ehrengard; Tappi, **57**, 69 (1974)7
- 29) Kossina, A.; Chemiefasern, **58** (1978); F. Gotschy; Textilveredlung, **12**, 358 (1977); R. Wolf; Vortrag — Second Chemical Congress of the North American Continent, Las Vegas, 24—29 August 1980
Portnoy, N.A., D.G. Unrau, D.M. Healey; Vortrag — Second Chemical Congress of the North American Continent, Las Vegas, 24.—29. August 1980
- 30) Ward, J.S., R. Hill; Text.Inst.Ind., **7**, 274 (1969)
- 31) Albrecht, W.; Nachr.Chem.Tech.Lab., **28**, 444 (1980)
- 32) Dimov, K., N. Simeonov, P. Pawlov; Cellul.Chem.Technol., **18**, 477 (1979)
- 33) Nazarin, S.M., Z.A. Rogovin; Sowj. Beitr. Faserforsch. Textiltech., **17**, 475 (1980); **18**, 79 (1981)
- 34) Philipp, B., H. Schleicher; Textiltech., **29**, 89 (1979)
- 35) Philipp, B., H. Schleicher, W. Wagenknecht; Cellul. Chem.Technol., **12**, 529 (1978)
- 36) Johnson, D.C., M.D. Nicholson, F.C. Haigh; Appl. Polym. Symp., **28**, 931 (1976)
- 37) Schweiger, R.G.; Das Papier, **28**, 534 (1974)
- 38) Gagnaire, D., D. Mancier, M. Vinedon; J.Polym.Sci., Polym.Chem.Edit., **18**, 13 (1980)
- 39) Armstrong, R.N., C.C. McCorsley, J.K. Varga; Tappi Conference Papers; 5th Int. Diss. Pulps Conf., Wien 1980, S. 100 (1980)
- 40) Tschegolja, A.S., F.N. Kaputskij, D.D. Grinshpan, E.Z. Burd, V.B. Kvasha; Lenzinger Ber., **51**, 5 (1981); O. Aaltonen, J. Karvinen, V. Komppa, L. Pohjola, V.J. Pohjola; Pap. Puu, **59**, 739 (1977)
- 41) Hammer, R.B., M.E. O'Shaughnessy, E.R. Strauch, A.F. Turbak; J.Appl.Polym.Sci., **23**, 485 (1979)
- 42) Bheda, J., J.F. Fellers, J.L. White; Colloid Polym. Sci., **258**, 1335 (1980)
Chanzy, H., A. Peguy; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, 1137 (1980)
- 43) Greber G., O. Paschinger; Das Papier, **35**, 547 (1981)
- 44) Gonoboblev L.N., G.A. Petropavlovskij; Sowj. Beitr. Faserforsch. Textiltech. **18**, 293 (1981)
- 45) Husemann, E., E. Siefert; Makrom. Chemie, **128**, 288 (1969)
- 46) Aaltonen, O., J. Karvinen, V. Komppa, L. Pohjola, V.J. Pohjola; Paperi ja Puu, **59**, 739 (1977)
- 47) Papkov, S.P., V.G. Kulicichin; Sowj. Beitrag zu Faserforsch. Textiltech., **18**, 523 (1981)

KORROSIONSSCHUTZ W. HÖHNEL KG.



neu:

**Jetzt auch Pulverkunststoff-
beschichtungen
im Flammstutzverfahren**

A—4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5
Tel. 0732/72606 Serie, FS 02 1469
Postfach 202, Telegrammadresse: Höhnel KG.
Korrosionsschutzwerk: Linz, Zamenhofstr. 41

Die Auflösung von Cellulose in einem Gemisch aus Chloral und aus aprotischen Lösungsmitteln

Adel El-Kafrawy und Albin F. Turbak, ITT Rayonier Inc., Whippany, USA

Zwei neue Methoden zur chemischen Modifizierung und raschen Auflösung von Cellulosezellstoff in aprotischen Lösungsmitteln, die Chloral enthalten, werden vorgestellt. Bei der ersten Methode wird der Cellulosezellstoff durch Wasser aktiviert, und vor Zusatz des Chlorals wird das Lösungsmittel ausgetauscht. Bei der zweiten Methode wird der Cellulosezellstoff im Lösungsmittel am Rückfluß gekocht und auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor man Chloral zusetzt. Die Methoden verwenden keine Katalysatoren, erfordern aber eine Voraktivierung des Zellstoffs vor der Chloralbehandlung. Klare Lösungen, die durch die Wasseraktivierungslösungsmittelaustauschmethode erhalten wurden, wurden zu Folien gegossen, und nach einer Wäsche mit Wasser war das Produkt in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel einschließlich in Aceton löslich.

Die Infrarot- und NMR-Analysen (^1H und ^{13}C) sowie chemische Analysen führten zur Schlußfolgerung, daß sich zunächst ein Cellulose-Chloral-Hemiacetal mit einem Substitutionsgrad von 2,2 bildet, welches sich dann beim Stehenlassen bei 23°C zu einem relativ stabilen Hemiacetal mit einem Substitutionsgrad von 0,4 langsam zersetzt. Die vollständige Regenerierung zur Cellulose erfolgt beim langen Stehen oder durch Behandlung mit 1 n Essigsäure bei 80°C mit 1 n HCl bei 50°C , mit 0,5% NH_4OH oder 0,1 n NaOH bei 23°C .

Wenn Lösungen, die durch die Heißlösungsmittelaktivierungsmethode erhalten wurden bei Raumtemperatur in Wasser koaguliert wurden, erhielt man regenerierte Cellulose. — Bei beiden Methoden wurde eine geringe oder keine Zersetzung der regenerierten Cellulose festgestellt.

Two new approaches toward the chemical modification and rapid dissolution of cellulose pulp in aprotic solvents containing chloral are presented. In the first method, cellulose pulp is water activated then solvent exchanged prior to the addition of chloral. In the second method, cellulose pulp is heated in refluxing solvent then cooled to ambient temperature before the addition of chloral. The methods do not entail the use of catalysts but require the preactivation of the pulp prior to treatment with chloral. Clear solutions obtained by the water activation-solvent exchange method were cast into films and after washing with water the product was soluble in a variety of organic solvents including acetone. IR and NMR (^1H and ^{13}C) analyses as well as chemical analyses led to the conclusion that a cellulose chloral hemiacetal with a D.S. of 2.2 is initially formed which then slowly decomposes upon standing at 23°C to a relatively stable hemiacetal of D.S. 0.4. Complete regeneration to cellulose results upon standing for an extended period or treatment with 1N acetic acid at 80°C , 1N HCl at 50°C , 0.5% NH_4OH or 0.1N NaOH at 23°C .

When solutions, obtained by the hot solvent activation method, were coagulated in water at ambient temperature, regenerated cellulose was obtained.

In both methods, little or no degradation of the regenerated cellulose resulted.

Einleitung

Als Ergebnis der Erdölknappheit und der hohen Preise wurde in letzter Zeit der kommerziellen Verwertung der Cellulose großes Interesse entgegengebracht. Obwohl die Cellulose der häufigste ersetzbare organische Rohstoff der Welt ist, ist ihre Umwandlung für viele Verwendungsmöglichkeiten begrenzt, vor allem aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer komplizierten Morphologie. Cellulose selbst schmilzt nicht, und aufgrund der starken Wasserstoffbindungen — sowohl in den kristallinen als auch in den amorphen Bereichen — löst sie sich nur in wenigen Lösungsmitteln auf, wobei die meisten davon anorganische oder organische Lösungsmittel sind und aus mehreren Bestandteilen bestehen. Daher ist die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittelsystem für Cellulose der Schlüssel für viele Einsatzmöglichkeiten, wo eine Auflösung gefolgt von einer Koagulation (Spinnen, Formen usw.), zu vielen nützlichen Produkten führen kann.

Die Auflösung des Cellulosezellstoffs in polaren aprotischen Lösungsmitteln, die wasserfreies Chloral enthalten, ist nicht neu¹⁻⁷. Im Jahre 1971 wurde in einem Patent von N a k a o und Y a m a z a k i² berichtet, daß die Cellulose und ihre Pfropfcopolymere sich in einer Anzahl von polaren aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von 5—10 Mol wasserfreiem Chloral pro Anhydroglucoseresest je nach dem eingesetzten Lösungsmittel auflösen. Auch andere Polymere waren in der Celluloselösung löslich, und das Spinnen und Foliengießen von Polymercelluloselösungen wurde erfolgreich durchgeführt. Ein großer Nachteil dieser Auflösungsmethode jedoch war der, daß eine vollständige Celluloseauflösung langsam vor sich ging und mehrere Wochen dauerte.

Andere Forscher haben über den Einsatz von Katalysatoren zur Verbesserung der Auflösung der Cellulose in wasserfreiem Chloral/aprotischen Lösungsmitteln berichtet. Daher verwendete O k a j i m a und seine Mitarbeiter^{3,4} verschiedene organische Amine, wie Pyridin, Tripropylamin und Triethylamin, als Katalysatoren. Mit diesen Katalysatoren erfolgte die Auflösung der Cellulose rasch, besonders mit Et_3N , und ergab stark gefärbte Lösungen. C l e r m o n t und M a n e r y⁵ verwendeten auch Pyridin zur Verbesserung der Lösegeschwindigkeit der Cellulose in einem Chloral/DMF-Gemisch. In ihrer Arbeit wurde eine Cellulose/Chloral/DMF/Pyridin-Lösung in ungefähr 18 Stunden hergestellt, die mit Essigsäureanhydrid bei 70°C unter verschiedenen Bedingungen acetyliert wurde; es ergaben sich Reaktionsprodukte, die sowohl Acetylgruppen als auch Chlor in Mengen bis zu 35% Acetyl und 38% Chlor enthielten.

T e p t e l e v a⁶ untersuchte die Reaktion von freien Hydroxylgruppen in Celluloseacetat mit Chloral in verschiedenen Lösungsmitteln und berichtete, daß DMF ein schlechtes Reaktionsmittel sei. In einem früheren Bericht⁷ jedoch wurden chlorierte Celluloseacetatprodukte, die bis zu 17% Chlor enthielten, durch die Reaktion in Methylenchlorid, Essigsäure oder Benzol erhalten.

Es scheint, daß das System Chloral/aprotisches-Lösungsmittel für Cellulose bis jetzt als mögliches kommerzielles Lösungsmittel zur Herstellung von Fasern, Folien oder anderen geformten Celluloseprodukten noch wenig attraktiv erschienen ist, vor allem, weil Katalysatoren benötigt wurden und eine lange Zeit zur Celluloseauflösung notwendig war. Diese zwei Faktoren würden dieses System natürlich recht kostspielig machen.

In der vorliegenden Arbeit werden modifizierte Methoden zur Herstellung von Celluloselösung in wasserfreiem Chloral/aprotischen-Lösungsmittel vorgestellt, welche den Einsatz von Katalysatoren nicht benötigen und bei welchen die Auflösung der Cellulose in mehreren Stunden erfolgt. Weiters werden Natur und Eigenschaften der Cellulosederivate, die sich bei der Auflösung bilden, sowohl mittels der Infrarotspektroskopie als auch der Proton- und ^{13}C -Fourierumwandlung (FT)-NMR-Spektroskopie sowie durch Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

Versuche

Materialien

Ein vorhydrolysiertes Kraftzellstoff (Type Cordenier-J-LV der Firma ITT Rayonier) mit einem D.P. von 500 wurde zu feinpulverisierter Form Abbe-geschnitten und im größten Teil der Untersuchungen eingesetzt. Avicel PH-105 mikrokristalline Cellulose der Firma FMC wurde ebenfalls bei der Herstellung einiger Lösungen verwendet.

Die aprotischen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylsulfoxid (DMSO) und N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) wurden von Aldrich geliefert. Das wasserfreie Chloral war eine Reaktionsmitteltype. Alle Halogencarbonyl- und Halogencyanverbindungen wurden von Aldrich gekauft.

Chloranalyse

Die Chloranalysen wurden nach der Schöniger-Methode⁸ durchgeführt, bei der eine Thomas-Ogg-Infrarotzündapparat, hergestellt von der Firma Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, eingesetzt worden ist, bzw. durch eine Mikroverbrennung in den Childers-Laboratories in Milford.

Spektroskopische Analysen

Die Infrarotspektren wurden auf einem Bildraster-Infrarotspektrophotometer, Modell 521, von Perkin-Elmer bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die NMR-Analysen wurden folgendermaßen durchgeführt: Eine 3,7/23,3/73,1 Cordenier-J-LV/ CCl_3CHO /DMF-Lösung wurde in Wasser in einem Waring-Mischer koaguliert und das Produkt filtriert, mit Wasser gewaschen, ausgepreßt und nochmals in Aceton gelöst. Aus der Lösung wurde eine Folie gegossen und das Aceton im Stickstoffstrom verdampft. Die getrocknete Folie (ca. 0,21 g) wurde neuerlich in 3 ml Aceton- d_6 in einem 10 mm NMR-Proberohr gelöst und das Proton NMR-Spektrum wurde mit einem JEOL FX-900 (90 MHz) FT-NMR-Spektrometer pulsierend aufgenommen. Es wurde mit einer Frequenz von 89,56 MHz gearbeitet. Das Spektrometer war mit einem Datenerfassungs- und -verarbeitungscomputersystem der Firma Texas-Instruments gekoppelt. Die Spektralbreite betrug 10 000 Hz mit 8K realen Datenpunkten im transformierten Spektrum. Das beobachtete Spektrum (Abb. 5) wurde nach 8 Akkumulationen nach einem Erregungsimpuls, der einem *Flip-Winkel* von 25° entsprach, erhalten. Die chemischen Verschiebungen wurden, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS), bestimmt.

Das Spektrum ^{13}C NMR einer Lösung 3,7/23,3/73,1 Cordenier-J-LV/Chloral/DMF sowie das der koagulierten Folie des Cellulose-Chloralderivats, wie es oben beschrieben worden ist, sind in den Abbildungen 6 bzw. 7 dargestellt. Die NMR-Spektren wurden auf demselben Spektrometer aufgezeichnet, das mit 22,5 MHz und einer Spektralbreite von 5000 Hz arbeitete. Die beobachteten Spektren wurden nach 62 000 bzw. 9065 Akkumulationen erhalten und

jedesmal nach einem Erregungsimpuls, der einem *Flip-Winkel* von 45° entsprach. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die chemische Verschiebung von ^{13}C des TMS-Kohlenstoffs (0 ppm) bezogen.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Es wurden SEM-Fotos auf einem AMR-Rasterelektronenmikroskop, Modell 1000A, gemacht. Die Proben wurden mit Gold/Palladium 100A beschichtet.

Bereitung der Lösungen: Cellulose/Chloral/aprotisches Lösungsmittel

(A): Der folgende Vorgang ist für die Auflösung des Zellstoffs in dem System Chloral/aprotisches Lösungsmittel durch die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode typisch. Das gleiche Verfahren wurde auch bei der Untersuchung der Halogencarbonyl- und Halogencyanverbindungen in der DMAc-Lösung zur Auflösung von Zellstoff eingesetzt.

Der Abbe-geschnittene Zellstoff Cordenier-J-LV (0,5 g, 3,09 MMole) wurde 5 Minuten lang in 20 g Wasser aufgeschlemmt, saugfiltriert, mit 20 ml DMAc gespült, mit einem Gummidiaphragmen 5 Minuten lang abgepreßt und dann in ein Becherglas geleert, das 20 ml DMAc enthielt. Nach 30 Minuten langem Weichen in DMAc wurde der Zellstoff durch eine Glasfritte filtriert, wie schon vorher 10 Minuten lang ausgepreßt, und dann gewogen. Der aktivierte und lösungsmittelausgetauschte Zellstoff wurde dann in eine Lösung von 8 g (54,2 Mol) wasserfreiem Chloral in insgesamt 20 g DMAc eingerührt. Die Mischung wurde 18 Stunden bei 23°C gerührt und ergab eine klare und zähflüssige Cellulose/Chloral/DMAc-Lösung von der gewichtsmäßigen Zusammensetzung 1,8/28,1/70,2. Die Lösung konnte zu Folien gegossen oder in einem Waring-Mischer unter Einsatz von Wasser als Koagulator zu Flocken koaguliert werden. Die Folien waren teilweise durchsichtig und wurden durch Infrarotspektroskopie nach gründlichem Waschen in Wasser zur Entfernung des restlichen Chlorals und des DMAc analysiert. Das Infrarotspektrum, das in Abbildung 1 dargestellt ist, zeigt eine starke Absorption bei 810 cm^{-1} , was für eine Gruppe typisch ist, die ein Kohlenstoffatom enthält, das an mehr als ein Chloratom gebunden ist⁹.

(B): Der folgende Vorgang ist typisch für die Auflösung von Cellulosezellstoff in dem System Chloral/aprotisches Lösungsmittel durch die Heißlösungsmittelaktivierungsmethode.

Abbe-geschnittener Zellstoff Cordenier-J-LV (1,0 g, 6,17 MMole) wurde in 39,9 g DMF 30 Minuten lang mit Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und dann mit wasserfreiem Chloral behandelt (9,1 g, 61,7 MMole) und bei 23°C gerührt. Die Auflösung des Zellstoffs erfolgte in 30 Stunden, und es entstand eine klare Lösung von der gewichtsmäßigen Zusammensetzung 2,0/18,2/79,8. Die Regenerierung der Lösung in Wasser führt zur vollständigen Regenerierung der Cellulose.

Bestimmung des Substitutionsgrades (D.S.)

Eine frisch koagulierte Folie (0,39) aus einer Lösung von 3,4/27,2/69,4 Cordenier-J-LV/Chloral/DMF, die durch die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode hergestellt worden ist, wurde 10 Minuten lang in einer 0,1 n NaOH-Lösung aufgeweicht. Ein Aufschäumen wurde festgestellt. Die Folie wurde mit verdünnter H_2SO_4 -Lösung

1 Minute lang gewaschen, hierauf auch noch mit Wasser, und schließlich luftgetrocknet, wobei man eine undurchsichtige Folie mit einem Gewicht von 0,13 g erhielt. Die Infrarotanalyse (KBr Granulat) der Folie zeigte die Abwesenheit des Absorptionsmaximums bei 810 cm^{-1} (Abb. 8). Der Substitutionsgrad wurde nach folgender Gleichung errechnet: $\text{Substitutionsgrad} = \frac{\text{Gewicht des Cellulosederivates} - \text{Gewicht der regenerierten Cellulose}}{\text{Gewicht der regenerierten Cellulose}}$ durch 162 mal dem Molekulargewicht des Chlorals durch Gewicht der regenerierten Cellulose.

Ergebnisse und Besprechung

Das Lösen der Cellulose in organischen und anorganischen Lösungsmittelsystemen zur Bildung von nichtderivatisierten oder derivatisierten Celluloselösungen umfaßt zwei getrennte und unterschiedliche Stufen. Die erste ist eine Aktivierungsstufe, bei der die Celluloseporen geöffnet und dem Lösungsmittelsystem zugänglich gemacht werden. In der zweiten Stufe findet der tatsächliche Auflösungs- und/oder Derivatisierungsvorgang statt¹⁰.

In diesem Sinne wurden neue Wege zum Auflösen von Zellstoff in dem System wasserfreies Chloral/aprotisches Lösungsmittel entwickelt. So erfolgte beispielsweise ein Auflösen der Cellulose bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden, je nach Konzentration der Cellulose und des Chlorals in der Mischung, wenn der Zellstoff mit Wasser aktiviert worden war, das Lösungsmittel in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, wie DMF, DMAc, NMP oder DMSO, ausgetauscht worden war und dann mit einer Lösung von wasserfreiem Chloral in einem der oben erwähnten Lösungsmittel versetzt wurde. Cellulose/Chloral/DMF-Lösungen von bis zu 6,4% Cellulose mit D.P. 500 wurden nach dieser Methode hergestellt. Die Optimierung der Cellulosekonzentration in diesem Lösungsmittelsystem wurde nicht untersucht. Es wurde jedoch festgestellt, daß ein kritisches Chloral/Cellulose-Molverhältnis von vier notwendig war, um die Auflösung des Zellstoffs im Chloral/DMF-System zu bewirken, obwohl Molverhältnisse über vier bessere Ergebnisse brachten. Die Tabelle 1

enthält die verschiedenen untersuchten Systeme, die Versuchsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse.

Eine andere Methode zur Aktivierung des Zellstoffs umfaßt die Behandlung der Cellulose am Rückfluß mit aprotischem Lösungsmittel während eines Zeitraumes von 30 Minuten und Abkühlung auf Raumtemperatur. Beim Zusatz von wasserfreiem Chloral zur aktivierten Zellstoffsuspension erfolgt die Auflösung in einem Zeitraum von 30 Stunden.

Sowohl die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode als auch die Heißlösungsmittel-Aktivierungsmethode zur Zellstoffauflösung im System Chloral/aprotisches Lösungsmittel bietet wesentliche Vorteile. Erstens verlaufen diese Methoden rasch und erfordern zweitens keinen Katalysator, was die Komplexität und die Kosten für die Rückgewinnung und den erneuten Einsatz der Lösungsmittelbestandteile erhöhen würde.

Das System Cellulose/Chloral/aprotisches Lösungsmittel konnte in Form von Folien oder Fasern in wäßrigen Medien sowie in Wasser, in wäßriger Essigsäure, in unterchloriger Säure und Schwefelsäure, in gesättigter Natriumbisulfit- und Ammoniumhydroxidlösung und auch in Hexan koaguliert werden. Lösungsmittel, wie Methanol, Cyclohexanol, Dichlormethan und Chloroform, waren zur Koagulierung der Cellulose nicht erfolgreich.

Die Infrarotspektren der Folien aus dem System Cellulose/Chloral/aprotische Lösungsmittel, welche durch die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode hergestellt und in Wasser koaguliert wurden, zeigten ein starkes Absorptionsmaximum bei 810 cm^{-1} , das auf eine Gruppe zurückgeführt wurde, die ein Kohlenstoffatom enthielt, welches an mehr als ein Chloratom gebunden war⁹ (Abb. 1).

Das koagulierte Produkt war in Methanol, Isopropanol, Aceton und Tetrahydrofuran löslich, in Chloroform und Dichlormethan jedoch unlöslich. Wird das Produkt z.B. in Aceton gebracht, so erhält man eine farblose und zäh-

Tabelle 1: Zusammenfassung der Versuchsbedingungen für aktivierten Chemiefaserzellstoff in Chloral/aprotischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Zusammensetzung des Cellulose/Chloral-Lösungsmittels	Chloral-Cellulose	Methode ^b	Ergebnis
DMF	3,7/23,3/73,1	7,0	A	Auflösung in 30 Stunden
DMF	3,4/27,2/69,4	4,4	A	Auflösung in 48 Stunden
DMF	4,0/14,8/81,2	4,0	A	Auflösung in 48 Stunden
DMF	4,2/11,5/84,3	3,0	A	Keine Auflösung
DMF	4,4/7,8/87,6	2,0	A	Keine Auflösung
DMF	6,4/29,3/64,2	5,0	A	Auflösung in 48 Stunden
DMF	5,3/28,8/65,9	6,0	A	Auflösung in 24 Stunden
DMSO	3,3/26,3/70,4	4,4	A	Auflösung in 48 Stunden
DMAc	1,8/28,1/70,2	17,6	A	Auflösung in 48 Stunden
Acetone	2,7/42,4/54,9	17,0	A	Keine Auflösung
DMSO	2,0/16,3/81,6	8,8	A	Keine Auflösung
DMF	2,0/18,2/79,8	10,0	B	Auflösung in 30 Stunden
DMF	2,2/9,1/88,7	4,5	B	Auflösung in 1 Woche

a) Abbe-geschnittener vorhydraulisierter, leichter Kraftzellstoff (Cordenier-J-LV) L.P. 500

b) Methode A: wasseraktivierter, lösungsmittelausgetauschter Zellstoff

Methode B: Heißlösungsmittelaktivierung

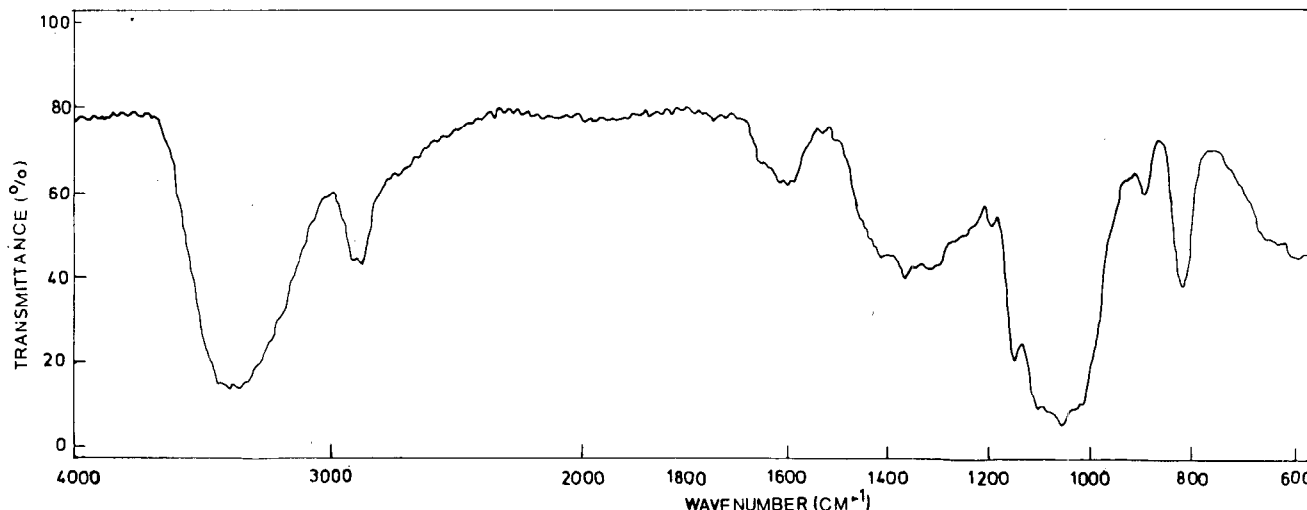


Abb. 1: Infrarotspektrum der Cellulose-Chloral-Hemiacetal-Folie

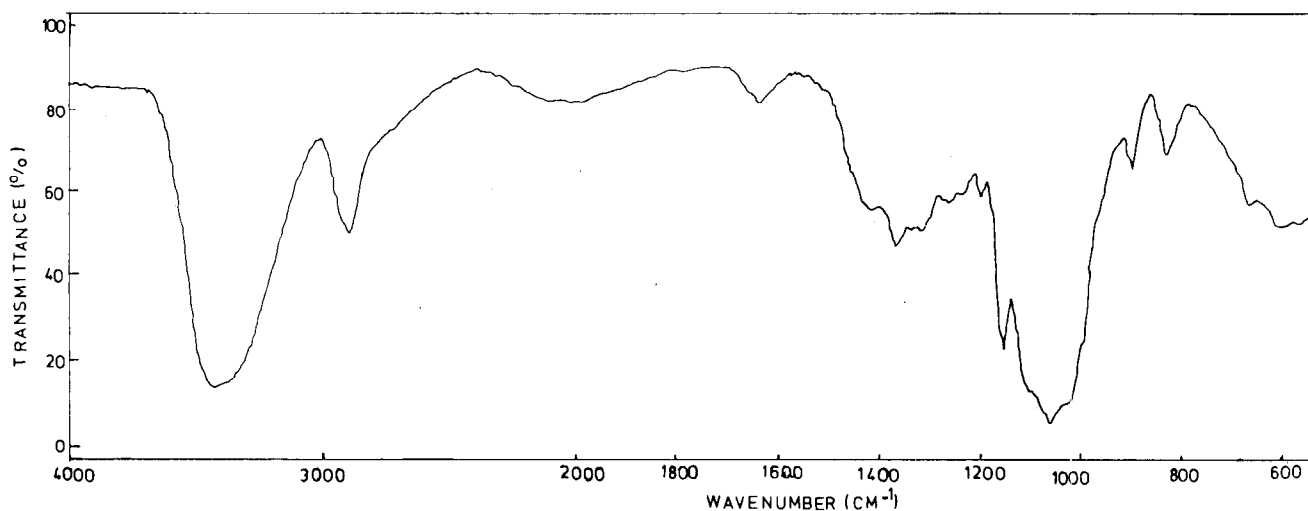


Abb. 2: Infrarotspektrum der teilweise hydrolysierten Cellulose-Chloral-Hemiacetal-Folie

flüssige Lösung, die nach Verdampfung des Acetons durch einen Luftstrom zu einer Folie gegossen werden kann. Nach ein paar Minuten bei Raumtemperatur werden die Folien in Aceton unlöslich, ihre Infrarotspektren zeigen ein schwächeres 810 cm^{-1} Absorptionsmaximum, was darauf hinweist, daß eine wesentliche Zersetzung stattgefunden hat (Abb. 2).

Es ist klar, daß sich zunächst ein Cellulose-Chloralderivat mit einem hohen Substitutionsgrad (D.S.) bildet, welches sich beim Stehenlassen spontan zu einem Derivat mit niedrigem Substitutionsgrad zersetzt. Ein erwiesenes Kriterium für die Auflösung von Cellulosederivaten in organischen Lösungsmitteln ist, daß der Substitutionsgrad gewöhnlich zwei oder mehr beträgt. Im vorliegenden System würde man daher einen Substitutionsgrad von ungefähr zwei erwarten können.

Die Analyse des Chlorgehalts einer Folie nach der Schöniger-Methode⁸, die durch Koagulierung in Wasser einer 3,4/27,2/69,4 Cordenier-J-LV/Chloral/DMF-Lösung erhalten wurde, ergab einen Wert von $41,5 \pm 1,8\%$ Chlor. Der Substitutionsgrad des anfänglich entstandenen Cellulosederivates wurde durch alkalische Hydrolyse in einer 0,1 n NaOH-Lösung bestimmt und auf ungefähr 2,2 berechnet.

Wenn wir annehmen, daß das Cellulosederivat das Chloral-Hemiacetal mit einem Substitutionsgrad von 2,2 sei, dann hätte der theoretische Chlorwert 48,2% sein müssen. Der Unterschied zwischen den theoretischen und den Versuchswerten könnte auf die rasche Zersetzung des anfänglich entstandenen Derivats während des Foliengießens zurückzuführen sein. Das Derivat mit dem niedrigeren Substitutionsgrad, das man beim Stehenlassen erhält bleibt mindestens eine Woche stabil und besteht aus 17,85% Chlor, was einem Substitutionsgrad von 0,36 entspricht. Ein SEM-Mikrofoto der letzteren Folie zeigt stäbchenförmige Teilchen auf einem glatten Hintergrund (Abb. 3). Die Oberflächenstruktur einer Abbe-geschnittenen Cordenier-J-LV-Zellstofffaser ist ebenfalls in einem SEM-Mikrofoto dargestellt (Abb. 4).

Die hemiacetale Struktur wurde ebenfalls durch ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie untersucht. Das ^1H NMR-Spektrum des Cellulosederivats in Aceton- d_6 -Lösung (8 Gew.%) ist in Abbildung 5 dargestellt.

Die wichtigsten Merkmale des Spektrums bestätigen eine Cellulose-Hemiacetal-Struktur. Daher wird das Signal, das sein Zentrum bei 3,16 ppm hat, auf die sieben

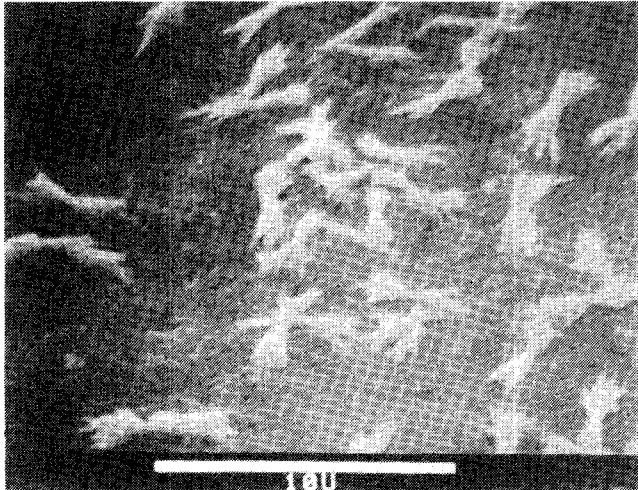


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der teilweise hydrolysierten Cellulose-Chloral-Hemiacetal-Folie. Die dargestellten Plättchen stellen wahrscheinlich ungleichmäßig hydrolysierte Stellen dar.

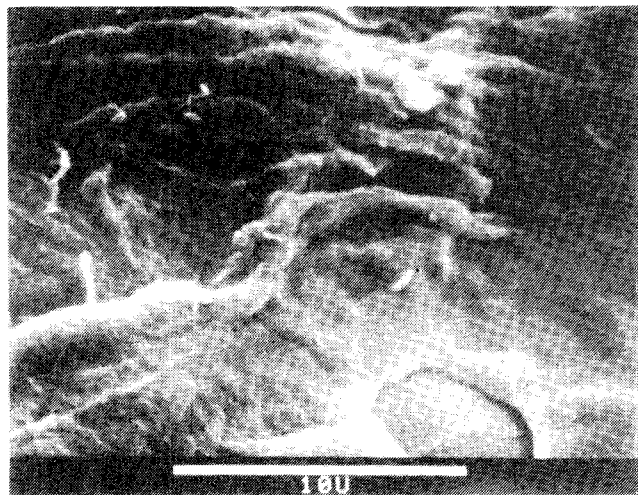


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von vorhydrolysiertem Kraftzellstoff (Abbe-geschnittene Type Cordenier-J-LV)

Methin- und Methylenprotonen zurückgeführt sowie auf die Hydroxylgruppen des Cellulose-Chloral-Hemiacetals. Die Signale, die ihr Zentrum bei 5,18 und 5,28 ppm haben, werden auf die Protonen des Hydrats, Dimers und Polymers des Chlorals zurückgeführt. Zwei Cellulosehemiacetalprotonen erscheinen als Dublett mit einem Zentrum bei 6,58 ppm ($J = 7$ Hz), während das dritte Hemiacetalproton bei 7,70 ppm auftritt. Die integrierte Intensität des letzteren Signals wird auf ungefähr 16% der Signale bei 6,58 ppm berechnet, was einem Substitutionsgrad von 0,32 entspricht, was wiederum einen Gesamtgrad von 2,32 substituierten Stellen pro Mol Anhydroglucose ergibt.

Die Struktur des Cellulosederivats wurde weiters mittels ^{13}C NMR-Spektren an einer 3,7/23,3/73,1 Cordenier-J-LV/Chloral/DMF-Lösung untersucht, die durch die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode hergestellt worden war, und an einer Lösung einer Cellulose-Chloral-Hemiacetal-Folie im Aceton- d_6 aufgelöst, wie die Abbildungen 6 und 7 zeigen. Die chemischen Verschie-

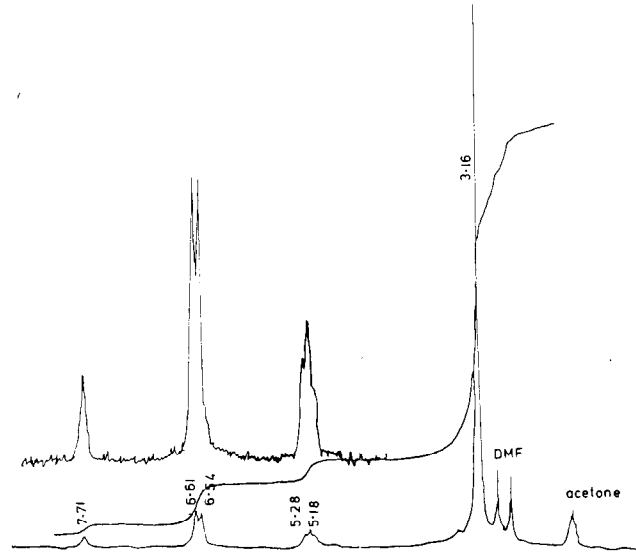


Abb. 5: ^1H NMR-Spektrum des Cellulose-Chloral-Hemiacetals in der Aceton- d_6 -Lösung

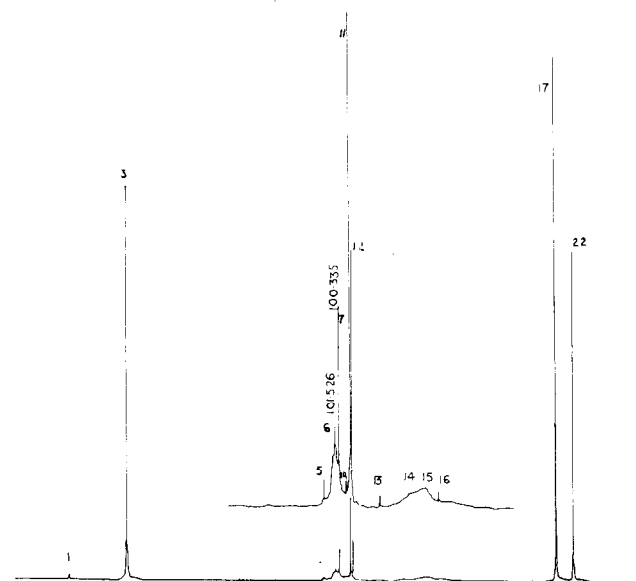


Abb. 6: ^{13}C NMR-Spektrum der Cellulose/Chloral/DMF-Lösung A 3,7/23,3/73,1

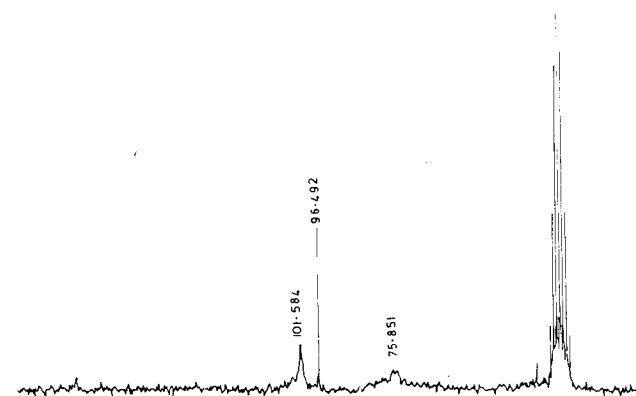


Abb. 7: ^{13}C NMR-Spektrum des Cellulose-Chloral-Hemiacetals in der Aceton- d_6 -Lösung

bungen der ^{13}C -Absorptionen der Cellulose/Chloral/DMF-Lösung sind in der Tabelle 2 dargestellt. Die Zuordnung der Maxima erfolgte durch Vergleich mit den ^{13}C -Verschiebungen der nichtderivatisierten Cellulose in einer N-Methylmorpholin-N-Oxid/DMSO-Lösung, der Hydroxymethylcellulose, hergestellt durch Lösen von Cellulose in Paraformaldehyd/DMSO¹¹, und dem Einsatz einer Standardtabelle für die chemischen Verschiebungen der ^{13}C . Die wichtigsten Merkmale des Spektrums in Abbildung 6 sind die Signale bei 96,326 und 98,005 ppm aufgrund der Trichlormethylkohlenstoffe und die Signale bei 101,526 und 100,335 ppm aufgrund der pseudo-anomerischen Kohlenstoffe des Hemiacetalderivats.

Das ^{13}C NMR-Spektrum des Cellulose-Chloral-Derivats in der Aceton- d_6 -Lösung ist im Gegensatz zur Cellulose/Chloral/DMF-Lösung einfach (Abb. 7). Die Maxima aufgrund von überschüssigem Chloral und DMF-Lösungen-

mitteln fehlen praktisch, was die Möglichkeit des Vorhandenseins von freiem Chloral auf der Cellulose, welches eine Solubilisierung verursacht, ausschließt. Andererseits zeigt das Spektrum die charakteristischen Maxima der Anhydroglucoseeinheit nicht deutlich, dagegen aber ganz deutlich die Kohlenstoffatome der Trichlormethylgruppe im Cellulosehemiacetal bei 96,492 ppm.

Diese Spektren bestätigen die vorgeschlagene Struktur eines Hemiacetalderivats bei der je eine Chloralgruppe je an C-6, C-2 und C-3 bei verschiedenen Substitutionsgraden gebunden ist. Diese Ergebnisse sind ähnlich jenen, die Gagnaire, Mancier und Vincendon bei ihrer Untersuchung des ^{13}C -Spektrums einer Cellulose/ $(\text{CH}_2\text{O})_x$ /DMSO-Lösung erhielten und woraus sie folgerten, daß das Methylolderivat ein statistisches Derivat war, das hauptsächlich an C-6 substituiert wurde, wobei gelegentlich eine Substitution an C-2 und C-3 auftrat. Sie wiesen auch darauf hin, daß an C-6 durch Polyoxymethyleinheiten eine Substitution stattfand. Ähnliche Schlußfolgerungen erzielten Baker, Schröder und Janson bei ihren Untersuchungen des ^1H NMR-Spektrums des Hydroxymethyl-Cellulose-Triacetats, hergestellt durch Acetylierung von Cellulose/ $(\text{CH}_2\text{O})_x$ /DMSO-Lösungen¹³. Im vorliegenden Chloralsystem liegt jedoch kein Beweis für eine ähnliche Polyoxytrichlormethan-Einheit auf der Cellulosekette vor.

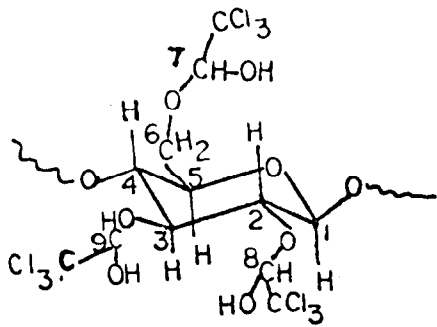
Es wurde beobachtet, daß bei der IR-Untersuchung von Produkten, die durch Koagulierung von Lösungen aus Cellulose/Chloral/aprotischem Lösungsmittel, hergestellt durch die Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode, die in 1 n Essigsäure bei 80°C, in 1 n HCl-Lösung bei 50°C oder 0,5% NH_4OH -Lösung bei 23°C erhalten wurden, das Maximum bei 810 cm^{-1} fehlte, was darauf hindeutet, daß eine vollständige Regenerierung stattgefunden hatte (Abb. 8). Im Gegensatz dazu wird Cellulose regeneriert, wenn das System Cellulose/Chloral/aprotisches Lösungsmittel, hergestellt durch die Heißlösungsmittelaktivierungsmethode, in Wasser koaguliert wird. Die koagulierte Cellulose unterscheidet sich wahrscheinlich aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit der Cellulose durch die Aktivierung nach der Wasseraktivierungs-Lösungsmittelaustauschmethode gegenüber der Heißlösungsmittelaktivierungsmethode. Diese Beobachtungen haben wesentliche Folgen bezüglich der Rückgewinnung und Rückführung der Bestandteile des Systems, besonders des Chlorals. Die Durchführbarkeit der Rückgewinnung und Rückführung des Chlorals ist ein kritischer Faktor für jede kommerzielle Anwendungsmöglichkeit dieses Systems. Guinot hat ein Verfahren zur Extrahierung und Dehydrierung des Chlorals aus seinen wäßrigen Lösungen patentiert, in dem eine Reihe von Flüssigdampfextraktionen durchgeführt wird¹⁴.

Obwohl Chloral für viele Zwecke eingesetzt wird¹⁵, gibt es einige Faktoren bei seiner Verwendung zu berücksichtigen, die Probleme darstellen könnten. Vor allem macht die Korrosion beim Einsatz des Systems Chloral/aprotisches Lösungsmittel große Kapitalinvestitionen zur Installation einer korrosionsbeständigen Ausrüstung erforderlich. Zweitens könnte die Aufnahme von Chloral unter Artikel IV als *kontrollierte und gefährliche Substanz* in die Drogenbestimmungen eine ungünstige Auswirkung auf den kommerziellen Einsatz dieses Systems haben — trotz des relativ niedrigen Preises von Chloral.

Die Reaktion der Cellulose mit dem Chloral, bei der das entsprechende Hemiacetal entsteht, kann durch das Vor-

Tabelle 2: ^{13}C NMR chemische Verschiebungen der Cellulose/Chloral/DMF-Lösung

Max. Werte	Chem. Verschiebung ppm	Zuordnung
1	179,863	Überschüssiges CCl_3CHO in Lösung
3	162,906	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ Lösungsmittel
5	104,777	C-1 d. substituierten Anhydroglucoseeinheit
6	101,526	C-1 d. nichtsubstituierten Anhydroglucoseeinheit auf d. hemiacetalen-pseudoanomerischen Kohlenstoff C-9
7	100,335	Hemiacetale Kohlenstoffe C-7,8 (pseudo-anomerisch)
10	98,005	Kohlenstoff CCl_3 des Cellulosederivats
11	96,922	Überschüssiges CCl_3 in Lösung
12	96,326	CCl_3 -Kohlenstoffe des Cellulosederivats Polychloral
13	88,091	C-4 bei Anhydroglucoseeinheit
14	79,586	C-2,3,5 der substituierten und nichtsubstituierten Anhydroglucoseeinheit
15,16	70,809-75,089	C-6 der substituierten und nichtsubstituierten Anhydroglucoseeinheit
	ca. 60-65	
17	36,246	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ -Lösungsmittel
22	31,100	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ -Lösungsmittel



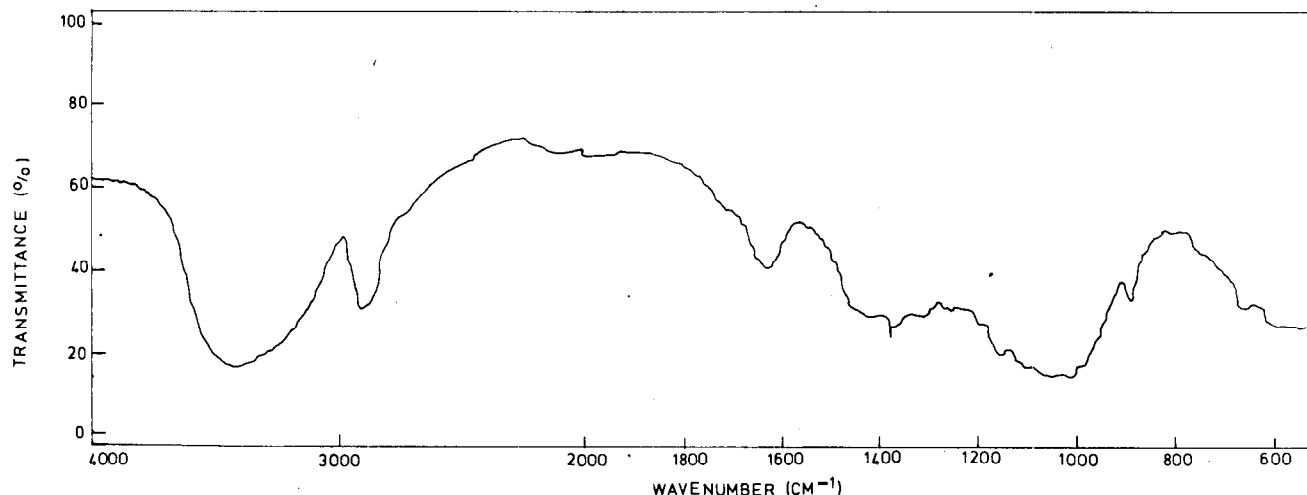


Abb. 8: Infrarotspektrum von vollständig hydrolysiertem Cellulose-Chloral-Hemiacetal (KBr Granulat)

handensein einer starken elektronenziehenden Trichlormethylgruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe des Chlorals rationalisiert werden. Der stark induktive Effekt der CCl_3 -Gruppe würde den Carbonylkohlenstoff positiv machen und damit für einen Angriff durch die Cellulosehydroxyl-Sauerstoffatome eher zugänglich sein.

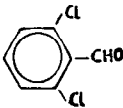
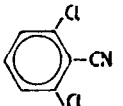
Indem man diesen Gedankengang auf andere verwandte Systeme ausweitete, wurde eine Reihe von Halogencarbonyl- und Halogencyanverbindungen in aprotischen Lösungsmitteln zum Auflösen von Zellstoff untersucht. So wurden Hexachloracetone, Dichloracetphenon, 2,6-Dichlorbenzaldehyd, Chloracetonitril, Trichloracetonitril, N,N-Dichlorurethan, 2,6-Dichlorbenzonitril und Trifluoracetamid aufgelöst in aprotischem Lösungsmittel, untersucht, ob sie wasseraktivierten, lösungsmittelausgetauschten Zellstoff lösen würden (Tab. 3). Von allen untersuchten Systeme

men gelang es nur dem Chlor, in DMF, DMAc, NMP oder DMSO-Lösung Cellulose aufzulösen. Das N,N-Dichlorurethan $\text{Cl}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ jedoch ergab ein Cellulosederivat, das 0,36% Stickstoff und 0,22% Chlor enthielt und eine schwaches IR-Absorptionsmaximum bei 2710 cm^{-1} zeigte.

Schlußfolgerungen

Neue und verbesserte Methoden werden vorgestellt, welche das Lösen von Zellstoff in Mischungen aus wasserfreiem Chloral und aprotischen Lösungsmitteln beschreiben. Chemische und spektroskopische Untersuchungen (IR und ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie) zeigen, daß die wasseraktivierte-lösungsmittelausgetauschte Cellulose mit Chloral reagierte und das entsprechende Hemiacetal ergab, das anfänglich einen Substitutionsgrad von ungefähr 2,2 hatte, welches sich dann beim Stehen bei Raumtemperatur langsam zu einem Hemiacetal mit einem Substitutionsgrad von ungefähr 0,4 zersetzte. Eine vollständige Regenerierung zur Cellulose ergab sich nach dem Stehenlassen über einige Tage hindurch oder nach einer Behandlung mit 1 n Essigsäure bei 80°C oder einer NH_4OH -Lösung (0,5%ig). Wenn eine Lösung von Cellulose/Chloral/aprotischem Lösungsmittel, hergestellt durch die Heißlösungsmittelaktivierungsmethode, in Wasser koaguliert wird, dann wird die Cellulose regeneriert. Der Unterschied in der Natur der koagulierten Cellulose wird auf die Unterschiede der Zugänglichkeit der Cellulose als Ergebnis der zwei Aktivierungsmethoden zurückgeführt.

Tabelle 3: Zusammenfassung der verschiedenen Halogen/Carbonyl- und Cyan-Verbindungen/aprotische Lösungsmittel zur Auflösung aktivierten Zellstoffs Cordenier-J-LV

Halogenverbindungen	Lösungsmittel	Zusammensetzung	Mole d. Halogengerbind. Mole d. Cell.	Beobachtungen
$(\text{CCl}_3)_2\text{CO}$	DMF	3,2/30,2/66,6	5,9	Keine Auflös.
$\text{Cl}_2\text{HCCOC}_6\text{H}_5$	DMAc	2,0/16,2/81,7	7,0	Keine Auflös.
$\text{Cl}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$	DMAc	2,1/13,9/84,0	7,0	Keine Auflös.
	DMAc	2,1/15,2/82,7	7,0	Keine Auflös.
	DMAc	2,0/15,0/83,0	7,0	Keine Auflös.
Cl_3CCN	DMAc	2,1/13,2/84,7	7,0	Keine Auflös.
ClCH_2CN	DMAc	3,3/29,6/66,1	20,1	Keine Auflös.
CF_3CONH_2	DMAc	3,4/27,2/69,4	11,8	Keine Auflös.
CF_3CONH_2	DMSO	3,4/27,6/69,0	11,8	Keine Auflös.

Literatur

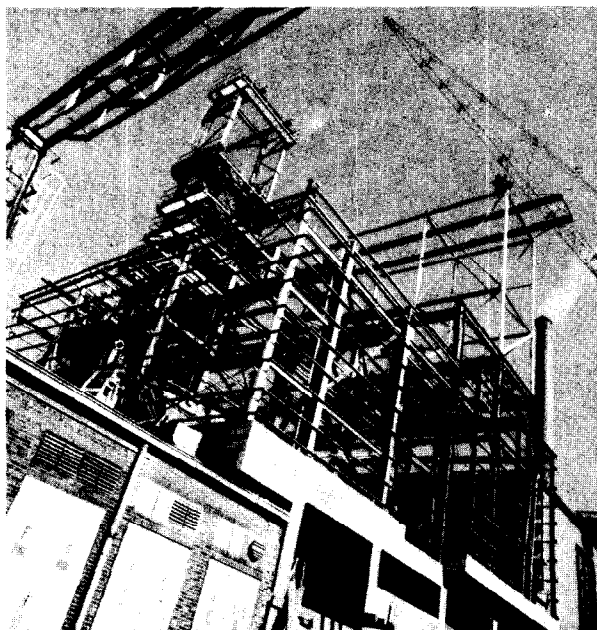
- 1) Meyer, K.H.; Monatsh. 81, 151 (1950); C.A. 44, 8639g (1950)
- 2) Nakao, J., S. Yamazaki; Jpn Pat. 7.468 (1971); C.A. 76, 47555x (1972)
- 3) Okajima, K., T. Matsui, K. Kamide, S. Manabi, K. Kagawa; Jpn Kokai Pat. 76.367 (1977); C.A. 88, 52196e (1978)
- 4) Okajima, K.; Chem.Scr., 13, 102 (1972); C.A. 91, 142261p (1979)
- 5) Clermont, L.P., N. Manery; J Appl.Polym.Sci., 18, 2773 (1974)

- 6) Tepteleva, L.A.; Khim.Tekhnol.Prozvod.Tsellyul., 318 (1971)
- 7) Schostleva, M.B., L.A. Tepteleva, F.A. Kriutchov, ibid., 303 (1968)
- 8) ASTM D 2641-70: »Standard Method of Test for Chlorine in Cellulose«
- 9) Bellamy, L.J.: »The Infra-Red Spectra of Complex Molecules«, 2nd. Ed., Wiley, New York, p. 331 (1958)
- 10) Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, Seventh Edition; J.A. Kent, Edit., Van Nostrand Reinhold Co., New York, p. 315 (1974)
- 11) Gagnaire, D., D. Mancier, M. Vincendon; J.Polym.Sci. Polym. Chem. Ed., **18**, 13 (1980)
- 12) Stothers, J.B.: »Carbon-13 NMR Spectroscopy«, Academic Press, New York (1972)
- 13) Baker, T.J., L.R. Schroeder, D.C. Johnson; Carbohyd. Res., **67** C4 (1978); Amer.Chem.Soc. — Chem.Soc. Jpn Chem.Congress, Cellulose, Pap.Text.Div., Hawaii, April 2—6 (1979); Pap. 160
- 14) Guinot, H.M.; Franz.Pat. 1.033.574 (13.07.1953); C.A. 52, 14655b (1958)
- 15) Luknitskii, F.I.: »The Chemistry of Chloral«, Chem. Rev., **75**, 259 (1975)

MAYREDER

INDUSTRIEBAU, FERTIGTEILBAU, KRAFTWERKE, TALSPERREN,
 WASSERBAU, BRÜCKENBAU, STRASSENBAU, HOCHBAU, TUN-
 NELBAU, DRUCKLUFT-GRÜNDUNGEN, TOTALUNTERNEHMER-
 SCHAFT, PROJEKTIERUNGEN

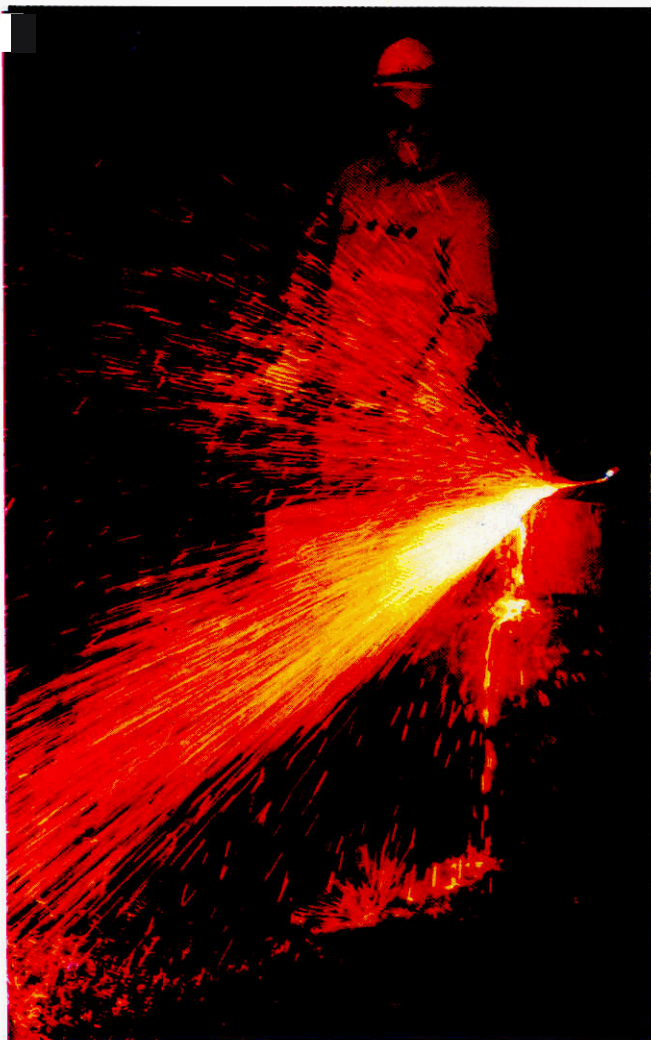
CHEMIEFASER LENZING, ANFERTIGUNG UND
 MONTAGE EINER STAHLKONSTRUKTION FÜR
 DEN ERWEITERUNGSBAU.



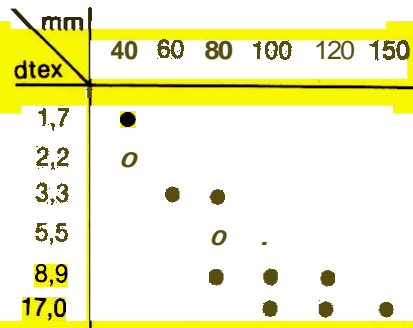
INGRE, MAYREDER, KRAUS & CO., MAYREDER,
 KEIL, LIST U. CO., BAUGESELLSCHAFTEN M.B.H.,
 LINZ / WIEN / INNSBRUCK / GRAZ



Mitglied der Vereinigung industrieller Bauunternehmungen
 Österreichs



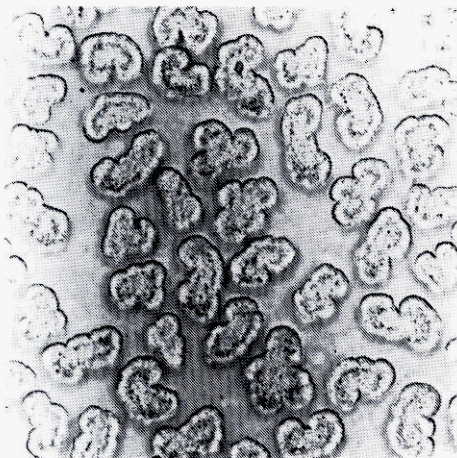
Fasertypen normalgekräuselt, rohweiß *)



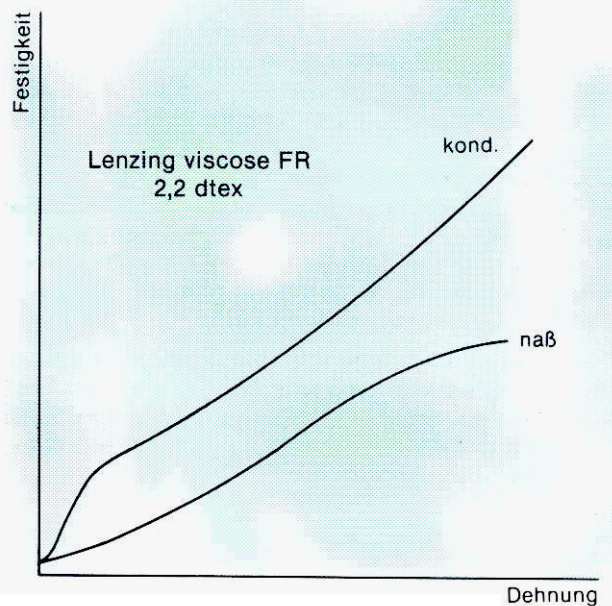
Ab einer bestimmten Mindestmenge liefern wir auch Sondertypen und Lenzing viscose FR spinngefärbt

*) Das Flammenschutzmittel bewirkt einen Mattierungseffekt.

Faserdaten		1.7 dtex	2.2 dtex	3.3 dtex	5.5 dtex	8.9 dtex	17,0 dtex
Titer	dtex	1,7 ± 10%	2.2 ± 10%	3,3 ± 10%	5.5 ± 10%	8,9 ± 10%	17,0 ± 10%
Festigkeit kond.	cN/tex	22,0 - 24,0	21,0 - 24,0	22,0 - 25,0	15,0 - 17,0	15,0 - 17,0	15,0 - 17,0
Dehnung kond.	%	13,0 - 16,0	13,0 - 16,0	14,0 - 16,0	22,5 - 25,0	18,0 - 22,0	18,0 - 22,0
Festigkeit naß	cN/tex	12,0 - 14,0	12,0 - 14,0	13,0 - 15,0	7,0 - 9,0	7,0 - 9,0	—
Naßmodul	cN/tex	2,8 - 3,5	2,5 - 3,0	2,0 - 2,5	1,0 - 1,5	1,0 - 1,5	—
Weißgehalt	BE	63 - 69	63 - 69	63 - 69	63 - 69	63 - 69	63 - 69
Wasserrückhaltevermögen	%	55 - 62	55 - 62	55 - 62	65 - 70	65 - 70	65 - 70
Limiting Oxygen Index (LOI)	%	27 - 29	27 - 29	27 - 29	27 - 29	27 - 29	27 - 29



Lenzing viscose FR 2,2 dtex



Dehnung

Schwerentflammbare Arbeits- und Schutz- bekleidung mit Lenzing Viskose FR-Fasern*

Dr. Dipl.-Ing. Dominik Mach, Chemiefaser Lenzing AG,
A-4860 Lenzing

Schwerentflammbare Arbeitsbekleidung soll nicht nur optimalen Schutz gewähren, sondern auch angenehm zu tragen sein.

In diesem Referat wird gezeigt, daß die schwerentflammbar modifizierte Lenzing Viskose FR-Faser, insbesondere in Mischung mit geeigneten Partnern, diese Forderungen für weite Einsatzgebiete erfüllt.

Flame-retardant working clothes shall not only give optimum protection but should also be comfortable to wear.

This paper shows that the flame-retardant modified fibre Lenzing Viskose FR meets these requirements for a wide range of uses, especially in suitable blends.

1. Einleitung

Bereits im Jahre 1970 wurde bei der Chemiefaser Lenzing AG mit der Entwicklung einer schwerentflammbaren Viskosefaser begonnen. Das Ziel dieser Entwicklung war, das Brennverhalten der Viskosefasern durch Einlagerung eines geeigneten Additivs in die Fasern zu reduzieren. Es wurde ein erheblicher Material- und Zeitaufwand betrieben, bis das optimale Pigment unter den damals kommerziell verfügbaren Substanzen aussortiert war. Die Mühe lohnte sich. Konkurrenten, die zunächst eine andere Lösung vorzogen, mußten die Produktion ihrer schwerentflammbaren Viskosefasern aufgrund verschiedener Schwierigkeiten, darunter auch die Toxizität, einstellen oder versuchen, unserem teureren Weg zu folgen.

Durch die Flammschutzmitteleinlagerung werden die mechanisch technologischen Fasereigenschaften reduziert. Es mußte ein optimaler Kompromiß zwischen der Gebrauchstüchtigkeit der Fasern und der Flammschutzmodifizierung gefunden werden. Dies ist uns gelungen, wie ein Vergleich der Faserdaten von Lenzing Viskose-FR-Fasern und Lenzing Viskose-Fasern in Tabelle 1 zeigt.

Wie unserem technischen Informationsmaterial zu entnehmen ist, steht heute ein komplettes Typenprogramm für alle aktuellen Einsatzgebiete zur Verfügung. Außerdem können diese Fasertypen auch *spinngefärbt* geliefert werden.

Die Lenzing Viskose FR-Fasern bis inklusive 3,3 dtex sind nach dem Modaverfahren gesponnen und haben damit konkurrenzlos gute Festigkeitseigenschaften, das kommt besonders bei einem Vergleich der Garnfestigkeiten der am Markt angebotenen schwerentflammbaren Viskosefasern zum Ausdruck.

Der in Tabelle 1 angeführte LOI ist als Maß für die Charakterisierung des Brennverhaltens von Textilien wohl umstritten, als Faustregel kann jedoch mit einer wirksamen Flammhemmung ab einem LOI von 27 gerechnet werden.

Tabelle 1: Lenzing Viskose FR - Lenzing Viskose-Faserdatenvergleich

FASERDATEN	1,7 dtex		3,3 dtex		8,9 dtex	
	VISCOSE FR	VISCOSE	VISCOSE FR	VISCOSE	VISCOSE FR	VISCOSE
Festigkeit kond cN/tex	22 - 24	24 - 21		20 - 22	15 - 17	18 - 20
Dehnung kond. %	13 - 16	14 - 11		17 - 19	18 - 22	22 - 26
Festigkeit naß cN/tex	12 - 14	12 - 7		0,5 - 12	7 - 9	9 - 11
Naßmodul cN/tex/5%	2,8 - 3,5	2,5 - 3		1,5 - 2	1 - 1,5	1,5 - 1,7
Weißgehalt BE	63 - 69	60 - 6		50 - 62	63 - 69	59 - 64
Wasserrückhalte- vermögen %	55 - 62	75 - 9		90 - 100	65 - 70	90 - 110
LOI %	27 - 29	18,5 - 19	27 - 29	18,5 - 19	27 - 29	18,5 - 19

Allgemeine Prüfbedingungen

- 1) Probennahme entsprechend den BISFA-Regeln, Liefer- und Prüfvorschriften für Spinnfasern aus Cellulose und Celluloseacetat, Abschnitt C
- 2) Titer (dtex): gemäß den BISFA-Regeln, Abschnitt F, Prüfgerät Lenzing Vibroskop
- 3) Festigkeit (cN/tex) und Dehnung (%): gemäß den BISFA-Regeln, Abschnitt G, Prüfgerät Lenzing Vibrodyn, Einspannlänge 20 mm
- 4) Naßmodul (cN/tex), titerbezogene Kraft, die erforderlich ist, die Faser im nassen Zustand 5% zu dehnen: Prüfgerät Lenzing Vibrodyn, Einspannlänge 20 mm, Prüfbedingungen nach BISFA-Regeln, Abschnitt G
- 5) Faserschnittlänge (= Nennlänge in mm): gemäß den BISFA-Regeln, Abschnitt E
- 6) Wasserrückhaltevermögen (%): nach DIN 53814
- 7) Weißgehalt (BE = Berger Einheiten): Prüfgerät Lenzing Vibrochrom (Dreifiltergerät gemäß DIN 5033), Meßgeometrie d/Querschnitt, Normlichtart D65
- 8) LOI-Wert: nach ASTM B-2863

Zum Vergleich: Viskose (nicht modifiziert) 18,9; Wolle (nicht ausgerüstet) 25,5; Nomex 29.

Der LOI der Lenzing Viskose FR-Fasern liegt demnach mit 27—29 sehr gut.

Wir beurteilen die Einsatzmöglichkeiten unserer permanent schwerentflammbaren cellulosischen Fasern in der Arbeits- und Schutzbekleidung sehr positiv.

Heute sind auch waschresistente FR-Ausrüstungen für die cellulosischen Fasern und die Wolle verfügbar; zumindest trifft das für einige Ausrüstungsmittelhersteller und Ausrüster zu.

Bezüglich der Problematik jeder im nachhinein applizierten Flammfestausrüstung auf Fasern möchten wir nur besonders auf folgende Aspekte hinweisen:

- Kontrolle der Gleichmäßigkeit des Ausrüstungseffekts,
- negative Auswirkungen auf die übrigen Fasereigenschaften, inklusive Anfärbbarkeit,
- negative Beeinflussung der tragephysiologischen Eigenschaften,
- Umweltbelastung, inklusive Arbeitsbedingungen in der Ausrüstung.

Diese Nachteile fallen bei dem Einsatz der Lenzing Viskose FR-Fasern weg.

Die Lenzing Viskose FR-Fasern verhalten sich, abgesehen von der etwas schwierigeren Verarbeitung zu Garn

* Vortrag anlässlich des vom ÖTI veranstalteten Symposiums über flammhemmende Arbeitsschutzbekleidung im Hotel Hilton International, am 26. Jänner 1982

(bedingt durch die relativ hohe Pigmenteinlagerung) und der Temperaturbeschränkung in der Färberei, Ausrüstung und Pflege (z.B. keine HT-Färbung, nicht über 150°C), in der Verarbeitung und im Gebrauch wie normale Viskosefasern, was ein großer Vorteil gegenüber einer Reihe von anderen schwerentflammaren Fasern ist.

Der Vorteil der permanenten Schwerentflammbarkeit kommt vor allem auch in Mischungen mit geeigneten Partnern zum Tragen. Davon sind für den Schutzbekleidungssektor besonders die Mischungen mit *Aramidfasern*, z.B. Nomex, und mit Wolle interessant.

Darüber hinaus haben die Lenzing Viskose FR-Fasern neben dem guten tragephysiologischen Verhalten weitere spezifische Eigenschaften, die sie für den Einsatz in der Schutzbekleidung prädestinieren.

Diese Feststellungen sollen mit den nachfolgenden Ausführungen belegt werden.

2. Einsatz von Lenzing Viskose FR-Fasern in der Arbeitsschutzbekleidung

2.1. 100% Lenzing Viskose FR — kommerzieller Status

- * Die Viskosefaser wird routinemäßig in der Asbestverarbeitung bis zu 20% als versteckter Passagier zur Verbesserung des Stapels eingesetzt. Bei Asbesttextilien, die in die Schutzbekleidung gehen, wird dieser Viskoseanteil teilweise oder ganz durch Lenzing Viskose FR ersetzt.
- * Die Verarbeitung von Asbest und der Einsatz von Asbestartikel in der Schutzbekleidung werden auf Grund des verstärkten Umweltbewußtseins immer problematischer. — Als Ersatz von typischen Asbestartikeln laufen kommerziell:
 - 100% Lenzing Viskose FR, aluminiumbeschichtet als Hitzeschutzgewebe bis 200°C,
 - Verbundstoff, bestehend aus 100% Lenzing Viskose FR-Vlies, PES-Gewebe und Nomex-Vlies, vernadelt, als Hitzeschutz bis 400°C (Nomex/außen).
- * Arbeitsschutzbekleidung aus 100% Lenzing Viskose FR war größtenteils als Ersatz von typischen (nicht flammgeschützimpregnierten) Baumwollartikeln an Arbeitsplätzen mit unterschiedlichster Belastung vorübergehend im Einsatz.

Verschiedene Hinweise, daß die Gebrauchstüchtigkeit der Artikel aus 100% Lenzing Viskose FR durch optimale Ausschöpfung aller Ausrüstungsmöglichkeiten entscheidend verbessert werden könnte, werden derzeit sowohl intern im Labor als auch im Trageversuch überprüft.

2.2. Lenzing Viskose FR in Mischungen, Entwicklungsaktivitäten

Nach den Erfahrungen mit der Schutzbekleidung aus 100% Lenzing Viskose FR wurden große Anstrengungen unternommen, eine geeignete Verstärkungskomponente zu finden. Vergleichende Laboruntersuchungen an Artikeln aus 100% Lenzing Viskose FR, 100% Baumwolle, normal und schwerentflammbar imprägniert, zeigten, daß die Differenz zwischen einem Artikel aus 100% Lenzing Viskose FR und einer gebrauchstüchtigen Mischung nicht sehr groß sein konnte. Ein Teil der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in den Abbildungen 1 bis 3 dargestellt. Diese Abbildungen demonstrieren auch deutlich die Ver-

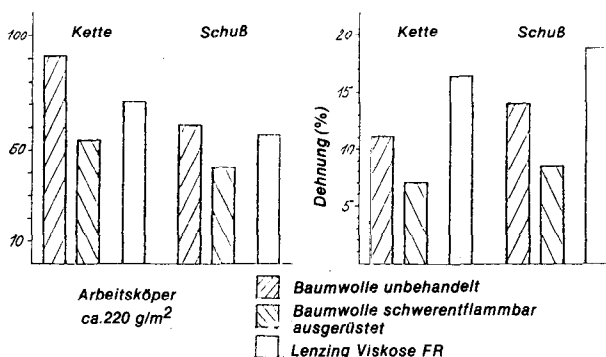


Abb. 1: Zugversuch: Gewebe kond.; Höchstzugkraft (N) u. Dehnung bei Höchstzugkraft (%)

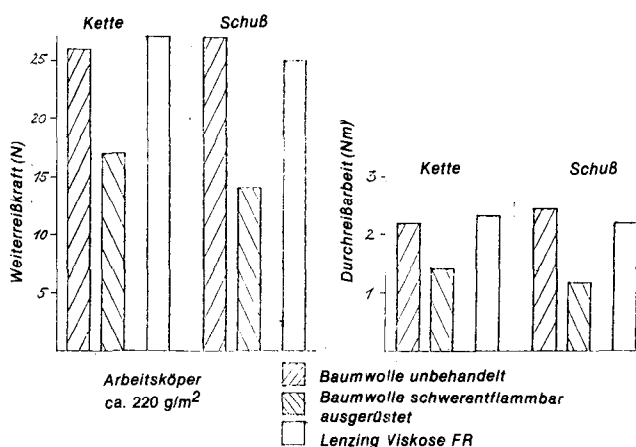


Abb. 2: Weiterreißkraft (N) und Durchreißkraft (Nm); Gewebe kond.

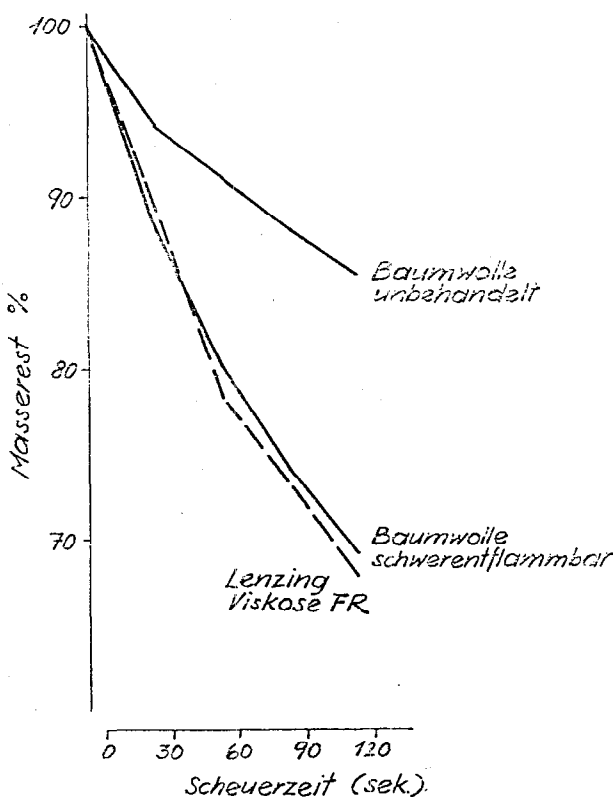


Abb. 3: Accelerator-Scheuerung: Gewebe kond.; Masserest gegen Scheuerzeit

minderung der Gebrauchstüchtigkeit der Baumwollartikel durch die Flammschutzimprägnierung.

Es war naheliegend, nach einer synthesefaserverstärkten Variante von Lenzing Viskose FR, d.h. eine low blend-Mischung mit einer geeigneten Synthefaser, zu suchen. Bei den flammhemmend ausgerüsteten Baumwollartikeln für die Schutzbekleidung ist man ja inzwischen teilweise auch diesen Weg gegangen. Trevira 270 bzw. Trevira CS boten sich zu dieser Zeit garadezu an. Dieser Versuch verlief jedoch leider negativ, da sich herausstellte, daß die Mischung Lenzing Viskose FR/Trevira CS im gesamten Mischungsbereich nach der Senkrechtfleamtung nicht selbstverlöschend ist. Es tritt der sogenannte Kerzendochteffekt ein.

Solange der Senkrechtfleamtungstest für Schutzbekleidungstextilien als ein wesentliches Kriterium Gültigkeit hat — wir möchten hier nicht für das Gegenteil plädieren — kommt demnach die Trevira CS-Faser als Mischungskomponente für die Lenzing Viskose FR-Fasern, *zumindest für den Schutzbekleidungssektor*, nicht in Frage.

Ursprünglich zurückzuführen auf die Initiativen des Bundesamtes für Wehrtechnik und Beschaffung (BWB) in Koblenz und des IWS/IKley, sind Untersuchungen von zwei weiteren Mischungsreihen — Lenzing Viskose FR/Aramidfasern und Lenzing Viskose FR/Wolle — im gleichen Zeitraum gestartet worden. Sie führten zu sehr interessanten und vielversprechenden Ergebnissen, über die im folgenden berichtet wird.

2.2.1. Lenzing Viskose FR/Aramidfasern

Die Mischung mit Aramidfasern ist aus technischer Sicht sicher die aussichtsreichste Möglichkeit für den Einsatz von Lenzing Viskose FR im Schutzbekleidungssektor. Obwohl auch hier zunächst der gesamte Mischungsbereich untersucht wurde, war von vornherein klar, daß aus Kostengründen nur eine low blend-Mischung mit einer Aramidfaser Erfolgchancen haben könnte.

Als optimaler Kompromiß zwischen

- Preis,
- Gebrauchstüchtigkeit und
- Tragekomfort

bei ausgezeichnetem Flamm- und Hitzeschutz

ergab sich die Mischung 65/35% Lenzing Viskose FR/Du Pont Aramidfasern. Dieses Mischungsverhältnis war für uns keine Unbekannte. Entsprechende Basisuntersuchungen mit der Mischung Lenzing Modal/Polyester für Hemdenstoffe, Bettwäsche und Arbeitsbekleidung hatten zu dem gleichen Mischungsverhältnis geführt¹⁻³.

Das Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung hat bereits im Januar 1980 vorläufige Herstellungsvorschriften für ein schwerentflammbares Moleskingewebe (allgemeiner Kampfanzug) und ein schwerentflammbares Atlasgewebe (Panzertruppe), basierend auf der Mischung 65/35% schwerentflammbar modifizierte Viskosefaser/Aramidfaser, veröffentlicht. Über die nach diesen TL's (technische Lieferbedingungen) hergestellten Mischgewebe liegen sehr viele Ergebnisse vor, darunter auch sehr aufwendige Untersuchungen, jedoch noch keine Truppen Erfahrungen. Trageversuche mit diesen Geweben wurden bisher bei der Chemiefaser Lenzing AG (30 Anzüge für Hauptwerkstätte u. Berufsfeuerwehr) bis zur 25. Wäsche (gewerbliche Reinigung) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Trageversuche an verschiedenen Arbeitsplätzen, darunter auch durch einen Überkopfschweißber, waren sehr positiv.

In engem Kontakt mit Du Pont wurde Ende 1980 eine weitere Versuchsreihe mit dem Ziel gestartet, die Vorteile dieses Mischgewebes für den außermilitärischen Einsatz zu testen. Im Rahmen dieser noch nicht abgeschlossenen Versuchsserie wurden ab etwa Mitte 1981 verschiedene Industriebetriebe in Österreich und die Feuerwehr der Stadt Wien, hauptsächlich über die Konfektionäre Ötscher und Tempex, mit Mischgewebeanzügen bemustert. Das Körpergewebe wurde von HERO Innsbruck zur Verfügung gestellt. Um die Gewebekosten für den industriellen Einsatz noch wirtschaftlicher zu gestalten, wurde zusätzlich zur ursprünglichen Basisuntersuchung eine ungefärbte Nomex-type eingesetzt und nur der Lenzing Viskose FR-Anteil stückgefärbt. Der daraus resultierende interessante Melange-Effekt ist für die Arbeitsschutzbekleidung neu, er liegt aber im derzeitigen Trend.

Die Ergebnisse der bisher an der Mischung 65/35% Lenzing Viskose FR/Nomex durchgeführten Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

* Die Tabelle 2 zeigt die *mechanisch-technologischen Werte* im Vergleich zu typischen Berufs- bzw. Schutzbekleidungstextilien aus normaler und schwerentflammbar imprägnierter Baumwolle und einem Referenzmaterial aus 100% Lenzing Viskose FR. Sie demonstrieren, daß ein Anteil von 35% Nomex zu einer deutlichen Anhebung der mechanisch-technologischen Eigenschaften führt.

* *Ein weiterer wichtiger Aspekt der Gebrauchstüchtigkeit eines Schutzbekleidungstextils ist neben der Schwerentflammbarkeit und der Resistenz gegen mechanische Beanspruchungen das Verhalten des Textils bei direktem Flammenkontakt.*

Hier zeigt das Mischgewebe 65/35% Lenzing Viskose FR/Nomex eine überlegene Widerstandskraft im Vergleich zu 100% Lenzing Viskose FR, 100% flammhemmend ausgerüsteter Baumwolle und 100% flammhemmend ausgerüsteter Wolle, was offensichtlich auf das positive Zusammenspiel beider Faserkomponenten zurückzuführen ist:

- beide Fasern sind schwerentflammbar,
- beide Fasern schmelzen nicht,
- beide Fasern haben gute Hitzeisolationseigenschaften,
- die Lenzing Viskose FR-Fasern schrumpfen unter Hitzeeinwirkung praktisch nicht und entwickeln auch praktisch keine Schrumpfkkräfte,
- die Nomex-Fasern haben überlegene mechanisch-thermische Eigenschaften.

* Die Maßstabilität des Mischgewebes 65/35 Lenzing Viskose FR/Nomex liegt im Rahmen der flammhemmend ausgerüsteten Baumwollqualitäten.

* Ein weiteres wichtiges Kriterium für ein Schutzbekleidungstextil ist das *Reinigungs- und Pflegeverhalten*. Das Mischgewebe ist voll waschbar, einschließlich der Kochwäsche. Das gleiche gilt — unter Beachtung der für Viskosefasern typischen Einschränkungen — auch für die chemische Reinigung. Die *Naßwäsche hat keinen negativen Einfluß auf das Brennverhalten*, wie die Tabelle 3 überzeugend demonstriert (entsprechende Ergebnisse wurden auch beim BWB ermittelt).

Ein großer Wiener Wäschereibetrieb, in dem zwei Mischgewebeanzüge 25 mal in dem Wasch- und Pflegeprogramm für Berufsbekleidung aus Mischgewebe (Kochwäsche + Tumbeln) mitliefen, bescheinigte, daß das

Tabelle 2: Stoffe, Konstruktion, Ausrüstung und Eigenschaften

	BINDUNG	FLÄCHENGEW. g/m ²	FÄDEN / 10 cm	GARNNUMMER Nm	FESTIGK. [N]		DURCH- REISSARB. [Nm]		BERSTD. vor nach Rundsch.		RUNDSCHEUERN TOUREN bis LOCH	MARTINDALE TOUREN bis LOCH	MASSÄNDERUNG %				BRENNVERHAL- TEN				
					K	S	K	S	bar	bar			10 x 60°		10 x 90°		t ₃		L ₃		
													K	S	K	S	K	S	K	S	K
Basis CO bzw. LVFR													10 x 60°		10 x 90°						
FR 18 100% CO	Alt 4/1	295	470/280	64/2	1220	1030	3,2	4,6	> 6	2,3	250	19 T		-5,7	-3,5	-5,8	-3,5				
FR 59 100% CO	LW	284	246/200	32/2	932	759	2,5	2,1	5,1	2,2	240	-		-5	-1	-6	-1				
FR 1 100% LVFR	Kö 3/1	290	450/250	34/20	914	928	3,1	4,2	5,1	1,7	130	17 T		-9	-1,5	-	-	1,6	1,2	30	26
FR 72 100% CO/FR-Ausr. A	Kö 3/1	292	500/250	35/20	922	868	1,7	2,5	5,5	1,2	210	29 T		-1	0	-1,5	0,5	2,6	2,2	48	41
FR 43 85/15 CO/PES, FR-Ausr. A	Kö 3/1	312	440/216	30/15	937	766	2,1	2,9	3,9	0,7	180	32 T		-1,5	-2	-2,5	-2,5	1,2	1,2	20	25
FR 19 100% CO FR-Ausr. B	Kö 3/1	334	354/224	22/17	1090	907	2,0	2,7	> 6	1,0	540	22 T		-6	-2,5	-8	-2	1,2	1,2	17	18
FR 10 65/35 LVFR/Normex	Kö 2/1	304	390/250	60/2	957	1309	2,0	2,7	5,3	2,1	410	34 T		-5	-3	-6,5	-3	1	1	1	1
FR 11	Kö 3/1	295	384/284	60/2	1052	1232	2,4	3,7	> 6	2,6	370	48 T		-7	-4	-7	-4	0,7	0,6	0	0
FR 29	Alt 4/1	295	360/250	40/2	1172	926	3,1	3,2	> 6	2,5	390	28 T		-6,5	-2	-6,5	-2	0,7	0,6	0	0
Basis Wolle													10 x 40°		25 x 40°						
FR 15 50/25/25 WO/LVFR/PES	Kö 2/1	267	310/195	38/2	771	482	2,9	2,3	3,5	3,1	180	36 T		-6,5	-2	-9	-5	5,7	5,7	60	58
FR 44 100% WO FR-Ausr.	Kö 2/2	330	300/300	40/2	549	489	2,6	2,3	4	2,5	160	21 T		-5	-7,5	-7,5	-10	0	1	4	6
FR 16 60/40 WO/LVFR	Kö 2/2	326	304/250	40/2	902	802	2,9	2,7	5,2	2,9	340	36 T		-	-	-	-	1	1	9	10
FR 49 60/40 WO/FR	Kö 3/3	383	327/300	36/2	914	783	3,4	3	5,2	2,9	600	39 T		-5,5	0	-4,5	+0,5	1,4	1,4	3	4

Legende:

Stoffe:

Kommerzielle Arbeitsbekleidung:

- FR 18 und 59: 100% Baumwolle, normal brennbar
- FR 72: 100% Baumwolle, schwerentflammbar ausgerüstet, Ausrüstung A
- FR 43: 85% Baumwolle, 15% Polyester, schwerentflammbar ausgerüstet, Ausrüstung A
- FR 19: 100% Baumwolle, schwerentflammbar ausgerüstet, Ausrüstung B

Entwicklungsware:

- FR 1: 100% Lenzing Viskose FR, hydrophob ausgerüstet
- FR 10,11,29: 65% Lenzing Viskose FR, 35% Du Pont Aramidfasern

Basis Wolle:

- Kommerzielle Schutzbekleidung:
- FR 15: 50% Wolle, 25% Lenzing Viskose FR, 25% Trevira CS
- FR 44: 100% Wolle, schwerentflammbar ausgerüstet
- Entwicklungsware:
- FR 16, 49: 60% Wolle, 40% Lenzing Viskose FR

Mischgewebe ein sehr günstiges Wasch-Pflege-Verhalten hat.

- * Das Mischgewebe hat gute tragephysiologische Eigenschaften — ein immer wichtiger werdender Aspekt für Schutzbekleidung.
- * Es hat einen ausgezeichneten Griff, der sich auch durch oftmaliges Waschen kaum ändert.

Prüfbedingungen Gewebe:

- Flächengewicht nach DIN 53854
- Festigkeit, Höchstzugkraft im Streifenzugversuch nach DIN 53857, Einheit N
- Durchreißarbeit, Fallpendelversuch Elmendorf nach DIN 53862 Einheit Nm
- Berstdruck vor und nach Rundscheuerung, Berstversuch nach DIN 53861, Einheit bar
- Rundscheuern nach DIN 53863, Teil 2
- Martindale-Flachscheuern, Touren bis Lochbildung
- Maßänderung in Kett- und Schußrichtung, Maschinenwäsche bei 60°C und 90°C mit Tumbeln nach DIN 53892, Einheit %
- Nachbrennzeit t₃ und Einreißlänge l₃ nach 3 Sekunden Vertikalbeflammung, Brennverhalten nach ÖN S 1450 in Kett- und Schußrichtung, Einheiten s und mm

2.2.2. Lenzing Viskose FR/Wolle

Wolle/Viskose gehört zu den klassischen Fasermischungen. Es war naheliegend, die Mischung Wolle/Lenzing Viskose FR auf ihre Eignung für schwerentflammbare Textilien zu überprüfen. Gemeinsam mit dem IWS in Ilkley wurden verschiedene Anwendungsbereiche im Technikummaßstab überprüft, wie Bezugsstoffe, Decken, Vorhang-

Tabelle 3: Schwerentflammbarkeit nach wiederholter Hitzebestrahlung und Maschinenwäsche mit Bügeln

MATERIAL	g/m ²	Anzahl Wäschen u. Hitzebestrah.	NACHBRENNZEIT in Sec		NACHGLIMMZEIT in Sec		EINREISSLÄNGE in mm	
			3 S	15 S	3 S	15 S	3 S	15 S
(FR 19) 100% CO FR-Ausrüstung B	330	—	—	—	—	—	20	60
		—	—	—	—	—	16	70
		—	—	—	—	—	20	65
	25	2	1	—	—	—	25	75
		2	1	—	—	—	17	70
		2	1	—	—	—	25	75
50	8	—	—	—	1	80	75	
	18	—	—	—	1	130	75	
	15	—	—	—	1	80	70	
(FR 1) 100% LVFR	300	—	—	—	—	0,5	15	10,5
		—	—	—	—	0,5	25	110
		—	—	—	—	0,5	15	90
	25	—	—	—	1	—	22	115
		—	—	—	0,5	0,5	18	145
		—	—	—	—	—	15	100
50	3	1	—	—	—	35	110	
	1	1	—	—	—	25	85	
	9	1	—	—	—	60	175	
(FR 9) 65/35 LVFR/NO	300	—	—	—	—	0,5	1	0
		—	—	—	—	1	5	45
		—	—	—	—	0,5	1	5
	25	5	—	—	—	—	15	50
		6	—	—	—	—	5	42
		13	—	—	—	—	15	45
50	6	—	—	—	1	0	40	
	3	—	—	—	1	0	35	
	3	—	—	—	1	0	45	

Legende

Stoffe:

FR 19 und FR 1: siehe Legende Tabelle 2

FR 9: 65/35% Lenzing Viskose FR/Du Pont Aramid

Prüfbedingungen:

Kombinierte Hitzebestrahlung und Maschinenwäsche mit Bügeln zur Überprüfung der Resistenz der Schwerentflammbarkeit:

- Maschinenwäsche bei 90°C gemäß DIN 53892
- 10 Minuten Hitzebestrahlung nach jeder Wäsche mit 2,5 KJ x m² x s⁻¹, entsprechend der Schmerzschwelle (die Eichung erfolgte mit FR 19 mit unterlegter handelsüblicher Baumwollunterwäsche)
- Brennverhalten in Kettrichtung nach ÖN S 1450 im Anlieferungszustand nach dem 5., 25. und 50. Bestrahlen, Waschen und Bügeln
- Nachbrennzeit, Nachglimmzeit und Einreißlänge nach 3 und 15 Sekunden Beflammung
- Weitere Details siehe ÖTI-Gutachten 7667 vom 26. 11. 1981

stoffe und Schutzbekleidung. Parallel dazu liefen entsprechende Entwicklungen beim BWB (Decken, Pilotenoveralls, Unterwäsche) sowie die Entwicklung eines Uniformstoffes für die Freiwillige Feuerwehr in Österreich.

Diese Aktivitäten zeigten, daß sich Wolle und Lenzing Viskose FR-Fasern für schwerentflammbare Textilien beinahe ideal ergänzen.

Für die Wolle/Lenzing Viskose FR-Fasermischungen lassen sich folgende Vorteile im Vergleich zu schwerentflammbar ausgerüsteter Wolle anführen:

- ab einem 30%-Anteil von Lenzing Viskose FR-Fasern ist die Flammschutzausrüstung der Wolle nicht mehr erforderlich;
- **Preisvorteil:** Lenzing Viskose FR-Fasern sind im Schnitt preisgünstiger als Wolle; dies gilt insbesondere für die hochwertigen Wollqualitäten, wie sie für die Schutzbekleidung eingesetzt werden;
- **bessere mechanisch-technologische Werte**, insbesondere im Vergleich zu flammhemmend ausgerüsteten Wolltextilien;
- **angenehmere tragephysiologische Eigenschaften**, be-

dingt durch den Viskosefaseranteil und den Wegfall der Flammschutzausrüstung;

- **Verringerung des Aufbrechens verkohlter Gewebestellen** bzw. höhere Restfestigkeit nach Beflammung;
 - **besseres Pflegeverhalten** durch reduziertes Filzen (mit Superwash ausgerüstetem Wollanteil), Naßwäsche bis 60°C.
- Für die Arbeitsbekleidung ist die Beschränkung der Naßwäsche auf 60°C ein genereller Nachteil.

Kammgarnmischgewebe aus Lenzing Viskose FR/Wolle bieten sich besonders für *Uniformen* und *Bekleidung mit Uniformcharakter* an.

Kommerziell läuft bisher ein Artikel mit ca. 270 g/m² in der Mischung 50/25/25% Wolle/Trevira CS/Lenzing Viskose FR. Dieses Mischgewebe ist laut Uniformierungsvorschrift der Bundesfeuerwehr Österreichs mit Beschluß vom 19.11.1979 für die Ausgehuniform der Freiwilligen Feuerwehr vorgeschrieben.

Tabelle 4: Schutzwirkung gegen flüssige Metalle, glühende Metallteilchen und bei Entzündung von aufgespritztem Benzin

ÖTI-Prüfdaten-	BINDUNG	g/m ²	ÖTN 060				ÖTN 058				SCHUTZWIRKUNGSKLASSE	ÖTN 059			
			Al	Zn	Sn	Fe	1	2	3	4		5	6	0,1 ml	0,3 ml
<i>Basis Wolle</i>															
1244/1143 100% WO FR-Ausr.	K6 212	320	1	3	3	0	3	3	3	3	3	3	0	0	1
FR 1 100% LVFR	K6 311	290	0	3	—	3	3	3	3	3	3	3	0	—	2
FR 15 WO/Tr. CS/LVFR	K6 211	267	0	3	2	3	3	3	3	3	3	3	0	0	1
FR 16 60/40% WO/LVFR	K6 212	325	1	2	2	3	1	2	3	3	3	3	C	0	1
60/40% WO/LVFR	K6 313	370	1	2	1	0	2	3	3	3	3	3	0	0	0
738/362 100% WO FR-Ausr.	Kr K	510	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	A	0	1
<i>Basis CO bzw. LVFR</i>															
132 100% CO FR-Ausr. A	K6 212	250	3	3	2	3	0	2	3	3	3	3	C	1	3
FR 7 100% CO FR-Ausr. B	K6 311	310	3	3	1	2	1	2	3	3	3	3	B	1	2
BAB-80 100% CO FR-Ausr. B	DP	450	3	3	0	0	0	0	1	3	3	3	B	1	2
6635 100% CO FR-Ausr. B	Molessk	567	3	3	1	0	1	1	1	2	3	3	B	1	2
FR 29 67/33 LVFR/Nom.	All 411	290	3	3	—	3	1	1	3	3	3	3	B	—	2
FR 10 67/33 LVFR/Nom.	K6 211	310	3	3	—	3	2	3	3	3	3	3	0	—	2
E 183 67/33 LVFR/Nom.	Molessk	335	3	3	2	3	1	2	3	3	3	3	C	0	1

Legende

Stoffe:

- FR 1, FR 15, FR 16: Körper 2/2 und 3/3; FR 29 und FR 10: siehe Legende Tabelle 2
- 1244/1143, 738/362: 100% Wolle schwerentflammbar ausgerüstet
- 132: 100% Baumwolle schwerentflammbar ausgerüstet, Ausrüstung A
- FR 7, BAB-80, 6635: 100% Baumwolle schwerentflammbar ausgerüstet, Ausrüstung B
- E 183: 67/33% Lenzing Viskose FR/Du Pont Aramid

Prüfbedingungen:

- Schutzwirkung gegen flüssige Metalle nach ÖTN 060
- Schutzwirkung gegen glühende Metallteile nach 1, 2, 3 bis 6 Sekunden Einwirkungsdauer gemäß ÖTN 058, Schutzwirkungsklassen: A (beste), C (schlechteste), 0 (keine Schutzwirkung)
- Schutzwirkung bei Entzündung von aufgespritztem Benzin nach ÖTN 059: 0,1 und 0,3 ml Benzin
- **Bewertung:** in allen Fällen mit PVC-Hautsimulator, 3 Schädigungsstufen, entsprechend den 3 medizinischen Verbrennungsgraden, 0 = keine sichtbare Schädigung

Beim BWB wurde ein leichter Stoff (ca. 200 g/m²) für einen Pilotenoverall und eine schwerentflammbare Unterwäsche (ca. 250 g/m² Strickware), beide Artikel in 50/50 Wolle/Lenzing Viskose FR, entwickelt. Die Unterwäsche aus 50/50 Wolle/Lenzing Viskose FR ist bei der Deutschen Bundeswehr bereits eingeführt, derzeit laufen 30.000 Garnituren. Für die *Schutzbekleidung* wurden zusammen mit dem IWS Ikley verschiedene, leichte bis mittelschwere Gewebe in der Mischung 60/40% Wolle/Lenzing Viskose FR untersucht (200—370 g/m²).

Die Basisdaten dieser Gewebe sind bereits in Tabelle 2 im Vergleich zu einem Gewebe aus 100% flammhemmend ausgerüsteter Wolle und dem neuen Uniformstoff für die Freiwillige Feuerwehr zusammengestellt.

Danach zeigen die Mischgewebe aus 60/40% Wolle/Lenzing Viskose FR erst ab ca. 300 g/m² passable Einreißlängen im Senkrechtttest nach der Ö-Norm S 1450.

Für die Schutzbekleidung könnten die Eigenschaften des Mischgewebes von Bedeutung sein, die sich in der Zusammenstellung von verschiedenen Prüfdaten, die am Österreichischen Textilinstitut (ÖTI) ermittelt wurden, abzeichnen (Tab. 4). Danach zeigt das Mischgewebe ab einem mittleren Gewicht von ca. 350 g/m² ein günstiges Verhalten bezüglich einiger geschmolzener Metalle, wie Al, Zn, Sn und Fe. Entsprechende Untersuchungen, die vom IWS Ikley durchgeführt wurden, ergaben vergleichbare Ergebnisse (Tab. 5). Dieses Verhalten des Mischgewebes 60/40% Wolle/Lenzing Viskose FR könnte für spezielle Arbeitsplätze, z.B. Gießereien, wo gleichzeitig ein entsprechender Hitzeschutz gefordert wird, interessant sein.

Die Tabelle 6 zeigt das Brennverhalten der Mischung 60/40% Wolle/Lenzing Viskose FR nach oftmaliger kombinierter Hitzebelastung und Wäsche im Vergleich zu 100% Wolle, flammhemmend ausgerüstet.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei ergänzend darauf hingewiesen, daß die Mischung Wolle/Lenzing Viskose FR

Tabelle 5: The Performance of Wool-blend Fabrics with Molten Metals (300 ml) Skin-damage Rating⁴

Fabric Weight, glm ²	250 to 270			350 to 370		
	Iron at 1450°C	Aluminium at 680°C	Magnesium at 710°C	Iron at 1450°C	Aluminium at 680°C	Magnesium at 710°C
All-Wool (Control)	7	2	1	3	2	1
70/30% Wool/FR Rayon	6	2	1	3	1	1
60/40% Wool/FR Rayon	6	2	1	3	1	1
50/50% Wool/FR Rayon	6	3	3	3	2	2

Legende

Prüfbedingungen:

IWS-Molten-metal splash-Test, PVC Hautsimulator mit 7 Schädigungsstufen: 1 = keine Schädigung, 7 = entsprechend Verbrennung 3. Grades

Tabelle 6: Schwerentflammbarkeit nach wiederholter Hitzebelastung und Maschinenwäsche mit Bügeln

MATERIAL	g/m ²	Anzahl Wäschen u. Hitzebestrahl.	NACHBRENNZEIT in Sec		NACHGLIMMZEIT in Sec		EINREISSLÄNGE in mm	
			3 S	15 S	3 S	15 S	3 S	15 S
(FR 44) 100% WO, FR-Ausrüstung	310	1	—	5	—	—	12	120
		—	—	1	—	—	8	105
		—	—	3	—	—	15	80
		25	—	11	—	—	10	135
(FR 16) 60/40 WO, LVFR	325	—	—	—	—	—	5	140
		—	—	16	—	—	10	100
		—	—	33	—	—	2	70
		25	—	—	—	—	20	100
(FR 16) 60/40 WO, LVFR	325	—	—	—	—	—	12	110
		—	—	—	—	—	10	110
		11	—	—	—	—	75	85
		25	—	—	—	—	—	—
(FR 16) 60/40 WO, LVFR	325	—	—	—	—	—	75	80
		—	—	2	—	—	45	95
		16	9	2	—	—	40	70
		4	2	—	—	—	—	—

Legende:

Stoffe: siehe Legende Tabelle 2

Prüfbedingungen: siehe Legende Tabelle 3

in der Flugzeugausstattung und in England auf dem Möbelstoffsektor generell kommerziell sehr erfolgreich ist und seit 1981 vom IWS auch mit einem eigenen »blend label WOOL/VISKOSE FR« gefördert wird.

3. Zusammenfassung

An die schwerentflammbare Körperschutzbekleidung werden höchste Anforderungen gestellt. Die Lenzing Viskose FR-Fasern bis 3,3 dtex sind auf Modalbasis gesponnen und eignen sich daher besonders für diesen anspruchsvollen Einsatzbereich.

Als Ersatz von typischen Asbestartikeln laufen bereits verschiedene Gewebe und Vliese aus 100% Lenzing Viskose FR bzw. in Sandwich-Bauweise mit Lenzing Viskose FR und anderen Fasern, der größte Teil aluminiumbeschichtet als Hitzeschutzbekleidung.

In diesem Vortrag wurden zwei neue Basisqualitäten für die Arbeits- und Schutzbekleidung vorgestellt, die Mischungen *Lenzing Viskose FR/Aramidfasern* und *Lenzing Viskose FR/Wolle*. Die diskutierten Ergebnisse lassen sich anhand der Abbildung 4 sehr gut zusammenfassen. Sie zeigt die Einreißlänge nach der Senkrechttbeflammung gemäß der Ö-Norm S 1450, die ein Maß für die Restfestigkeit eines Gewebes nach direktem Flammenkontakt ist, von verschiedenen Gewebequalitäten über einen größeren Gewichtsbereich (ca. 150—400 g/m²). Danach ergibt sich eine interessante Differenzierung hinsichtlich der 3 Qualitäten 65/35% Lenzing Viskose FR/Nomex, schwerentflammbar ausgerüstete Baumwolle und schwerentflammbar ausgerüstete Wolle bzw. 50/50% oder 60/40% Wolle/Lenzing Viskose FR, die inzwischen durch wesentlich härtere Tests voll bestätigt worden ist.

Auf Grund ihrer überlegenen Widerstandskraft bei direktem Flammenkontakt kommt die Mischung 65/35% Lenzing Viskose FR/Du Pont Aramidfasern vor allem für leichte bis mittelschwere Schutzbekleidungsartikel in Frage; neben der typischen Arbeitsschutzbekleidung daher auch für Einsatzbereiche wie Hemden und Futterstoffe.

Ist eine höhere Wärmeisolation erforderlich, so bietet sich der Einsatz von zwei Stofflagen an, wie er derzeit beispielsweise bei der Wiener Berufsfeuerwehr in Erprobung ist.

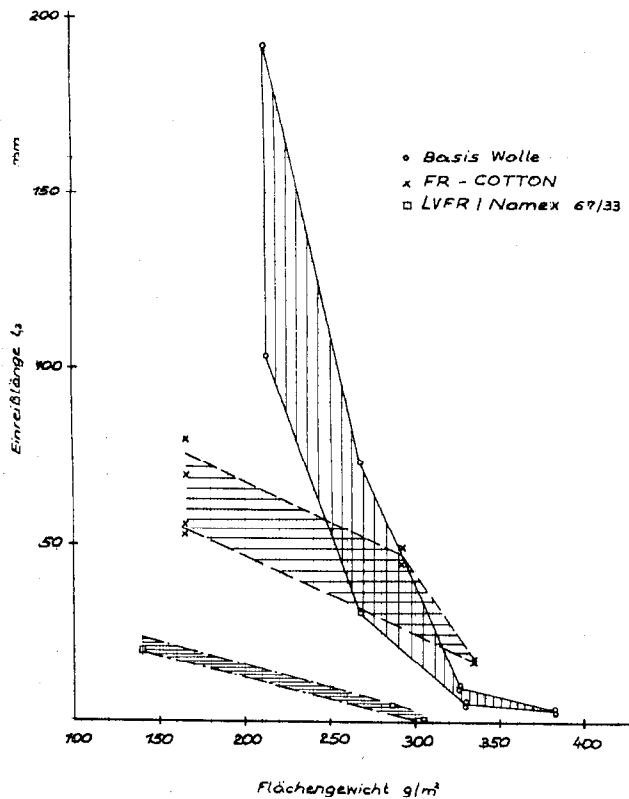


Abb. 4: Einreißlänge nach 3 Sekunden Beflammung (ÖNORM S 1450); Flächengewicht

Legende

Stoffe:

Basis Wolle = 100% Wolle schwerentflammbar ausgerüstet, 60/40% oder 50/50% Wolle/Lenzing Viskose FR, 50/25/25% Wolle/Trevira CS/Lenzing Viskose FR

FR-Cotton = 100% Baumwolle oder 85/15% Baumwolle/Polyester, nach zwei verschiedenen Rezepturen A oder B, schwerentflammbar ausgerüstet

LVFR/Nomex 67/33% oder 65/35% Lenzing Viskose FR/Nomex bzw. Du Pont Aramidfasern

Prüfbedingungen:

Flächengewicht nach DIN 53854

Einreißlänge nach 3 Sekunden Senkrechtbeflammung gemäß ÖN S 1450, Mittelwert Kett- und Schußrichtung

Die Mischung Lenzing Viskose FR/Aramidfasern dürfte sich nach Tragversuchen bei der Deutschen Bundeswehr auch hervorragend für Unterwäsche eignen.

Die Kombination schwerentflammbare Unterwäsche und schwerentflammbare Oberbekleidung in leichten Gewebequalitäten sollte weitere interessante Lösungsmöglichkeiten im Bereich der Schutzbekleidung ergeben.

Zur Zeit sind erste kommerzielle Muster aus der Mischung 65/35% Lenzing Viskose FR/Du Pont Aramidfasern für den außermilitärischen Einsatz in Vorbereitung. Ein positiver Verlauf aller derzeit laufenden Aktivitäten vorausgesetzt, soll das Mischgewebe bis spätestens Mitte 1982 kommerziell verfügbar sein.

Ergänzend dazu bietet sich die Mischung 60/40% oder 50/50% Wolle/Lenzing Viskose FR vor allem für den Bereich der Hitzeschutzbekleidung, d.h. für schwerere Gewebequalitäten ab etwa 350 g/m², an, wo u.a. ihr günstiges Verhalten bezüglich einiger geschmolzener Metalle, wie Al, Zn, Sn und Fe, zur Geltung kommen sollte.

Trageversuche mit zwei unterschiedlich schweren Gewebequalitäten, mit denen die bisher im wesentlichen labormäßig erarbeiteten Ergebnisse in der Praxis bestätigt werden sollen, sind in Vorbereitung.

Hochwertige Kammgarnmischgewebe aus dieser Mischung sind besonders für Uniformen und für Bekleidung mit Uniformcharakter interessant. Die Mischung 50/25/25% Wolle/Trevira CS/Lenzing Viskose FR ist seit 1979 bei der Freiwilligen Feuerwehr in Österreich im Einsatz.

Strickwaren aus der Mischung 50/50% Lenzing Viskose FR/Wolle stellen eine andere erfolgsversprechende Alternative für schwerentflammbare Unterwäsche dar. Sie ist seit etwa zwei Jahren bei der Deutschen Bundeswehr eingeführt.

Literatur

- 1) Kossina, A.; Modalfasern für Mischungen; *Chemiefasern/Text.Ind.*, 28/80, 632—634 (1978)
- 2) Herzog, W.; Einsatzmöglichkeiten von Hochmodul 333, *Lenzinger Ber.*, Sonderdruck
- 3) Herzog, W.; Die Anwendung von Hochmodulfasern in Mischungen mit anderen Fasern, *Lenzinger Ber.*, Sonderdruck
- 4) Mehta, P.N.; Engineered Wool, *Industrial Protective Clothing, Text.Res.J.*, 50, 3, 185—193 (1980)

INSERENTENVERZEICHNIS

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H., A-4860 Lenzing	23
Chemiefaser Lenzing AG, A-4860 Lenzing	
1. Inserat Modal	18
2. Inserat Lenzingplastic	44
Wilhelm Höhnel KG, A-4021 Linz	34
Mayreder Kraus & Co., A-4021 Linz	43
Semperit AG, A-1041 Wien	13
Who's Who, Verlag GmbH., D-8031 Wörthsee/München	35

*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